

N° d'ordre 390

50376
1973
139

50376
1973
139

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Didier DECOSTER

*

CONTRIBUTION A LA THEORIE DE
L'ABSORPTION DIPOLAIRE ELECTRIQUE
DES MOLECULES POLAIRES EN PHASES
LIQUIDE ET PLASTIQUES DANS LE DOMAINE
DES FREQUENCES HERTZIENNES
ET INFRAROUGE LOINTAIN



Soutenu le 9 juillet 1973 devant la Commission d'examen

Membres du Jury : M. FOURET	Président
M. ABBAR	Rapporteur
M. CONSTANT	Examineur
M. LEROY	Examineur

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN,
HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG,
Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE,
PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,
Directeur de l'Institut de
Biologie Maritime et Régionale de
Wimereux.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique

M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Me LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Me SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)

M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique - Electronique
Me RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Me ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Le présent travail a été effectué dans l'équipe de Spectroscopie Hertzienne et Infrarouge lointain des phases Liquide et Plastiques de Monsieur le Professeur ABBAR du Centre de Recherches sur les Propriétés Hyperfréquences des Milieux Condensés de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dirigé par Monsieur le Professeur CONSTANT.

Monsieur le Professeur ABBAR m'a proposé le sujet de ce travail et en a dirigé la réalisation ; il m'a beaucoup guidé et conseillé. Qu'il veuille bien trouver, ici, l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur CONSTANT a suivi avec bienveillance et intérêt ce travail. Il m'a fait l'honneur de bien vouloir participer à ce jury. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

Que Monsieur le Professeur FOURET qui me fait le très grand honneur de présider ce jury et Monsieur le Professeur LEROY qui a bien voulu accepter de juger ce travail, trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

C'est à mon ami et compagnon de travail Bernard POURPRIX que, cordialement, j'adresse des remerciements chaleureux et profonds pour le soutien et l'aide efficace qu'il m'a constamment prodigués, sans oublier les autres membres de l'équipe J. LANNOO et C. CHERET.

A tous les membres du laboratoire pour leur sympathie, à l'ensemble du personnel technique et administratif, en particulier à M. TREMOUILLE qui s'est chargé du calcul numérique, à MM. JENNEQUIN, MICHON et ANDRIES qui ont si habilement construit les cellules de mesure, à l'équipe des imprimeurs MM. PLUQUET, DEHORTER, LEMAIRE, à M. ARMANT, et à Mme BLONDEL à qui revint la difficile tâche de dactylographier ce mémoire, du fond du coeur, merci.

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

-=0000000=-

De nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont montré que l'étude des spectres d'absorption dipolaire, dans les gammes de fréquences hertziennes et infrarouge lointain, constitue une voie intéressante pour accéder à la dynamique moléculaire en phase liquide polaire. Ainsi notre laboratoire utilise cette méthode depuis plusieurs années pour les liquides {1, 2, 3, 4, 5, 6} et plus récemment pour les gaz sous forte pression {7, 8, 9}.

Pourtant les renseignements sur la dynamique moléculaire, fournis par cette technique, bien que très encourageants, restent fragmentaires, parce que les théories proposées pour relier les spectres observés à la dynamique moléculaire sont encore imprécises et incomplètes. Cela est dû à la très grande difficulté que pose la description microscopique de tels milieux. Il s'agit en effet de systèmes à "N corps" où les interactions sont trop fortes pour pouvoir être négligées comme dans les gaz, et trop faibles pour donner lieu à l'ordre complet de l'état solide. Dans la phase liquide, comme d'ailleurs dans tous les milieux condensés non ordonnés, les structures, les potentiels d'interaction, les degrés de liberté, les mouvements correspondants et leur mécanisme de relaxation sont très mal connus.

Aussi les théories proposées cherchent avant tout à mettre en évidence la nature du mouvement correspondant au degré de liberté moléculaire responsable des caractéristiques dominantes des spectres observés ; plusieurs mouvements sont couramment invoqués : rotation quasi libre {8, 10} rotation gênée {11} , diffusion rotationnelle tenant compte du moment d'inertie fini des molécules {2} , libration dans un puits de potentiel {12, 13}.

Les résultats obtenus rendent généralement compte des spectres observés sauf en haute fréquence, où les spectres calculés par les diverses théories et les spectres mesurés sont assez discordants, exception faite du cas de molécules linéaires très légères en rotation gênée {11} et du cas de molécules en rotation quasi libre dans les gaz sous forte pression {8}. Il faut ajouter aussi que plusieurs phénomènes restent encore inexpliqués tel par exemple le déplacement de la fréquence du maximum d'absorption.

Notre équipe tente de contribuer à la théorie de l'absorption dipolaire en milieux condensés en développant les calculs à partir d'un modèle à n puits de potentiel, simple, mais le plus représentatif possible de la réalité physique. Dans la mesure du possible, tous les degrés de liberté y seront envisagés, mais les mouvements correspondants seront approchés par des cas limites, connus pour pouvoir profiter à la fois du formalisme, particulièrement commode dans ces cas limites, de la mécanique quantique et des résultats des théories stochastiques les plus récents. Dans la mesure du possible elle tente aussi de conserver aux paramètres introduits leur sens physique immédiat pour que la théorie ainsi construite puisse tenir compte sans modification majeure des données ultérieures sur les structures et les potentiels d'interaction dans ces milieux.

Pour tester une telle théorie il serait particulièrement intéressant de pouvoir faire disparaître progressivement certains mouvements moléculaires. Pour cela il faut étendre les études de la phase liquide aux différentes phases solides d'un même corps. Car, si dans la phase "plastique I", des expériences telles que celles de résonance magnétique nucléaire {15}, de relaxation diélectrique {16}, de cristallographie {17} et de thermodynamique {18} ont mis en évidence des mouvements orientationnels et même translationnels (expériences de radiotraceurs {19}), comparables à ceux de l'état liquide, il est probable que ces mouvements ne subsistent pas tous dans les phases solides de plus basses températures.

Les corps retenus pour ces études sont ceux de la série $(CH_3)_n (CX)_{4-n}$ ($X = Cl, Br, I$ et $n = 0, 1, 2, 3, 4$) qui possèdent tous plusieurs phases solides facilement accessibles, dont au moins une est plas-

tique. De plus, ils ont l'avantage d'être l'objet d'études récentes {17, 20, 21, 22} , très intéressantes bien qu'incomplètes à cause de la très grande difficulté des mesures en phases solides.

L'objet du présent travail est, d'une part adapter à la phase plastique les techniques de mesures bien connues en phase liquide et éventuellement mettre au point de nouvelles techniques spécifiques aux phases solides, et d'autre part tester sur un modèle moléculaire très simplifié, à un seul degré de liberté, la théorie très brièvement présentée ci-dessus dont on trouvera l'exposé dans {14} et dont nous développerons ici quelques aspects.

Dans le chapitre I nous décrirons, après un bref rappel des méthodes de mesures habituelles, les techniques mises au point et les résultats expérimentaux obtenus pour le 1.1.1-trichloroéthane, CH_3CCl_3 .

Dans le chapitre II nous décrirons le modèle moléculaire utilisé et nous donnerons le principe de calcul du spectre théorique. Nous y montrerons en particulier que les résultats expérimentaux conduisent à admettre un modèle de cage fluctuant au cours du temps, mais aussi qu'il est possible d'exprimer le spectre théorique à partir d'une grandeur, l'intensité spectrale d'absorption dipolaire calculée en supposant la cage "figée".

Dans le chapitre III, nous calculerons l'intensité spectrale d'absorption dipolaire $I_0(\omega)$ pour un modèle à un seul degré de liberté orientationnel et un potentiel à n puits.

Dans le chapitre IV, nous confronterons les résultats déduits du modèle aux spectres expérimentaux.

CHAPITRE I

ETUDE EXPERIMENTALE

- Mise au point des techniques de mesure en phase plastique
- Spectres du 1.1.1-trichloroéthane

I. CARACTERISTIQUES DU 1.1.1-TRICHLOROETHANE (CH₃) CCl₃

UTILISE POUR LA MISE AU POINT DES TECHNIQUES DE MESURE EN PHASE PLASTIQUE

La molécule (CH₃) CCl₃ est "toupie" symétrique. Elle peut être considérée comme rigide dans le domaine de fréquences où sont effectuées nos mesures. Son moment dipolaire est $\mu = 1,78 \text{ D}$ {23}. Son moment d'inertie transversal est $I = 3,54 \times 10^{-45} \text{ MKSA}$ {24}.

Ce corps possède trois phases solides dénommées respectivement phase solide plastique I, phase solide II, phase solide III (ou phase "basse température"). La température de fusion est $T_f = 240,5^\circ\text{K}$; les températures de transition sont $T_{\text{II-I}} = 224,3^\circ\text{K}$ et $T_{\text{III-II}} = 205^\circ\text{K}$ {16, 18}. Ces températures sont facilement accessibles, ce qui simplifie les problèmes techniques à résoudre. Comme toutes les phases plastiques, la phase I possède un haut degré de symétrie (système cubique face centrée).

L'étude expérimentale a été effectuée sur un produit Eastman-Kodak, stabilisé avec 3% de dioxanne. Nous avons vérifié, en augmentant le pourcentage de dioxanne, que le stabilisateur a une influence négligeable sur les résultats expérimentaux obtenus dans le domaine infrarouge lointain.

Dans la suite de l'exposé nous nous limiterons essentiellement à l'étude des phases liquide et solide plastique I.

II. DEFINITION DES GRANDEURS MEASUREES

Avant de passer à l'analyse des techniques de mesure utilisées et aux résultats expérimentaux obtenus, définissons les grandeurs macroscopiques que nous mesurons.

Considérons un matériau diélectrique constitué de molécules polaires de moment dipolaire $\vec{\mu}$.

Appliquons au matériau un champ électrique indépendant du temps, il apparaît un moment électrique moyen ou macroscopique par unité de volume caractérisé par le vecteur polarisation \vec{P} . Si le matériau est homogène et isotrope, la polarisation est proportionnelle au champ électrique externe appliqué E, et s'écrit :

$$P = \epsilon_0 (\epsilon(o) - 1) E$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide
et $\epsilon(o)$ est la permittivité relative statique du matériau.

Si le champ électrique appliqué est une fonction sinusoïdale du temps, de pulsation ω , le vecteur polarisation suit le champ électrique mais présente un retard de phase, ce qui s'écrit en notation complexe :

$$P^{\bar{x}} = \epsilon_0 \{ \epsilon^{\bar{x}}(\omega) - 1 \} E^{\bar{x}}$$

où l'on définit la permittivité relative complexe :

$$\epsilon^{\bar{x}}(\omega) = \epsilon'(\omega) - j \epsilon''(\omega)$$

La présence de la partie imaginaire de la permittivité complexe traduit l'atténuation de l'onde électrique traversant le matériau. La constante de propagation du champ électrique $E^{\bar{x}}$ dans le matériau se met sous la forme :

$$\gamma^{\bar{x}}(\omega) = \frac{\alpha(\omega)}{2} + j \beta(\omega) = j \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon^{\bar{x}}(\omega)}$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide, α est le facteur d'atténuation en puissance ou coefficient d'absorption et β le facteur de phase.

Dans le domaine de fréquences allant du continu à l'infrarouge lointain, l'énergie est absorbée par couplage dipolaire électrique de l'onde électromagnétique avec certains mouvements "externes" des molécules.

On peut dire, qualitativement, que cette absorption se manifeste lorsque la pulsation de l'onde est voisine de celle des mouvements moléculaires. Ainsi la mesure des grandeurs α et β ou de l'ensemble équivalent ϵ' et ϵ'' dans cette gamme de fréquences peut donner des renseignements intéressants sur la dynamique moléculaire. Notons qu'à ces fréquences les mouvements "internes" ne sont généralement pas concernés.

III. TECHNIQUES ET METHODES DE MESURE

A - Détermination de la permittivité relative statique

1. Principe de la mesure

On évalue la capacité d'un condensateur dans lequel on introduit le matériau diélectrique inconnu. La comparaison entre les résultats obtenus avec et sans matériau permet de déterminer la permittivité relative statique $\epsilon(o)$.

Lorsque le condensateur est vide, sa capacité vaut $C_1 = C_a$ où C_a est sa capacité active. Lorsque le matériau est à l'intérieur du condensateur, la capacité de celui-ci vaut $C_2 = \epsilon(o) C_a$. Mais il faut tenir compte de la capacité parasite C_p des transitions qui permettent de relier le condensateur à l'appareil de mesure ; on mesure donc, en réalité, les deux capacités suivantes :

$$C'_1 = C_a + C_p$$

$$\text{et } C'_2 = \epsilon(o) C_a + C_p$$

on en tire :

$$\varepsilon(o) = \frac{C'_2 - C'_1}{C_a} + 1$$

Dans la suite nous appellerons cellule le condensateur de mesure, et plus généralement toute la partie d'un appareillage contenant l'échantillon diélectrique.

2. Appareil de mesure

Nous avons utilisé un dispositif réalisé et mis au point au laboratoire {25}.

Cet appareillage comprend un oscillateur fonctionnant à la fréquence 1 MHz ; on s'assure de sa stabilité en fréquence en utilisant un signal de comparaison de fréquence 200 kHz connu à 10^{-7} près (Emetteur de Droitwich). Il permet de mesurer des variations de capacité de la cellule de mesure avec une précision de l'ordre de 10^{-3} pF.

La valeur de la fréquence est suffisamment faible pour qu'on puisse confondre pour les corps de la série $(CH_3)_n CX_{4-n}$ la permittivité mesurée à cette fréquence et la permittivité statique.

3. Cellules de mesure

Pour mesurer la permittivité relative statique $\varepsilon(o)$ en phase liquide, en fonction de la température, nous avons réalisé une cellule de conception classique (voir figure 1) {26} . C'est un condensateur cylindrique. Des réservoirs A et B permettent de compenser les variations du volume du liquide en fonction de la température ; ils sont placés de telle manière que le liquide supplémentaire n'ait pas d'influence sur le résultat de la mesure. A température ambiante, la précision obtenue avec une capacité active de l'ordre de 5 pF peut atteindre 10^{-3} . Pour des températures différentes de

la température ambiante, les variations en fonction de la température de la capacité de la transition, C_p , diminuent la précision obtenue qui est alors de 10^{-2} .

Mais cette cellule ne permet pas de compenser la contraction en phase solide, quoiqu'elle ait déjà été largement utilisée {16, 27} et ait permis, en particulier à Smyth, de mettre en évidence les propriétés diélectriques particulières de la phase "plastique". Pour notre part, nous avons remarqué que la reproductibilité des mesures obtenues avec cette cellule en phase "plastique" est mauvaise. La dispersion des résultats est due à la contraction importante du matériau à la solidification et dans la phase solide I elle-même. On peut en effet penser que cette contraction provoque un "décollement" du matériau des armatures du condensateur.

Afin de supprimer, en phase solide, les erreurs dues à ce phénomène, nous avons construit et mis au point un autre type de cellule dont le schéma est donné figure 2. C'est un condensateur plan muni d'un anneau de garde. Les cylindres métalliques (a) et (b) étant au même potentiel, le volume compris entre eux fait office de réservoir qui permet de compenser les contractions en phase liquide. En phase solide I, on rétablit le contact entre le matériau et les armatures du condensateur en rapprochant celles-ci du matériau. La distance entre les armatures du condensateur est réglable de l'extérieur de la cellule ; elle est de l'ordre du mm ; les variations de cette distance peuvent être contrôlées au $\frac{1}{100}$ de mm près.

Cette cellule possède les inconvénients suivants :

- En rétablissant le contact entre le matériau et les armatures du condensateur, on modifie l'écartement entre les armatures, donc la valeur de la capacité active. Pour pallier cet inconvénient, on effectue d'abord la mesure en phase solide I, puis en phase liquide et enfin on étalonne la capacité active en fonction de la température avec un corps de permittivité connue (généralement CCl_4).

Fig. n°: 1

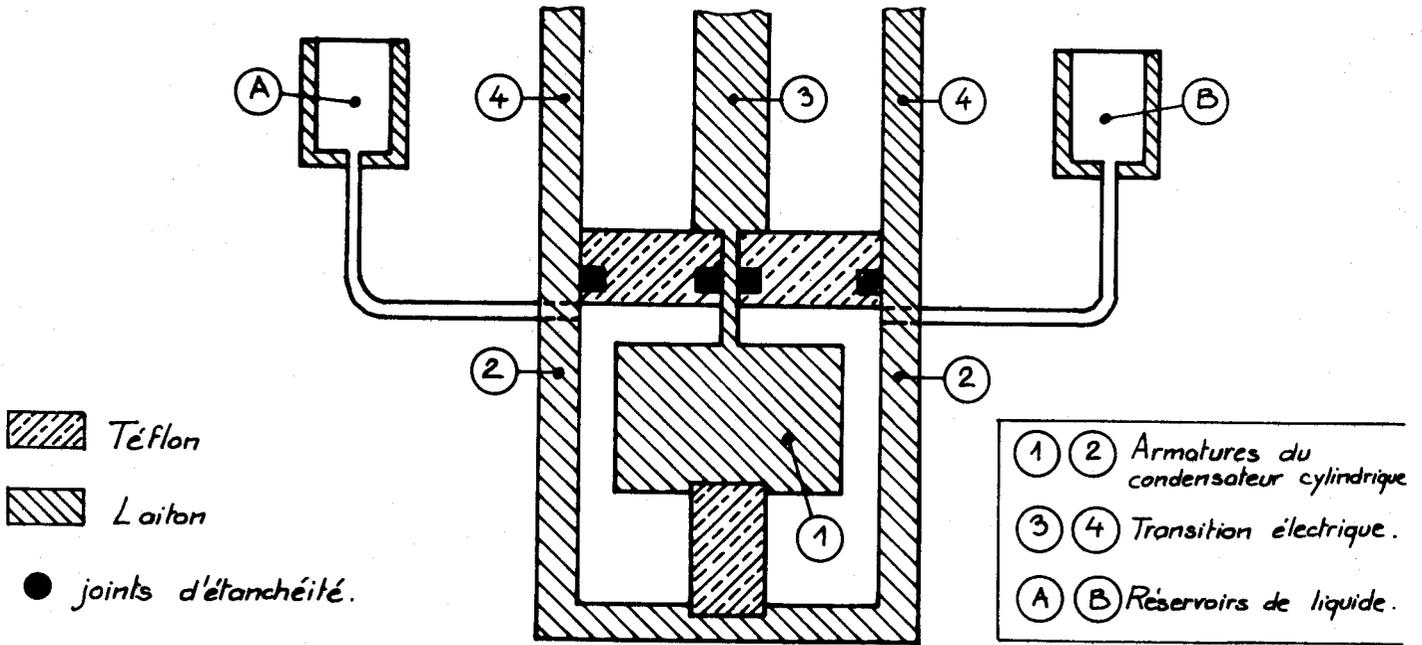


Schéma de principe de la cellule de mesure de la permittivité statique en phase liquide.

Fig. n° : 2

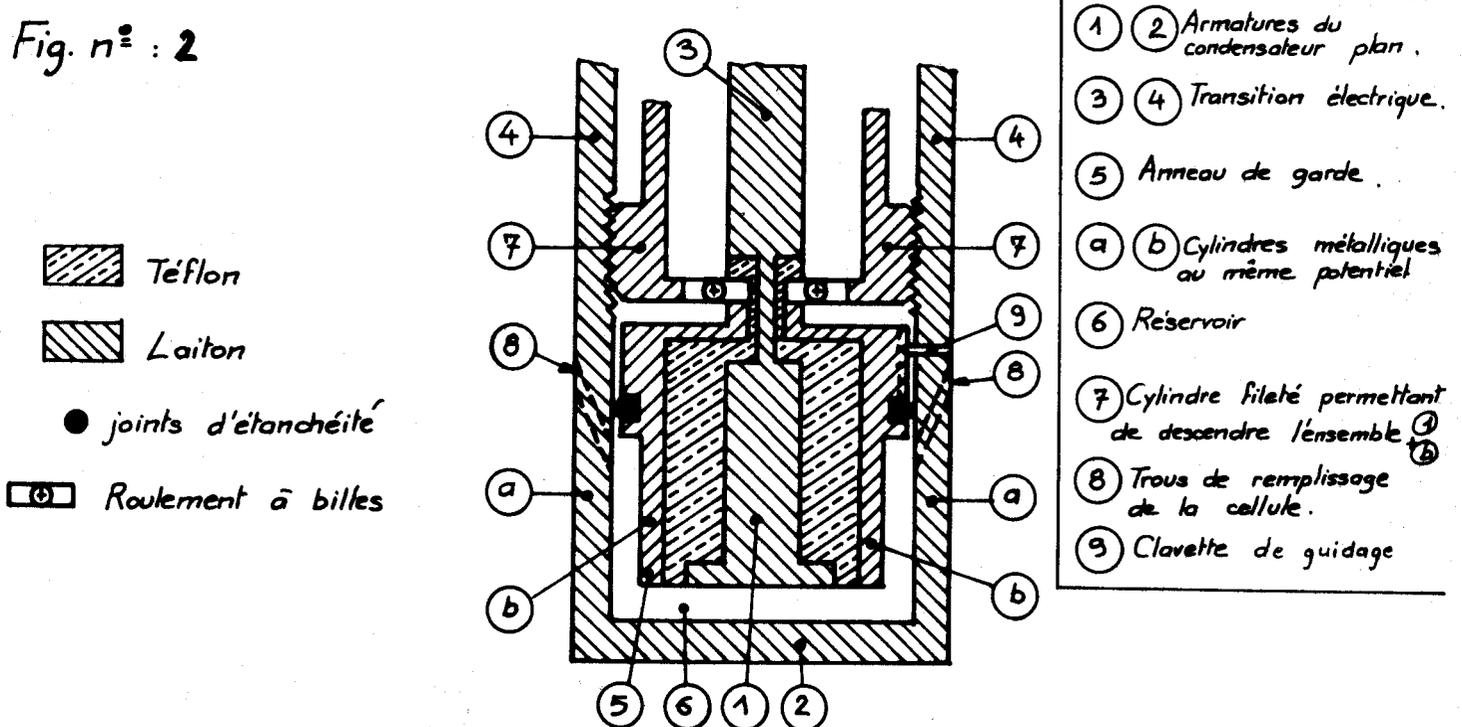


Schéma de principe de la cellule de mesure de la permittivité statique en phase plastique.

- Nous ne pouvons compenser les contractions en phase solide que si le matériau est suffisamment malléable ; or cette condition n'est satisfaite, en général, que dans la seule phase solide I.

- L'utilisation du téflon dont la contraction ($\frac{\Delta l}{l} \approx 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$) est importante quand la température décroît, entraîne une variation de la capacité active C_a et de la capacité de la transition C_p avec la température. De telles variations affectent la mesure dans toutes les phases, y compris la phase liquide. Pour diminuer l'incertitude nous avons dû effectuer un certain nombre d'étalonnages ; avec une capacité active de l'ordre de 2 pF, nous avons pu ainsi réduire l'erreur relative sur la mesure de $\epsilon(0)$ à 3%.

Mais en phase solide I, à cette erreur s'ajoutent des erreurs liées à la nature du cristal. Nous aborderons ultérieurement le problème de la fabrication des cristaux.

La cellule que nous venons de décrire est entourée d'une masse thermique maintenue à une température quasi-constante grâce à une régulation de température à azote liquide déjà décrite par ailleurs {28}. La masse thermique et la cellule sont réalisées en laiton afin que leur résistance thermique soit relativement faible ; par contre, la transition électrique doit avoir une grande résistance thermique, c'est pourquoi elle est réalisée en inox. La température de la cellule peut varier entre -100°C et $+100^{\circ}\text{C}$; elle est stabilisée à $0,5^{\circ}\text{C}$ près et mesurée avec un thermocouple.

B - Techniques et méthodes de mesure de la permittivité et de l'absorption en gammes de fréquences hertziennes et ultrahertziennes

Pour effectuer les mesures dans les domaines de fréquences hertziennes et ultrahertziennes, il existe deux méthodes de mesures possibles :

- d'une part, celles qui utilisent des cellules dont on peut faire varier la longueur de façon continue (cellules à "hauteur variable"). La fréquence

de la source y est maintenue fixe. Ces techniques sont utilisables uniquement en phase liquide.

- d'autre part, celles qui utilisent des cellules à "hauteur fixe", la fréquence de la source étant variable ou fixe.

1. Cellules à "hauteur variable"

Ces techniques ont été largement décrites {1, 6, 29, 30, 31} ; nous en rappellerons quelques points essentiels :

- Aux longueurs d'onde de l'ordre de 3 cm - 1,25 cm - 8 mm, on utilise des réflectomètres réalisés en guide d'onde rectangulaire dont les dimensions sont adaptées à chaque bande de fréquence.

- Aux longueurs d'onde de 4 mm et de 1 mm, on utilise des interféromètres de Michelson réalisés en guides surdimensionnés afin de diminuer les pertes dans les guides et les tolérances dans l'usinage des pièces.

Les cellules sont entourées d'un serpentín métallique dans lequel circule du méthanol liquide ou de l'eau dont la température est maintenue constante. Pour des températures inférieures à 0°C, nous avons fait le vide dans un bout de guide précédant la cellule afin d'éviter la formation de givre sur la fenêtre d'entrée de la cellule. Les mesures ont été effectuées entre -20°C et + 60°C. La température est stabilisée à 0,5°C près. On a pu ainsi mesurer ϵ' et ϵ'' avec une erreur relative inférieure à 3%.

2. Cellules à "hauteur fixe"

Les cellules précédentes ne sont pas adaptées aux mesures de la permittivité en phase solide ; nous avons envisagé de travailler avec des cellules à hauteur fixe car des études entreprises par ailleurs {32} ont montré qu'elles permettent de déterminer ϵ' et ϵ'' dans ce cas avec une précision de l'ordre de 2 à 3% à condition de faire varier de façon continue la fréquence de la source. Nous possédons au laboratoire un wobulateur limité à la bande de fréquences 18-26 GHz. Mais des essais nous ont montré que pour

des corps très absorbants, tels que le 1.1.1-trichloroéthane, cette bande de fréquence est insuffisante pour appliquer la méthode "hauteur fixe - fréquence variable".

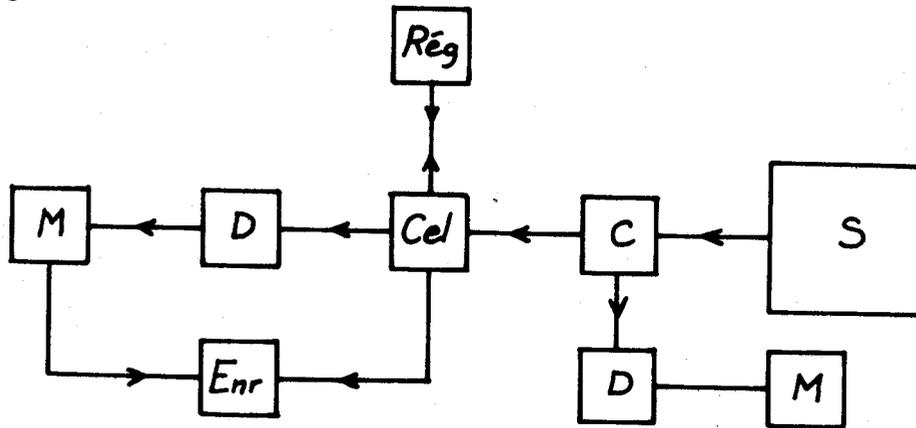
Nous nous sommes donc limités à travailler avec des cellules à hauteur fixe et fréquence fixe. Nous avons réalisé un dispositif permettant de déterminer le coefficient d'absorption présenté par un matériau d'épaisseur donnée à la fréquence 300 GHz. Nous le présentons sur la figure 3. Il est réalisé en guides surdimensionnés. La cellule est placée dans le trajet de l'onde issue de la source. En mesurant les puissances détectées lorsque la cellule est vide et lorsque la cellule est pleine on peut déterminer le coefficient d'absorption α . Nous vérifions constamment, au moyen d'un coupleur, la stabilité de la puissance de l'onde émise par la source ; ce contrôle s'est révélé nécessaire pour des manipulations de longue durée. De plus, nous enregistrons directement la tension de sortie du détecteur, proportionnelle à la puissance détectée, en fonction de la tension d'un thermocouple qui mesure la température T de la cellule. On peut de cette manière visualiser directement la courbe $\alpha(T)$.

Le schéma de principe de la cellule est donné figure 4 : un petit réservoir permet de compenser la contraction en phase liquide ; les fenêtres sont en quartz et nous avons mesuré la variation de leur absorption en fonction de la température. Cette cellule est utilisée avec un cryostat à azote liquide (Beckman - RIIC). On évite la formation de givre sur les fenêtres en faisant le vide dans l'enceinte où se trouve la cellule. Une régulation de température, à 0,5°C près, permet la mesure du coefficient d'absorption à des températures comprises entre + 100°C et - 150°C.

Mais les mesures effectuées avec ce dispositif sont peu précises : l'erreur relative sur le coefficient d'absorption atteint parfois près de 10%. On peut distinguer deux sortes d'erreurs :

- Il y a les erreurs provenant de la réflexion de l'onde incidente sur le matériau. Toutefois, à cette fréquence, le coefficient de réflexion des corps étudiés est relativement faible : par exemple, l'indice $n(\omega)$ du

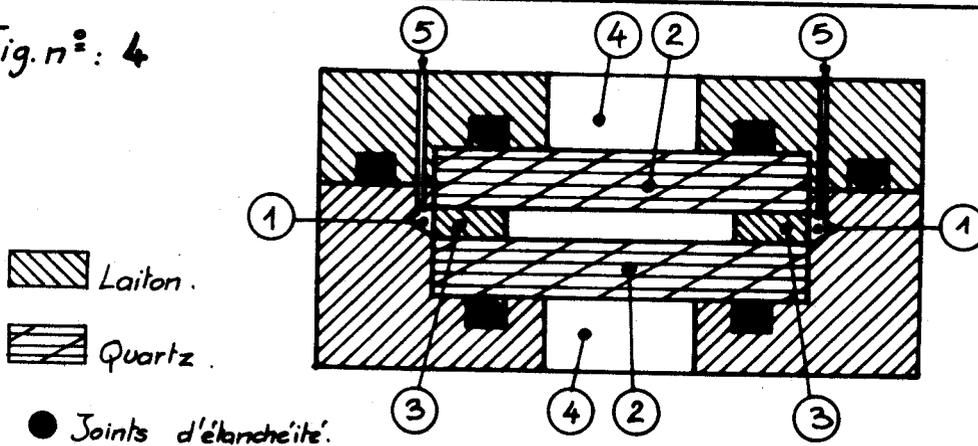
Fig. n°: 3



- S. Source.
- C. Coupleur.
- D. Détecteur.
- M. Millivoltmètre.
- Cel. Ensemble cryostat et cellule.
- Rég. Régulateur de température.
- Enr. Enregistrement de la puissance détectée en fonction de la température.

Schéma synoptique du dispositif de mesure du coefficient d'absorption à 300 GHz

Fig. n°: 4



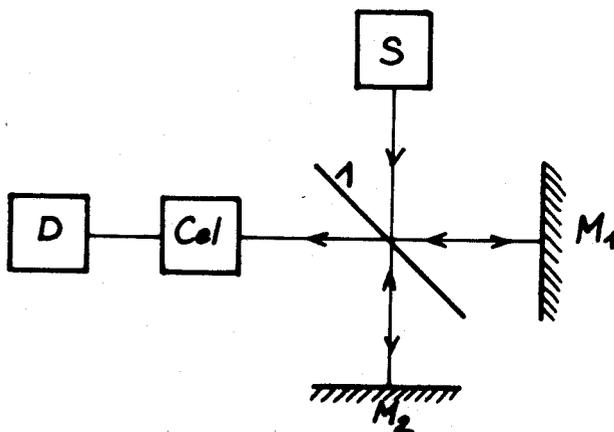
- ① Réservoir de liquide.
- ② Fenêtre en quartz.
- ③ Cale d'épaisseur munie d'un canal.
- ④ Ouverture de la fenêtre.
- ⑤ Trous pour le remplissage.

 Laiton.
 Quartz.

● Joints d'étanchéité.

Schéma de la cellule de mesure du coefficient d'absorption à 300 GHz et en infrarouge lointain.

Fig. n°: 5



- S. Source.
- M₁. Miroir mobile.
- M₂. Miroir fixe
- 1. Séparatrice
- Cel. Ensemble (cellule et cryostat.)
- D. Détecteur.

Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson utilisé en infrarouge lointain.

1.1.1-trichloroéthane est voisin de 1,7 à cette fréquence. De plus, il est possible de tenir compte de la réflexion sur le matériau en effectuant des mesures avec différentes épaisseurs de cellules.

- Il y a aussi les erreurs qui proviennent d'un défaut de conception de l'appareillage : l'ouverture des fenêtres des cellules étant inférieure à la section des guides d'onde du dispositif, toute variation de position de la cellule par rapport au faisceau de l'onde incidente provoque des variations importantes de l'énergie détectée, même si la cellule est dépourvue de matériau.

On peut donc conclure que les erreurs sur la détermination du coefficient d'absorption ne mettent pas en cause le principe même de la méthode de mesures décrite précédemment, mais sont liées essentiellement à des problèmes techniques qui peuvent être résolus. Cependant, cette méthode présente un inconvénient : elle ne permet de mesurer que le coefficient d'absorption α .

Nous pensons néanmoins, dans un proche avenir, étendre cette méthode de mesure à toute la gamme de fréquences hertziennes et ultrahertziennes. Mais en même temps, nous comptons utiliser la méthode de mesure à "hauteur fixe et fréquence variable" dans les gammes de fréquences où nous disposons d'une telle source et lorsque l'absorption n'est pas trop élevée, c'est à dire par exemple en phase solide basse température.

C - Techniques de mesures dans le domaine infrarouge lointain

Nous avons utilisé un interféromètre de Michelson à transformée de Fourier (Beckman - RIIC, modèle FS 720) qui permet de couvrir une gamme de fréquence s'étendant de 10 à 400 cm^{-1} .

Le principe de cet appareil est donné sur le schéma de la figure 5. La source est une lampe à vapeur de mercure. La tension détectée est fonction du déplacement de l'un des miroirs ; elle est proportionnelle à la transformée de Fourier du spectre d'énergie $B(\sigma)$ reçu par le détecteur (σ est le nombre d'onde du rayonnement émis) {33} . Un appareillage électronique,

mis au point au laboratoire {34} , effectue l'analyse harmonique de la tension détectée et permet donc d'obtenir le spectre $B(\sigma)$.

Cet interféromètre est prévu pour faire des mesures en transmission, la cellule d'épaisseur fixe étant placée dans le bras de détection. On peut ainsi déterminer le coefficient d'absorption $\alpha(\sigma)$ présenté par le matériau en comparant les spectres d'énergie obtenus lorsque la cellule est vide et lorsque la cellule contient le matériau diélectrique.

Les cellules sont similaires à celles utilisées sur le banc de mesure 1 mm. Nous avons employé des fenêtres en quartz ou en polyéthylène. Ces deux matériaux présentent les inconvénients suivants :

- leur coefficient d'absorption varie avec la température, et il faut tenir compte de cette variation.

- un phénomène d'interférences se produit entre les deux fenêtres de la cellule. Il disparaît quand la cellule est remplie de matériau suffisamment absorbant.

Ces deux effets sont de faible importance lorsque les fenêtres sont en polyéthylène. Celles-ci présentent cependant le défaut de manquer de rigidité et de se déformer faiblement au cours du montage de la cellule. En conséquence, la mesure directe de l'épaisseur de la cellule manque de précision. Nous y remédions en mesurant le spectre d'absorption d'un corps connu (par exemple le chlorobenzène, très stable). En définitive, pour les mesures que nous avons à effectuer, nous pensons que le polyéthylène est préférable au quartz.

La cellule est ajustée à un cryostat à azote liquide ; la formation de givre sur les fenêtres est évitée en faisant le vide dans l'interféromètre. Une régulation de température permet de mesurer le coefficient d'absorption depuis $+100^{\circ}\text{C}$ jusque -150°C avec une erreur sur la détermination de la température inférieure à $0,5^{\circ}\text{C}$. La température est mesurée au niveau de la cellule avec un thermocouple.

L'erreur relative sur la détermination du coefficient d'absorption ne dépasse pas 5% si on prend les précautions suivantes :

- choisir des séparatrices ayant un coefficient de transmission maximum dans la bande de fréquences que l'on désire explorer.
- choisir des épaisseurs de cellules telles que l'absorption du matériau soit située entre des limites raisonnables.
- tenir compte des problèmes posés par les fenêtres des cellules et dont nous avons parlé précédemment.

En résumé, rappelons que pour étendre les études de l'absorption dipolaire à la phase solide, il faut soit adapter les techniques existant pour la phase liquide soit mettre au point de nouvelles méthodes spécifiques aux solides. Nous avons contribué à cet objectif que s'est fixé notre équipe, en réalisant des cellules permettant la mesure de la permittivité statique en phase solide "plastique" et en réalisant un dispositif permettant la détermination du coefficient d'absorption d'un matériau solide pour la longueur d'onde 1 mm.

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Obtention des cristaux

Nous nous intéressons essentiellement dans nos études au comportement moyen et isotrope des molécules. Il s'ensuit que nous nous sommes orientés vers la fabrication de polycristaux, plus faciles à obtenir que les monocristaux.

Mais le passage de la phase liquide à la phase solide I obtenu en faisant décroître même lentement la température entraîne la formation de polycristaux dans lesquels il peut exister de nombreux défauts. Ces défauts sont sans doute encore plus importants lorsqu'on utilise une technique comme celle permettant la mesure de la permittivité statique en phase solide I ; en effet, il est alors probable que l'on déforme superficiellement le cristal en rétablissant le contact entre les armatures du condensateur et le matériau. Il est par conséquent nécessaire d'éliminer les défauts créés soit

Obtention des cristaux
Influence des cycles sur la valeur de la permittivité statique.

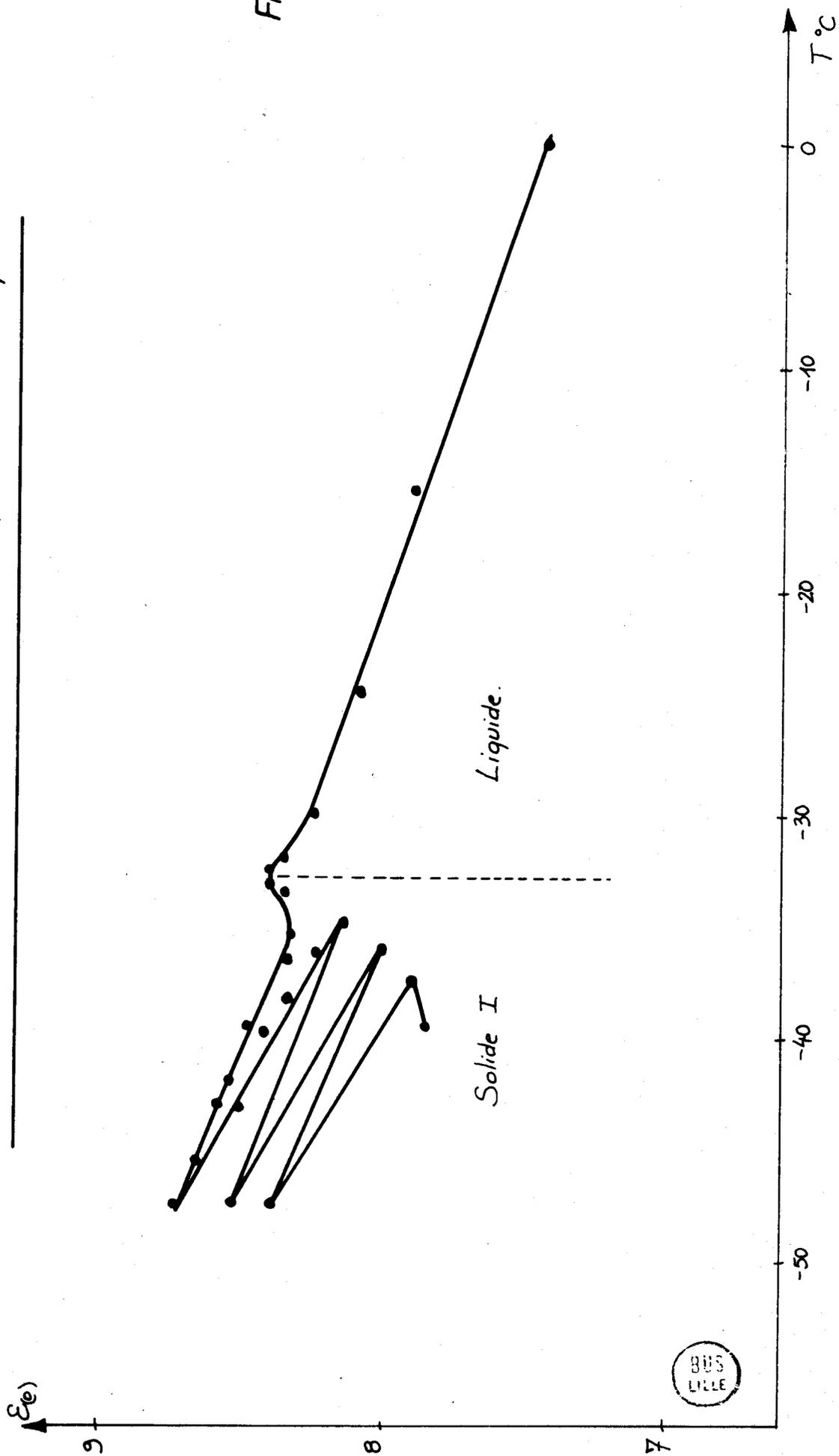


Fig. n° 6

par une mauvaise cristallisation, soit par les déformations qu'on a fait subir au cristal.

Dans ce but, le cristal est "recuit" plusieurs fois ; cette opération consiste à faire effectuer au cristal plusieurs cycles à l'intérieur du domaine de températures compris entre les températures de transition et de fusion. Montrons par exemple (figure 6) l'influence de cette opération sur le résultat de la mesure de la permittivité statique. On constate que la permittivité statique en phase solide I à une température donnée croît lorsque le nombre de cycles augmente, et qu'elle tend vers une limite. Mais on constate aussi que la variation de la permittivité en fonction de la température (pente $\frac{\Delta\epsilon(0)}{\Delta T}$) est indépendante du nombre de cycles effectués. On peut donc penser que la dynamique moléculaire n'est pas affectée par la présence des défauts. De plus, le procédé de fabrication des cristaux que nous utilisons doit permettre d'éliminer la plus grande partie des défauts, car nous avons constaté que la reproductibilité de la mesure de la permittivité statique en phase solide I est bonne : les écarts relatifs maximum obtenus après un grand nombre de manipulations sont inférieurs à 3%.

Par conséquent, nous pensons que les cristaux obtenus sont de qualité suffisante pour les études que nous effectuons actuellement. Mais pour obtenir des mesures plus précises, destinées par exemple à mettre en évidence des phénomènes quantitativement peu importants, il faudrait sans doute soit travailler avec des monocristaux, soit augmenter le nombre de cycles effectués et pour cela automatiser cette partie de l'expérience.

2. *Présentation des résultats*

Nous donnons quelques-uns des résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour le 1.1.1-trichloroéthane à partir des techniques que nous avons décrites. Ces mesures ont été effectuées en phase liquide et, quand la technique le permettait, en phase solide.

Nous présentons tout d'abord quelques résultats partiels obtenus avec les techniques que nous avons mises au point.

La figure 7 montre la variation de la permittivité statique du 1.1.1-trichloroéthane en fonction de la température en phases liquide, solide I et solide II.

La figure 8 montre la variation du coefficient d'absorption de 1.1.1-trichloroéthane à la longueur d'onde 1 mm, en fonction de la température. Nous remarquons qu'elle est similaire à celle qui donne les variations de la permittivité statique.

Nous présentons maintenant les résultats globaux obtenus pour le 1.1.1-trichloroéthane à partir de toutes les techniques existant au laboratoire.

Nous les donnons d'abord sous la forme de courbes ϵ'' (ϵ') (ou diagramme de Cole et Cole) obtenues en gamme de fréquences hertziennes {35} aux températures + 60°, + 20°, 0°, - 20°C, en phase liquide (figure 9). Ce sont pratiquement des demi-cercles ainsi que le prévoit la théorie de Debye.

Ces mesures fournissent la valeur de la longueur d'onde critique λ_c pour laquelle ϵ'' est maximum. La détermination de λ_c permet d'atteindre l'énergie d'activation E par une relation du type $\lambda_c = A \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$ où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue du matériau. Dans la théorie d'Arrhénius, A est une constante caractéristique de chaque substance. Dans la théorie d'Eyring, A est proportionnel à $\frac{1}{T}$ et dans la théorie de Bauer, A est proportionnel à $\sqrt{\frac{1}{T}}$.

Nous donnons ensuite les résultats sous la forme de courbes $\alpha(\sigma)$ (σ nombre d'onde) obtenues dans les domaines hertzien et infrarouge lointain en phases liquide et solide I aux températures + 60, + 20, - 20,

Fig. n° : 7

Coefficient d'absorption du 1,1,1-Trichloréthane à 300 GHz
en fonction de la température.

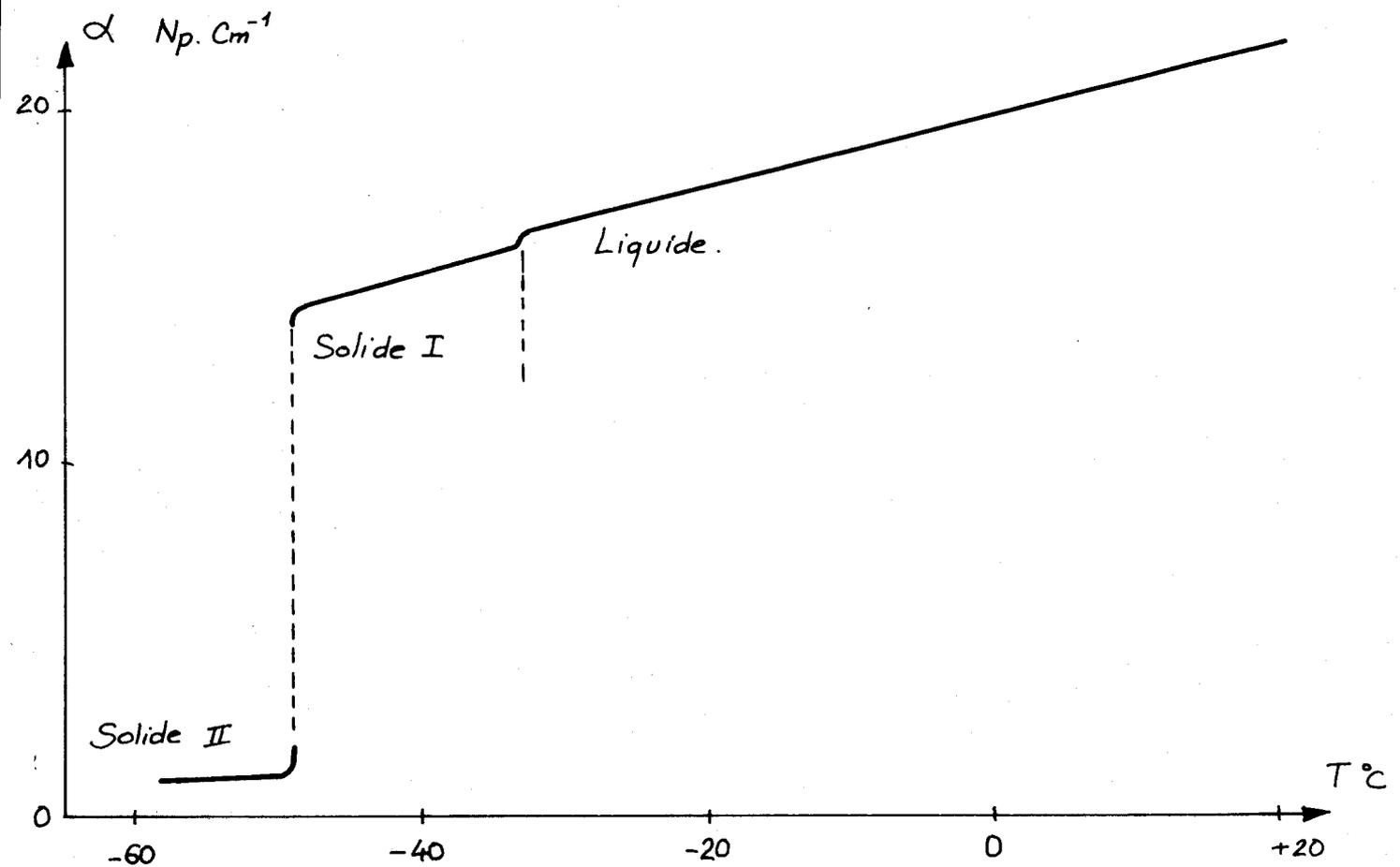


Fig. n° : 8

Permittivité statique du 111-Trichloréthane
en fonction de la température.

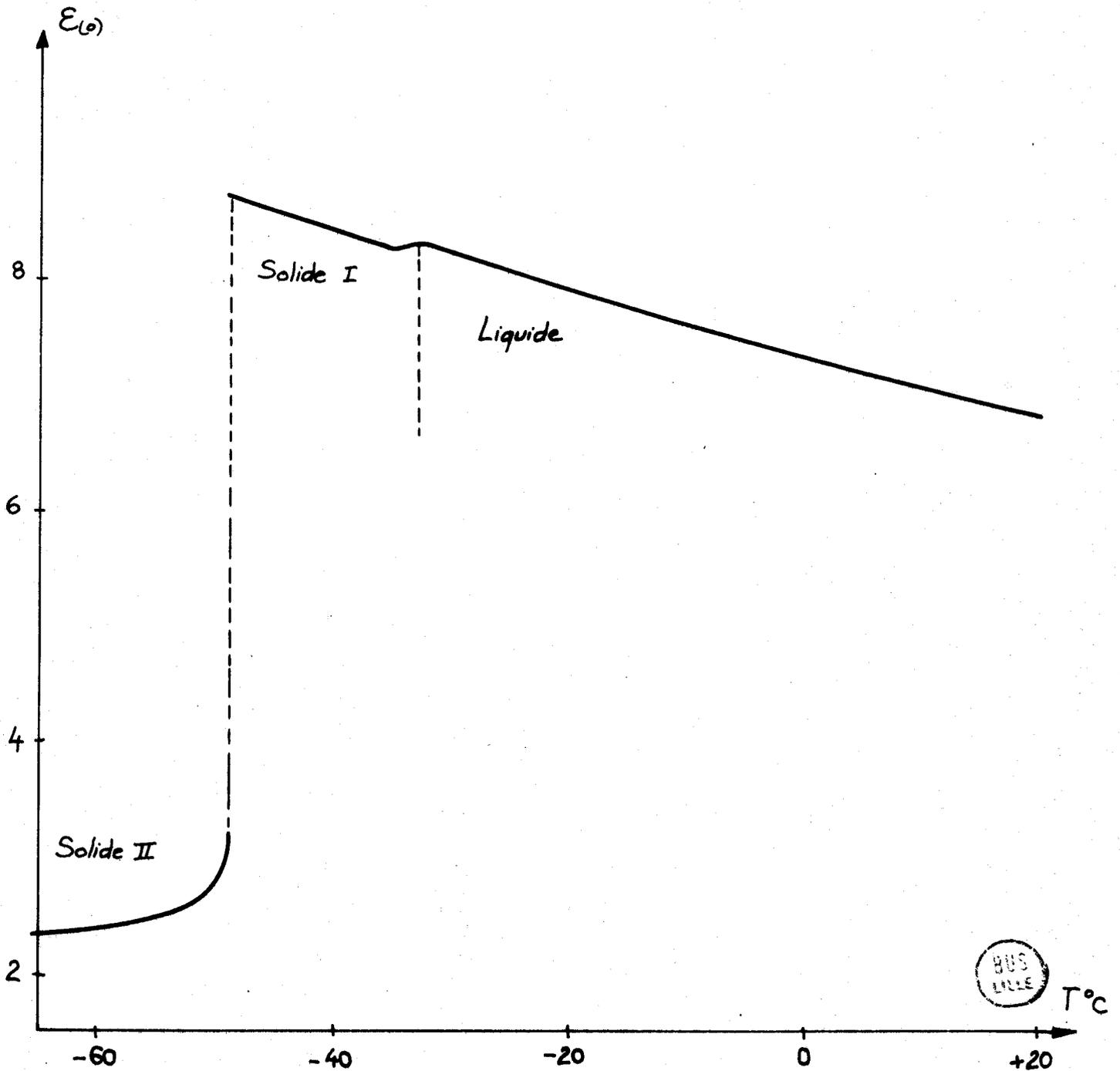
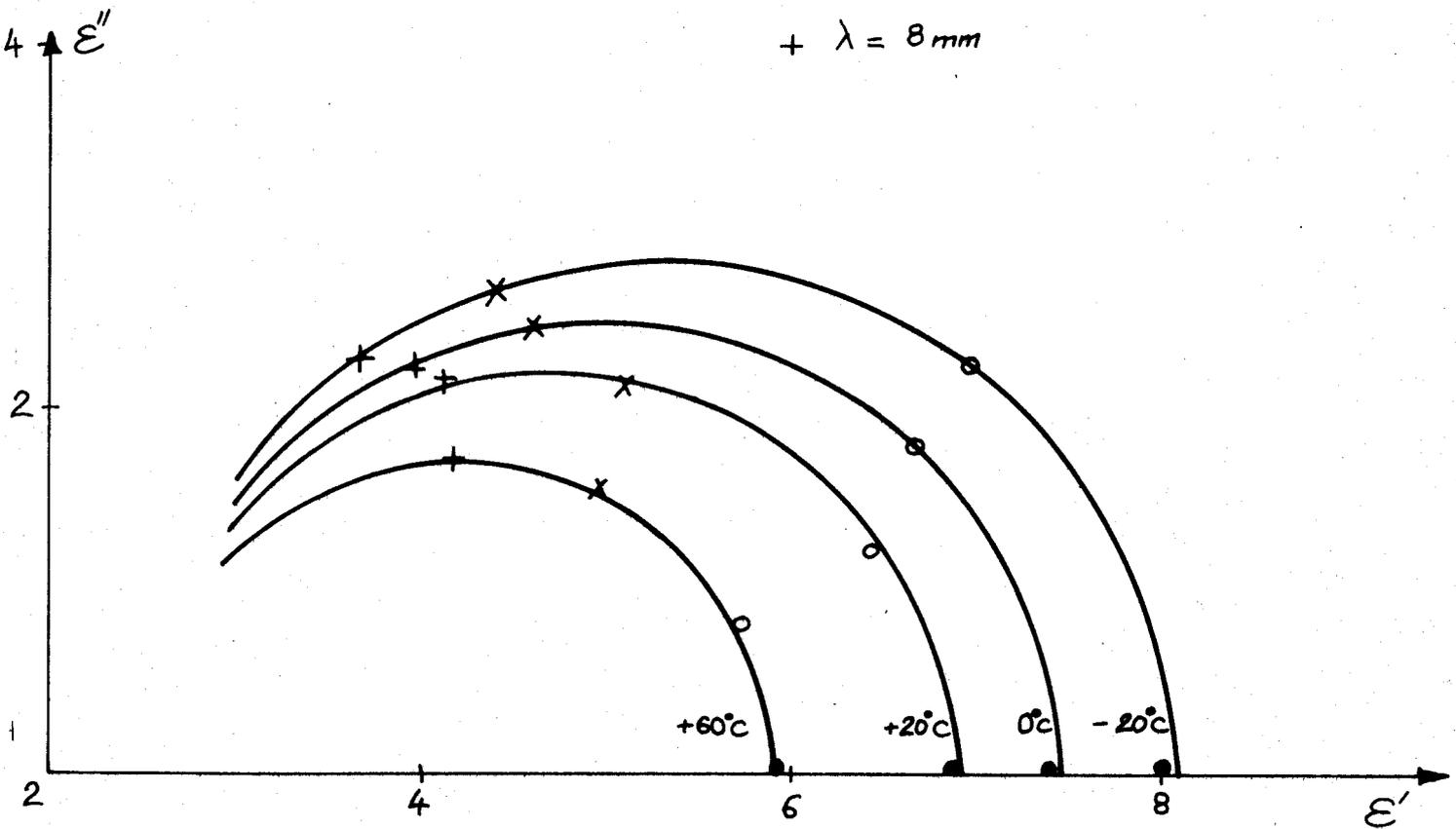


Fig. n°: 9

- ϵ_0
- $\lambda = 3 \text{ cm}$
- x $\lambda = 1,25 \text{ cm}$
- + $\lambda = 8 \text{ mm}$



Diagrammes de Cole et Cole
du 111 Trichloréthane.

et - 45°C (figure 10). Nous avons reporté pour chaque température, le coefficient d'absorption prévu par la théorie de l'effet inertiel pur {1}. En infrarouge lointain, le coefficient d'absorption expérimental lui est bien supérieur, comme l'ont montré des études précédentes {2, 21, 22}. Cette absorption "excédentaire" dont le maximum et sa fréquence augmentent quand la température décroît, tandis que sa largeur diminue, présente un caractère de résonance. On remarque de plus que la variation, en fonction de la température, du profil des spectres d'absorption est continue au passage de la phase liquide à la phase solide I.

L'absorption dipolaire présentée par le 1.1.1-trichloroéthane a été l'objet d'études récentes {21, 22, 36}, ce qui nous a permis de vérifier quelques-uns des résultats de l'étude systématique que nous avons entreprise {37} pour déterminer les variations, avec la température, de l'énergie d'activation, de la fréquence σ_{Max} du maximum du spectre d'absorption $\alpha(\sigma)$ et de la largeur de la partie résonnante de ce spectre. Nous donnons, dans le tableau suivant, les variations de ces grandeurs avec la température.

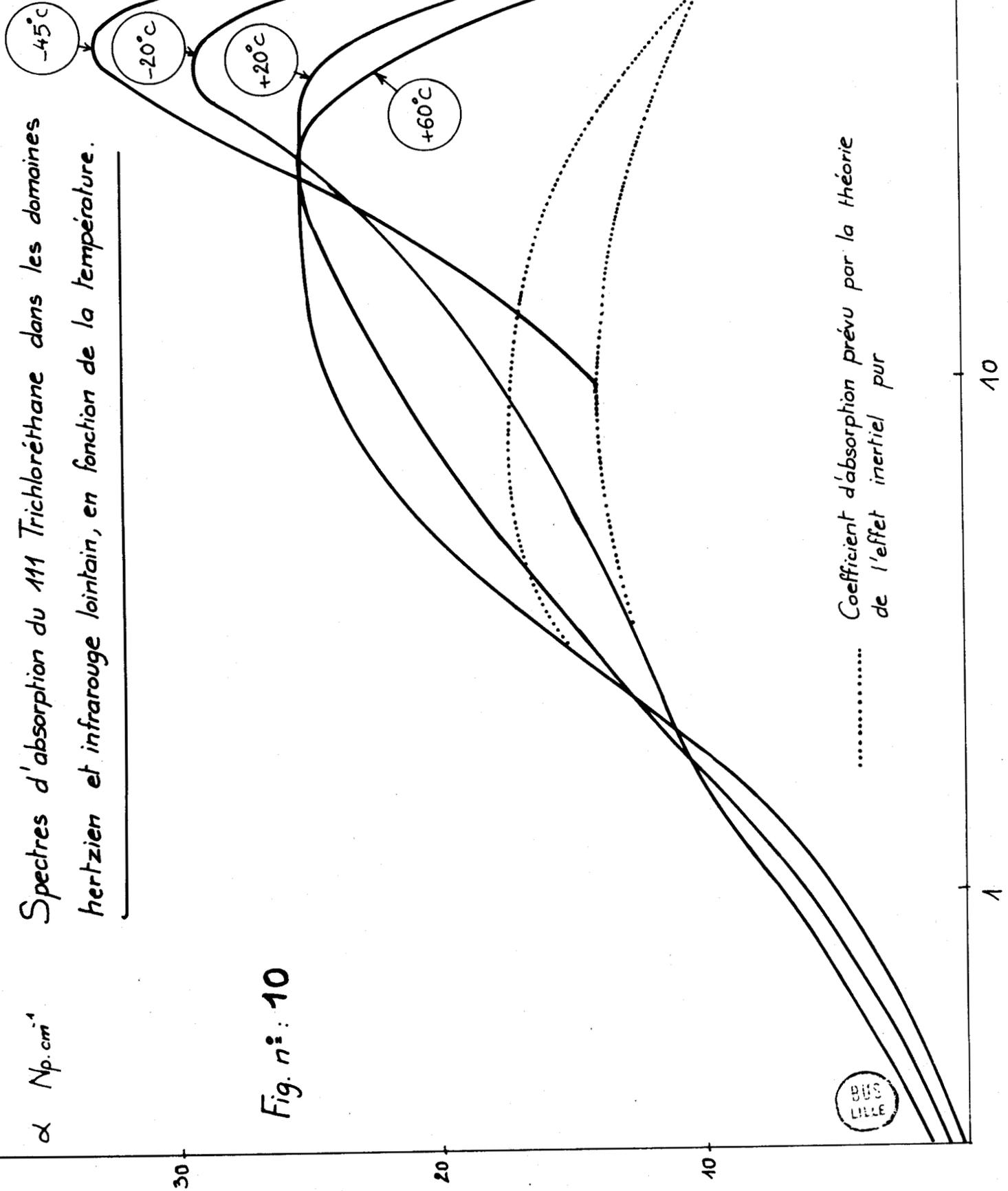
T° C	E cal/mole Théorie d'Arrhénius	E cal/mole Eyring	E cal/mole Bauer	σ_{Max} cm ⁻¹	$\Delta\sigma_{\text{exp}}$ cm ⁻¹
- 45	1600 [*]	1150 [*]	1380 [*]	46	28
- 20	1600	1100	1350	41	31,5
+ 20	1600	1000	1300	32,5	35
+ 60	1600	900	1250	24	40,5

* Valeurs extrapolées.

α Np.cm⁻¹

Spectres d'absorption du 111 Trichloréthane dans les domaines hertzien et infrarouge lointain, en fonction de la température.

Fig. n°: 10



σ_{Max} est le nombre d'onde correspondant au maximum de la courbe $\alpha(\sigma)$

$\Delta\sigma_{\text{exp}}$ est la largeur à mi-hauteur de l'aile haute fréquence du spectre d'absorption $\alpha(\sigma)$.

CONCLUSION

Les résultats expérimentaux que nous venons de donner nous permettront, en comparant les spectres d'absorption théoriques aux spectres d'absorption expérimentaux, de juger de la portée du modèle moléculaire proposé.

CHAPITRE II

DESCRIPTION DU MODELE MOLECULAIRE

ET PRINCIPE DU CALCUL DES SPECTRES

INTRODUCTION

La théorie de Debye {38} est valable en basses fréquences et celle de l'effet inertiel rend compte, en plus, du retour à la transparence {1} en hautes fréquences. De nombreuses théories {5, 13, 39, 40, 41, 42} expliquent la forme générale du profil spectral, et en particulier le phénomène d'"absorption excédentaire", mis en évidence pour la première fois par Leroy {2}. Mais certaines propriétés essentielles des spectres d'absorption dipolaire n'ont pas encore reçu une explication entièrement satisfaisante. Parmi ces propriétés, citons par exemple la largeur importante des spectres, le déplacement de la fréquence du maximum d'absorption en fonction de la température, la forme analytique des spectres en hautes fréquences. Signalons que cette dernière propriété a fait l'objet d'une étude récente {43} dans laquelle il apparaît que tous les spectres expérimentaux de corps polaires ou non polaires satisfont en hautes fréquences à l'équation empirique :

$$\alpha = A \omega^4 e^{-\omega/\omega_0} \quad (\text{II-1})$$

où A et ω_0 sont, pour une température donnée, des constantes caractéristiques de la substance. Or, à notre connaissance, aucune théorie de l'absorption par moment dipolaire permanent n'a permis jusqu'à présent de retrouver ce résultat.

Dans la recherche d'un modèle moléculaire capable de décrire les caractéristiques essentielles des spectres nous nous sommes appuyés sur cette dernière propriété. Nous avons décomposé (Fig.11) le spectre expérimental du 1.1.1-trichloroéthane en :

- une "composante empirique" haute fréquence (courbes I) satisfaisant à (II-1)
- une "composante basse fréquence" (courbes II) obtenue par différence entre le spectre expérimental et la courbe I.

α Np. cm⁻¹

Décomposition du spectre d'absorption expérimental
du 111 Trichloréthane à +60°C

— Spectre expérimental

- - - Courbe I : composante empirique

..... Courbe II : composante Basse fréquence

30

20

10

0

20

40

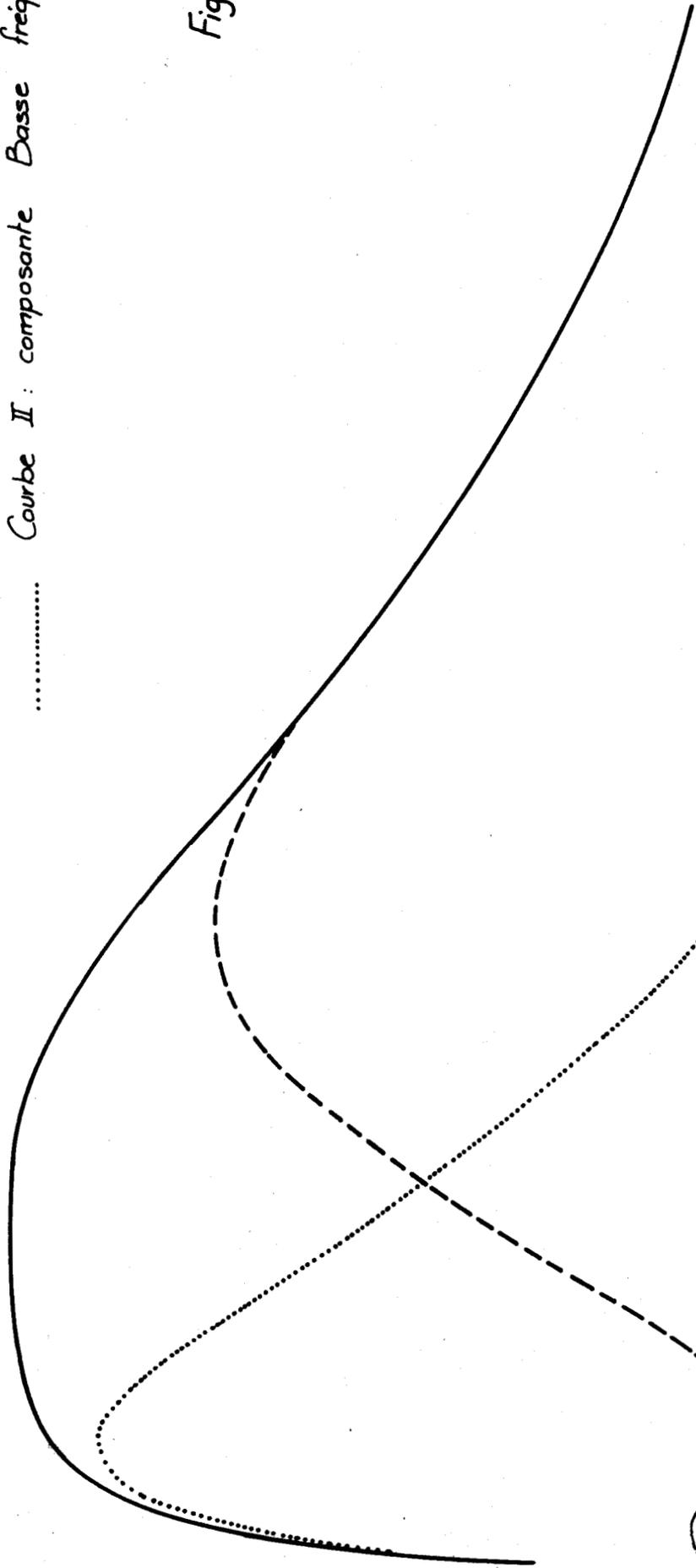
60

80

ω cm⁻¹



Fig. n° 11A



Décomposition du spectre d'absorption expérimental
du 111 Trichloréthane à +20°C

$\alpha \cdot \text{Np} \cdot \text{cm}^{-1}$

- spectre expérimental.
- - - Courbe I : composante empirique.
- Courbe II : composante basse fréquence.

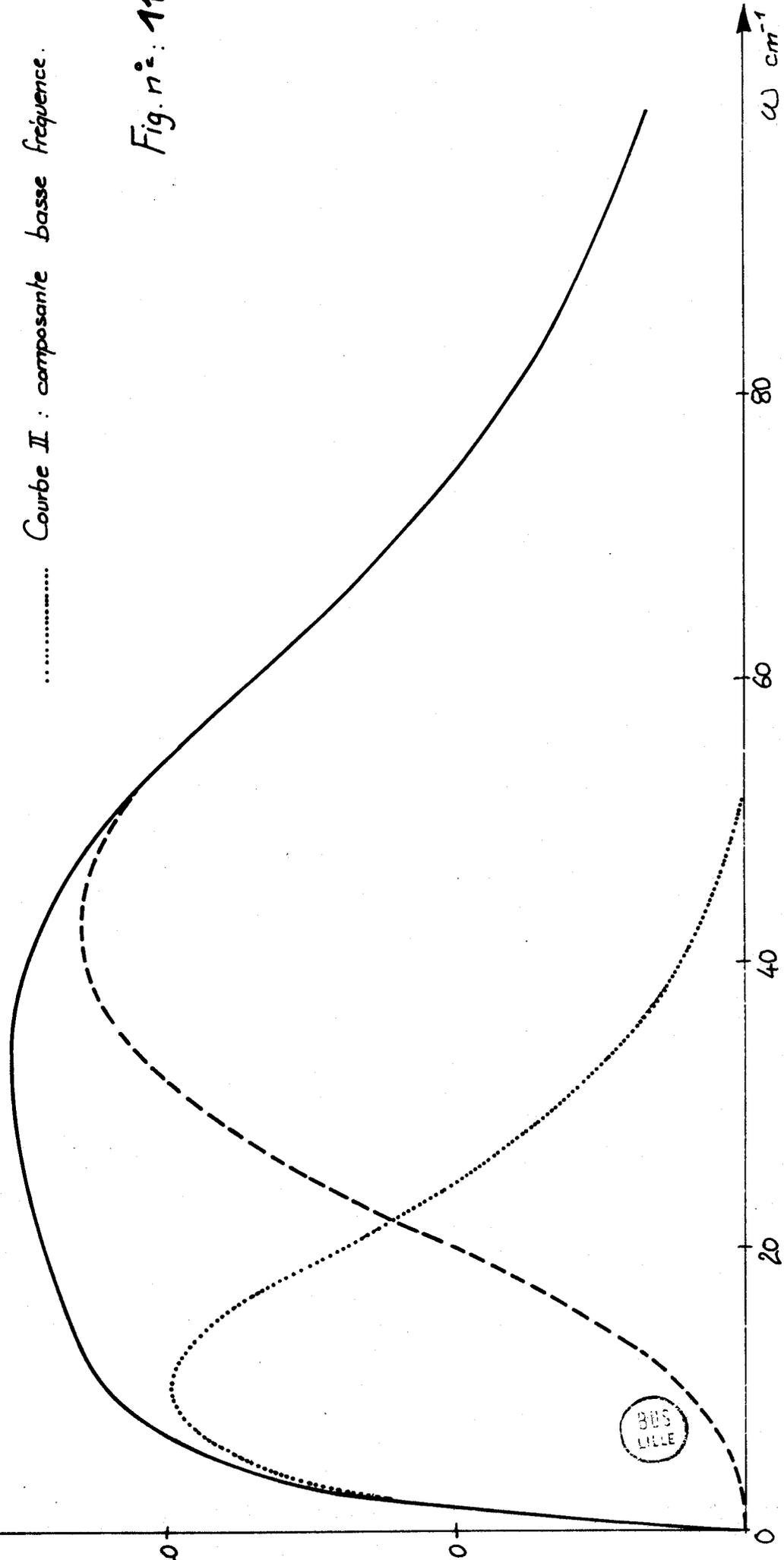


Fig. n°: 11B

α Np. cm⁻¹

Décomposition du spectre d'absorption expérimental
du 111 Trichloréthane à -20°C

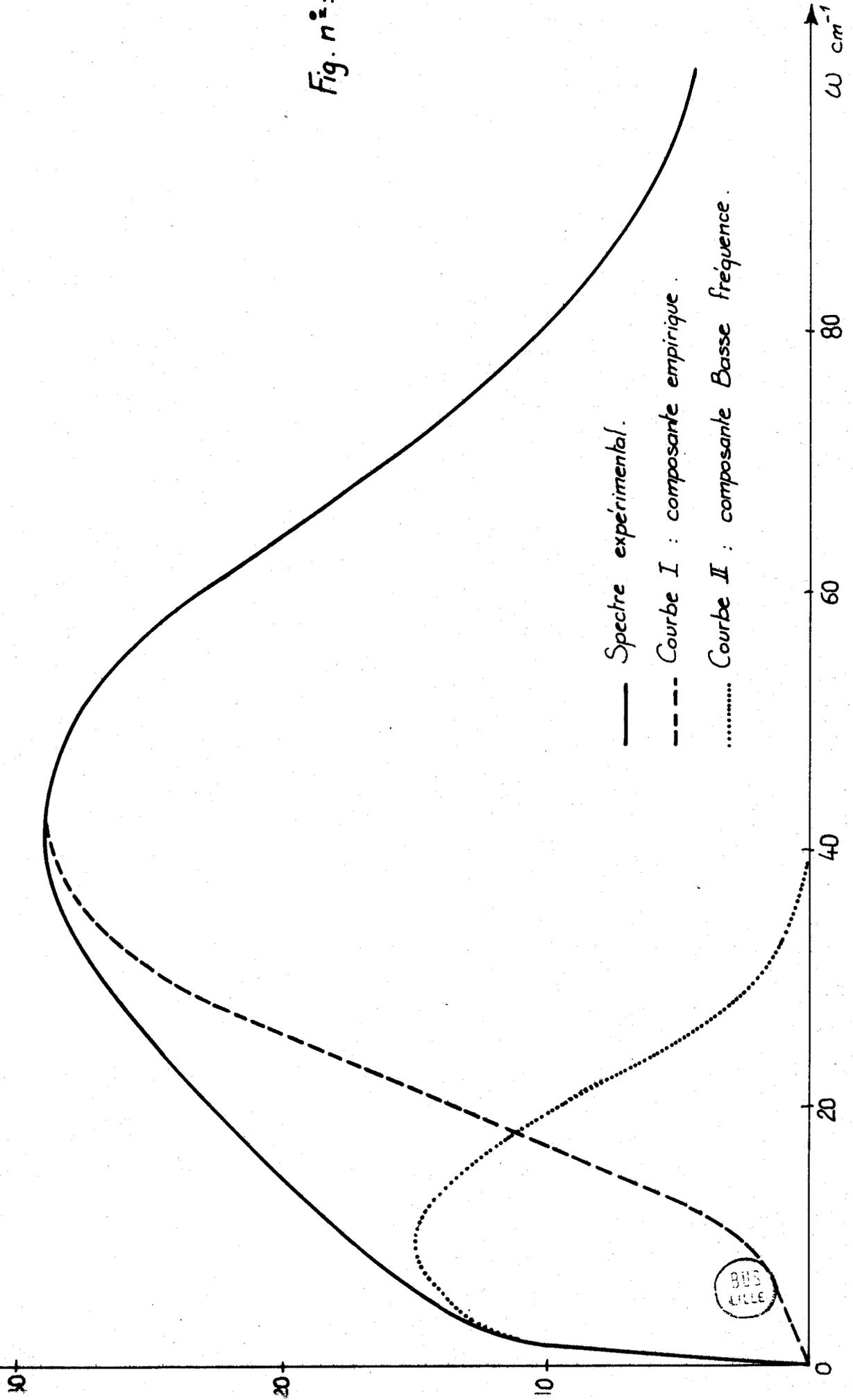
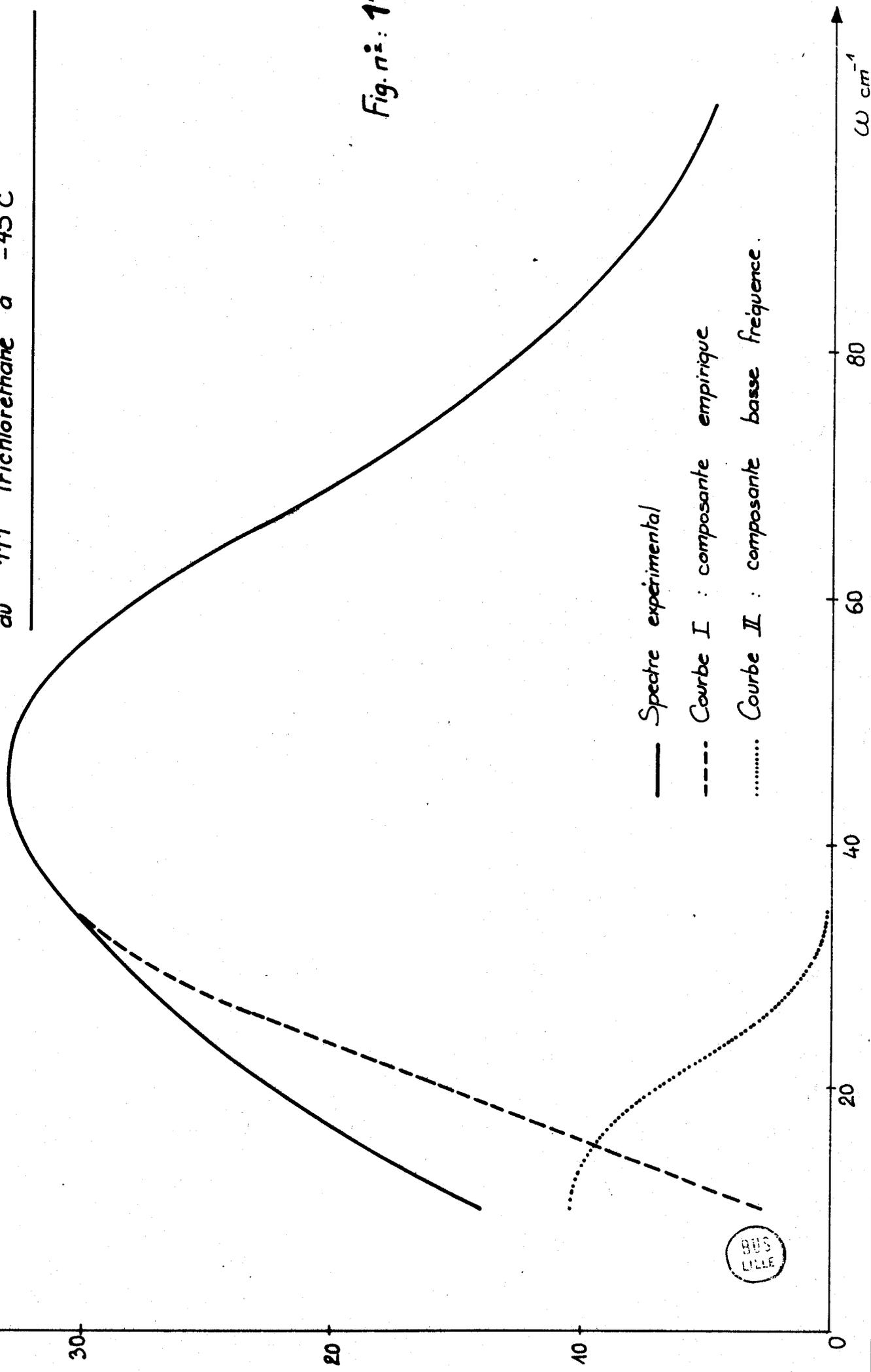


Fig. n°: 11C

α Np. cm⁻¹

Décomposition du spectre d'absorption expérimental
du 111 Trichloréthane à -45°C



— Spectre expérimental
- - - Courbe I : composante empirique
..... Courbe II : composante basse fréquence.

Fig. n°: 11 I



T °C	A Np.cm ³	ω_0 cm ⁻¹
- 45	$6,4 \cdot 10^{-4}$	10,5
- 20	$5,2 \cdot 10^{-4}$	10,5
+ 20	$4,2 \cdot 10^{-4}$	10,5
+ 60	$3,5 \cdot 10^{-4}$	10,5

TABLEAU II-1

T °C	A_{exp} 10 ⁻²¹ cm	A_{th} 10 ⁻²¹ cm	$\frac{A_{\text{exp}} - A_{\text{th}}}{A_{\text{th}}}$
- 45	313	274	14,2%
- 20	306	270	13,3%
+ 20	285	266	7,2%
+ 60	283	260	8,9%

TABLEAU II-2

A_{exp} est le rapport de l'aire mesurée sous la courbe expérimentale au nombre de molécules par unité de volume.

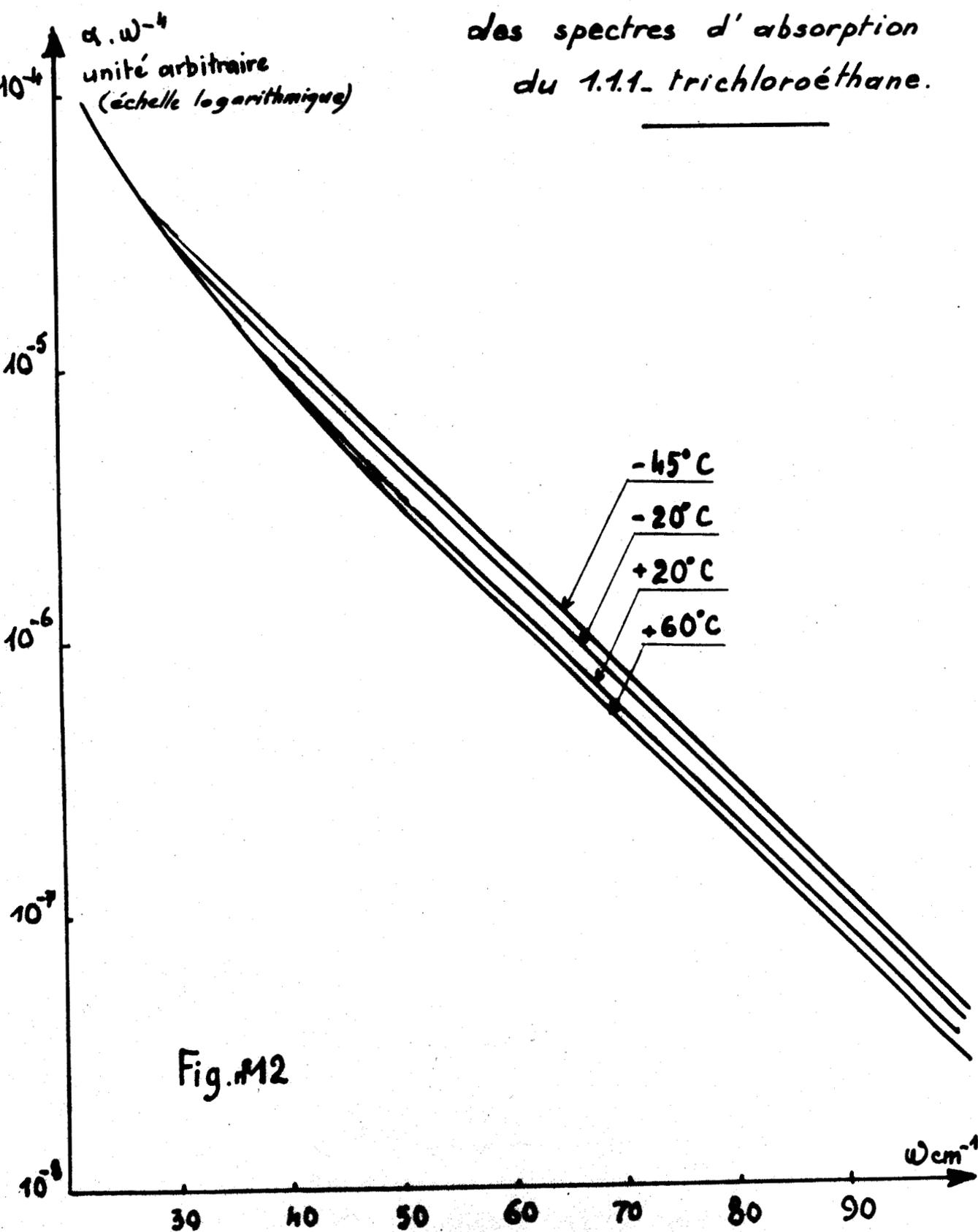
A_{th} est déterminé à partir de la formule {48} :

$$A_{\text{th}} = \frac{2\pi}{3c^2} \frac{\mu^2}{I} \frac{1}{n} \frac{1}{(n+2)^2}$$



où μ est le moment dipolaire de la molécule de 1.1.1-trichloroéthane, I son moment d'inertie transversal et n l'indice optique du milieu.

Décroissance haute fréquence
des spectres d'absorption
du 1.1.1. trichloroéthane.



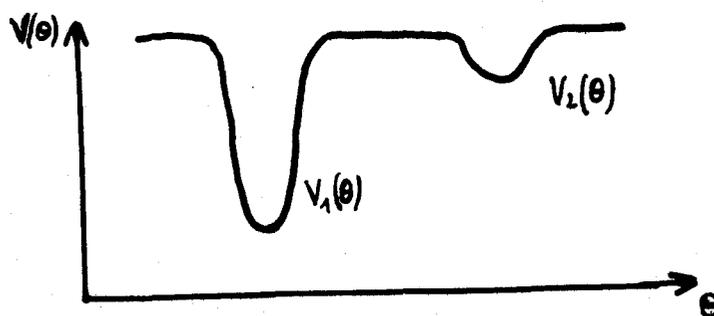
Le tableau (II-1) indique les valeurs de A et ω_0 .

L'analogie entre les spectres de corps non polaires et ceux de corps polaires dans leur partie haute fréquence nous a conduits tout d'abord à supposer que l'absorption par dipole induit était prépondérante, tout au moins en haute fréquence.

Or, dans le cas du 1.1.1-trichloroéthane, qui satisfait bien (II-1) comme on peut le voir sur la figure 12, le tableau (II-2) montre que l'aire des spectres expérimentaux n'excède pas de plus de 15% l'aire théorique prévue dans l'hypothèse d'une absorption liée au moment dipolaire permanent {44, 45, 46, 47}. Comme cet écart est trop insuffisant au regard de l'aire présentée par les courbes I des spectres décomposés, nous avons abandonné, pour l'instant, l'hypothèse d'un moment dipolaire induit prépondérant dans le phénomène d'absorption. Et dans le présent travail nous supposons le moment dipolaire induit négligeable devant le moment dipolaire permanent.

La décomposition empirique des spectres expérimentaux du 1.1.1-trichloroéthane à différentes températures montre (figure 11) que la composante haute fréquence croît au détriment de la composante basse fréquence lorsque la température diminue. Cet effet peut être attribué :

- soit à des librations moléculaires dans deux types de puits de formes et de hauteurs de barrière de potentiel différentes, qu'on peut schématiser par la figure ci-dessous :



Dans ce cas la variation, en fonction de la température, des populations dans les deux types de puits expliquerait cet effet ; mais l'aile haute fréquence des composantes II devrait satisfaire aussi à une équation du type (II-1), ce qui est difficile à vérifier, compte tenu des erreurs sur les spectres expérimentaux.

- soit à une libration dans des puits de même forme et de même hauteur de barrière de potentiel, cette dernière étant suffisamment faible pour que la rotation subsiste et contribue à la "composante basse fréquence" qui diminue au profit de la "composante haute fréquence" quand la température décroît.

C'est cette dernière hypothèse que nous utilisons dans le présent travail.

I. DESCRIPTION DU MODELE MOLECULAIRE A n PUIITS DE POTENTIEL ORIENTATIONNEL

I. Description de l'hypothèse de microstructure d'un milieu condensé [14]

Dans le chapitre I, nous avons souligné la continuité des spectres lors du passage du liquide à la phase plastique. Cette continuité suggère l'hypothèse selon laquelle la microstructure du milieu est quasi cristalline, de durée de vie moyenne τ_0 . Pendant τ_0 , une molécule quelconque i est supposée piégée dans une cage presque régulière formée par les m molécules voisines notées j ($j = 1, \dots, m$). La molécule i est soumise de la part de ses voisines :

- à un potentiel translationnel que volontairement nous ne considérerons pas ici, bien que les mouvements translationnels soient forcément couplés aux mouvements orientationnels ;

- à un potentiel orientationnel que nous admettrons de la forme :

$$V_{or} = V(r_{oj}, \theta_{oj}, r_{oi}, \theta_i) + \Delta V(\Delta r_j, \Delta \theta_j, \Delta r_i, \theta_i)$$

où r_{oj} (avec $j = 1, \dots, m$) et θ_{oj} sont les moyennes dans le temps des coordonnées translationnelles et orientationnelles des molécules j dans un ré-

férentiel lié au centre de la cage ; Δr_j et $\Delta \theta_j$ sont leurs variations instantanées autour de ces valeurs moyennes; de même r_{oi} et θ_i représentent les coordonnées translationnelles et orientationnelles de la molécule i .

Dans le cas de corps purs, les coordonnées des molécules j et de la molécule i évoluent aux mêmes fréquences, mais nous admettrons que leurs mouvements ne sont pas corrélés, leurs phases et leurs amplitudes étant aléatoires d'une molécule à l'autre.

Pendant l'intervalle de temps τ_0 nous distinguons deux types de mouvements qui ne détruisent pas la cage : les mouvements de faible amplitude et les mouvements de grande amplitude. Nous admettons que les mouvements de grande amplitude, c'est à dire ceux dont l'amplitude dépasse un certain seuil qu'il n'est pas nécessaire de préciser ici, ont une durée extrêmement courte devant la durée des mouvements de faible amplitude. Ces hypothèses sur le comportement dynamique de la molécule i peuvent être développées de la manière suivante :

- pendant le temps moyen τ entre deux mouvements de grande amplitude des molécules j de la cage, le potentiel ΔV varie continûment et faiblement autour de la valeur moyenne 0. Comme les différentes variables Δr_j et $\Delta \theta_j$ sont de phases et d'amplitudes aléatoires entre elles, on conçoit que la fréquence moyenne de variation ΔV puisse être bien plus grande que la fréquence d'évolution de la coordonnée θ_i . Pendant le temps moyen τ la molécule i "voit" donc le potentiel moyen $V(r_{oj}, \theta_{oj}, r_{oi}, \theta_i)$.

- au cours d'un mouvement de grande amplitude d'une molécule j quelconque, de durée très brève devant τ , le potentiel ΔV varie brutalement et agit sur la molécule i comme un "choc" qui modifie son état dynamique.

Après un mouvement de très grande amplitude (diffusion rotationnelle ou translationnelle) de l'une quelconque des molécules j de la cage, cette dernière est détruite. La durée de vie τ_0 de la cage est donc l'intervalle de temps moyen entre deux tels mouvements.

Dans la suite de l'exposé nous considérerons uniquement le cas limite où τ_0 est égal à τ ; nous montrerons que cette hypothèse restrictive se traduira par une absorption trop importante en basse fréquence.

2. Description du potentiel moyen d'orientation

Pendant l'intervalle de temps τ entre deux "chocs", le mouvement de la molécule i peut être atteint si on connaît le potentiel moyen d'orientation $V(r_{oj}, \theta_{oj}, r_{oi}, \theta_i)$, ce qui nécessite la connaissance de la structure exacte du milieu condensé, et le potentiel d'interaction binaire entre deux molécules. Or, en l'état actuel des connaissances, un tel calcul est pratiquement impossible.

Nous sommes donc contraints d'émettre des hypothèses sur la forme analytique de ce potentiel.

Les potentiels les plus utilisés jusqu'à maintenant sont ceux de Pauling {49} et Devonshire {50}. Notre but étant de tester l'intérêt de la méthode que nous exposons dans le présent travail, nous choisissons une expression analytique du potentiel d'orientation la plus simple possible. C'est pourquoi nous adoptons un potentiel tiré du modèle de Pauling qui ne dépend que de θ et qui présente n minimum ou puits dont la forme générale peut être représentée par la figure 13. Rappelons que des mouvements à plusieurs degrés de liberté seront étudiés par ailleurs {14}.

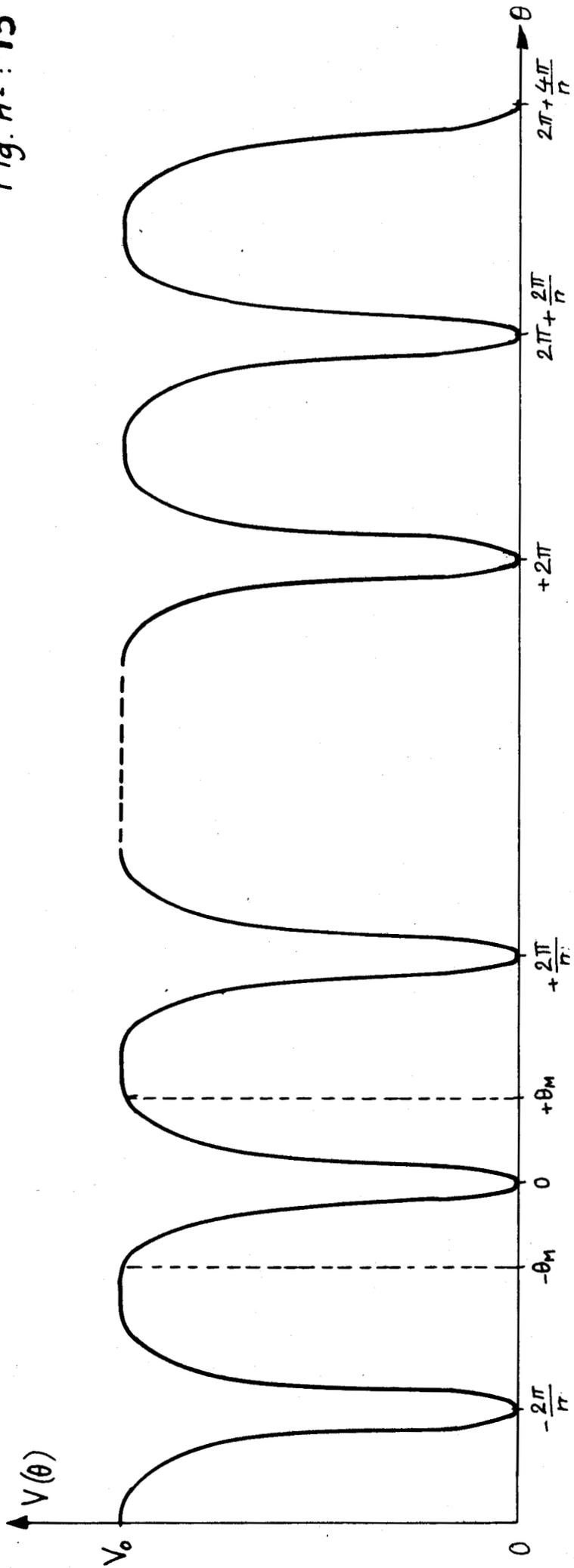
Nous supposons que l'expression analytique du puits de potentiel centré autour de $\theta = 0$ est donnée par :

$$V(\theta) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos l\theta)$$

et que celle des autres puits s'en déduit par rotation de $2\pi/n$; V_0 est la hauteur de la barrière de potentiel et $2\pi/l$ la largeur des puits. Dans ce travail nous utilisons deux expressions approchées de ce potentiel an-

Potentiel moyen d'orientation.

Fig. n°: 13



harmonique obtenues en effectuant, au voisinage de $\theta = 0$, un développement limité :

- soit au deuxième ordre (approximation harmonique)
- soit au quatrième ordre.

Le modèle moléculaire étant précisé, nous allons maintenant procéder à la description du formalisme qui permet d'accéder au spectre théorique correspondant à ce modèle.

II. PRINCIPE DU CALCUL DU SPECTRE THEORIQUE

Toutes les molécules de l'échantillon étant en interaction permanente, le mouvement d'une molécule i quelconque ne peut être connu en toute rigueur qu'à partir de l'hamiltonien de l'échantillon total ; ceci est évidemment exclu, étant donnée la complexité du problème.

On peut aussi le déterminer, au moins pendant τ_0 , à partir de l'hamiltonien de la molécule i seule, $H(t)$, dépendant explicitement du temps par l'intermédiaire du potentiel ΔV qui varie dans le temps avec les variations Δr_j et $\Delta \theta_j$ des coordonnées. Or ces variations étant à priori inconnues, $H(t)$ est aussi inconnu.

Mais on peut remarquer, compte tenu des hypothèses faites sur la microstructure :

- que les variations "continues et faibles" de ΔV , supposées très rapides devant la fréquence d'évolution de θ_i , sont sans effet, en première approximation, sur le mouvement de la molécule i qui "voit" le potentiel moyen $V(r_{oj}, \theta_{oj}, r_{oi}, \theta_i)$;

- que les variations fortes, brèves et aléatoires de ΔV agissent sur la molécule i comme des "chocs" qui modifient la phase et l'amplitude de son mouvement dans le potentiel moyen $V(r_{oj}, \theta_{oj}, r_{oi}, \theta_i)$.

Nous allons donc, pour déterminer le spectre théorique, utiliser la méthode suivante :

Nous supposons d'abord que le mouvement de la molécule i n'est pas perturbé, ce qui revient à dire que la durée moyenne τ entre deux "chocs" est infinie, et nous calculons la fonction d'auto-corrélation classique $\phi_0(t)$ du moment dipolaire de la molécule. Puis, en utilisant le formalisme de la fonction mémoire ^[55] adapté à l'hypothèse de "chocs", nous calculons la fonction de corrélation moléculaire $\phi(t)$ correspondant au mouvement perturbé de la molécule i . Nous en déduisons la fonction de corrélation du moment dipolaire macroscopique du matériau et nous calculons le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$.

Le calcul de la fonction de corrélation classique $\phi_0(t)$ est effectué en passant par l'intermédiaire de la "fonction de corrélation quantique" $\phi_0^{\pi}(t)$ et en appliquant le principe de correspondance. Si le formalisme quantique n'est peut-être pas indispensable pour l'étude simplifiée du mouvement de libration dans un puits de potentiel harmonique, par contre il présente un intérêt certain par rapport à un formalisme classique lorsque la libration s'effectue dans un puits de potentiel anharmonique. De plus nous rappelons que le présent travail constitue une étape dans une étude plus complète vers laquelle s'oriente notre équipe et où le formalisme quantique est peut-être un outil indispensable lorsqu'il s'agit, d'une part d'étudier des mouvements à plusieurs degrés de liberté, et d'autre part de mener ces études en basse température.

A - Calcul de la fonction de corrélation du moment dipolaire moléculaire

1. Calcul de la fonction de corrélation en l'absence de "chocs"

a) définitions et expressions de l'intensité spectrale $I_0(\omega)$ et de la fonction de corrélation quantique du moment dipolaire moléculaire.

Considérons un échantillon de matériau, de volume unité. Les N molécules constituant cet échantillon sont indépendantes les unes des autres. Lorsqu'une molécule est soumise à l'action d'un champ électrique local

$$E_{loc}(t) = \frac{E_{0loc}}{2} (e^{-i\omega t} + e^{+i\omega t})$$

ce champ induit des transitions entre des états quantiques $|i\rangle$, d'énergie E_i , et d'autres états quantiques $|f\rangle$, d'énergie E_f . La théorie des perturbations stationnaires permet de calculer la probabilité par unité de temps pour que la molécule subisse une transition {51, 52} :

$$P_{fi}(\omega) = \frac{\pi}{2\hbar^2} |\langle f | \vec{E}_{loc} \cdot \vec{\mu} | i \rangle|^2 \{ \delta(\omega_{fi} - \omega) + \delta(\omega_{fi} + \omega) \}$$

où $\vec{\mu}$ est l'opérateur moment dipolaire et

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$$

Ces transitions provoquent une atténuation de l'onde électromagnétique. L'énergie absorbée par unité de volume et par unité de temps, lorsqu'on tient compte de toutes les transitions, est {52} :

$$\Delta W = \frac{\pi}{2\hbar} \left[1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right] \sum_{if} \rho_i \omega_{fi} |\langle f | \vec{E}_{0loc} \cdot \vec{\mu} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

où ρ_i est la population, par unité de volume, de l'état $|i\rangle$ à l'équilibre thermodynamique :

$$\rho_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}} \quad (\text{II-2})$$

L'énergie incidente par unité de surface et par unité de temps est :

$$W = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n E_0^2$$

où E_0 est le champ appliqué, ϵ_0 la permittivité du vide, c la vitesse de la lumière et n l'indice du matériau.

Le coefficient d'absorption par unité de longueur a donc pour expression :

$$\alpha(\omega) = \frac{\Delta W}{W} = \frac{\Pi}{\hbar} \left[1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right] \frac{E_{o1oc}^2}{E_o^2 \epsilon_o cn} \cdot \sum_{if} \rho_i \omega_{fi} |\langle f | \vec{e} \cdot \vec{\mu} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

ou :

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{3} \frac{\Pi}{\hbar} \frac{E_{o1oc}^2}{E_o^2 \epsilon_o cn} \omega \left[1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right] I_o(\omega) \quad (II-3)$$

en introduisant l'intensité spectrale d'absorption de l'échantillon [52]

$$I_o(\omega) = 3 \sum_{if} \rho_i |\langle f | \vec{e} \cdot \vec{\mu} | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

Dans ces relations, \vec{e} est le vecteur unitaire de polarisation électrique de l'onde incidente ; il a une direction fixe dans le repère lié au laboratoire. Cette direction peut être choisie comme axe de quantification, surtout dans le cas de systèmes microscopiquement isotropes, et il faut noter que dans ce cas l'opération de moyenne sur toutes les orientations possibles de $\vec{\mu}$ par rapport à \vec{e} est contenue dans la moyenne quantique $I_o(\omega)$.

Dans notre cas, le système microscopique n'est pas isotrope, la direction Oz d'un puits est une direction privilégiée. Elle peut être prise comme axe de quantification, ce qui simplifiera notablement les calculs. Mais l'orientation d'un tel axe par rapport à \vec{e} n'est pas quantifiée et il y a lieu de faire la moyenne sur toutes ses orientations par rapport à \vec{e} , dans l'ensemble de l'échantillon.

Soient alors α_g ($g = x, y, z$) les cosinus directeurs du vecteur \vec{e} dans le repère orthonormé (o, x, y, z) lié à la cage, et μ_g les opérateurs composantes du moment dipolaire $\vec{\mu}$ dans ce repère. L'opérateur $\vec{e} \cdot \vec{\mu}$ s'écrit dans ce repère :

$$\vec{e} \cdot \vec{\mu} = \sum_g \mu_g \alpha_g$$

où les variables α_g ne sont pas quantifiées. Par suite, on a :

$$|\langle f | \vec{e} \cdot \vec{\mu} | i \rangle|^2 = \sum_g \alpha_g^2 |\langle f | \mu_g | i \rangle|^2 + \sum_{\substack{g, g' \\ g \neq g'}} \alpha_g \alpha_{g'} \langle f | \mu_g | i \rangle \langle i | \mu_{g'} | f \rangle$$

L'échantillon macroscopique étant isotrope, toutes les orientations de Oz ainsi que celles de Ox et Oy par rapport à \vec{e} sont également probables, et les valeurs de α_g sont également distribuées entre -1 et +1. Par suite les valeurs moyennes, sur tout l'échantillon, de α_g^2 et $\alpha_g \alpha_{g'}$ sont respectivement 1/3 et 0. Les éléments de matrice $\langle f | \mu_g | i \rangle$ étant, par définitions, indépendants des α_g , la valeur moyenne, sur tout l'échantillon, de $|\langle f | \vec{e} \cdot \vec{\mu} | i \rangle|^2$ est donc égale à :

$$\frac{1}{3} \sum_g |\langle f | \mu_g | i \rangle|^2$$

Et par suite :

$$I_o(\omega) = \sum_{ifg} \rho_i |\langle f | \mu_g | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (\text{II-4})$$

En remplaçant, dans (II-4), $\delta(\omega)$ par :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dt$$

on obtient {52} l'expression équivalente de $I_0(\omega)$ dans la représentation de Heisenberg :

$$I_0(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_g \left(\sum_i \rho_i \langle i | \mu_g(0) \mu_g(t) | i \rangle \right)$$

ou encore :

$$I_0(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_i \rho_i \langle i | \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) | i \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{II-5})$$

où $\vec{\mu}(t)$ est l'opérateur moment dipolaire explicitement dépendant du temps.

Appelons fonction de corrélation quantique $\phi_0^{\overline{\kappa}}(t)$ la valeur moyenne de l'opérateur $\vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t)$

$$\phi_0^{\overline{\kappa}}(t) = \frac{1}{\mathcal{N}_\mu^2} \sum_i \rho_i \langle i | \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) | i \rangle$$

La relation (II-5) montre que l'intensité spectrale $I_0(\omega)$ est la transformée de Fourier de $\mathcal{N}_\mu^2 \phi_0^{\overline{\kappa}}(t)$. Si on effectue la transformée de Fourier inverse, on obtient :

$$\phi_0^{\overline{\kappa}}(t) = \frac{1}{\mathcal{N}_\mu^2} \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(\omega) e^{+i\omega t} d\omega \quad (\text{II-6})$$

A partir des relations (II-4) et (II-2), on trouve {58} :

$$I_0(-\omega) = I_0(\omega) e^{-\hbar\omega/kT}$$

La relation (II-6) devient alors :

$$\phi_0^{\overline{\kappa}}(t) = \frac{1}{\mathcal{N}_\mu^2} \left\{ \int_0^\infty (1 + e^{-\hbar\omega/kT}) I_0(\omega) \cos \omega t d\omega + i \int_0^\infty (1 - e^{-\hbar\omega/kT}) I_0(\omega) \sin \omega t d\omega \right\} \quad (\text{II-7})$$

Cette relation montre que la fonction de corrélation quantique n'est pas, en général, une fonction réelle.

b) Définition et expression de la fonction de corrélation classique $\phi_0(t)$ du moment dipolaire moléculaire.

En vertu du principe de correspondance, lorsque \hbar peut être considéré comme tendant vers 0, la moyenne quantique :

$$\frac{1}{\mathcal{N}\mu^2} \sum_i \rho_i \langle i | \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) | i \rangle$$

tend vers la moyenne classique

$$\frac{1}{\mu^2} \langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle$$

où $\vec{\mu}(t)$ est le vecteur moment dipolaire et où le symbole $\langle \rangle$ représente l'opérateur valeur moyenne sur l'ensemble des \mathcal{N} molécules, appliqué en l'absence de champ électrique. Cette moyenne classique est, par définition, la fonction de corrélation classique $\phi_0(t)$ du moment dipolaire $\vec{\mu}(t)$:

$$\phi_0(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle}{\mu^2}$$

La fonction $\phi_0(t)$ s'identifie donc à $\phi_0^*(t)$ quand $\hbar = 0$ et elle est, d'après la relation (II-7), réelle et paire. Par suite, la relation (II-5) prend la forme :

$$I_0(\omega) = \frac{\mathcal{N}\mu^2}{\Pi} \int_0^\infty \phi_0(t) \cos \omega t dt \quad (\text{II-8})$$

Elle montre que l'intensité spectrale est la transformée de Fourier en cosinus de la fonction de corrélation $\phi_0(t)$. De même la relation (II-7)

devient :

$$\phi_o(t) = \frac{2}{N\mu^2} \int_0^\infty I_o(\omega) \cos \omega t d\omega \quad (\text{II-9})$$

Ainsi le calcul de la fonction de corrélation $\phi_o(t)$ se ramène au calcul de $I_o(\omega)$, c'est à dire, d'après (II-4), au calcul des éléments de matrice $\langle f | \mu_g | i \rangle$.

Remarquons que la courbe représentative de l'intensité spectrale (II-4) est constituée de raies infiniment fines. Dans la suite de l'exposé, nous utiliserons la forme abrégée équivalente à (II-4) :

$$I_o(\omega) = \sum_N I_o(\omega_N) \delta(\omega_N - \omega) \quad (\text{II-10})$$

où l'indice N repère les différentes raies de la courbe d'intensité spectrale. En portant (II-10) dans (II-9), nous obtenons l'expression abrégée de $\phi_o(t)$:

$$\phi_o(t) = \frac{1}{N\mu^2} \left\{ I_o(\omega_N = 0) + 2 \sum_{\substack{N \\ (\omega_N \neq 0)}} I_o(\omega_N) \cos \omega_N t \right\} \quad (\text{II-11})$$

c) Propriétés de $\phi_o(t)$

Les intensités $I_o(\omega_N)$ des différentes raies doivent satisfaire les règles de somme de Gordon {53, 54}.

En écrivant que la fonction de corrélation est normalisée ($\phi_o(0) = 1$), nous obtenons une première relation entre les intensités $I_o(\omega_N)$:

$$I_o(0) + 2 \sum_{\substack{N \\ (\omega_N \neq 0)}} I_o(\omega_N) = N\mu^2 \quad (\text{II-12})$$

La deuxième règle de somme de Gordon s'écrit, dans le cas d'un mouvement ayant un seul degré de liberté de rotation :

$$\phi_0^{\circ}(\circ) = - \frac{kT}{I}$$

Nous en déduisons une seconde relation entre les intensités $I_0(\omega_N)$:

$$\sum_N \omega_N^2 I_0(\omega_N) = N \mu^2 \frac{kT}{2I} \quad (\text{II-13})$$

Les relations (II-12) et (II-13) nous permettront de vérifier le calcul des intensités $I_0(\omega_N)$.

2. Calcul de la fonction de corrélation $\phi(t)$ dans l'hypothèse de "chocs"

Pour tenir compte des perturbations aléatoires du mouvement de la molécule i , nous utilisons le formalisme de la fonction mémoire, développé par Berne et Harp {55, 56} et très récemment employé par Bliot pour l'étude de la phase gazeuse condensée {7, 8, 9} et par Desplanques pour l'étude de la phase liquide {57, 58} . Bien que l'hypothèse de base faite par Desplanques pour calculer la fonction mémoire semble a priori mieux correspondre aux phases liquide et plastique, nous reprenons ici la méthode de Bliot qui est plus cohérente avec notre modèle moléculaire et particulièrement avec l'hypothèse de variations fortes, brèves et aléatoires du potentiel $\Delta V (\Delta r_j, \Delta \theta_j, \Delta r_i, \Delta \theta_i)$, équivalente à des "chocs".

Toute fonction de corrélation $\phi(t)$ obéit à une équation intégral-différentielle de la forme {55, 56} :

$$\phi(t) = - \int_0^t K(t') \phi(t - t') dt' \quad (\text{II-14})$$

où $K(t)$ est la fonction mémoire associée à $\phi(t)$.

Soit $K_0(t)$ la fonction mémoire associée à la fonction de corrélation $\phi_0(t)$ calculée à partir de (II-11). Supposons que les "chocs" sont distribués dans le temps suivant une loi de Poisson et sont de durée très brève, nous pouvons alors admettre avec Bliot, en première approximation, que la fonction mémoire correspondant au mouvement perturbé a pour expression :

$$K(t) = K_0(t) e^{-t/\tau} \quad (\text{II-15})$$

où τ est l'intervalle de temps moyen séparant deux "chocs".

A cette fonction mémoire $K(t)$, la relation (II-14) permet d'associer la fonction de corrélation $\phi(t)$ du mouvement perturbé. Aux temps courts cette fonction de corrélation a un développement correct jusqu'au deuxième ordre. En effet, d'après (II-14) :

$$\overset{\circ}{\phi}(0) = 0$$

$$\overset{\circ\circ}{\phi}(0) = -K(0) \overset{\circ\circ}{\phi}(0) = -K(0) \text{ si } \overset{\circ\circ}{\phi}(0) = 1$$

Or, d'après (II-15) :

$$K(0) = K_0(0)$$

Donc :

$$\overset{\circ\circ}{\phi}(0) = \overset{\circ\circ}{\phi}_0(0) = -\frac{kT}{I} \quad (\text{II-16})$$

Par suite $\phi(t)$ satisfait à la deuxième règle de somme de Gordon.

B - Calcul du spectre d'absorption $\alpha(\omega)$

Kubo {59} a montré, classiquement, que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ est relié à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du moment dipolaire macroscopique $\vec{M}(t)$ d'un échantillon de matériau par l'expression :

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{C n(\omega)} \omega^2 \int_0^{\infty} \frac{\langle \vec{M}(0) \cdot \vec{M}(t) \rangle}{\langle \vec{M}(0)^2 \rangle} \cos \omega t dt$$

où $\vec{M}(t)$ est la somme des moments dipolaires moléculaires de l'échantillon, $\epsilon(0)$ est la permittivité relative statique, $\epsilon(\infty)$ est la permittivité relative aux fréquences très élevées (infrarouge) et $n(\omega)$ est l'indice du milieu à la fréquence ω . La moyenne est effectuée sur un ensemble d'échantillons identiques.

Si les molécules ne sont pas corrélées entre elles et si les moments dipolaires sont suffisamment faibles pour considérer que :

$$\epsilon(0) - \epsilon(\infty) \ll \epsilon(\infty)$$

Cette relation s'écrit {60} :

$$\alpha(\omega) = \frac{N \mu^2}{3 \epsilon_0 kT} \frac{1}{c \sqrt{\epsilon(\infty)}} \left\{ \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3} \right\}^2 \omega^2 \int_0^{\infty} \phi(t) \cos \omega t dt$$

(II-17)

Nous admettrons dans la suite de l'exposé, que cette formule est toujours applicable.

Pratiquement le calcul de $\alpha(\omega)$ s'effectue de façon simple si on utilise la transformation de Laplace. La fonction $\phi(t)$ étant sommable, la transformée de Fourier de cette fonction s'obtient facilement à partir de

sa transformée de Laplace $\phi(j\omega)$; on obtient :

$$\alpha(\omega) = \frac{N_{\mu}^2}{3 \epsilon_0 kT} \frac{1}{c \sqrt{\epsilon(\infty)}} \left\{ \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3} \right\}^2 \omega^2 \Re[\phi(j\omega)]$$

où le symbole \Re désigne la partie réelle de $\phi(j\omega)$. Or, à partir de (II-14) et (II-15), on montre facilement que :

$$\phi(j\omega) = \frac{\phi_0(j\omega + \frac{1}{\tau})}{1 - \frac{1}{\tau} \phi_0(j\omega + \frac{1}{\tau})}$$

où $\phi_0(j\omega)$ est la transformée de Laplace de $\phi_0(t)$. Séparons parties réelle et imaginaire de $\phi_0(j\omega + \frac{1}{\tau})$:

$$\phi_0(j\omega + \frac{1}{\tau}) = a(\omega) + j b(\omega)$$

où :

$$a(\omega) = \frac{I_0(0)}{\tau(\frac{1}{\tau^2} + \omega^2)} + 2 \sum_{\substack{N \\ (\omega_N \neq 0)}} \frac{I_0(\omega_N) \left[\frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{\tau^2} + \omega^2 + \omega_N^2 \right) \right]}{\left(\frac{1}{\tau^2} - \omega^2 + \omega_N^2 \right)^2 + \frac{4\omega^2}{\tau^2}} \quad (\text{II-18})$$

$$b(\omega) = \frac{-\omega I_0(0)}{\tau(\frac{1}{\tau^2} + \omega^2)} + 2 \sum_{\substack{N \\ (\omega_N \neq 0)}} \frac{I_0(\omega_N) \left[\omega \left(-\frac{1}{\tau^2} - \omega^2 + \omega_N^2 \right) \right]}{\left(\frac{1}{\tau^2} - \omega^2 + \omega_N^2 \right)^2 + \frac{4\omega^2}{\tau^2}} \quad (\text{II-19})$$

Le coefficient d'absorption s'exprime alors sous la forme :

$$\alpha(\omega) = \frac{N_{\mu}^2}{3 \epsilon_0 kT} \frac{1}{c \sqrt{\epsilon(\infty)}} \left\{ \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3} \right\}^2 \omega^2 \tau \left\{ \frac{a(\omega) [\tau - a(\omega)] - b^2(\omega)}{[\tau - a(\omega)]^2 + b^2(\omega)} \right\}$$

CHAPITRE III

CALCUL DE L'INTENSITE SPECTRALE

$$\underline{I_0(\omega)}$$

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous calculons l'intensité spectrale $I_0(\omega)$, dans le cas limite d'un mouvement moléculaire non perturbé, à partir de la relation (II-4) :

$$I_0(\omega) = \sum_{M,N,g} |\langle M | \mu_g | N \rangle|^2 \rho_M \delta(\omega_{MN} - \omega)$$

*

Nous calculons d'abord, pour un potentiel périodique $V(\theta)$ quelconque, l'expression de la probabilité de transition "réduite" d'un état $|M\rangle$ à un état $|N\rangle$, que nous définissons par :

$$P_r(M \rightarrow N) = \frac{1}{\mu^2 g} \sum |\langle M | \mu_g | N \rangle|^2 \quad \text{(III-1)}$$

Nous appliquons ensuite le résultat obtenu aux cas particuliers suivants :

- modèle à un puits de potentiel harmonique de profondeur $V_0 \gg kT$.
- modèle à n puits de potentiel harmonique de profondeur V_0 de l'ordre de deux à trois kT .
- modèle à n puits de potentiel anharmonique de profondeur V_0 de l'ordre de deux à trois kT .

I. CALCUL DES PROBABILITES DE TRANSITION "REDUITES" DANS LE CAS D'UN POTENTIEL PERIODIQUE QUELCONQUE $V(\theta)$

A - Résolution de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger pour un rotateur plan s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \phi_N}{d\theta^2} + V(\theta) \phi_N(\theta) = E_N \phi_N(\theta) \quad \text{(III-2)}$$

* où $g = x, y, z$

où $\phi_N(\theta)$ est la fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_N . La signification de θ et la forme de $V(\theta)$ ont été données au chapitre II.

Rappelons cependant que le mouvement de la molécule s'effectue dans un plan xOz , que θ est l'angle entre le vecteur $\vec{\mu}$ et l'axe Oz supposé confondu avec l'axe de symétrie d'un puits, et que $V(\theta)$ est périodique, de période $\frac{2\pi}{n}$, n étant le nombre de puits.

La résolution rigoureuse de (III-2) pour un potentiel quelconque est pratiquement impossible ; en tout cas, elle n'a jamais été faite à notre connaissance. Nous chercherons donc ses solutions approchées les plus simples pourvu qu'elles rendent compte des propriétés physiques les plus marquantes du système.

Signalons que de nombreux auteurs [61, 49] ont traité le problème de la détermination des fonctions d'onde et des niveaux d'énergie pour un potentiel de la forme :

$$V(\theta) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos 2\theta) \quad (\text{III-3})$$

l'équation (III-2) se mettant alors sous la forme d'une équation de Mathieu ; dans la mesure du possible, nous comparerons nos résultats à ceux qu'ils ont obtenus.

Pour résoudre (III-2), nous utilisons deux types d'approximations, suivant que l'énergie totale E de la molécule est inférieure ou supérieure à la hauteur V_0 de la barrière de potentiel.

1. L'énergie totale E de la molécule est inférieure à la hauteur V_0 de la barrière de potentiel

Dans ce cas, la molécule est en libration dans l'un des puits de potentiel, autour d'une position d'équilibre qui est l'axe du puits.

Afin d'utiliser, quand c'est possible, les résultats mathématiques obtenus pour un oscillateur en translation, où la coordonnée de translation peut varier entre $-\infty$ et $+\infty$, et puisque la décomposition du potentiel en série de Fourier nous conduirait à des équations non résolues, nous décomposons le potentiel périodique $V(\theta)$ en la somme :

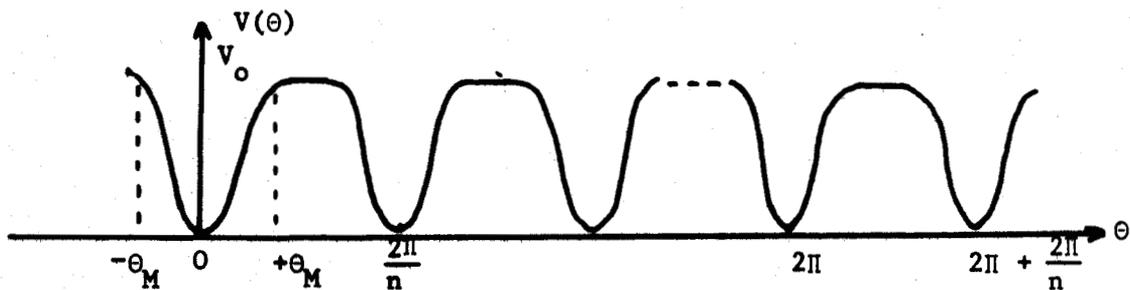
$$V(\theta) = v_0 + \sum_{j=-\infty}^{+\infty} U\left(\theta - \frac{2\pi j}{n}\right) \quad (\text{III-4})$$

où j est un entier positif ou négatif et où $U(\theta)$ est tel que :

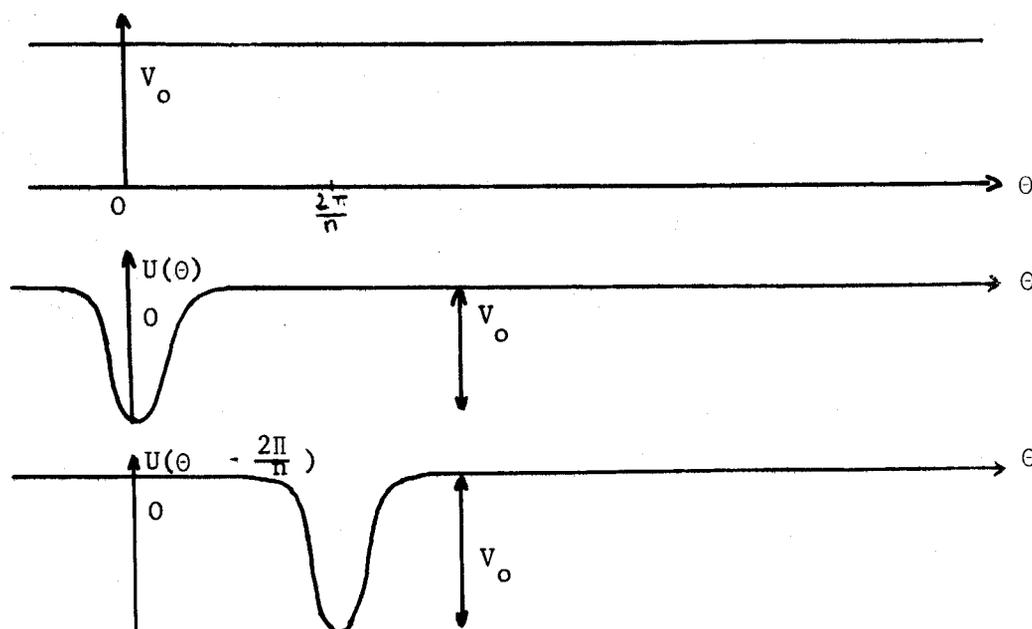
$$U(\theta) = \begin{cases} V(\theta) - v_0 & \text{pour } -\theta_M < \theta < +\theta_M \\ 0 & \text{pour } -\infty < \theta < -\theta_M \text{ et } +\theta_M < \theta < +\infty \end{cases}$$

$2\theta_M$ étant la largeur des puits.

Cette décomposition peut être mise en évidence graphiquement en considérant le potentiel suivant



comme la somme des potentiels représentés ci-dessous :



Figures 14

Cette décomposition est aussi nécessaire si on veut à la fois utiliser des résultats de systèmes non périodiques et retrouver les propriétés de périodicité du système physique initial.

Appelons alors $\psi_{oN}(\theta)$ la solution de l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \psi_{oN}}{d\theta^2} + U(\theta) \psi_{oN}(\theta) = E_{oN} \psi_{oN}(\theta) \quad (\text{III-5})$$

qui représente l'équation d'onde de l'oscillateur en translation dans un puits de potentiel unique, défini de $-\infty$ à $+\infty$ (Fig 15).

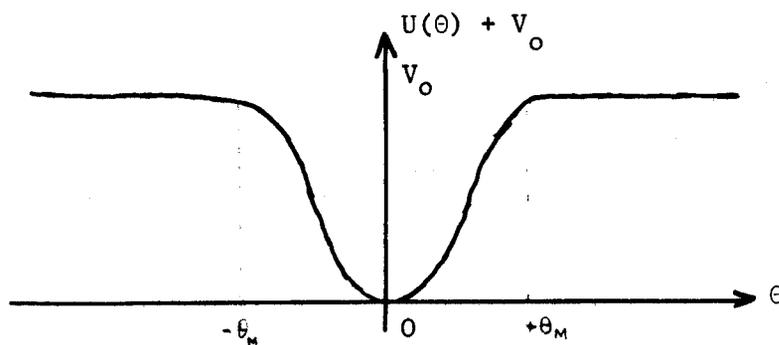


Figure 15

Supposons connues les fonctions propres $\psi_{oN}(\theta - \frac{2\pi j}{n})$ des équations

du type (III-5) correspondant aux différents potentiels $U(\theta - \frac{2\pi j}{n})$; si ces fonctions ne se recouvrent pas, on peut alors approcher $\phi_N(\theta)$ sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions $\psi_{oN}(\theta - \frac{2\pi j}{n})$:

$$\phi_N(\theta) = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \lambda_j \psi_{oN}(\theta - \frac{2\pi j}{n}) \quad (III-6)$$

où les λ_j sont des coefficients constants complexes [62].

Nous allons maintenant calculer l'expression de l'énergie propre E_N . Compte tenu de (III-6), l'équation (III-2) devient :

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2I} \sum_j \lambda_j \frac{d^2 \psi_{oN}(\theta - \frac{2\pi j}{n})}{d\theta^2} + \left[v_o + \sum_i U(\theta - \frac{2\pi i}{n}) \right] \sum_j \lambda_j \psi_{oN}(\theta - \frac{2\pi j}{n}) \\ = E_N \sum_j \lambda_j \psi_{oN}(\theta - \frac{2\pi j}{n}) \end{aligned}$$

ou encore :

$$\begin{aligned} \sum_j \lambda_j \left\{ -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \psi_{oN}(\theta - \frac{2\pi j}{n})}{d\theta^2} + \psi_{oN}(\theta - \frac{2\pi j}{n}) U(\theta - \frac{2\pi j}{n}) \right\} + \\ + \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} U(\theta - \frac{2\pi i}{n}) \lambda_j \psi_{oN}(\theta - \frac{2\pi j}{n}) = (E_N - v_o) \sum_j \lambda_j \psi_{oN}(\theta - \frac{2\pi j}{n}) \end{aligned}$$

Le premier terme du premier membre peut être remplacé, en tenant compte de l'équation (III-5), par :

$$E_{on} \sum_j \lambda_j \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right)$$

D'où, en utilisant (III-6), il vient :

$$(E_N - V_o) \phi_N(\theta) = E_{oN} \phi_N(\theta) + \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} U \left(\theta - \frac{2\pi i}{n} \right) \lambda_j \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right)$$

Multiplions les deux membres de cette relation par le complexe conjugué $\phi_N^*(\theta)$ de $\phi_N(\theta)$ et intégrons sur une période 2π . La fonction $\phi_N(\theta)$ étant supposée normée, on obtient :

$$E_N = V_o + E_{oN} + \int_0^{2\pi} \phi_N^*(\theta) \left[\sum_{ij} U \left(\theta - \frac{2\pi i}{n} \right) \lambda_j \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \right] d\theta$$

Or les fonctions $\psi_{oN}(\theta)$ peuvent toujours être choisies réelles et, par suite :

$$\phi_N^*(\theta) = \sum_k \lambda_k^* \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi k}{n} \right)$$

Nous pouvons alors donner l'expression de l'énergie propre E_N sous la forme :

$$E_N = V_o + E_{oN} + \int_0^{2\pi} \sum_{\substack{i,j,k \\ i \neq j}} \lambda_j \lambda_k^* U \left(\theta - \frac{2\pi i}{n} \right) \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi k}{n} \right) d\theta$$

Remarquons que, dans l'intervalle $[0, 2\pi]$, i prend les valeurs $(0, 1, \dots, n-1)$ et que $U \left(\theta - \frac{2\pi i}{n} \right)$ est rigoureusement nul en dehors de l'intervalle :

$$\left[\frac{2\pi i}{n} - \theta_M, \frac{2\pi i}{n} + \theta_M \right]$$

si les fonctions ψ_{oN} s'amortissent très rapidement hors des puits, l'expression de E_N s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 E_N &= V_o + E_{oN} + \\
 &+ n \int_{-\theta_M}^{+\theta_M} U(\theta) \left\{ \lambda_{-1} \lambda_{+1}^{\mp} \psi_{oN} \left(\theta + \frac{2\pi}{n} \right) \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi}{n} \right) \right. \\
 &\quad + \lambda_1 \lambda_{-1}^{\mp} \psi_{oN} \left(\theta + \frac{2\pi}{n} \right) \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi}{n} \right) \\
 &\quad \left. + \lambda_1^2 \psi_{oN}^2 \left(\theta - \frac{2\pi}{n} \right) + \lambda_{-1}^2 \psi_{oN}^2 \left(\theta + \frac{2\pi}{n} \right) \right\} d\theta \\
 &+ n \int_{-\theta_M}^{+\theta_M} U(\theta) \lambda_o^{\mp} \psi_{oN}(\theta) \left\{ \lambda_1 \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi}{n} \right) + \lambda_{-1} \psi_{oN} \left(\theta + \frac{2\pi}{n} \right) \right\} d\theta \\
 &+ \int_{-\theta_M}^{+\theta_M} U(\theta) \lambda_o^{\mp} \psi_{oN}(\theta) \sum_{j=\pm 2}^{\pm \infty} \lambda_j \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) d\theta
 \end{aligned}$$

Pour déterminer E_N à partir de (III-7), il faut calculer E_{oN} et ψ_{oN} avec (III-5) et déterminer les coefficients λ_j de la relation (III-6).

Nous calculons les coefficients λ_j dans l'annexe I à partir des considérations suivantes :

- le système physique est invariant dans une rotation d'angle 2π , ce qui entraîne :

$$\phi_N(\theta + 2k\pi) = \phi_N(\theta) \tag{III-8}$$

où k est un entier positif ou négatif.

- toutes les positions d'équilibre sont équiprobables, c'est à dire qu'il y a indiscernabilité des puits.

La fonction ϕ_N possède donc la propriété suivante :

$$\left| \phi_N \left(\theta + \frac{2k\pi}{n} \right) \right|^2 = \left| \phi_N (\theta) \right|^2 \quad (\text{III-9})$$

où k est un entier positif ou négatif. Cette relation peut encore s'écrire sous la forme (annexe I) :

$$\phi_N \left(\theta + \frac{2k\pi}{n} \right) = C \phi_N (\theta) \quad (\text{III-10})$$

où C est un nombre complexe, de module 1.

- les fonctions $\phi_N(\theta)$ doivent être orthonormées :

$$\int_0^{2\pi} \phi_M^* \phi_N d\theta = \delta(M - N) \quad (\text{III-11})$$

Dans l'annexe I nous montrons que, si les fonctions ψ_{ON} s'amortissent rapidement hors des puits, ces propriétés de $\phi_N(\theta)$ sont satisfaites lorsque :

$$\lambda_j = \frac{1}{\sqrt{n}} e^{i \frac{2\pi q j}{n}}$$

où $q = 0, 1, \dots, n - 1$

A chaque valeur de N il correspond donc n fonctions d'onde ϕ_N , données par l'expression :

$$\Phi_{Nq}(\theta) = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{n}} e^{i \frac{2\pi q j}{n}} \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \quad (\text{III-12})$$

où $q = 0, 1, \dots, n - 1$

Φ_{Nq} est une fonction périodique, de période 2π , partout continue ainsi que sa dérivée si ψ_{oN} et sa dérivée sont partout continues.

En reportant l'expression de λ_j dans (III-7) on obtient, en ne retenant que les termes non négligeables :

$$\begin{aligned} E_{Nq} \neq V_o + E_{oN} + 2 \cos \frac{2\pi q}{n} \int_{-\theta_M}^{+\theta_M} U(\theta) \psi_{oN}(\theta) \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi}{n} \right) d\theta \\ + 2 \cos \frac{4\pi q}{n} \int_{-\theta_M}^{+\theta_M} U(\theta) \psi_{oN}(\theta) \psi_{oN} \left(\theta - \frac{4\pi}{n} \right) d\theta \\ + 2 \int_{-\theta_M}^{+\theta_M} U(\theta) \psi_{oN}^2 \left(\theta + \frac{2\pi}{n} \right) d\theta \\ + 2 \cos \frac{4\pi q}{n} \int_{-\theta_M}^{+\theta_M} U(\theta) \psi_{oN} \left(\theta + \frac{2\pi}{n} \right) \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi}{n} \right) d\theta \end{aligned}$$

Si les fonctions ψ_{oN} s'amortissent très rapidement hors des puits, on peut écrire l'expression de l'énergie propre E_{Nq} sous la forme :

$$E_{Nq} \neq V_o + E_{oN} + 2 \cos \frac{2\pi q}{n} \int_{-\theta_M}^{+\theta_M} U(\theta) \psi_{oN}(\theta) \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi}{n} \right) d\theta \quad (\text{III-13})$$

A chaque valeur de N , il correspond donc au maximum n sous-niveaux d'énergie (par exemple deux sous-niveaux pour deux puits, deux sous-niveaux dont l'un est doublement dégénéré pour trois puits).

Application des relations (III-12) et (III-13) au cas d'une libration de faible amplitude.

Ce cas correspond aux deux situations suivantes :

- l'énergie propre E de la molécule est faible devant V_0 , mais la largeur des puits est quelconque.

- l'énergie propre E de la molécule peut être voisine de V_0 , mais la largeur des puits est bien inférieure à l'angle entre les axes de deux puits consécutifs.

On peut alors admettre que le recouvrement entre les fonctions $\psi_{ON}(\theta)$ et $\psi_{ON}(\theta - \frac{2\pi}{n})$ correspondant à deux puits consécutifs est négligeable. Compte tenu de cette hypothèse, la relation (III-13) conduit au résultat approché suivant :

$$E_{Nq} \approx V_0 + E_{ON} \tag{III-14}$$

Ce résultat montre que :

- les niveaux d'énergie de libration sont sensiblement les mêmes quel que soit le nombre n de puits considéré.

- ces niveaux sont approximativement n fois dégénérés.

Remarque

Il nous a semblé intéressant de confronter nos résultats à ceux obtenus par Meixner [61] pour un potentiel de la forme $V(\theta) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos 2\theta)$.

Les fonctions d'onde données par cet auteur, développées au premier ordre, sont de la forme :

$$\phi_{N_0}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\pi H}{2} \right)^{1/4} (N!)^{-1/2} D_N(2\sqrt{H} \sin \theta)$$

$$\text{et } \phi_{N_1}(\theta) = \frac{\cos \theta}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\pi H}{2} \right)^{1/4} (N!)^{-1/2} D_N(2\sqrt{H} \sin \theta)$$

où $D_N(z) = (-1)^N e^{z^2/4} \frac{d^N (e^{-z^2/2})}{dz^N}$ est une fonction de Weber-Hermite
 et où $H = \sqrt{\frac{V_0 I}{2\hbar^2}}$.

Il est facile de voir que ces fonctions vérifient les relations (III-8), (III-10) et (III-11). De plus Meixner montre qu'un niveau de faible énergie est approximativement deux fois dégénéré, alors qu'un niveau d'énergie plus élevée est dédoublé, ce qui est conforme à la relation (III-13).

2. L'énergie totale E de la molécule est supérieure à la hauteur V_0 de la barrière de potentiel

Dans ce cas, la molécule acquiert un mouvement de rotation non uniforme dans le potentiel $V(\theta)$.

Une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger consiste à admettre que le potentiel $V(\theta)$ est une perturbation devant l'énergie cinétique de la molécule.

Lorsque $V_0 = 0$, la molécule est en rotation uniforme ; la résolution de l'équation (III-2) donne alors les solutions bien connues [52] :

$$\phi_M^{0+} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iM\theta}$$

$$\phi_M^{0-} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-iM\theta}$$

avec $M = 0, 1, 2, \dots$

Ces solutions correspondent au niveau d'énergie $E_M^0 = \frac{\hbar^2}{2I} M^2$. La dégénérescence est d'ordre deux (rotation de la molécule dans le sens positif ou dans le sens négatif). A ce propos, signalons, tout de suite la faille de ce modèle plan où la dégénérescence d'ordre 2 des niveaux de rotation est totalement différente de la dégénérescence d'ordre $(2M + 1)$ des niveaux de rotation dans l'espace.

Pour tenir compte de l'influence de $V(\theta)$, nous utilisons la théorie des perturbations.

On obtient les fonction d'onde au premier ordre {52, 63} :

$$\begin{aligned} \phi_M &= \phi_M^0 + \sum_{N \neq M} a_N \phi_N^0 + \dots & \text{(III-15)} \\ \text{avec } a_N &= \frac{\int_0^{2\pi} \phi_N^{0*} V(\theta) \phi_M^0 d\theta}{E_M^0 - E_N^0} \end{aligned}$$

à condition que :

$$\frac{\int_0^{2\pi} \phi_N^{0*} V(\theta) \phi_M^0 d\theta}{E_M^0 - E_N^0} \ll 1 \quad \text{(III-16)}$$

soit, en décomposant $V(\theta)$ en série de Fourier :

$$\begin{aligned} V(\theta) &= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_n e^{-in\theta} \\ \phi_M^+ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{iM\theta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{V_n e^{i(M-n)\theta}}{\frac{\hbar^2 n^2}{2I} - (2M-n)} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{V_{-n} e^{i(M+n)\theta}}{\frac{\hbar^2 n^2}{2I} - (2M+n)} + \dots \right] & \text{(III-17)} \\ \phi_M^- &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{-iM\theta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{V_n e^{-i(M+n)\theta}}{\frac{\hbar^2 n^2}{2I} - (2M+n)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{V_{-n} e^{-i(M-n)\theta}}{\frac{\hbar^2 n^2}{2I} - (2M-n)} + \dots \right] \end{aligned}$$

où $V_{-n} = V_n$, $V(\theta)$ étant une fonction réelle et paire.

L'expression de l'énergie, développée jusqu'au second ordre, est {52, 63}:

$$E_M = E_M^0 + \int_0^{2\pi} \phi_M^{0*} V(\theta) \phi_M^0 d\theta + \sum_{\substack{N \\ N \neq M}} \frac{\left| \int_0^{2\pi} \phi_N^{0*} V(\theta) \phi_M^0 d\theta \right|^2}{E_M^0 - E_N^0} + \dots \quad (\text{III-18})$$

Elle devient, en décomposant $V(\theta)$ en série de Fourier :

$$E_M = \frac{\hbar^2}{2I} M^2 + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} V(\theta) d\theta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4I}{\hbar^2} |V_n|^2 \frac{1}{4M^2 - n^2} + \dots \quad (\text{III-19})$$

Remarque

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Meixner {61} pour $V(\theta) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos 2\theta)$, qui sont :

- pour les fonctions d'onde (au 1er ordre) :

$$\phi_M^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{\pm iM\theta} + \frac{H^2}{4(M+1)} e^{\pm i(M+2)\theta} - \frac{H^2}{4(M-1)} e^{\pm i(M-2)\theta} + \dots \right]$$

où $H = \sqrt{\frac{V_0 I}{2\hbar^2}}$

- et pour les niveaux d'énergie (au 2e ordre) :

$$E_M = \frac{\hbar^2}{2I} M^2 + \frac{V_0}{2} + \frac{V_0^2 I}{4\hbar^2} \frac{1}{4M^2 - 4} + \dots$$

B - Expression de la probabilité de transition "réduite"

Pour calculer la probabilité de transition "réduite" (équation III-1) d'un état $|M\rangle$ à un état $|N\rangle$, il faut déterminer la quantité

$$\sum_{g=x,y,z} |\langle M | \mu_g | N \rangle|^2.$$

Considérons le repère Oxyz dans lequel est exprimé $V(\theta)$, avec oz confondu avec l'axe d'un puits ; le mouvement de la molécule s'effectue dans le plan xOz dont l'orientation aléatoire dans l'espace est déjà prise en compte dans (II-4). Les composantes du moment dipolaire sont alors :

$$\mu_x = \sin \theta$$

$$\text{et } \mu_z = \cos \theta$$

D'où :

$$\sum_{g=x,y,z} |\langle M | \mu_g | N \rangle|^2 = \mu^2 \left[|\langle M | \cos \theta | N \rangle|^2 + |\langle M | \sin \theta | N \rangle|^2 \right]$$

avec :

$$\langle M | \cos \theta | N \rangle = \int_0^{2\pi} \phi_M^* \cos \theta \phi_N d\theta$$

$$\langle M | \sin \theta | N \rangle = \int_0^{2\pi} \phi_M^* \sin \theta \phi_N d\theta$$

1. L'énergie totale E de la molécule est inférieure à V_0

La figure (16) rassemble les résultats obtenus précédemment en supposant les niveaux approximativement n fois dégénérés.

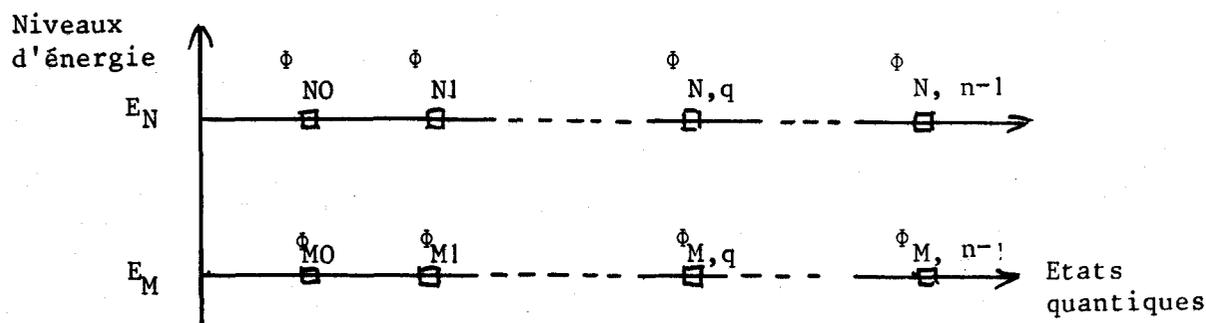


Figure 16

La probabilité de transition "réduite" d'un niveau E_M à un niveau E_N est alors :

$$P_r (E_M \rightarrow E_N) = \sum_{p,q} \left[|\langle Mp | \cos\theta | Nq \rangle|^2 + |\langle Mp | \sin\theta | Nq \rangle|^2 \right]$$

En utilisant l'expression des fonctions d'onde, nous montrons dans l'annexe II que :

$$P_r (E_M \rightarrow E_N) = n \left[\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oM}^* \cos\theta \psi_{oN} d\theta \right)^2 + \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oM}^* \sin\theta \psi_{oN} d\theta \right)^2 \right] \quad (\text{III-20})$$

ψ_{oN} étant la solution de l'équation (III-5), nous voyons que la probabilité de transition d'un niveau E_M à un niveau E_N pour un potentiel à n puits est égale à n fois la probabilité de transition entre les mêmes énergies E_M et E_N lorsque le potentiel n'a qu'un seul puits.

2. L'énergie totale E de la molécule est supérieure à V_0

La figure (17) rassemble les résultats obtenus précédemment (relations III-17 et III-19)

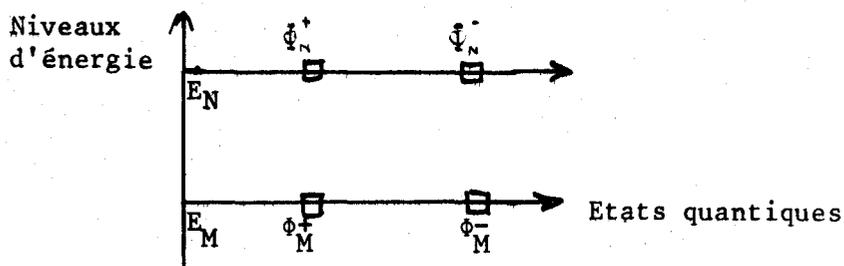


Figure 17

La probabilité de transition "réduite" d'un niveau E_M à un niveau E_N est alors donnée par :

$$P_r (E_M \rightarrow E_N) = \{ |\langle M^+ | \cos\theta | N^+ \rangle|^2 + |\langle M^+ | \sin\theta | N^+ \rangle|^2 + |\langle M^- | \cos\theta | N^- \rangle|^2 + |\langle M^- | \sin\theta | N^- \rangle|^2 + |\langle M^+ | \cos\theta | N^- \rangle|^2 + |\langle M^+ | \sin\theta | N^- \rangle|^2 + |\langle M^- | \cos\theta | N^+ \rangle|^2 + |\langle M^- | \sin\theta | N^+ \rangle|^2 \}$$

en considérant toutes les transitions possibles du niveau E_M au niveau E_N .

En utilisant les expressions (III-17) de ϕ_M^+ et ϕ_M^- , nous montrons dans l'annexe III que :

- d'une part, les seules transitions non négligeables sont celles des niveaux E_M aux niveaux $E_M + 1$.

- d'autre part, la probabilité de transition correspondante est :

$$P_r (E_M \rightarrow E_{M+1}) \neq 1 \tag{III-21}$$

à condition que (III-16) soit satisfaite.

C - Remarques sur les faiblesses des résultats obtenus

1. Résultats concernant la libration

Nous avons montré que :

- les niveaux d'énergie sont approximativement n fois dégénérés
- la probabilité de transition d'un niveau E_M à un niveau E_N pour un potentiel à n puits est égale à n fois la probabilité de transition entre les mêmes énergies E_M et E_N du système à un seul puits. Elle est donnée par la relation (III-20).

Ces résultats constituent une très bonne approximation si les fonctions ψ_{oN} s'amortissent rapidement à l'extérieur des puits.

2. Résultats concernant la rotation

Les niveaux d'énergie et les probabilités de transition obtenus ne sont valables que si (III-16) est satisfaite. Il est évident que cette condition ne peut être satisfaite pour les niveaux proches de V_o . A titre d'exemple, nous avons vérifié en annexe III, pour un potentiel $V(\theta) = \frac{V_o}{2} (1 - \cos n\theta)$ avec $V_o = 1500$ cal/mole et $n = 8$, que la condition (III-16) n'est satisfaite que pour $E > \frac{3V_o}{2}$.

Cependant nous nous limiterons à l'approximation au premier ordre quelle que soit la valeur de E supérieure à V_o pour les raisons suivantes :

- d'une part, les puits de potentiel sont relativement profonds ($V_o \sim 2$ à 3 kT); en conséquence, il n'y a qu'un petit nombre de molécules en rotation (environ 10%)

- d'autre part, il est probable que la rotation plane est peu représentative de la réalité physique ; nous avons déjà signalé la différence importante entre la dégénérescence de la rotation plane et celle de la rotation dans l'espace.

Mais il est clair que cette approximation entraînera des erreurs importantes aussi bien sur les fréquences que sur les intensités des premières raies de rotation. Par conséquent, la partie basse fréquence des spectres qui s'en déduisent n'aura qu'une valeur tout à fait indicative.

Pour atteindre de meilleurs résultats, il faudrait utiliser une autre méthode d'approximation, par exemple celle qui a permis à Robert [11] de calculer le spectre de rotation fortement gênée pour HCl.

II. CALCUL DE L'INTENSITE SPECTRALE $I_0(\omega)$

A - Modèle à un puits de potentiel harmonique de profondeur $V_0 \gg kT$

Bien que ce cas particulier soit physiquement peu probable, nous commençons par son étude :

- tout d'abord parce qu'il permet de mettre en évidence, simplement, les composantes caractéristiques de $I_0(\omega)$ aux fréquences $0, \omega_0, \dots, n \omega_0, \dots$ liées à la libration.

- ensuite parce que ce cas se prête facilement à des vérifications analytiques et à la comparaison entre traitements quantique et classique.

- enfin parce que les résultats obtenus nous serviront, dans la mesure du possible, aux modèles à n puits harmoniques ou anharmoniques de profondeur V_0 de l'ordre de deux à trois kT .

1. Résolution de l'équation de Schrödinger

Nous supposons :

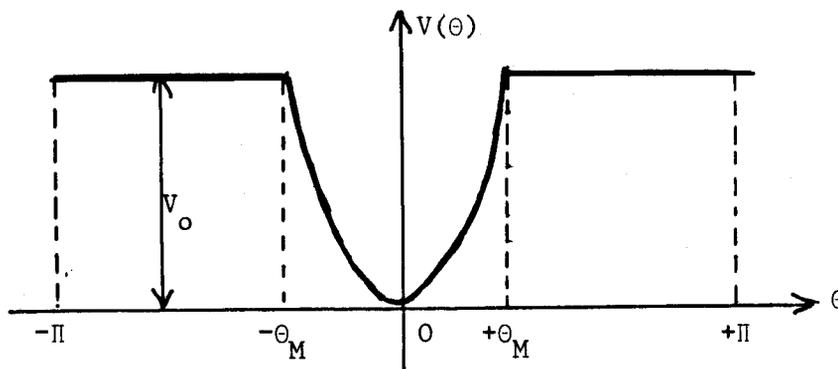
- que le puits de potentiel est harmonique, de forme

$V(\theta) = \frac{1}{2} I \omega_0^2 \theta^2$, entre deux valeurs extrêmes de θ , $-\theta_M$ et $+\theta_M$; ω_0 est la

fréquence de libration autour de la position d'équilibre $\theta = 0$:

$$\omega_0 = 1 \sqrt{\frac{V_0}{2I}} \quad (\text{III-22})$$

- qu'en dehors de cet intervalle le potentiel est constant et égal à V_0 .



Puisque $kT \ll V_0$, nous nous intéresserons uniquement aux niveaux de libration, c'est-à-dire au cas où $E < V_0$. Les relations (III-12) et (III-14), où on prend le nombre de puits n égal à 1, donnent pour fonctions d'onde :

$$\Phi_N = \sum_j \psi_{0N} (\theta - 2\pi j) \quad (\text{III-23})$$

et pour niveaux d'énergie :

$$E_N = E_{0N} \quad (\text{III-24})$$

en prenant $U(\theta) = 0$ pour $\theta = 0$.

ψ_{0N} et E_{0N} sont les solutions de l'équation (III-5) qui s'écrit, compte tenu de l'expression du potentiel $V(\theta)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \psi_{oN}}{d\theta^2} + \frac{1}{2} I \omega_o^2 \theta^2 \psi_{oN} = E_{oN} \psi_{oN} \quad (\text{III-25})$$

pour $-\theta_M \leq \theta \leq +\theta_M$ et,

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \psi_{oN}}{d\theta^2} + V_o \psi_{oN} = E_{oN} \psi_{oN} \quad (\text{III-26})$$

pour $-\infty < \theta \leq -\theta_M$ et $+\theta_M \leq \theta < +\infty$

ψ_{oN} et sa dérivée doivent être continues en $-\theta_M$ et $+\theta_M$.

L'équation (III-25) admet pour solution dans $[-\theta_M, +\theta_M]$ les polynômes d'Hermite bien connus {52}. L'équation (III-26) admet pour $|\theta| \geq \theta_M$ la solution de la forme

$$Ae^{-\sqrt{(V_o - E) \frac{2I}{\hbar^2}} |\theta|}$$

Ces deux solutions et leurs dérivées ne peuvent se raccorder en θ_M et en toute rigueur les solutions de l'oscillateur harmonique ne peuvent être retenues. Mais on peut remarquer que si les solutions de l'oscillateur harmonique sont négligeables pour $|\theta| = \theta_M$, on ne commet pas d'erreur importante en confondant, pour $|\theta| > \theta_M$, la forme :

$$Ae^{-\sqrt{(V_o - E) \frac{2I}{\hbar^2}} |\theta|}$$

avec 0 ou mieux avec la forme asymptotique des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique

$$Be^{-\frac{I \omega_o \theta^2}{2\hbar}} \quad \{52\}$$

et on peut alors considérer que les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique sont des solutions acceptables de $-\infty$ à $+\infty$.

Montrons maintenant dans quelles conditions la fonction d'onde Ψ_{ON} de l'oscillateur harmonique peut être considérée comme négligeable en θ_M .

La figure 18 représente un potentiel harmonique $V(\theta) = \frac{1}{2} I\omega_o^2 \theta^2$ infiniment profond, les premiers niveaux d'énergie (traits horizontaux) et les fonctions d'onde correspondantes {64}. Les intersections entre les traits horizontaux et la courbe représentative du potentiel donnent les amplitudes maximales de l'oscillation classique. Appelons θ_M et $-\theta_M$ les amplitudes maximales correspondant à une énergie $E_{ON} \neq V_o$. On voit sur cette figure que, pour des niveaux

$$E_{ON} \lesssim \frac{3V_o}{4}$$

les fonctions d'onde correspondantes sont négligeables pour $|\theta| = \theta_M$.

En conséquence, pour des niveaux d'énergie $E_{ON} \leq \frac{3V_o}{4}$, les solutions Ψ_{ON} et E_{ON} de l'oscillateur harmonique dans un puits infiniment profond sont très satisfaisantes. Au delà, il faut reconnaître qu'elles le sont beaucoup moins. Nous continuerons cependant à les utiliser en première approximation.

Les fonctions $\Psi_{ON}(\theta)$ sont donc données par l'expression

$$\Psi_{ON}(\theta) = \left[\left(\frac{I\omega_o}{\hbar} \right)^{1/2} \frac{1}{N! 2^N} \right]^{1/2} e^{-\frac{I\omega_o \theta^2}{2\hbar}} H_N \left(\theta \sqrt{\frac{I\omega_o}{\hbar}} \right) \quad (\text{III-27})$$

où les H_N sont des polynômes d'Hermite de degré N et les niveaux d'énergie correspondants sont donnés par :

$$E_{ON} = \left(N + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_o \quad (\text{III-28})$$

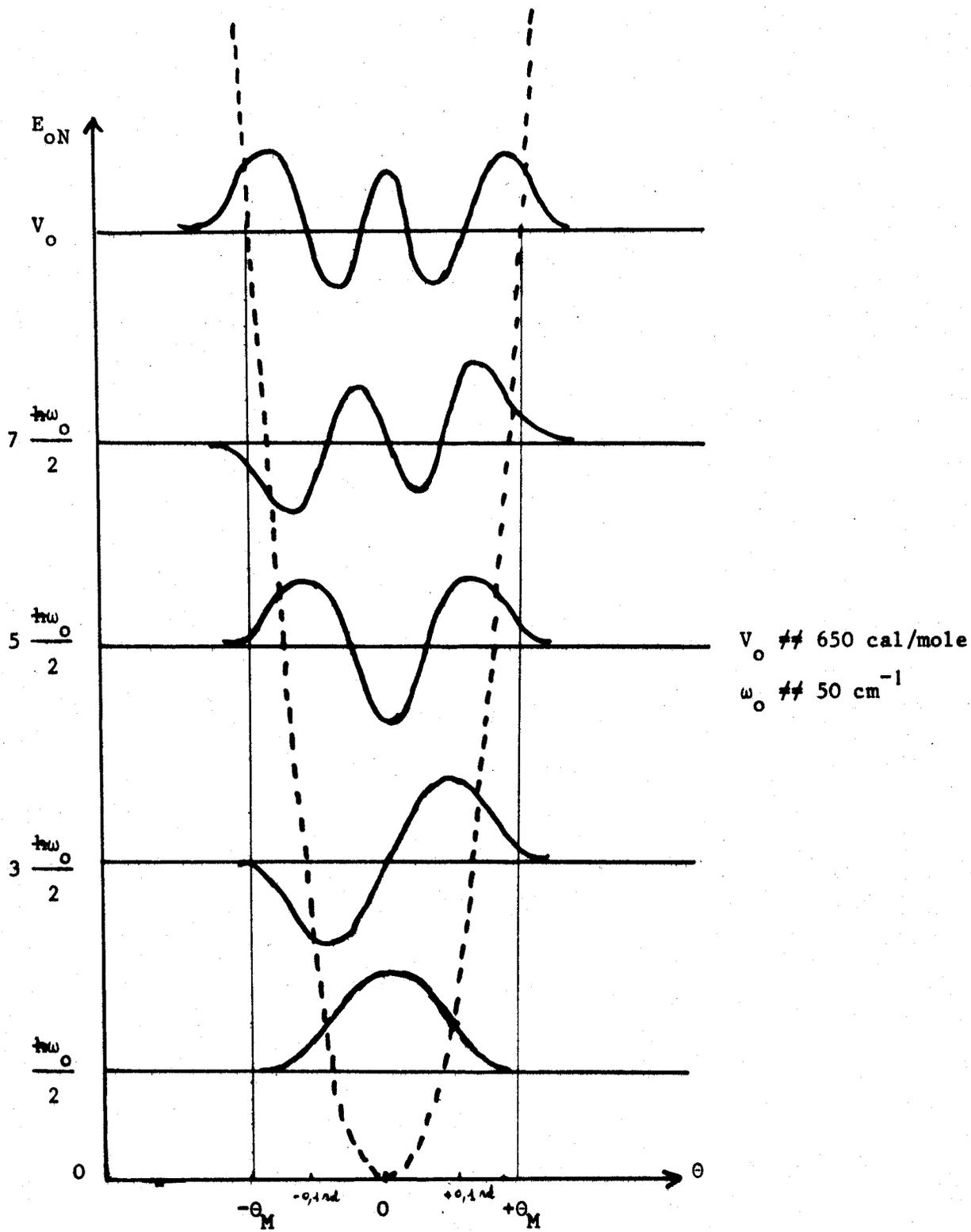


Figure 18



Les relations (III-27) et (III-28), reportées respectivement dans (III-23) et (III-24), donnent les fonctions d'onde ϕ_N satisfaisant à la périodicité du système physique initial et les niveaux d'énergie E_N .

Remarquons que, pour un tel potentiel et pour des niveaux d'énergie $E \ll \frac{3V_0}{4}$, l'hypothèse selon laquelle la fonction ψ_{ON} s'amortit rapidement hors du puits est bien satisfaite et que, par conséquent, les approximations qui en résultent (relations III-14 et III-20) sont pleinement justifiées.

2. Calcul de l'intensité spectrale $I_0(\omega)$

a) Probabilités de transition "réduites"

A partir des relations (III-20) nous montrons en annexe IV que, compte tenu de la forme des fonctions d'onde (III-27), les probabilités de transition "réduites" s'écrivent :

$$P_r(E_M \rightarrow E_N) = \frac{M! N!}{2^{M+N}} e^{-\frac{\hbar}{2I\omega_0}} \left[\sum_{r=0}^M (-1)^r \frac{2^r \left(\sqrt{\frac{\hbar}{I\omega_0}} \right)^{M+N-2r}}{(M-r)! r! (N-r)!} \right]^2 \quad (\text{III-29})$$

La relation (III-29) montre que toutes les transitions des niveaux E_M aux niveaux E_{M+1} avec $l = 0, 1, 2, \dots$ sont possibles.

Exprimons la relation (III-29) en fonction de la quantité

$$H = \frac{I\omega_0}{2\hbar} \gg 1$$

(par exemple pour $\omega_0 = 40 \text{ cm}^{-1}$ et $I = 3,54 \cdot 10^{-45} \text{ MKSA}$, H est de l'ordre de 130).
En négligeant les termes d'ordre supérieur à $\frac{1}{H^2}$, il vient :

. Pour $N = M$

$$\text{Pr} (E_M \rightarrow E_M) = \left[1 - \frac{M}{4H} + \frac{M(M-1)}{64H^2} + \dots \right]^2 \quad (\text{III-30})$$

. pour $N = M + 1$

$$\text{Pr} (E_M \rightarrow E_{M+1}) = \frac{M + 1}{4H} \left[1 - \frac{M}{8H} + \dots \right]^2 \quad (\text{III-30})$$

. pour $N = M + 2$

$$\text{Pr} (E_M \rightarrow E_{M+2}) = \frac{(M + 1) (M + 2)}{64H^2} \left[1 - \frac{M}{12H} + \dots \right]^2 \quad (\text{III-30})$$

Les probabilités de transitions des niveaux E_M aux niveaux E_{M+1} avec $l \geq 3$ sont négligeables, les termes étant d'ordre supérieur ou égal à $\frac{1}{H^3}$.

b) Calcul de $I_o(\omega)$

Les relations (III-29) et (III-30) montrent qu'il existe :

- une raie à la fréquence $\omega_N = 0$
- une raie principale à la fréquence $\omega_N = \omega_0$
- des raies harmoniques de fréquences $\omega_N = 2 \omega_0, 3 \omega_0, \dots$

dont la moins négligeable est celle de fréquence $2 \omega_0$.

On obtient l'intensité des raies à partir de la relation (II-4). En y introduisant les expressions des probabilités de transition "réduites" (relations III-30) et de la population des niveaux d'énergie

$$\rho_N = \frac{N e^{-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega_0}{kT}}}{\sum_N e^{-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega_0}{kT}}}$$

obtenue à partir de la relation de définition (II-2) et de l'expression des niveaux d'énergie (relation III-28), il vient :

- pour la raie à la fréquence $\omega_N = 0$:

$$I_0(0) = \frac{N^2 \sum_{N=0}^{\infty} \left[\exp\left(-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega_0}{kT}\right) \right]^2 \left[1 - \frac{N}{4H} + \frac{N(N-1)}{64H^2} + \dots \right]^2}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega_0}{kT}}} \quad (\text{III-31})$$

- pour la raie de fréquence $\omega_N = \omega_0$:

$$I_0(\omega_0) = \frac{N^2 \sum_{N=0}^{\infty} \left[\exp\left(-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega_0}{kT}\right) \right]^2 \frac{N+1}{4H} \left[1 - \frac{N}{8H} + \dots \right]^2}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega_0}{kT}}} \quad (\text{III-32})$$

- pour la raie de fréquence $\omega_N = 2\omega_0$:

$$I_0(2\omega_0) = \frac{N^2 \sum_{N=0}^{\infty} \left[\exp\left(-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega_0}{kT}\right) \right]^2 \frac{(N+1)(N+2)}{64H^2} \left[1 - \frac{N}{12H} + \dots \right]^2}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega_0}{kT}}} \quad (\text{III-33})$$

où les sommes sont étendues de $N = 0$ à $N = \infty$, car ici les niveaux $E_N > V_0$ sont supposés dépeuplés ($kT \ll V_0$).

c) Vérification du calcul de $I_o(\omega)$ au moyen des règles

de somme de Gordon

Dans l'approximation classique ($\hbar\omega \ll kT$), les règles de somme de Gordon s'expriment par (II-12) et (II-13).

En reportant (III-31), (III-32) et (III-33) dans (II-12) on obtient :

$$I_o(0) + 2 \sum_{\substack{N \\ \omega_N \neq 0}} I_o(\omega_N) = \mathcal{N}_\mu^2 \left[1 + \frac{1}{4H} + \frac{1}{16H^2} - \frac{1}{16H^2} \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}} + \epsilon \left(\frac{1}{H^3} \right) \right]$$

De même en reportant (III-31), (III-32) et (III-33) dans (II-13) on obtient :

$$\sum_N \omega_N^2 I_o(\omega_N) = \mathcal{N}_\mu^2 \left[\frac{\hbar\omega_0 / 2I}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}} + \frac{\omega_0^2}{8H^2} \left(1 + \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}}} \right) + \epsilon \left(\frac{1}{H^3} \right) \right]$$

Si on tient compte, dans ces deux relations, des deux inégalités

$$\frac{\hbar\omega_0}{kT} \ll 1$$

et

$$H = \frac{I\omega_0}{2\hbar} \gg 1$$

Ces relations deviennent :

$$I_0(0) + 2 \sum_{\omega_N \neq 0} I_0(\omega_N) = N_\mu^2$$

et

$$\sum_N \omega_N^2 I_0(\omega_N) = N_\mu^2 \frac{kT}{2I}$$

Ainsi, nous voyons que les solutions E_N et Φ_N retenues pour un potentiel harmonique à un seul puits de profondeur V_0 , satisfont avec une bonne précision les règles de somme de Gordon, pourvu que les deux hypothèses $V_0 \gg kT$ et $\hbar \omega_0 \ll kT$ soient respectées.

d) Vérification du calcul de $I_0(\omega)$ au moyen de la mécanique classique

.....

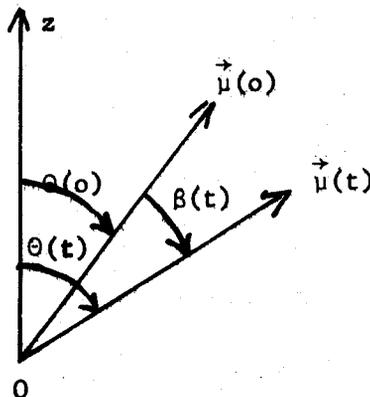
classique

.....

En mécanique classique, il est possible de calculer directement la fonction de corrélation $\phi_0(t)$ du moment dipolaire d'une molécule en libration plane.

Soit $\theta(t)$ l'angle, à l'instant t , entre le vecteur moment dipolaire $\vec{\mu}$ et l'axe du puits, et soit $\beta(t)$ l'angle entre $\vec{\mu}(t)$ et $\vec{\mu}(0)$, c'est-à-dire :

$$\beta(t) = \theta(t) - \theta(0)$$



La libration s'effectuant dans un puits de potentiel harmonique, on a :

$$\theta(t) = \theta_0 \sin(\omega_0 t + \psi)$$

où θ_0 et ψ représentent l'amplitude et la phase de la libration.

La fonction de corrélation, définie par :

$$\phi_0(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle}{\mu^2}$$

a donc pour expression :

$$\phi_0(t) = \langle \cos \beta(t) \rangle = \langle \cos [-\theta_0 \sin \psi + \theta_0 \sin(\omega_0 t + \psi)] \rangle$$

le symbole $\langle \rangle$ signifiant moyenne sur toutes les molécules, c'est-à-dire sur toutes les amplitudes θ_0 possibles et sur tous les déphasages ψ possibles.

La relation précédente devient, après développement :

$$\begin{aligned} \phi_0(t) = & \langle \cos [\theta_0 \sin(\omega_0 t + \psi)] \cos(\theta_0 \sin \psi) \\ & + \sin [\theta_0 \sin(\omega_0 t + \psi)] \cdot \sin(\theta_0 \sin \psi) \rangle_{\theta_0, \psi} \end{aligned}$$

Or :

$$\cos(z \sin \theta) = J_0(z) + 2 \sum_{p=1}^{\infty} J_{2p}(z) \cos 2p\theta \quad (z \text{ et } \theta \text{ quelconques})$$

où $J_n(z)$ est une fonction de Bessel de première espèce.

D'où ;

$$\cos [\theta_0 \sin \psi] = J_0(\theta_0) + 2 \sum_{p=1}^{\infty} J_{2p}(\theta_0) \cos 2p\psi \quad (A1)$$

$$\cos [\theta_0 \sin (\omega_0 t + \psi)] = J_0 (\theta_0) + 2 \sum_{p=1}^{\infty} J_{2p} (\theta_0) \cos 2p (\omega_0 t + \psi) \quad (A2)$$

En faisant le produit (A1) x (A2) et en faisant la moyenne sur ψ , on trouve que les termes

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} J_{2p} (\theta_0) J_{2q} (\theta_0) \cos (2p \psi) \cos [2q (\omega_0 t + \psi)] d\psi$$

ne sont plus nuls que lorsque $p = q$ et sont alors égaux à :

$$2 J_{2p}^2 (\theta_0) \cos 2p \omega_0 t$$

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \langle \cos [\theta_0 \sin (\omega_0 t + \psi)] \cos [\theta_0 \sin \psi] \rangle_{\psi, \theta_0} &= \langle J_0^2 (\theta_0) \rangle_{\theta_0} \\ &+ 2 \sum_{p=1}^{\infty} \langle J_{2p}^2 (\theta_0) \rangle_{\theta_0} \cos 2p \omega_0 t \end{aligned}$$

De la même manière, à partir de la relation

$$\sin (z \sin \theta) = 2 \sum_{p'=1}^{\infty} J_{2p'-1} (z) \sin (2p'-1) \theta$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \sin [\theta_0 \sin (\omega_0 t + \psi)] \sin [\theta_0 \sin \psi] \rangle_{\psi, \theta_0} &= 2 \sum_{p'=1}^{\infty} \langle J_{2p'-1}^2 (\theta_0) \rangle_{\theta_0} \\ &\cos (2p'-1) \omega_0 t \end{aligned}$$

Il en résulte que $\phi_0(t)$ a la forme suivante :

$$\phi_0(t) = \langle J_0^2(\theta_0) \rangle_{\theta_0} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \langle J_n^2(\theta_0) \rangle_{\theta_0} \cos n \omega_0 t$$

Nous retrouvons le résultat obtenu au moyen de la mécanique quantique, à savoir que le spectre $I_0(\omega)$ est composé de raies aux fréquences $\omega_N = 0, \omega_0, 2 \omega_0, \dots$

Les intensités de ces raies sont données en mécanique classique à partir des moyennes sur θ_0 et sont égales à :

$$N \mu^2 \langle J_n^2(\theta_0) \rangle_{\theta_0}$$

Le pourcentage de molécules dont l'amplitude de libration est comprise entre θ_0 et $\theta_0 + d\theta_0$ est donné par la loi de Boltzmann

$$\rho(\theta_0) d\theta_0 = \rho(E) dE = A e^{-\frac{E}{kT}} dE$$

avec $E = \frac{1}{2} I \omega_0^2 \theta_0^2$, ou encore :

$$\rho(\theta_0) d\theta_0 = A e^{-\frac{I \omega_0^2 \theta_0^2}{2kT}} I \omega_0^2 \theta_0 d\theta_0$$

Normalisons $\rho(\theta_0)$:

$$\int_0^{\infty} \rho(\theta_0) d\theta_0 = 1$$

où l'intégrale sur θ_0 peut être ramenée de 0 à l'infini puisque la proportion de molécules d'énergie supérieure à V_0 peut être considérée comme nulle.

On en déduit $A = \frac{1}{kT}$.

La moyenne $\langle J_n^2(\theta_o) \rangle_{\theta_o}$ est, par définition :

$$\langle J_n^2(\theta_o) \rangle_{\theta_o} = \int_0^\infty \rho(\theta_o) J_n^2(\theta_o) d\theta_o$$

On a donc :

$$\langle J_n^2(\theta_o) \rangle_{\theta_o} = \frac{I_{\omega_o}^2}{kT} \int_0^\infty J_n^2(\theta_o) e^{-\frac{I_{\omega_o}^2}{2kT} \theta_o^2} \theta_o d\theta_o$$

or on montre que [65] :

$$\int_0^\infty t e^{-p^2 t^2} J_\nu(at) J_\nu(bt) dt = \frac{1}{2p^2} e^{-\frac{a^2+b^2}{4p^2}} I_\nu\left(\frac{ab}{2p^2}\right)$$

où I_ν est une fonction de Bessel modifiée de première espèce.

Il s'ensuit que les intensités des raies composant $I_o(\omega)$ sont données, en mécanique classique, par :

$$I_o(n\omega_o) = \mathcal{N}_\mu^2 \langle J_n^2(\theta_o) \rangle_{\theta_o} = \mathcal{N}_\mu^2 e^{-\frac{kT}{I_{\omega_o}^2}} I_n\left(\frac{kT}{I_{\omega_o}^2}\right)$$

Remarquons que $kT \ll I_{\omega_o}^2$; par exemple, pour :

$$\omega_o = 40 \text{ cm}^{-1}, T = 293^\circ\text{K}, I = 3,54 \cdot 10^{-45} \text{ MKSA, on a :}$$

$kT \neq 2 \cdot 10^{-2} \cdot I\omega_0^2$. On peut alors écrire :

$$e^{-\frac{kT}{I\omega_0^2}} \neq 1 - \frac{kT}{I\omega_0^2}$$

et {66} :

$$I_n \left(\frac{kT}{I\omega_0^2} \right) \neq \frac{\left(\frac{kT}{2I\omega_0^2} \right)^n}{n!} \left[1 + \frac{\left(\frac{kT}{2I\omega_0^2} \right)^2}{n+1} + \dots \right]$$

D'où, en négligeant les termes au second ordre, on a :

$$I_0(0) \neq N_\mu^2 \cdot \left[1 - \frac{kT}{I\omega_0^2} \right]$$

$$I_0(\omega_0) \neq N_\mu^2 \cdot \frac{kT}{2I\omega_0^2}$$

$$I_0(2\omega_0) \neq N_\mu^2 \cdot \frac{1}{8} \left(\frac{kT}{I\omega_0^2} \right)^2$$

Nous allons retrouver ces résultats en partant des relations (III-31), (III-32) et (III-33).

Si, dans ces relations, on arrête le développement en $\frac{1}{H}$ au premier ordre et si on calcule les sommes :

$$\sum_{N=0}^{\infty} e^{-N \frac{\hbar\omega_0}{kT}},$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} N e^{-N \frac{\hbar \omega_0}{kT}}$$

et

$$\sum_{N=0}^{\infty} N^2 e^{-N \frac{\hbar \omega_0}{kT}}$$

on obtient :

$$I_0(0) = \mathcal{N} \mu^2 \left[1 - \frac{\hbar}{I \omega_0} \frac{e^{-\frac{\hbar \omega_0}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega_0}{kT}}} \right] + \epsilon \left(\frac{1}{H^2} \right)$$

$$I_0(\omega_0) = \mathcal{N} \mu^2 \cdot \frac{\hbar}{2I \omega_0} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega_0}{kT}}} + \epsilon \left(\frac{1}{H^2} \right)$$

$$I_0(2 \omega_0) = \mathcal{N} \mu^2 \cdot \frac{1}{16} \left(\frac{\hbar}{I \omega_0} \right)^2 \left[2 + \frac{3e^{-\frac{\hbar \omega_0}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega_0}{kT}}} + \frac{e^{-\frac{\hbar \omega_0}{kT}} - \frac{\hbar \omega_0}{kT}}{\left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_0}{kT}}\right)^2} \right] + \epsilon \left(\frac{1}{H^3} \right)$$

Ce qui donne bien, dans l'approximation classique ($\hbar \omega_0 \ll kT$) :

$$I_0(0) \approx \mathcal{N} \mu^2 \left[1 - \frac{kT}{I \omega_0^2} \right]$$

$$I_0(\omega_0) \approx \mathcal{N} \mu^2 \cdot \frac{kT}{2I \omega_0^2}$$

$$I_0(2\omega_0) \approx N_{\mu}^2 \cdot \frac{1}{8} \left(\frac{kT}{I\omega_0^2} \right)^2$$

Par conséquent, dans la mesure où les conditions $V_0 \gg kT$, pour laquelle le calcul classique est possible, et $\hbar\omega_0 \ll kT$, pour laquelle on peut appliquer le principe de correspondance aux résultats quantiques, sont satisfaites, les deux traitements classique et quantique donnent des résultats identiques.

Notre but étant de tester une méthode de calcul utilisant un traitement quantique et non de calculer $\phi_0(t)$ dans le cas particulier $V_0 \gg kT$ où le traitement classique est alors particulièrement commode, nous n'avons pas essayé de pousser l'analogie aux cas de potentiels à n puits de profondeur V_0 voisine de deux à trois kT . C'est dans le cas du problème à plusieurs degrés de liberté [67] qu'il serait particulièrement intéressant de comparer la simplicité des deux traitements.

B - Modèle à n puits de potentiel harmonique de profondeur voisine de deux à trois kT

1. Résolution de l'équation de Schrödinger

- a) L'énergie totale E de la molécule est inférieure à
la hauteur V_0 de la barrière de potentiel
.....

Nous avons vu précédemment dans quelles conditions le problème à n puits pouvait se ramener au problème à un puits. Nous pouvons donc dire, en première approximation, que les niveaux d'énergie inférieure à $\frac{3V_0}{4}$ ont pour valeurs :

$$I_0(z_0) \neq N_{1/2} \cdot \frac{1}{8} \left(\frac{KT}{I_0(z_0)} \right)^2$$

Par conséquent, dans la mesure où les conditions $V_0 \ll KT$, pour laquelle le calcul classique est possible, et $\mu_0 \ll KT$, pour laquelle on peut appliquer le principe de correspondance aux résultats quantiques, sont satisfaites, les deux traitements classiques et quantiques donnent des résultats identiques.

Notre but étant de tester une méthode de calcul utilisant un traitement quantique et non de calculer $\phi_0(t)$ dans le cas particulier $V_0 \ll KT$ où le traitement classique est alors particulièrement commode, nous n'avons pas essayé de pousser l'analogie aux cas de potentiels à n puits de profondeur V_0 voisine de deux à trois KT . C'est dans le cas du problème à plusieurs degrés de liberté [67] qu'il serait particulièrement intéressant de comparer la simplicité des deux traitements.

B - Modèle à n puits de potentiels harmoniques de profondeur voisine de deux à trois kt

1. Résolution de l'équation de Schrödinger

- a) L'énergie totale E de la molécule est inférieure à la hauteur V_0 de la barrière de potentiels

Nous avons vu précédemment dans quelles conditions le problème à n puits pouvait se ramener au problème à un puits. Nous pouvons donc dire, en première approximation, que les niveaux d'énergie inférieurs à $\frac{3V_0}{4}$ ont pour valeurs :

$$E_N = \left(N + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0, \quad (\text{III-34})$$

qu'ils sont n fois dégénérés, et que les fonctions d'onde correspondant au niveau E_N ont pour expression

$$\phi_{Np} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{i \frac{2\pi p j}{n}} \psi_{0N} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \quad (\text{III-35})$$

où les fonctions $\psi_{0N}(\theta)$ sont données par la relation (III-27).

Pour les niveaux intermédiaires $\left(\frac{3V_0}{4} < E < V_0 \right)$, nous ne commettons certainement pas une erreur importante en admettant que ϕ_N est donnée par la relation (III-35); par contre, en admettant (III-34), l'erreur sur E_N est sans doute plus importante. Cependant, on peut remarquer que le pourcentage de molécules en libration occupant ces niveaux intermédiaires est faible (environ 10%) lorsque V_0 est de l'ordre de deux à trois fois kT , que ceux-ci interviendront peu dans $I_0(\omega)$ et que l'erreur globale sur le spectre n'est certainement pas importante.

b) *L'énergie totale E de la molécule est supérieure à la

 hauteur V_0 de la barrière de potentiel.
*

Dans ce cas, les niveaux d'énergie sont doublement dégénérés et sont donnés par la relation (III-19) qui devient, compte tenu de la forme des puits

$$E_N = \frac{\hbar^2}{2I} N^2 + V_0 \left(1 - \frac{4n}{3\pi I} \right) \quad (\text{III-36})$$

en se limitant à l'approximation du premier ordre.

Les approximations faites pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le cas des niveaux intermédiaires étant très grossières, il n'est pas possible d'avoir à la fois continuité des indices N des niveaux d'énergie et continuité des énergies E_N entre les niveaux de libration et les niveaux de rotation. Pour satisfaire la condition de continuité des énergies, nous considérons donc que les niveaux de libration correspondent à des valeurs de N comprises entre $N = 0$ et $N_{\text{Max}} \approx \frac{V_0}{\hbar\omega}$ et que les niveaux de rotation correspondent à des valeurs de N comprises entre $N_{\text{min}} \approx \frac{4I\omega}{\hbar} \sqrt{\frac{n}{3\pi}}$ et $N = \infty$. Les valeurs de N_{max} et N_{min} sont obtenues en identifiant les expressions (III-34) et (III-36) à V_0 .

2. Calcul de l'intensité spectrale $I_0(\omega)$

a) Probabilités de transition "réduites"

.....

- Pour $E < V_0$, d'après la relation (III-20), les probabilités sont données, au coefficient multiplicatif n près, par celles du modèle à 1 puits (relations III-30) ; soit :

Pour $N = M$:

$$\text{Pr} (E_M \rightarrow E_M) = n \left[1 - \frac{M}{4H} + \frac{M(M-1)}{64H^2} + \dots \right]^2 \quad \text{(III-37)}$$

pour $N = M + 1$:

$$\text{Pr} (E_M \rightarrow E_{M+1}) = n \left(\frac{M+1}{4H} \right) \left[1 - \frac{M}{8H} + \dots \right]^2 \quad \text{(III-37)}$$

Pour $N = M + 2$:

$$P_r (E_M \rightarrow E_{M+2}) = n \frac{(M+1)(M+2)}{64 H^2} \left[1 - \frac{M}{12 H} + \dots \right]^2 \quad (\text{III-37})$$

- Pour $E > V_0$, d'après la relation (III-21), les probabilités sont voisines de 1, et seules existent des transitions du type $E_M \rightarrow E_{M+1}$.

b) Calcul de $I_0(\omega)$

A partir des relations (II-2), (III-34) et (III-36), et sachant que les niveaux de rotation et ceux de libration sont respectivement deux fois et n fois dégénérés, on peut donner les expressions de la population des états :

- de libration

$$\rho_N = \frac{\mathcal{N} e^{-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar \omega_0}{kT}}}{n \sum_{N=0}^{N_{\text{Max}}} e^{-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar \omega_0}{kT}} + 2 \sum_{N=N_{\text{Min}}}^{\infty} e^{-\frac{1}{kT} \left[\frac{2I}{1^2} \omega_0^2 \left(1 - \frac{4n}{3\pi I}\right) + \frac{\hbar^2 N^2}{2I} \right]}} \quad (\text{III-38})$$

- de rotation

$$\rho_N = \frac{\mathcal{N} e^{-\frac{1}{kT} \left[\frac{2I}{1^2} \omega_0^2 \left(1 - \frac{4n}{3\pi I}\right) + \frac{\hbar^2 N^2}{2I} \right]}}{D} \quad (\text{III-39})$$

où D représente le dénominateur de l'expression (III-38).

En utilisant la relation (II-4) et les expressions donnant les probabilités de transition "réduites" (III-37) et (III-21), on obtient les intensités

- des raies de libration :

. raie à la fréquence $\omega_N = 0$

$$I_o(0) = \frac{\mathcal{N}_\mu^2 \sum_{n=0}^N e^{-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega_o}{kT}} \left[1 - \frac{N}{4H} + \frac{N(N-1)}{64 H^2} + \dots \right]^2}{D} \quad (\text{III-40})$$

. raie à la fréquence $\omega_N = \omega_o$

$$I_o(\omega_o) = \frac{\mathcal{N}_\mu^2 \sum_{n=0}^{N-1} e^{-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega_o}{kT}} \frac{N+1}{4H} \left[1 - \frac{N}{8H} + \dots \right]^2}{D} \quad (\text{III-41})$$

. raies harmoniques dont la moins négligeable est la raie à la fréquence $\omega_N = 2\omega_o$

$$I_o(2\omega_o) = \frac{\mathcal{N}_\mu^2 \sum_{n=0}^{N-2} e^{-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega_o}{kT}} \frac{(N+1)(N+2)}{64 H^2} \left[1 - \frac{N}{12H} + \dots \right]^2}{D} \quad (\text{III-42})$$

- des raies de rotation ;

quand $N \geq N_{\min}$, on obtient des raies équidistantes de $\frac{\hbar}{I}$ aux fréquences

$\omega_N = \frac{\hbar}{2I} (2N+1)$; leur intensité est donnée par :

$$I_o(\omega_N) = \frac{\mathcal{N}_\mu^2 e^{-\frac{1}{kT} \left[\frac{2I}{1^2} \omega_o^2 \left(1 - \frac{4n}{31\pi} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} N^2 \right]}}{D} \quad (\text{III-43})$$

Les calculs numériques de $I_0(\omega)$ ont été effectués à l'aide d'un ordinateur. Ceux-ci nous ont permis de constater que la condition $\phi_0(0) = 1$ (II-12) est vérifiée à 1% près, et la condition $\phi_0'(0) = -\frac{kT}{I}$ (II-13) à 3% près.

C - Modèle à n puits de potentiel anharmonique de profondeur V_0 de l'ordre de 2 à 3 kT .

Nous utilisons une expression approchée du potentiel anharmonique

$$V(\theta) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos \theta),$$

obtenue en effectuant, au voisinage de $\theta = 0$, un développement limité au quatrième ordre :

$$V(\theta) = \frac{1}{2} I \omega_0^2 \theta^2 - \frac{V_0}{48} \theta^4 \text{ pour } -\theta_M \leq \theta \leq +\theta_M$$

Dans ce cas, la largeur $2\theta_M$ des puits est voisine de $\frac{2\pi}{1}$.

1. Résolution de l'équation de Schrödinger

L'étude est similaire à celle qui a été effectuée dans le cas de n puits harmoniques.

a) L'énergie propre E de la molécule est inférieure à V_0

Les résultats du paragraphe (I,A,1) montrent que les bas niveaux d'énergie $E_N = E_{ON}$ sont approximativement n fois dégénérés et que les fonctions d'onde correspondantes sont de la forme :

$$\phi_{Np} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{i \frac{2\pi p j}{n}} \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right)$$

E_{oN} et ψ_{oN} sont tirés de l'équation (III-5) qui devient, compte tenu de la forme de $V(\theta)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \psi_{oN}}{d\theta^2} + \left(\frac{1}{2} I \omega_o^2 \theta^2 - \frac{V_o}{48} \theta^4 \right) \psi_{oN} = E_{oN} \psi_{oN} \quad (III-44)$$

pour $-\theta_M \leq \theta \leq +\theta_M$

et

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \psi_{oN}}{d\theta^2} + V_o \psi_{oN} = E_{oN} \psi_{oN} \text{ pour } |\theta| \geq \theta_M \quad (III-45)$$

La fonction d'onde ψ_{oN} est solution de l'équation (III-44) pour $-\infty < \theta < +\infty$ à condition (condition C) que, pour $|\theta| > \theta_M$, la solution de l'équation (III-44) soit voisine de la solution de l'équation (III-45), c'est-à-dire de

$$A e^{-\sqrt{\frac{2I}{\hbar^2} (V_o - E_{oN})} |\theta|}$$

Cette condition est évidemment réalisée quand $\psi_{oN}(\theta_M) \neq 0$. Dans ce cas, quand on peut considérer que le terme

$$\frac{V_o}{48} \theta^4$$

est une perturbation devant le terme $\frac{1}{2} I \omega_o^2 \theta^2$, on obtient, en utilisant la théorie des perturbations du premier ordre [52, 63]

- pour les niveaux d'énergie :

$$E_{A_N} = E_{oA_N} = E_{oH_N} + \Delta E_{oA_N}$$

où E_{oH_N} représente les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique et où ΔE_{oA_N} représente le terme anharmonique dû à $\frac{V_o}{48} l^4 \theta^4$.

Soit encore :

$$E_{A_N} = \left(N + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_o - \frac{l^2 \hbar^2}{32 I} (2 N^2 + 2 N + 1) \quad (\text{III-46})$$

- pour les fonctions d'onde :

$$\begin{aligned} \psi_{oA_N} = & \left[1 + \frac{1}{8} \left(\frac{l^2 \hbar}{96 I \omega_o} \right)^2 (65 N^4 + 130 N^3 + 476 N^2 + 422 N + 167) \right]^{-\frac{1}{2}} \\ & \times \left[\psi_{oH_N} + \frac{l^2}{384} \left(\frac{\hbar}{I \omega_o} \right) \sqrt{(N+1)(N+2)(N+3)(N+4)} \psi_{oH_{N+4}} \right. \\ & + \frac{l^2}{96} \left(\frac{\hbar}{I \omega_o} \right) \sqrt{(N+1)(N+2)(2N+3)} \psi_{oH_{N+2}} \\ & - \frac{l^2}{96} \left(\frac{\hbar}{I \omega_o} \right) \sqrt{N(N-1)(2N-1)} \psi_{oH_{N-2}} \\ & \left. - \frac{l^2}{384} \left(\frac{\hbar}{I \omega_o} \right) \sqrt{N(N-1)(N-2)(N-3)} \psi_{oH_{N-4}} \right] \end{aligned} \quad (\text{III-47})$$

où ψ_{OH_N} représente la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique et où ψ_{OA_N} représente celle de l'oscillateur anharmonique.

La fonction ψ_{OA_N} étant une combinaison linéaire de fonctions ψ_{OH_N} , il en résulte que la condition (C) est réalisée pour les fonctions ψ_{OA_N} lorsqu'elle est réalisée pour les fonctions ψ_{OH_N} , c'est-à-dire approximativement lorsque :

$$E_{A_N} < \frac{3V_0}{4}$$

Dans ce cas, on vérifie facilement que :

- le terme $\frac{V_0}{48} l^4 \theta^4$ est une perturbation devant le terme $\frac{1}{2} I \omega_0^2 \theta^2$ et donc que la théorie des perturbations au premier ordre s'applique.

- les fonctions ψ_{OA_N} s'amortissent très rapidement lorsque θ s'écarte de la valeur $\theta = 0$ et donc que les probabilités de transition peuvent être calculées à partir de la relation (III-20).

- les termes $\frac{l^2}{96} \left(\frac{\hbar}{I\omega_0} \right) N^2$ sont inférieurs à 0,2 pour les paramètres utilisés, c'est-à-dire $V_0 = 1500$ cal/mole, $l = 8$, $I = 3,54 \cdot 10^{-45}$ MKSA. En première approximation, pour calculer les probabilités de transition, nous assimilerons donc la fonction ψ_{OA_N} à la fonction ψ_{OH_N} de l'oscillateur harmonique.

Pour les niveaux intermédiaires $\left(\frac{3V_0}{4} < E_N < V_0 \right)$, nous considérons que ϕ_{Nq} et E_N sont donnés à partir des mêmes relations (III-47) et (III-46).

b) L'énergie propre E de la molécule est supérieure à V_0

Dans ce cas, en première approximation, les niveaux d'énergie sont doublement dégénérés et sont donnés par la relation (III-19) qui devient, compte tenu de la forme des puits :

$$E_N = \frac{\hbar^2}{2I} N^2 + V_0 \left(1 - \frac{n}{2l} \right) \quad \text{(III-48)}$$

Comme dans le cas des puits harmoniques, pour satisfaire la condition de continuité de l'énergie, nous considérons que les niveaux de libration correspondent à des valeurs de N comprises entre

$$N = 0 \text{ et } N_{\max} \approx 1,2 \frac{V_0}{\hbar\omega_0}$$

et que les niveaux de rotation correspondent à des valeurs de N comprises entre

$$N_{\min} \approx \frac{2I\omega_0}{\hbar} \sqrt{\frac{n}{2l}} \text{ et } N = \infty.$$

Les valeurs de N_{\min} et N_{\max} sont obtenues en identifiant les expressions (III-48) et (III-46) à V_0 . Remarquons que la valeur de N_{\max} obtenue dans l'approximation anharmonique n'est pas la même que celle obtenue dans l'approximation harmonique où on a :

$$N_{\max} \approx \frac{V_0}{\hbar\omega_0}$$

2. Calcul de l'intensité spectrale $I_0(\omega)$

a) Probabilités de transition "réduites"

.....

- Pour $E < V_0$, nous avons vu qu'elles se ramènent, en première approximation, à celles du modèle à n puits de potentiel harmonique.

- Pour $E > V_0$, d'après la relation (III-21), elles sont voisines de 1, les seules transitions non négligeables étant $E_M \rightarrow E_{M+1}$.

b) Calcul de $I_0(\omega)$
.....

A partir des relations (II-2), (III-46) et (III-48), sachant de plus que les niveaux de rotation sont deux fois dégénérés et les niveaux de libration n fois dégénérés, on peut donner l'expression de la population des états

- de libration :

$$\rho_N = \frac{\mathcal{N}_e - (N + \frac{1}{2}) \frac{\hbar\omega_0}{kT} + \frac{1^2 \hbar^2}{32IkT} (2N^2 + 2N + 1)}{n \sum_{N=0}^{N_{\max}} e^{- (N + \frac{1}{2}) \frac{\hbar\omega_0}{kT} + \frac{1^2 \hbar^2}{32IkT} (2N^2 + 2N + 1)} + 2 \sum_{N=N_{\min}}^{\infty} e^{- \frac{1}{kT} \left[\frac{\hbar^2}{2I} N^2 + \frac{2I\omega_0^2}{1^2} \left(1 - \frac{n}{21}\right) \right]}}$$

(III-49)

- de rotation :

$$\rho_N = \frac{\mathcal{N}_e - \frac{1}{kT} \left[\frac{\hbar^2}{2I} N^2 + \frac{2I\omega_0^2}{1^2} \left(1 - \frac{n}{21}\right) \right]}{D'}$$

(III-50)

où D' représente le dénominateur de l'expression (III-49). En utilisant la relation (II-4) et les expressions donnant les probabilités de transition "réduites" (III-37) et (III-21), on obtient les intensités des différentes raies :

- pour les raies de libration

. une raie à la fréquence $\omega_{N=0}$

$$I_0(0) = \frac{\mathcal{N} \mu^2 n \sum_{N=0}^{N_{\max}} \left(1 - \frac{N}{4H} + \dots\right)^2 e^{-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar \omega_0}{kT} + \frac{1^2 \hbar^2}{32IkT} (2N^2 + 2N + 1)}}{D'}$$

(III-51)

. $N_{\max} - 1$ raies aux fréquences $\omega_N = \omega_0 - \frac{1^2 \hbar^2}{8I} (N + 1)$:

$$I_0 \left[\omega_0 - \frac{1^2 \hbar^2}{8I} (N+1) \right] = \frac{\mathcal{N} \mu^2 n \frac{N+1}{4H} \left[1 - \frac{N}{8H} + \dots\right]^2 e^{-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar \omega_0}{kT} + \frac{1^2 \hbar^2}{32IkT} (2N^2 + 2N + 1)}}{D'}$$

(III-52)

. $N_{\max} - 2$ raies aux fréquences $\omega_N = 2\omega_0 - \frac{1^2 \hbar^2}{16I} (2N+3)$:

$$I_0 \left[2\omega_0 - \frac{1^2 \hbar^2}{16I} (2N+3) \right] = \frac{\mathcal{N} \mu^2 n \frac{(N+1)(N+2)}{64H^2} \left[1 - \frac{N}{12H} + \dots\right]^2 e^{-\left(N + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar \omega_0}{kT} + \frac{1^2 \hbar^2}{32IkT} (2N^2 + 2N + 1)}}{D'}$$

(III-53)

. Les intensités des autres raies harmoniques sont négligeables.

- pour les raies de rotation :

On obtient pour $N \geq N_{\min}$ des raies équidistantes de $\frac{\hbar}{I}$

aux fréquences $\omega_N = \frac{\hbar}{2I} (2N+1)$. Leur intensité est donnée par :

Intensité spectrale - Cas d'une libration harmonique
 De l'amplitude considérable de la raie $I_0(\omega)$ comparée
 à la raie $I_0(\omega_0)$ et aux raies de rotation.

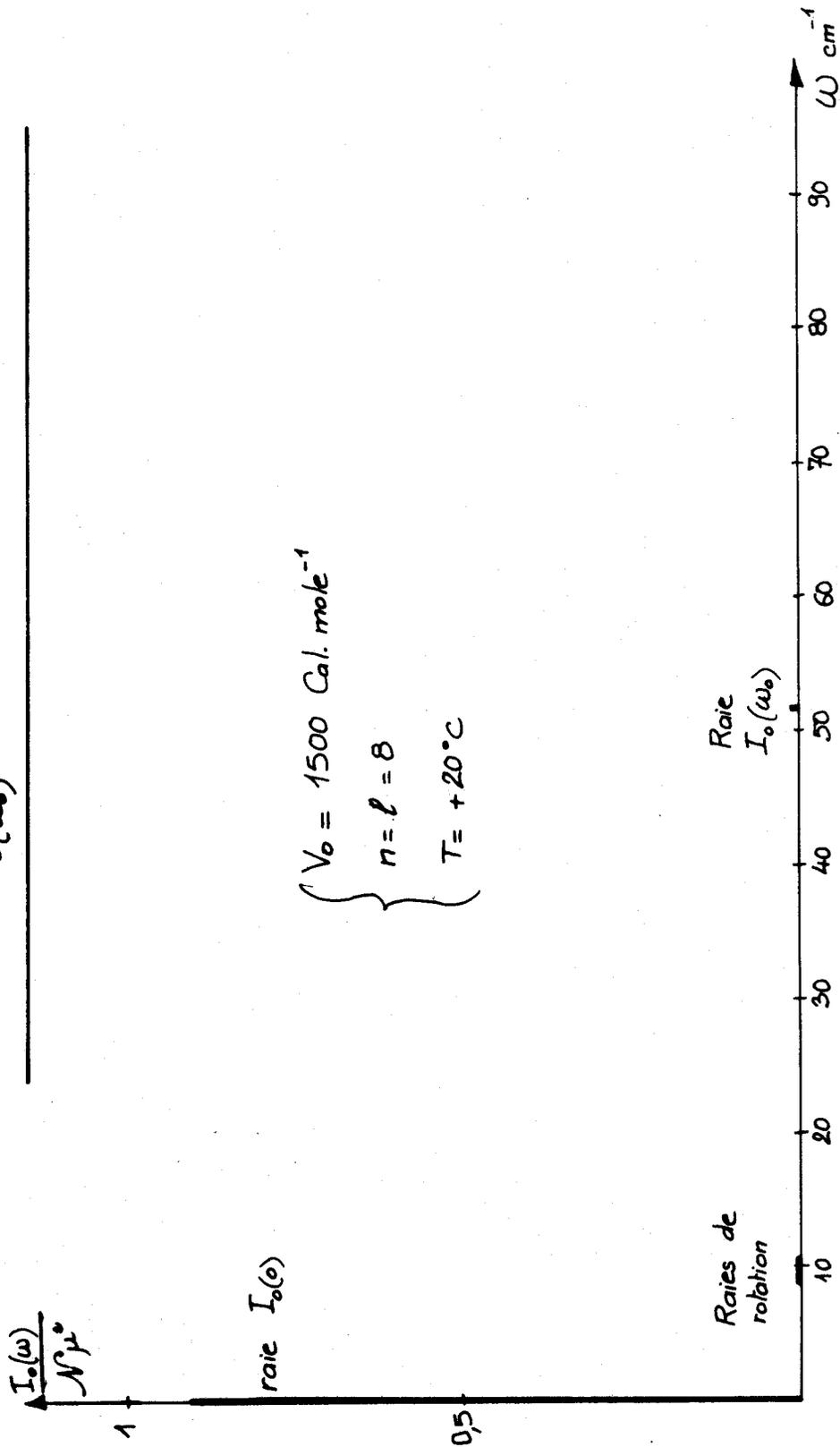


Fig. n°: 19

*Intensité spectrale - Cas d'une libration harmonique
Agrandissement des raies de rotation.*

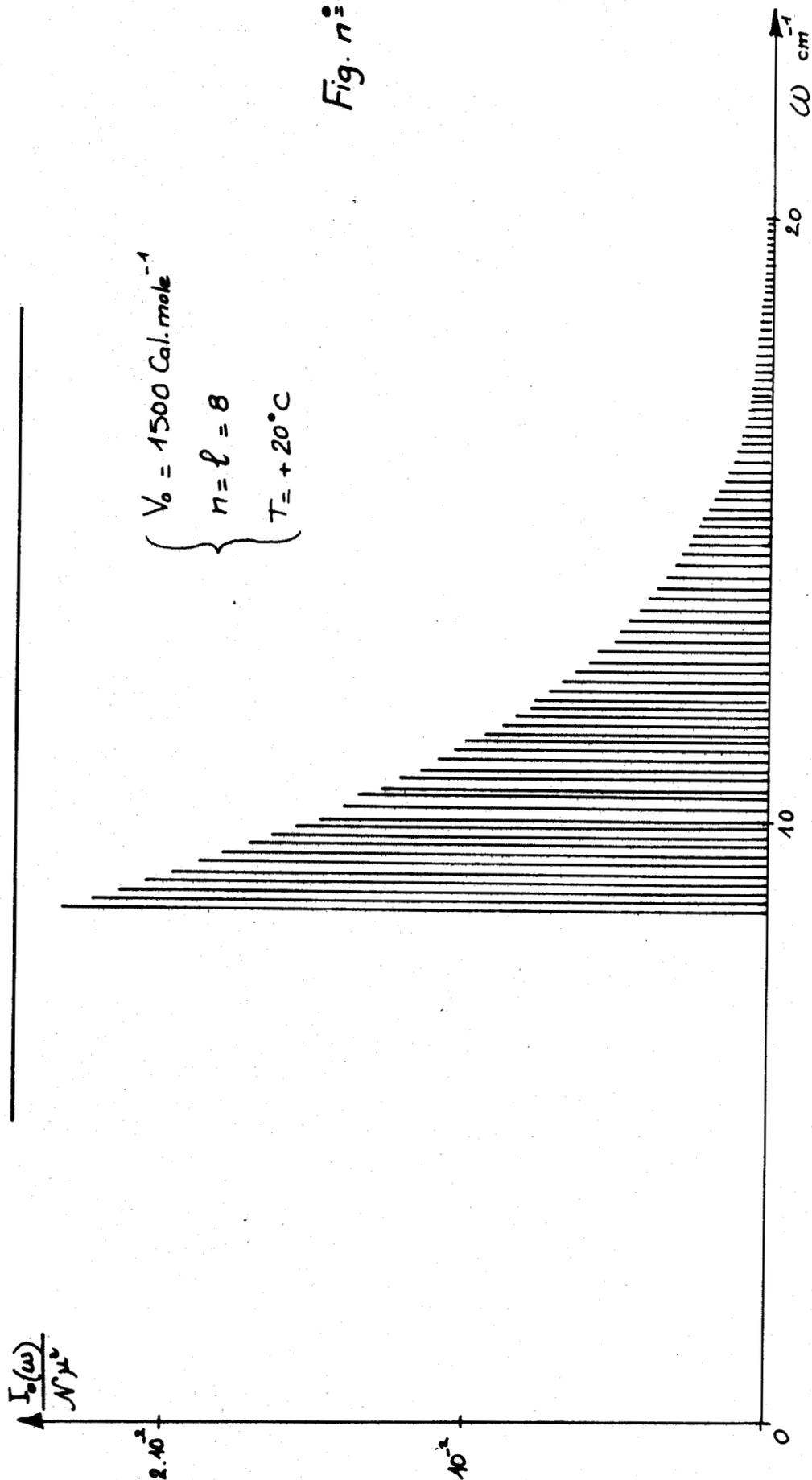
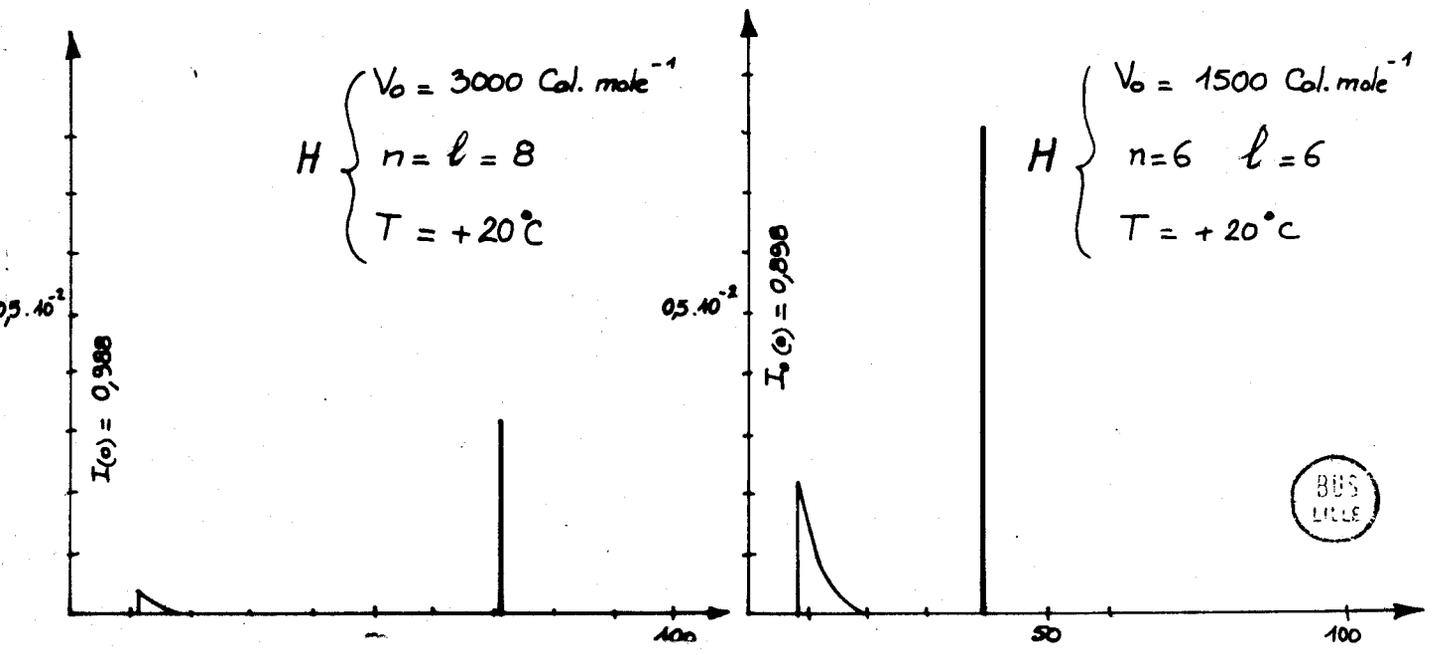
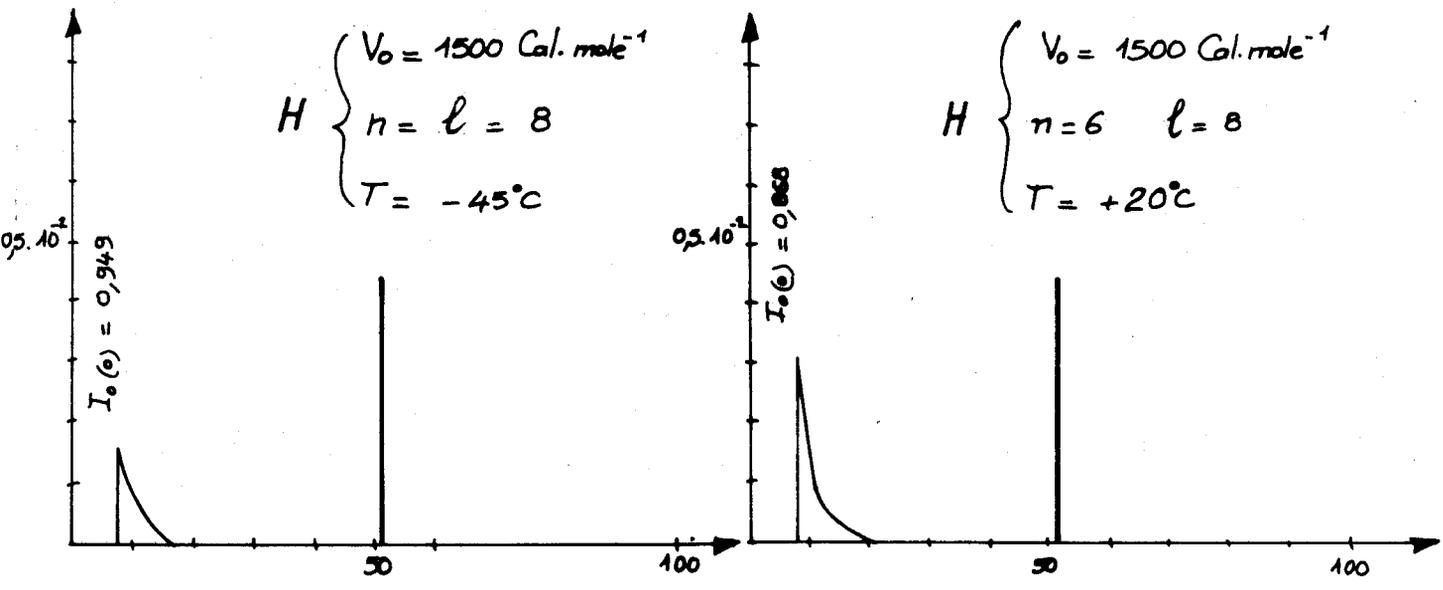
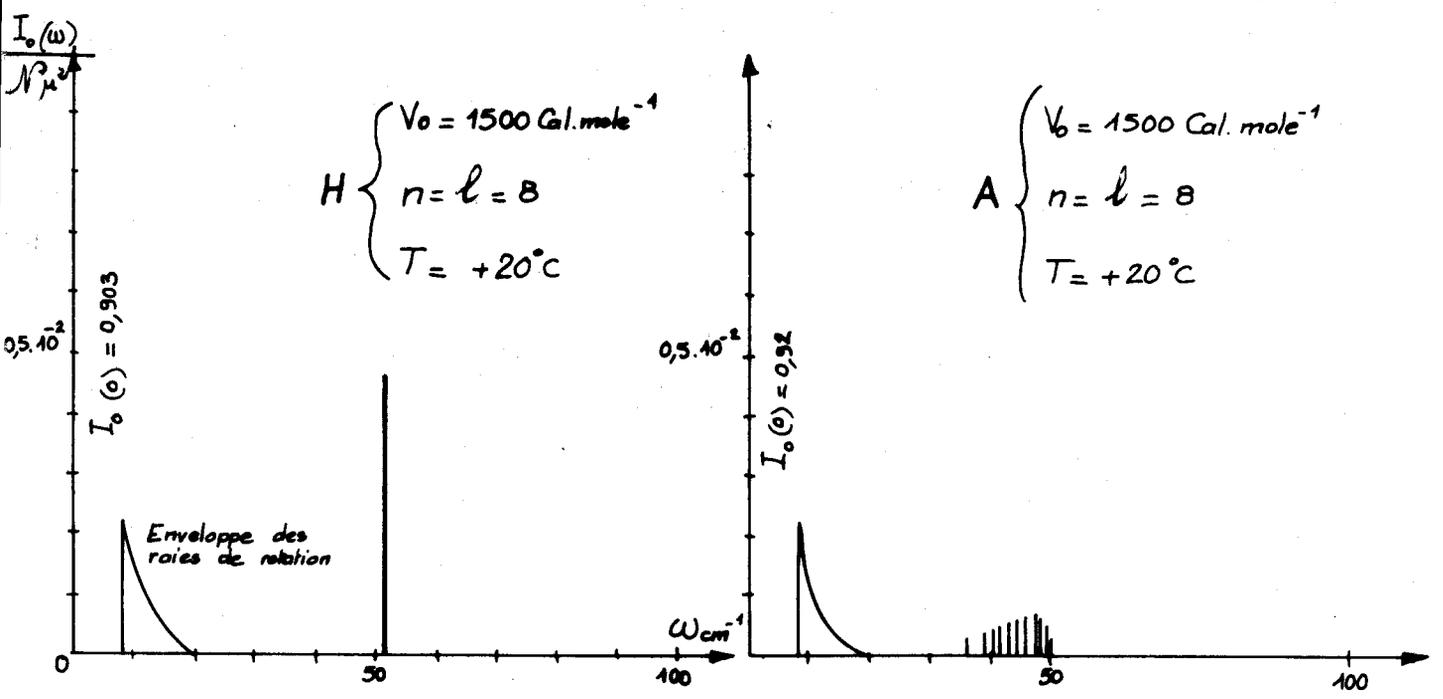


Fig. n°: 20

Intensité spectrale $\left\{ \begin{array}{l} \text{en H: cas d'une libration harmonique} \\ \text{en A: cas d'une libration anharmonique.} \end{array} \right.$



$$I_0(\omega_N) = \frac{\mathcal{N}_\mu^2 e^{-\frac{1}{kT} \left[\frac{\hbar^2}{2I} N^2 + \frac{2I\omega_0^2}{l^2} \left(1 - \frac{n}{2l} \right) \right]}}{D'} \quad (\text{III-54})$$

Les calculs numériques de $I_0(\omega)$ ont été effectués à l'aide d'un ordinateur. Ceux-ci nous ont permis de constater que la condition $\phi_0(0) = 1$ (II-12) est vérifiée à 1% près et la condition $\phi_0(0) = -\frac{kT}{I}$ (II-13) à 10% près.

Remarquons qu'il est possible d'améliorer ces résultats en calculant les probabilités de transition à partir des fonctions d'onde de l'oscillateur anharmonique (relation III-47) au lieu de les calculer à partir des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique.

Nous montrons, figure 19, l'importance de la raie de fréquence 0 devant les autres raies.

Nous donnons, figure 20, les raies de rotation. Nous constatons une discontinuité entre ces raies et la raie de fréquence 0. Cette discontinuité résulte des approximations que nous avons faites pour les niveaux intermédiaires entre les ^{bas} niveaux de libration et les niveaux de rotation quasi uniforme.

Nous avons tracé sur la figure 21 les courbes $I_0(\omega)$ pour plusieurs valeurs de V_0 , l , n et de la température T , dans les approximations harmonique et anharmonique. Nous constatons que :

- d'une part la différence essentielle entre la libration harmonique et la libration anharmonique réside dans le fait que les raies de fréquences ω_0 et $2\omega_0$ de la libration anharmonique "éclatent" en plusieurs raies.

- d'autre part l'importance des raies de rotation par rapport aux raies de libration croît en même temps

- . que le rapport $\frac{kT}{V_0}$,
- . que le rapport $\frac{1}{l}$, proportionnel à la largeur des puits,
- . que le rapport $\frac{1}{n}$, où n est le nombre de puits.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons calculé l'intensité spectrale $I_0(\omega)$ lorsque le mouvement de la molécule n'est pas perturbé, dans les cas particuliers suivants :

- modèle à un puits de potentiel harmonique de profondeur $V_0 \gg kT$
- modèle à n puits de potentiel harmonique de profondeur $V_0 \sim 2$ à $3 kT$
- modèle à n puits de potentiel anharmonique de profondeur $V_0 \sim 2$ à $3 kT$.

Les calculs, rigoureux pour les bas niveaux de libration, sont approchés pour les niveaux intermédiaires entre les bas niveaux de libration et les niveaux de rotation quasi uniforme. En particulier, nous avons volontairement extrapolé les valeurs des probabilités de transition et des niveaux d'énergie obtenus pour les bas niveaux de libration à tous les niveaux de libration, et ceux obtenus pour les niveaux de rotation quasi uniforme à tous les niveaux de rotation. Nous avons justifié cette approximation en remarquant que :

- d'une part la quantité de molécules peuplant ces niveaux est faible (de l'ordre de 10%) ;

- d'autre part l'hypothèse de la rotation plane ne correspond pas à la réalité physique, et que par conséquent on peut se contenter d'une étude approchée, pourvu qu'elle conserve l'aspect essentiel des phénomènes et que l'on ne cherche pas une concordance exacte entre la théorie et l'expérience.

Cette étude nous a permis de constater que :

- la libration entraîne l'apparition d'une raie à la fréquence 0 (origine de l'absorption de type Debye) et d'une raie supplémentaire à la fréquence $2\omega_0$;

- l'importance de la libration devant la rotation est liée au rapport $\frac{kT}{v_0}$, mais aussi à la largeur des puits et à leur nombre ;

- pour un potentiel anharmonique, les raies aux fréquences ω_0 et $2\omega_0$ "éclatent" en plusieurs raies.

CHAPITRE IV

CONFRONTATION DE QUELQUES RESULTATS

DEDUITS DU MODELE AUX SPECTRES

EXPERIMENTAUX DU 1.1.1-TRICHLOROETHANE

INTRODUCTION

Un certain nombre de phénomènes sont communs à tous les spectres expérimentaux de corps polaires, par exemple le déplacement de la fréquence du maximum d'absorption avec la température, la largeur importante des spectres, leur forme analytique en hautes fréquences...

Le modèle moléculaire proposé dans ce travail rend-il compte, malgré ses imperfections, de ces phénomènes ? Pour répondre à cette question, nous avons donné des valeurs numériques aux paramètres du modèle et calculé les spectres d'absorption correspondants. Pour certaines valeurs des paramètres les spectres calculés sont assez proches des spectres expérimentaux du 1.1.1-trichloroéthane. C'est pourquoi nous prendrons comme base de référence expérimentale les spectres du 1.1.1-trichloroéthane pour analyser les résultats déduits du modèle. C'est aussi parce que nous avons réalisé avec ce corps une étude systématique des phénomènes cités ci-dessus. Mais il est bien entendu qu'aucune conclusion définitive concernant la dynamique moléculaire ne pourra être retenue, puisque les calculs sont effectués pour une molécule linéaire à un seul degré de liberté, orientationnel, alors que la molécule de 1.1.1-trichloroéthane est "toupie" symétrique à plusieurs degrés de liberté de rotation et de translation.

Malgré ces réserves nous pensons toutefois qu'il est intéressant de terminer ce chapitre en donnant à côté des spectres expérimentaux quelques spectres calculés en valeur absolue.

Nous nous sommes limités à un modèle à n puits de potentiel dont le premier, centré autour de $\theta = 0$, a pour expression :

$$V(\theta) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos n \theta)$$

et dont les suivants s'en déduisent par rotation de $2\pi/n$. Les spectres sont calculés dans l'approximation harmonique.

$$V(\theta) \neq \frac{1}{2} I_{\omega_0}^2 \theta^2$$

et dans l'approximation anharmonique :

$$V(\theta) \neq \frac{1}{2} I_{\omega_0}^2 \theta^2 - \frac{V_0}{48} l^4 \theta^4$$

En portant, dans les relations (II-16) et (II-17), les intensités spectrales $I_0(\omega_N)$ obtenues à partir des relations (III-40, 41, 42, 43) et (III-51, 52, 53, 54) on obtient les spectres respectivement pour chacune de ces approximations.

I. VALEURS NUMERIQUES DES PARAMETRES DU MODELE CONDUISANT A DES SPECTRES

CALCULES PROCHES DES SPECTRES DU 1.1.1-TRICHLOROETHANE

Les paramètres du modèle sont V_0 , l , n , τ où V_0 représente la hauteur de la barrière de potentiel, $2l/n$ la largeur des puits, n le nombre de puits et τ l'intervalle de temps moyen entre deux "chocs".

Le choix des valeurs de ces paramètres est effectué pour une température relativement basse ($T = -45^\circ\text{C}$), parce que l'influence de la rotation y est plus faible ; les effets des approximations dans le calcul de $I_0(\omega)$ sont alors moins sensibles.

Un paramétrage systématique des spectres calculés nous a conduits à retenir les valeurs moyennes suivantes (Tableau IV-1) .

Sur les figures (22 et 23) sont représentés les spectres du 1.1.1-trichloroéthane à -45°C et les spectres calculés avec les valeurs données dans le tableau (IV.1).

Comparaison du spectre d'absorption théorique
 au spectre d'absorption expérimental à -45°C

(Cas d'une libration harmonique.)

Fig. n°: 22

α unité arbitraire

1,5

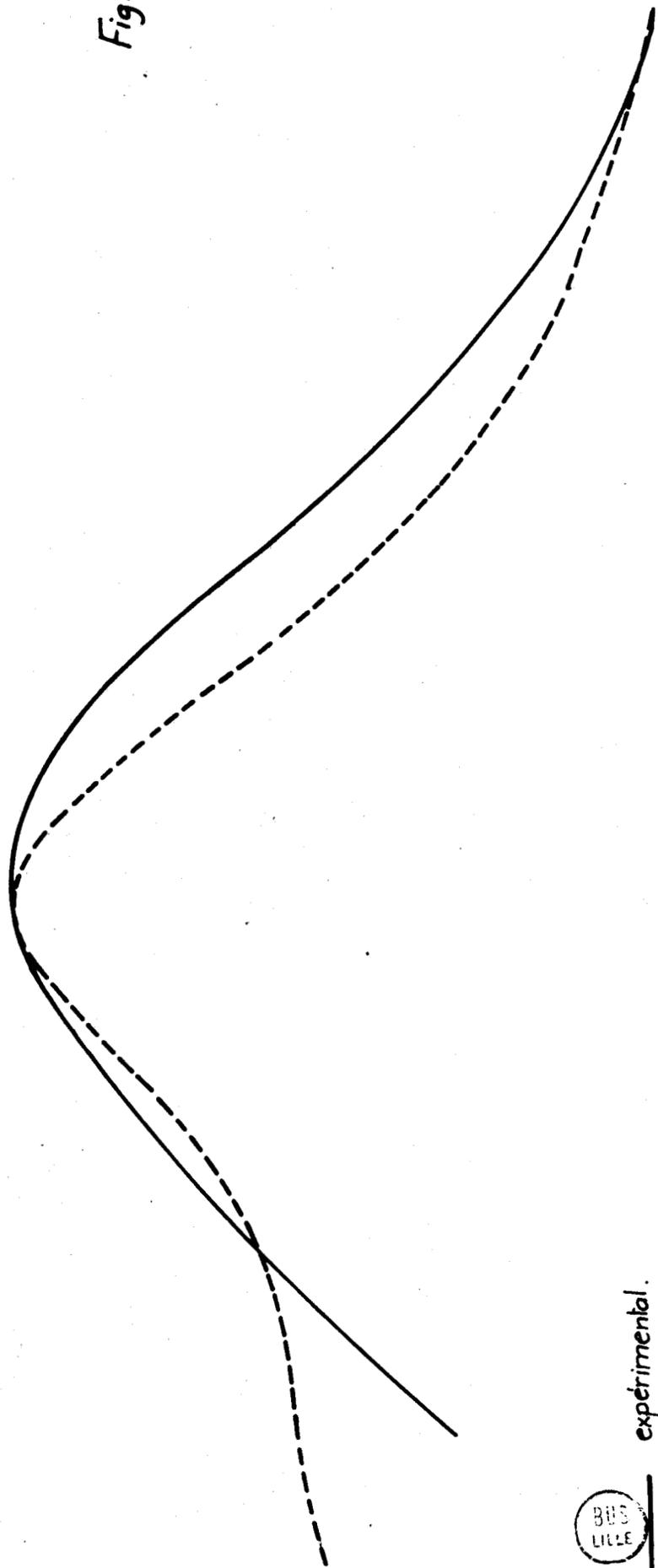
1

0,5

expérimental.

théorique.

$V_0 = 1500 \text{ Cal.mole}^{-1}$; $n = \ell = 7$; $\tau = 0,25 \cdot 10^{-12} \text{ s}$



0

20

40

60

80

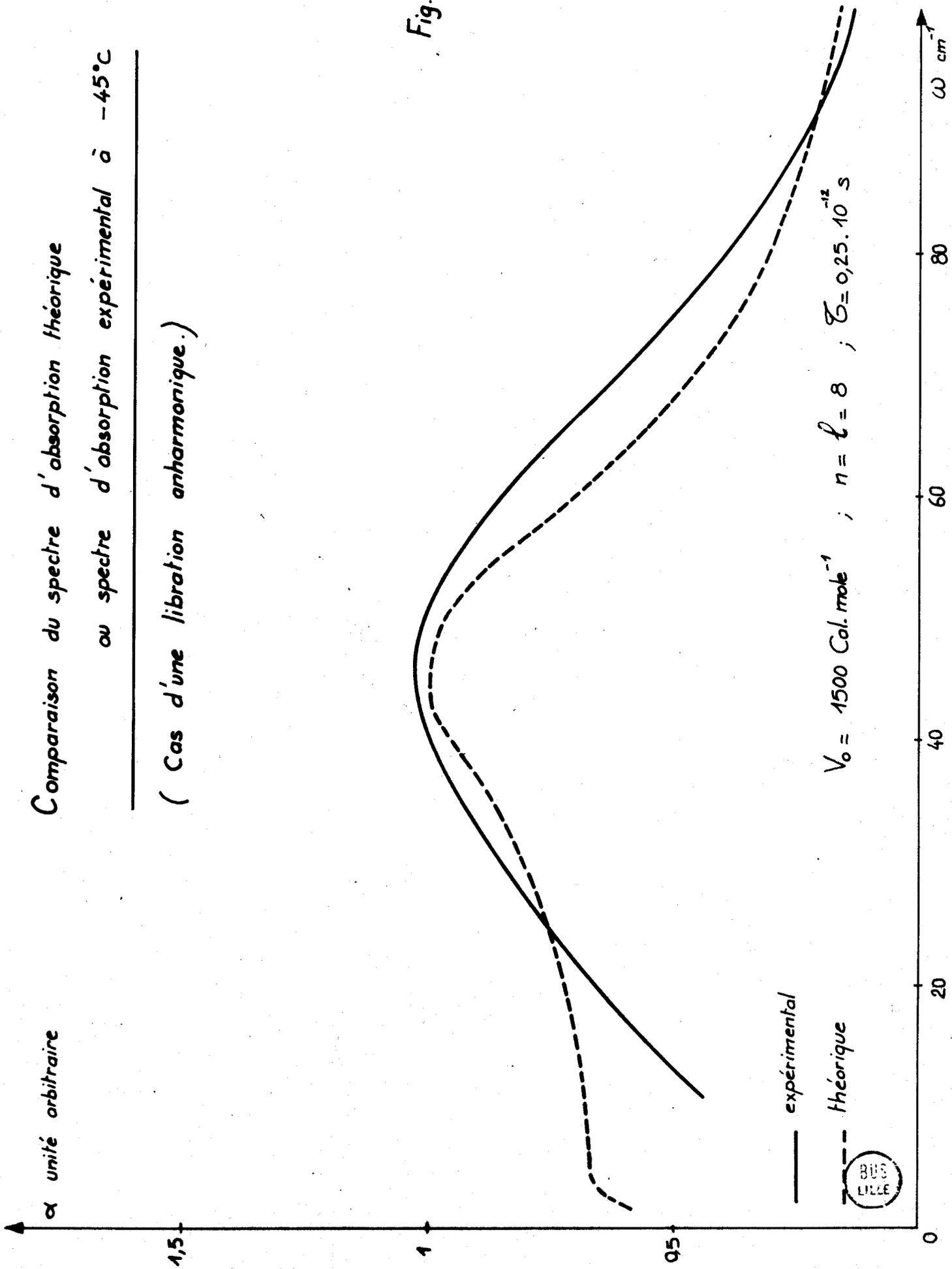
100

$\omega \text{ cm}^{-1}$

Comparison du spectre d'absorption théorique
ou spectre d'absorption expérimental à -45°C

(Cas d'une libration anharmonique.)

Fig. n°: 23



	Approximation harmonique	Approximation anharmonique
cal/mole V_0	1500	1500
l	7	8
n	7	8
10^{-12} s. τ	0,25	0,25

TABLEAU IV.1

Il faut dire qu'il existe d'autres valeurs acceptables de V_0 , l, n et τ ; elles sont néanmoins voisines de celles données dans ce tableau.

Ces résultats motivent les deux remarques suivantes :

- d'une part la valeur de V_0 retenue est voisine de la valeur de l'énergie d'activation E déterminée à partir des mesures hertziennes au moyen de la théorie d'Arrhénius (Chap I, § IV.2) ; cette valeur de V_0 semble donc correspondre à une réalité physique.

- d'autre part la valeur de τ trouvée est identique à la valeur du paramètre τ_i qui représente le couplage entre la molécule i et le "bain thermique" et qui a été introduit par Brot dans une étude sur le 1.1.1-trichloroéthane en phase plastique à -40°C [13].

α unité arbitraire

Comparaison en basse fréquence du spectre d'absorption
théorique au spectre d'absorption expérimental à -45°C
(Cas d'une libration anharmonique)

---- théorique $V_0 = 1500 \text{ Cal.mole}^{-1}$, $n = 8$, $\tau_0 = 0,25 \cdot 10^{-12} \text{ s}$

— expérimental
(la partie basse fréquence est tirée de {36})

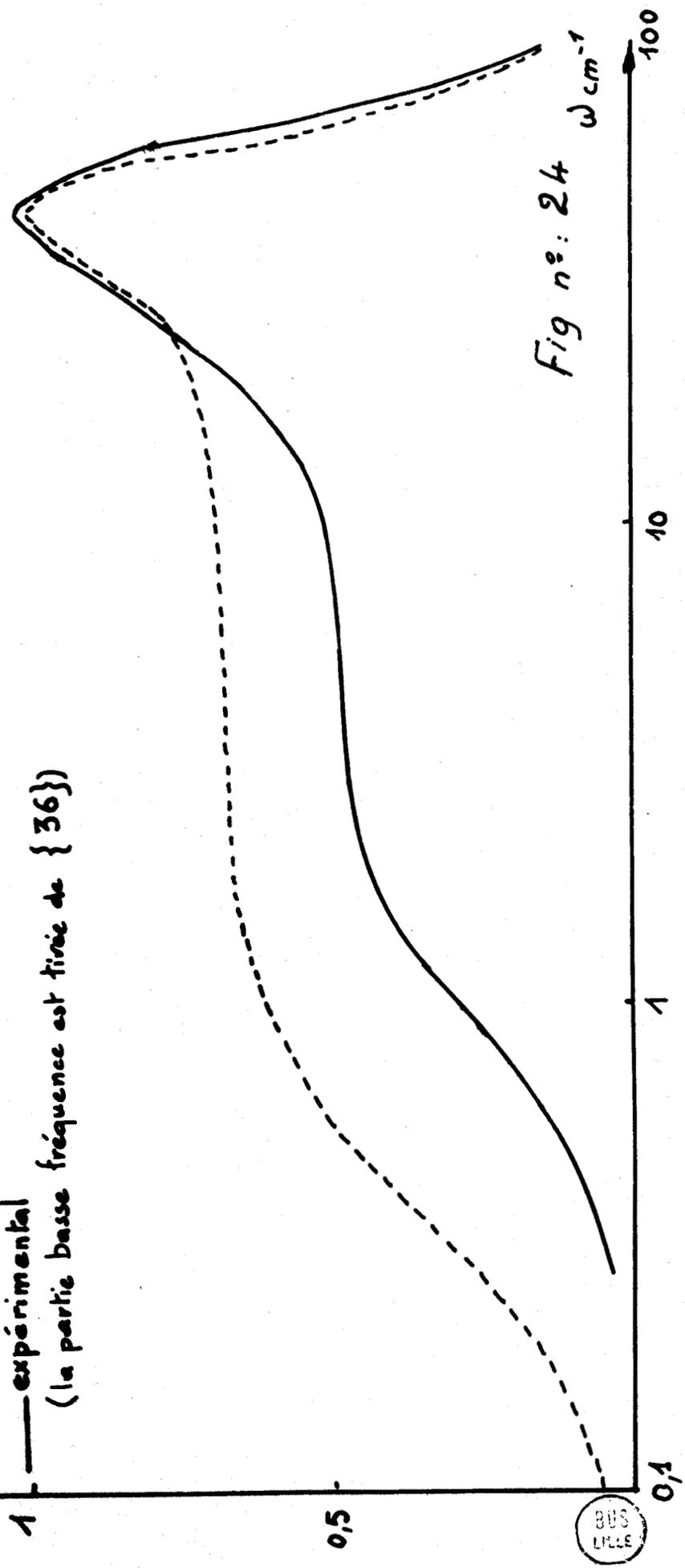


Fig n°: 24

En conclusion, une analogie entre les formes des spectres calculés et mesurés peut être obtenue pour certaines valeurs des paramètres. Il faut noter, toutefois, un écart notable entre les deux types de spectres (fig.24) en basses fréquences.

II. ETUDE DE L'EVOLUTION DES SPECTRES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

1. Déplacement de la fréquence du maximum d'absorption

Les spectres calculés rendent-ils compte de ce phénomène expérimental ? Quelle en est la cause prépondérante ? Pour répondre à ces questions, nous étudierons séparément l'influence sur les spectres calculés :

- de la variation de ω_0 avec la température,
- de la variation de l'importance de l'effet de l'anharmonicité des "puits" de potentiel avec la température,
- d'une éventuelle variation de τ avec la température,
- de la variation de l'importance relative de la rotation en fonction de la température

a) Influence de la variation de ω_0

La fréquence de libration harmonique ω_0 est donnée

$$\omega_0 = 1 \sqrt{\frac{V_0}{2I}}$$

Quand la température varie, les paramètres V_0 et l peuvent varier et entraîner la variation de ω_0 . En effet à cause de la contraction importante du matériau lorsque la température décroît, il est possible que la valeur de V_0 augmente et que la largeur des puits, inversement proportionnelle à l , diminue.

Mais les connaissances actuelles sur les structures et les potentiels d'interactions dans les phases liquides et plastiques sont

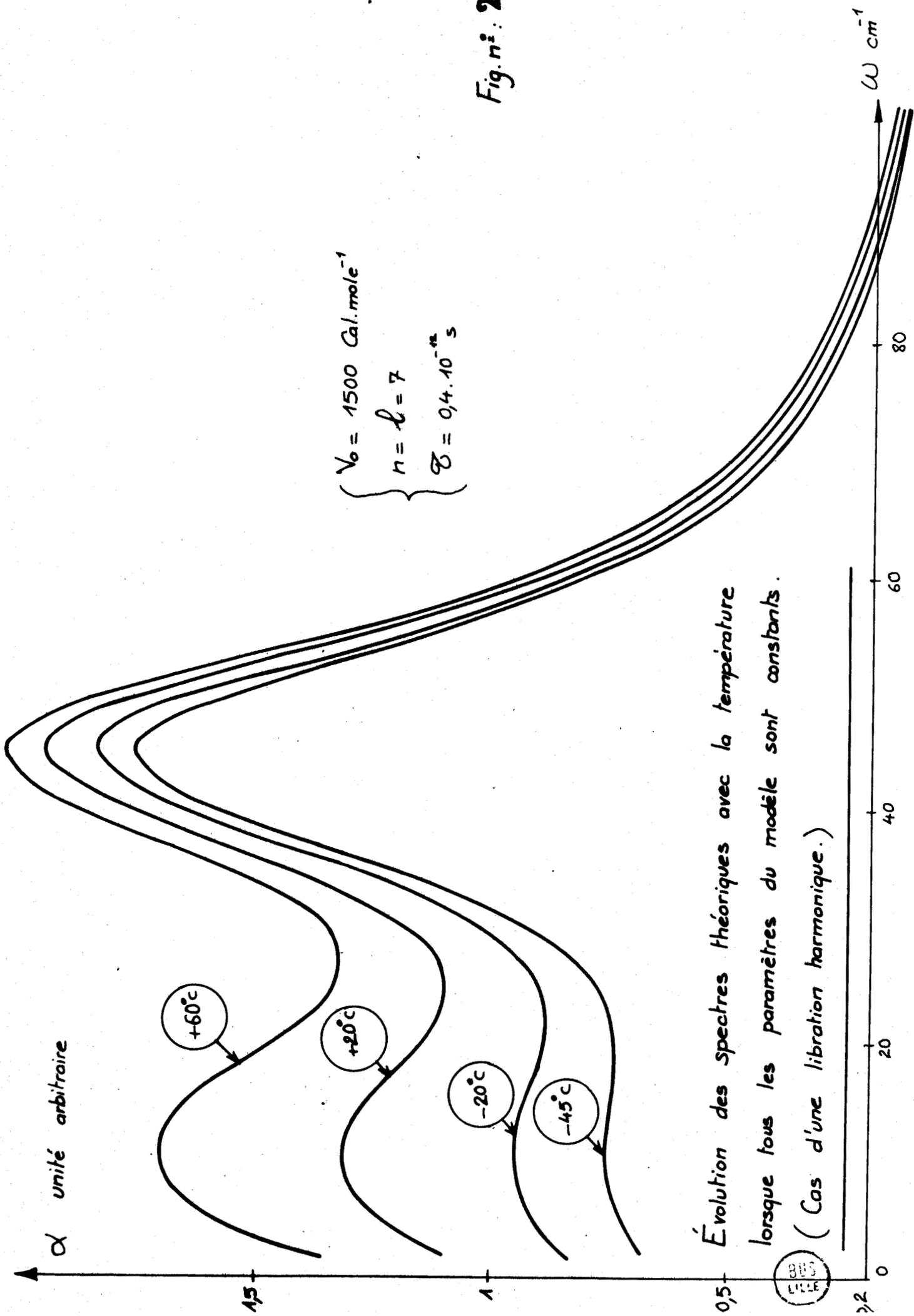
insuffisantes pour estimer les variations de V_0 et l avec la température.

b) Influence de l'anharmonicité des "puits" de potentiel

L'observation des courbes des figures (25) et (26) tracées respectivement dans l'approximation harmonique et dans l'approximation anharmonique avec τ suffisamment élevé pour que soient séparées les contributions de la libration et de la rotation, nous permet de dresser le tableau (IV.2), où σ_H est la fréquence du maximum du spectre calculé dans l'approximation harmonique, σ_A la fréquence du maximum du spectre calculé dans l'approximation anharmonique et σ_{Max} , la fréquence du maximum du spectre expérimental. Quand la température croît, l'anharmonicité cause une distribution de la fréquence de libration, si bien que la fréquence du maximum se déplace vers les basses fréquences ; mais pour $V_0 = 1500$ cal/mole le tableau IV.2 montre que la population des hauts niveaux de libration est trop faible pour que ce déplacement soit perceptible et rende compte, à lui seul, de la variation de σ_{Max} avec la température.

°C T	cm ⁻¹ σ_H	cm ⁻¹ σ_A	cm ⁻¹ σ_{Max}
- 45	45	45	46
- 20	45	44,5	41
+ 20	45	44	32,5
+ 60	45	43	24

TABLEAU IV.2



Évolution des spectres théoriques avec la température
 lorsque tous les paramètres du modèle sont constants.
 (Cas d'une libration harmonique.)

α unité arbitraire

Influence de l'anharmonicité
Cas d'une libration anharmonique.

Évolution des spectres théoriques avec la température

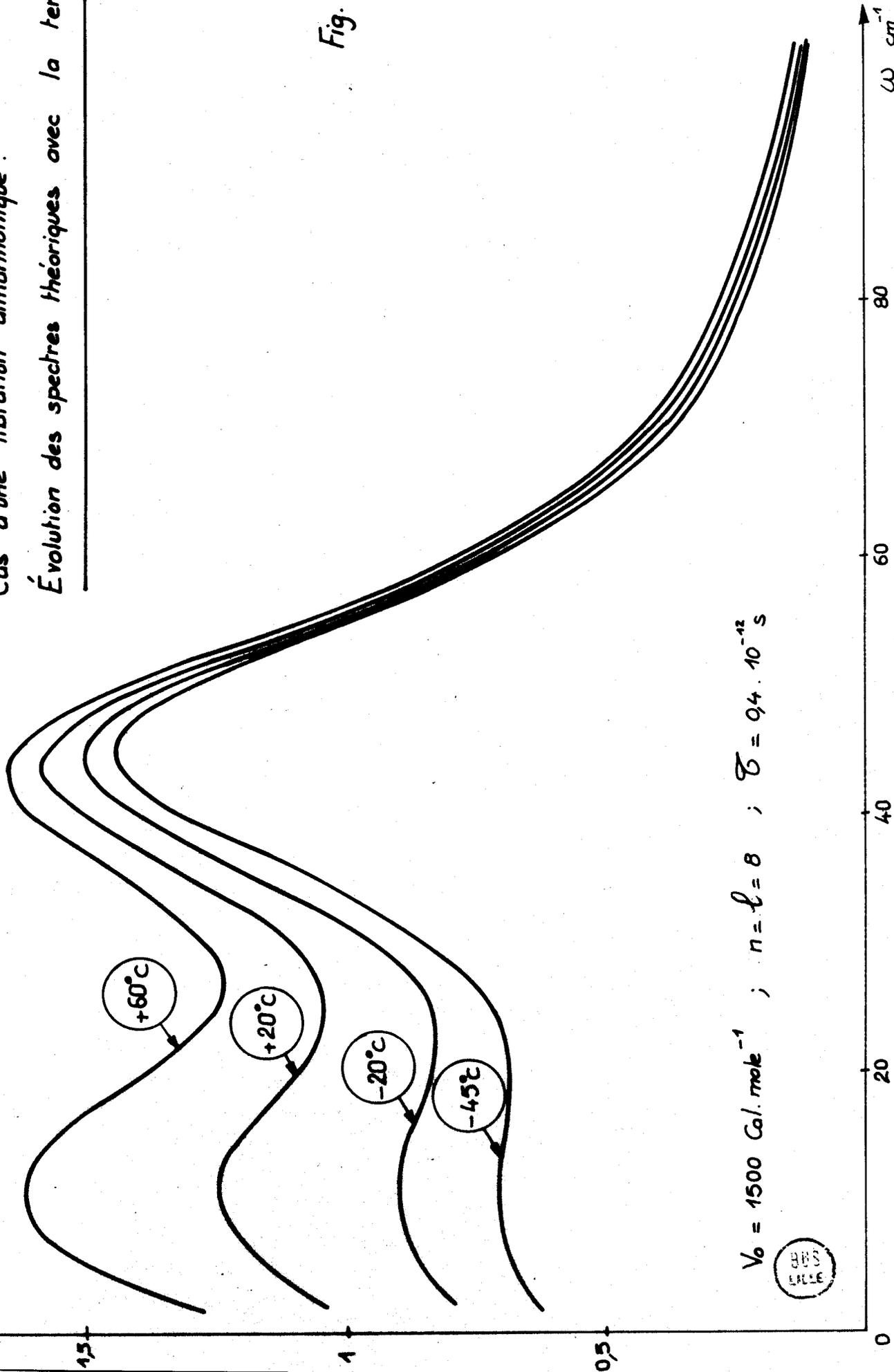


Fig. n°: 26

$V_0 = 1500 \text{ Cal. mole}^{-1}$; $n = l = 8$; $\tau = 94 \cdot 10^{-12} \text{ s}$

BNS
S.A.
LILLE

Remarque

Pour des valeurs de V_0 plus faibles, l'influence de l'anharmonicité est plus importante. C'est ce que nous mettons en évidence dans le tableau IV.3 en donnant par exemple au paramètre V_0 la valeur E déterminée au Chapitre I (§ IV,2) à partir de la théorie d'Eyring et en prenant $l = n = 9$. Dans la théorie d'Eyring, E décroît lorsque la température croît.

Dans ce tableau, $\sigma_{E,A}$ est la fréquence du maximum du spectre calculé et σ_{Max} celle du spectre mesuré.

$^{\circ}\text{C } T$	$V_0 = E$ cal/mole	$\sigma_{E,A}$ cm^{-1}	σ_{Max} cm^{-1}
- 45	1150	44	46
- 20	1100	41	41
+ 20	1000	37	32,5

TABLEAU IV.3

Ces résultats sont en accord avec ceux que nous avons obtenus, au moyen de la mécanique classique, dans un travail récent {37}.

Mais avec ces valeurs de V_0 , l'analogie de forme entre les spectres calculé et mesuré est moins satisfaisante qu'avec la valeur retenue, $V_0 = 1500$ cal/mole.

c) Influence d'une éventuelle variation de τ

 avec la température

Le tableau IV.4 où nous donnons, pour plusieurs valeurs de τ , les valeurs correspondantes de la fréquence σ_H du maximum du spectre calculé à -45°C dans l'approximation harmonique, montre que des variations de σ_H avec τ comparables à celles de σ_{Max} (tableau IV.5) ne pourraient être obtenues que pour des variations importantes de τ avec la température ; celles-ci entraîneraient des variations considérables de la forme du spectre calculé aux fréquences élevées, ce qui est contraire aux observations expérimentales.

$V_o = 1500$ cal/mole $l=n=7$ $T = -45^\circ\text{C}$	τ 10^{-12} s	σ_H cm^{-1}
	0,4	45
	0,3	44,5
	0,25	43
	0,2	42
	0,15	40

TABLEAU IV.4

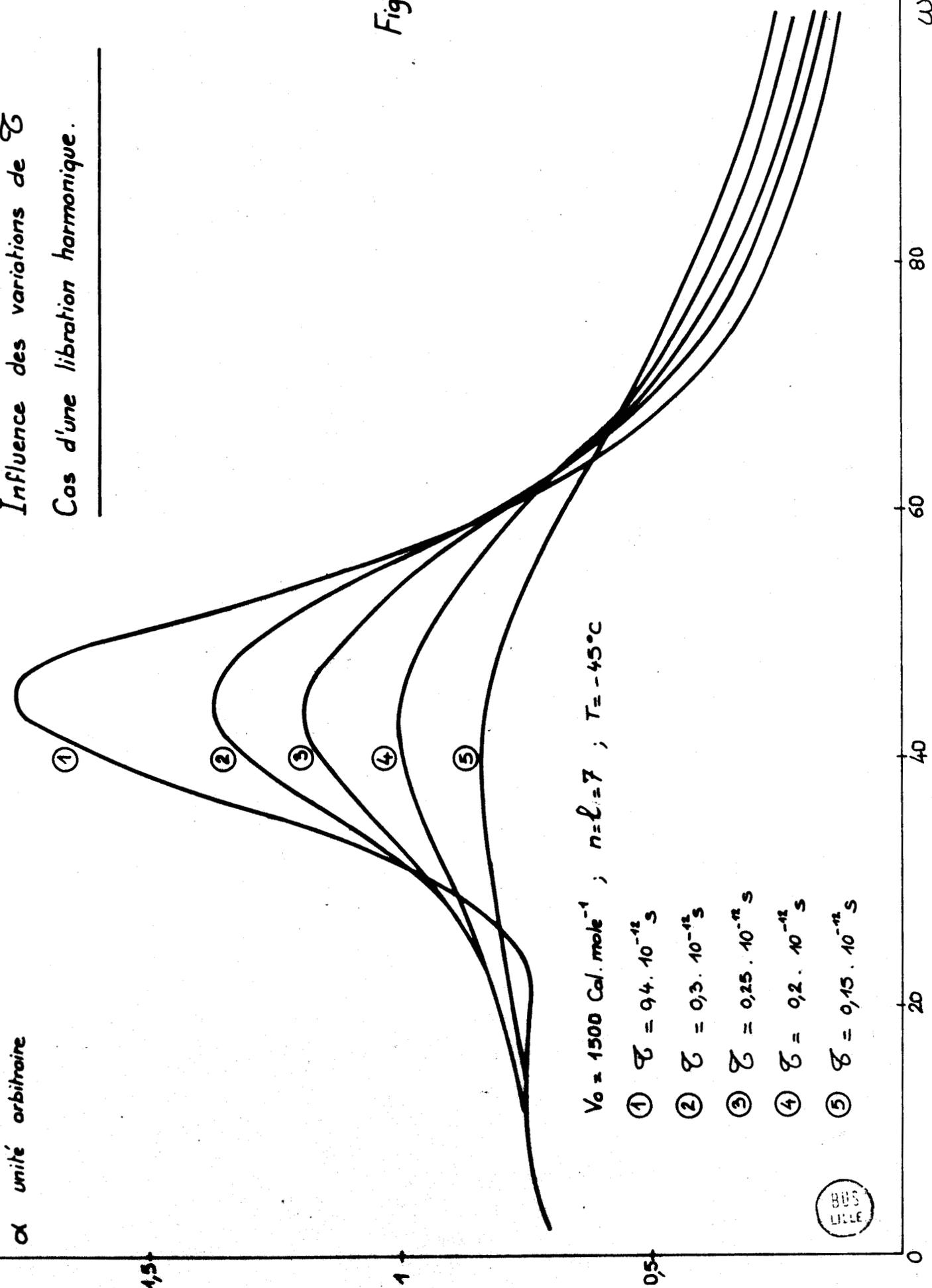
(Tiré de la figure 27)

$^\circ\text{C}$ T	σ_{Max} cm^{-1}
- 45	46
- 20	41
+ 20	32,5
+ 60	24

TABLEAU IV.5

*Influence des variations de τ
 Cas d'une libration harmonique.*

Fig. n°: 27

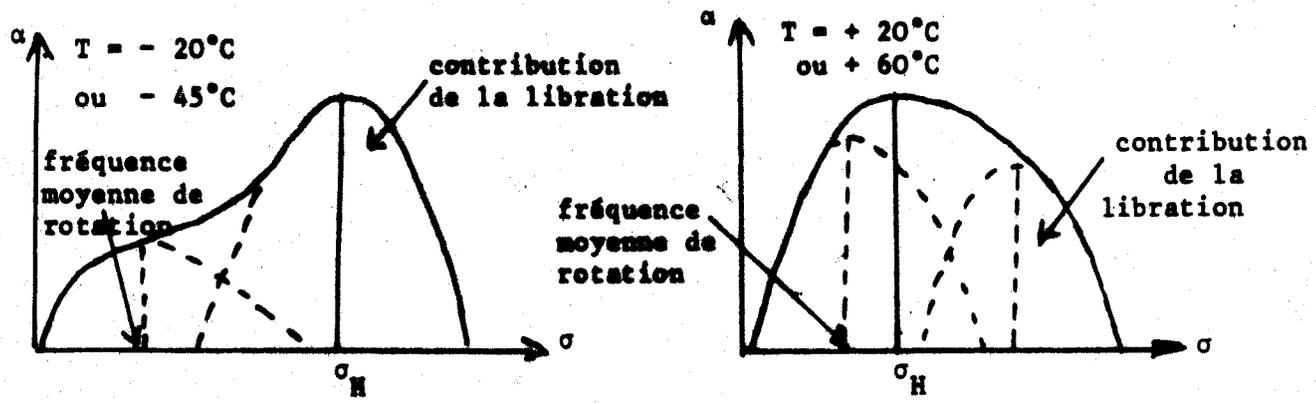


BUS
LILLE

Par conséquent d'éventuelles variations de τ avec la température seraient insuffisantes pour rendre compte, à elles seules, de la variation de σ_{Max} .

d) Influence de la rotation
.....

La figure 28 nous permet de constater qu'à $-45^{\circ}C$ et $-20^{\circ}C$ la fréquence σ_H du maximum du spectre calculé est identique à la fréquence de libration. Par contre, à $+20^{\circ}C$ et $+60^{\circ}C$, la contribution de la rotation est importante (fig 28) ; il en résulte que σ_H est situé entre la fréquence de libration et la fréquence moyenne de rotation, comme le montrent les schémas ci-dessous. Les variations de σ_H et σ_{Max} s'effectuent dans le même sens avec un ordre de grandeur équivalent.



Les importances relatives, sur les spectres calculés, de la rotation et de la libration dépendent surtout du rapport du nombre de molécules en rotation au nombre de molécules en libration ; elles sont peu

α unité arbitraire

Influence de la rotation

Cas d'une libration harmonique.

Évolution des spectres théoriques avec la température.

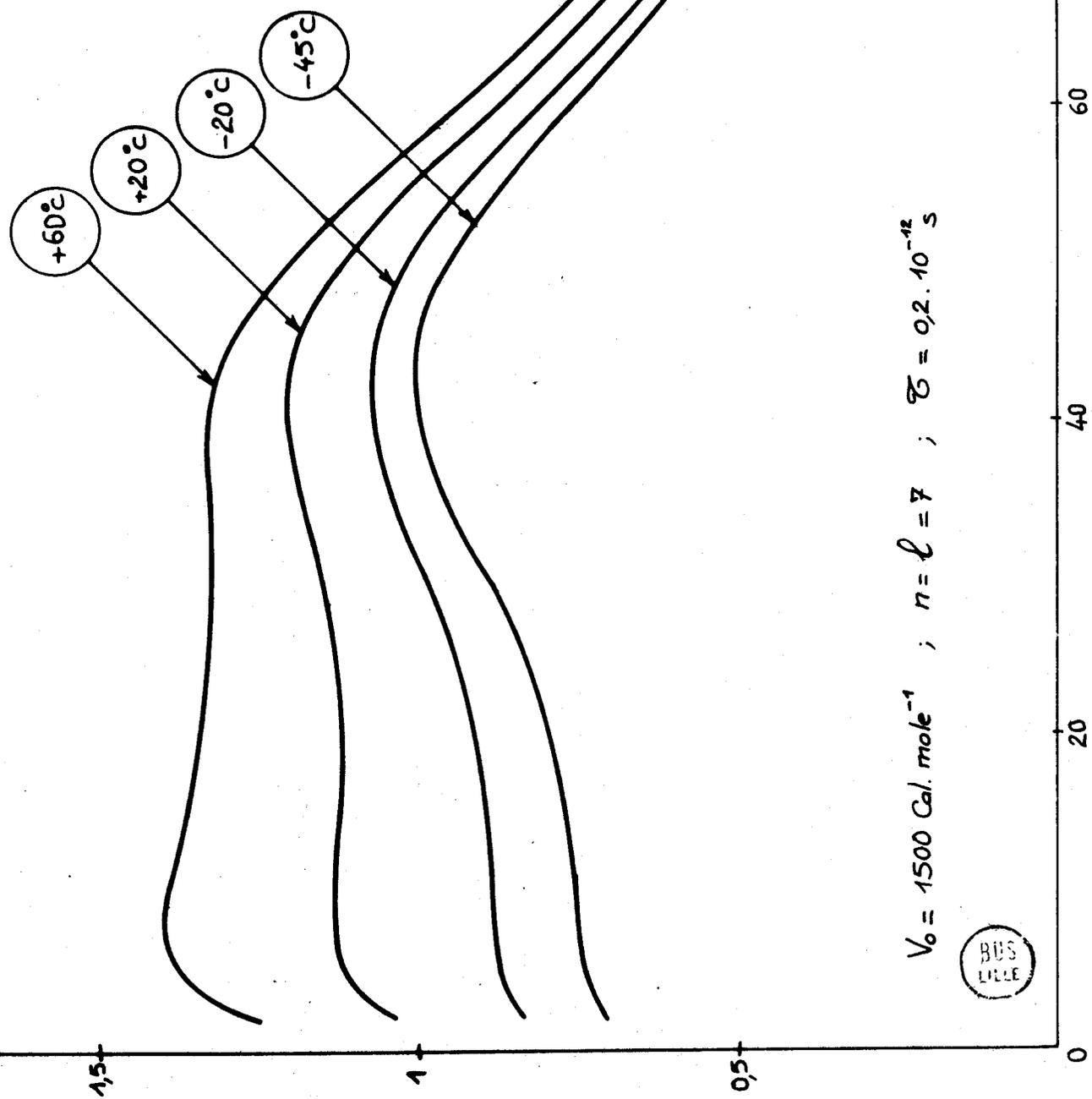


Fig n°: 28

$V_0 = 1500 \text{ Cal. mole}^{-1}$; $n = \ell = 7$; $\tau = 0.2 \cdot 10^{-12} \text{ s}$

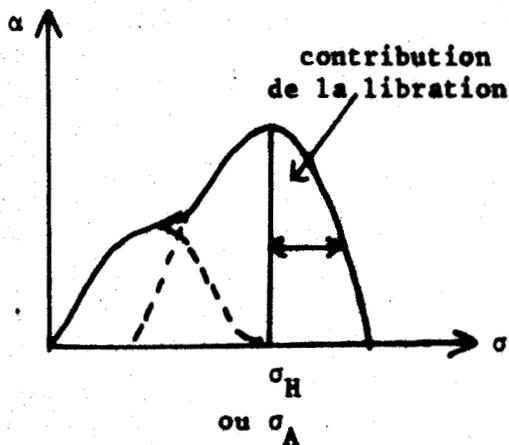
dépendantes des approximations effectuées dans le calcul de la contribution de la rotation à $I_0(\omega)$. C'est pourquoi le résultat précédent peut être retenu.

En conclusion, notre modèle permet de retrouver le phénomène de déplacement de la fréquence du maximum d'absorption quand la température varie. Ce déplacement peut être dû :

- en basses températures (- 45°C, - 20°C) à l'anharmonicité et aux variations de ω_0 et τ ,

- pour les températures plus élevées (+ 20°C, + 60°C), essentiellement à l'influence de la rotation.

2. Etude de la largeur des spectres en fonction de la température



Nous nous intéressons à la largeur $\Delta\sigma$ à mi-hauteur de l'aile haute fréquence des spectres, de manière à nous limiter à l'étude de la contribution de la libration. Nous envisageons donc séparément l'influence :

- de l'anharmonicité des "puits" de potentiel
- d'une éventuelle variation de τ avec la température.

Néanmoins nous devons tenir compte de l'influence de la rotation lorsque sa contribution est importante, c'est-à-dire lorsque la température est voisine ou supérieure à la température ambiante.

a) Influence de l'anharmonicité des "puits" de potentiel

Pour l'étude de cet effet, illustré par les courbes des figures 25 et 26, nous avons donné à τ une valeur suffisamment grande ($\tau = 0,4 \cdot 10^{-12}$ s) pour que soient séparées les contributions de la libration

et de la rotation.

Soient $\Delta\sigma_H$ et $\Delta\sigma_A$ les largeurs des spectres calculés respectivement dans l'approximation harmonique et dans l'approximation anharmonique et $\Delta\sigma_{exp}$ la largeur du spectre mesuré. Ces largeurs sont données dans le tableau IV.6 :

$^{\circ}\text{C } T$	$\Delta\sigma_H$ cm^{-1}	$\Delta\sigma_A$ cm^{-1}	$\Delta\sigma_{exp}$ cm^{-1}
- 45	13,5	15	28
- 20	13,5	15	31,5
+ 20	13,5	15,5	35
+ 60	13,5	16	40,5

TABLEAU IV.6

Notons que :

- d'une part les largeurs $\Delta\sigma_H$ et $\Delta\sigma_A$ sont sensiblement identiques.
- d'autre part les variations relatives de $\Delta\sigma_H$ et $\Delta\sigma_A$ avec la température sont beaucoup plus petites que celles de $\Delta\sigma_{exp}$.

En conséquence, la distribution des fréquences apportée par l'anharmonicité a très peu d'influence sur la largeur des spectres calculés tout au moins dans le cas des valeurs numériques affectées aux paramètres du modèle.

b) Influence d'une éventuelle variation de τ

 avec la température

Les courbes de la figure 27 tracées pour plusieurs valeurs de τ dans l'approximation harmonique nous permettent de dresser le tableau IV.7 où $\Delta\sigma_H$ est la largeur des spectres calculés à -45°C . Nous donnons dans le tableau IV.8 la largeur des spectres du 1.1.1-trichloroéthane mesurés à différentes températures.

$10^{-12} \text{ s } \tau$	$\text{cm}^{-1} \Delta\sigma_H$
0,25	23,5
0,15	39

TABLEAU IV.7

$^\circ\text{C } T$	$\text{cm}^{-1} \Delta\sigma_{\text{exp}}$
- 45	28
+ 60	40,5

TABLEAU IV.8

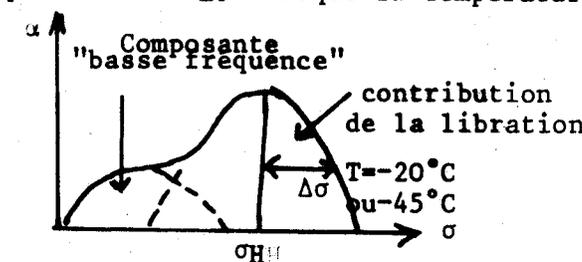
Les résultats présentés dans le tableau IV.7 montrent que des variations $\Delta\sigma_H$ comparables à celles de $\Delta\sigma_{\text{exp}}$ (tableau IV.8) pourraient être obtenus pour des variations de τ qui entraîneraient des variations importantes de la forme du spectre aux fréquences élevées ; ceci ne peut être admis, parce que contraire à ce que nous révèle l'expérience.

c) Influence de la rotation

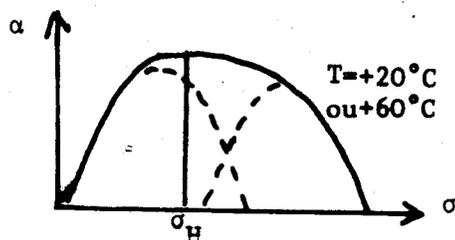
Nous avons montré qu'aux températures de $+20^\circ\text{C}$ et $+60^\circ\text{C}$ l'influence de la rotation entraîne un déplacement important de σ_H avec la température. Il en résulte, dans ce domaine de températures, une variation

importante de $\Delta\sigma$ lorsque la température varie comme le montrent la figure (28)

et les schémas ci-contre.



Nous en déduisons une confirmation partielle de l'hypothèse selon laquelle la rotation contribue à la composante "basse fréquence" de la décomposition empirique des spectres expérimentaux exposée au Chapitre II (figure 11).



En conclusion, la valeur de $\Delta\sigma$ croît en même temps que la température. Cette variation peut être attribuée :

- en basses températures (- 20°C, - 45°C), à l'anharmonicité et à une éventuelle variation de τ avec la température,
- aux températures plus élevées (+ 20°C, + 60°C), à l'influence de la rotation.



Si la faible valeur de τ ($0,25 \cdot 10^{-12}$ s) explique la valeur importante de la largeur $\Delta\sigma$ des spectres, elle n'en est pas l'explication complète surtout aux basses températures (figures 22, 29, 30, 31, 23, 32, 33, 34). Il est probable que la distribution du potentiel, les influences de la translation et du moment induit que nous avons négligées dans cette étude, interviennent et sont la cause des écarts entre les valeurs calculées et mesurées de $\Delta\sigma$, bien que ces écarts soient relativement peu importants (\neq 15%).

3) Etude de la forme analytique des spectres aux fréquences élevées

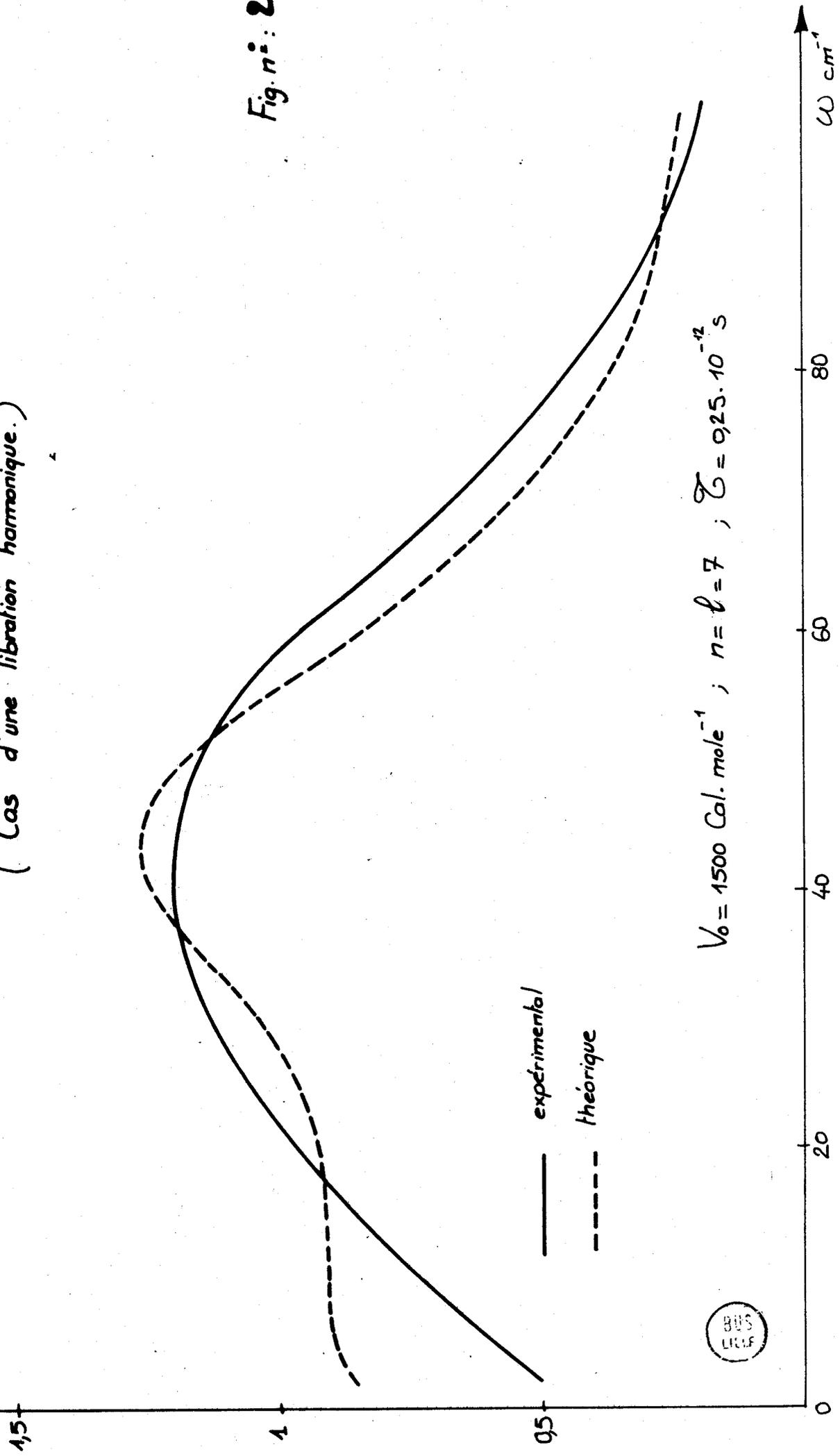
Aux fréquences élevées le coefficient d'absorption calculé en unité arbitraire est proche de la valeur mesurée. Ce résultat est vérifié pour toutes les températures (figures 22, 29, 30, 31, 23, 32, 33, 34) en modifiant légèrement la valeur de τ en fonction de la température.

α unité arbitraire

Comparaison du spectre d'absorption théorique

au spectre d'absorption expérimental à -20°C

(Cas d'une libration harmonique.)



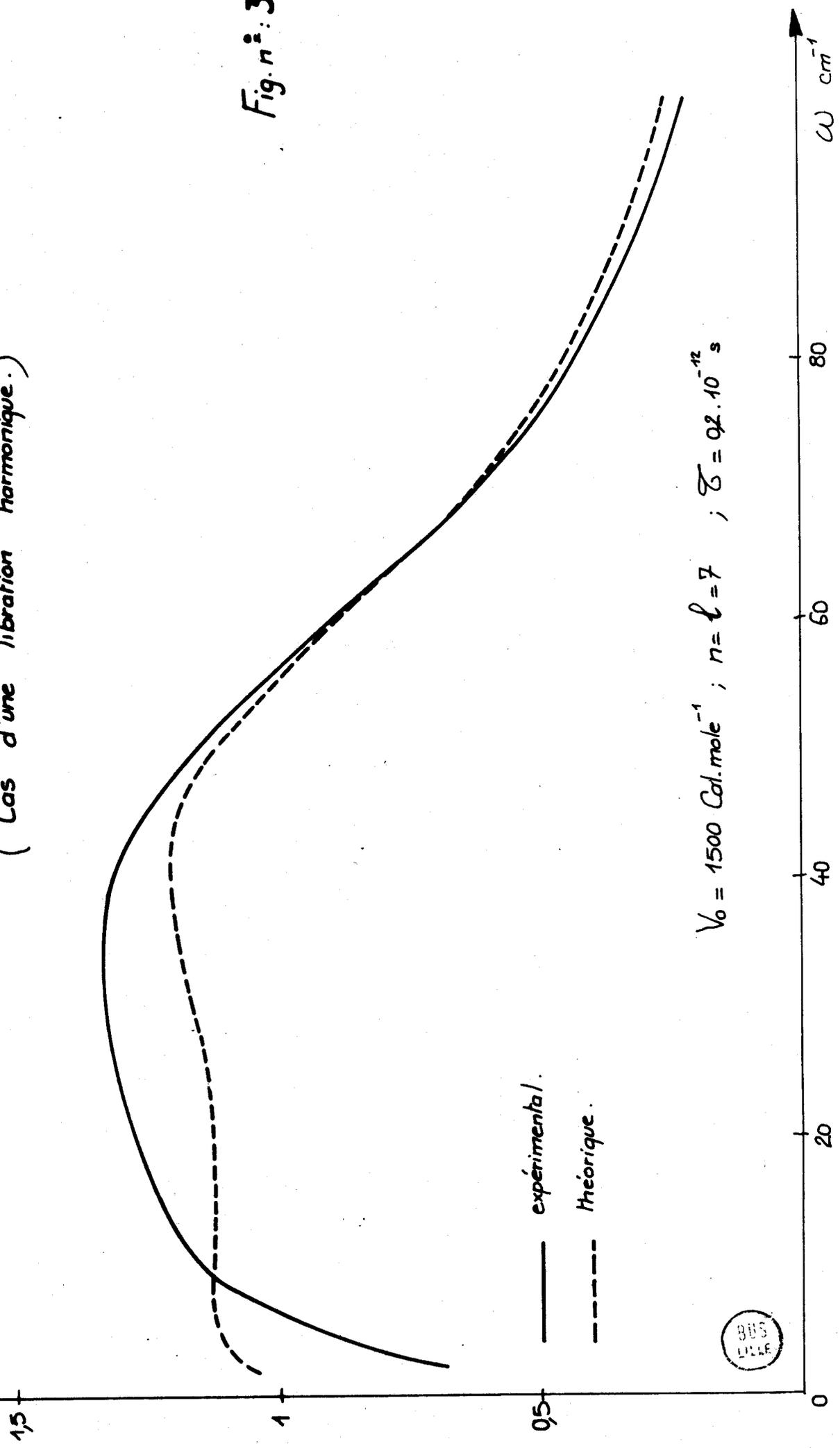
α unité arbitraire

Comparaison du spectre d'absorption théorique

ou spectre d'absorption expérimental à $+20^\circ\text{C}$

(Cas d'une libration harmonique.)

Fig. n°: 30



— expérimental.
- - - théorique.

$V_0 = 1500 \text{ Cal.mole}^{-1}$; $n = l = 7$; $\tau = 0.2 \cdot 10^{-12} \text{ s}$

BUS
LILLE

α unité arbitraire

Comparaison du spectre d'absorption théorique

ou spectre d'absorption expérimental à $+60^{\circ}\text{C}$

(Cas d'une libration harmonique.)

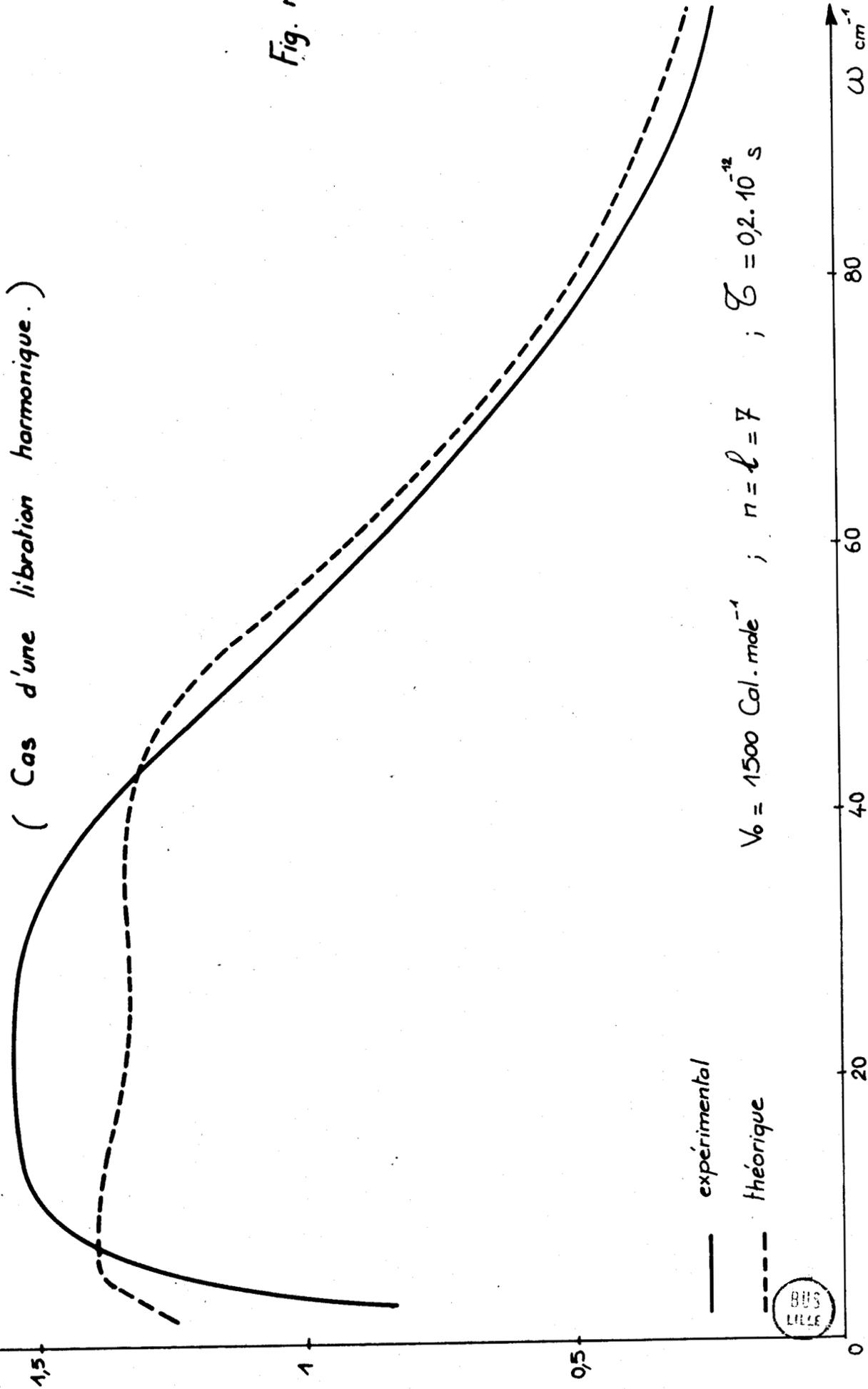


Fig. n° 31

Comparaison du spectre d'absorption théorique
au spectre d'absorption expérimental à -20°C

(Cas d'une libration anharmonique.)

Fig. n° 32

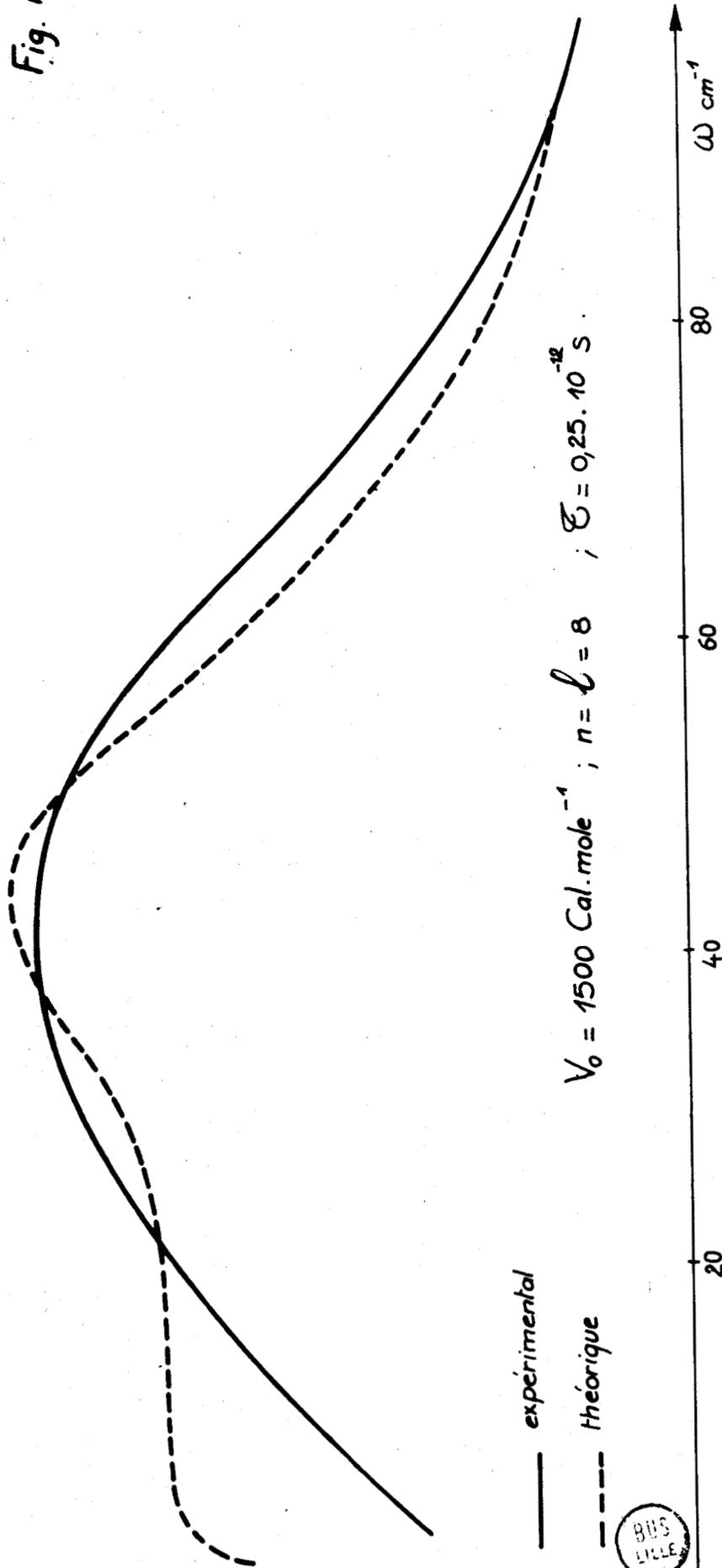
α unité arbitraire

1,5

1

0,5

0



BMS
LILLE

α unité arbitraire

Comparaison du spectre d'absorption théorique

au spectre d'absorption expérimental à $+20^{\circ}\text{C}$

(Cas d'une libration anharmonique.)

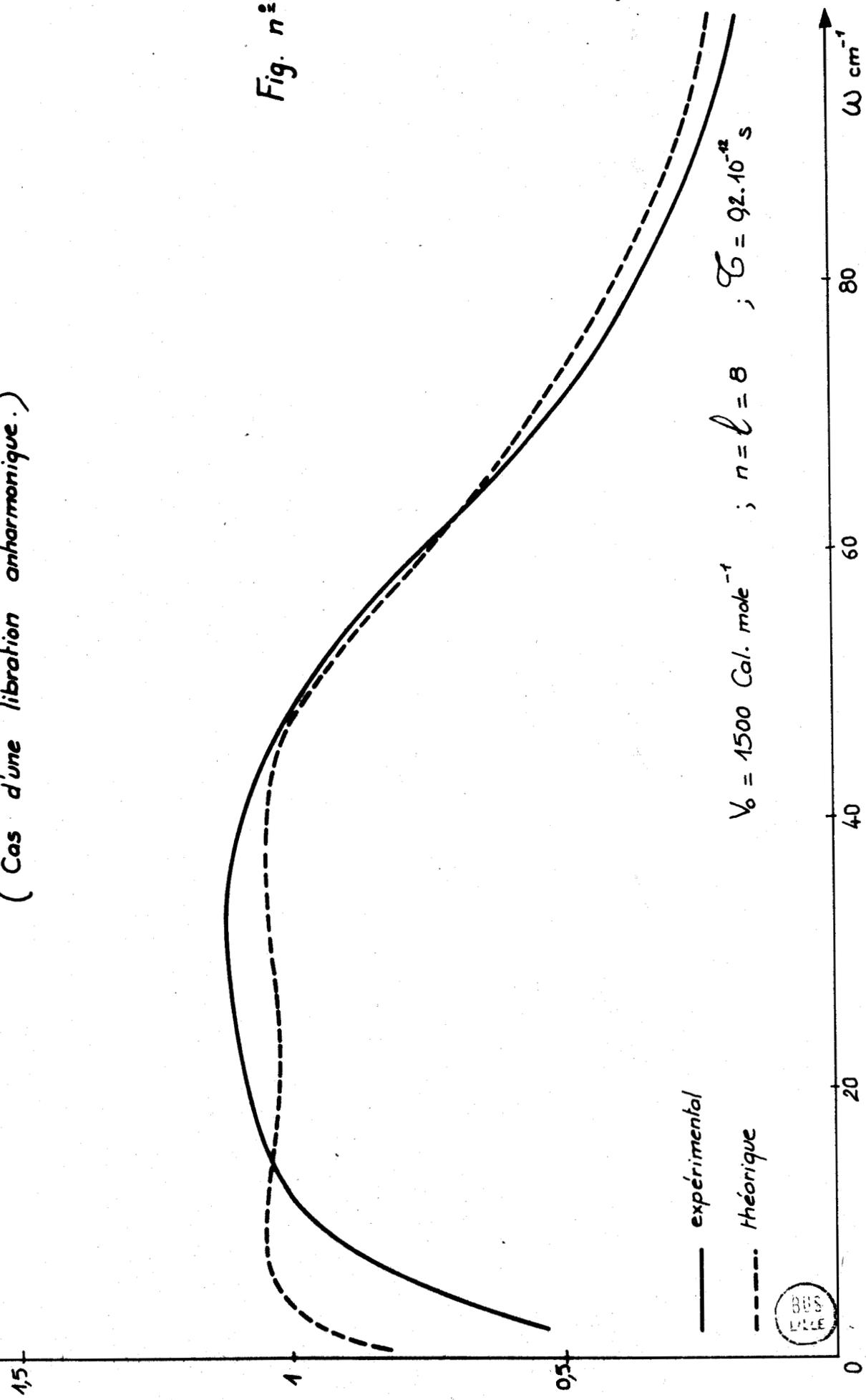
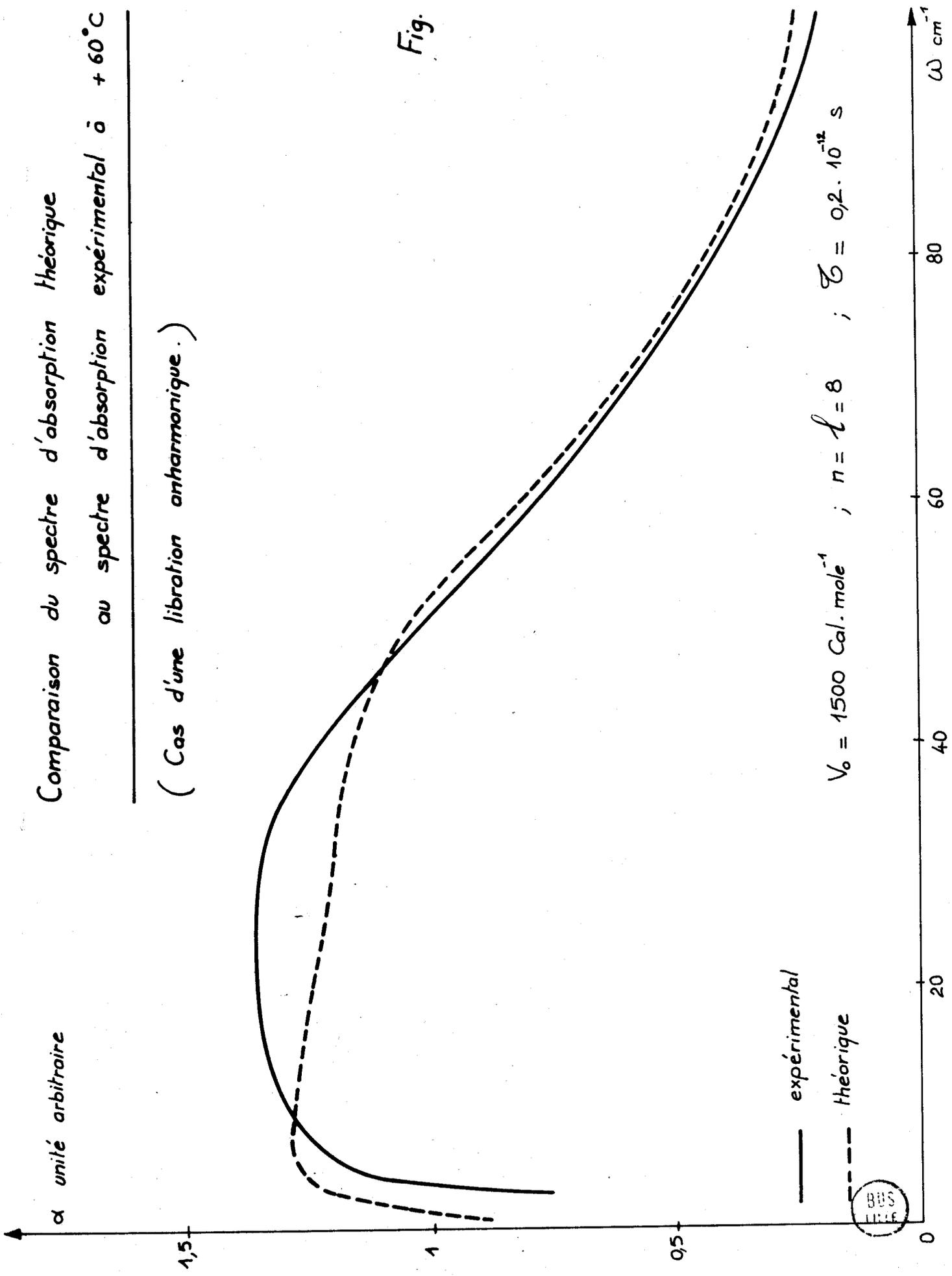


Fig. n° : 33

Comparaison du spectre d'absorption théorique

au spectre d'absorption expérimental à $+60^{\circ}\text{C}$

(Cas d'une libration anharmonique.)



— expérimental
 - - - théorique

$V_0 = 1500 \text{ Cal. mole}^{-1}$; $n = l = 8$; $\tau = 0,2 \cdot 10^{-12} \text{ s}$

Fig. n°: 34

BUS
LIRE

Par conséquent, à toute température, la forme analytique du spectre calculé aux fréquences élevées est approximativement donnée par la loi (II-1) :

$$\alpha(\omega) = A \omega^4 e^{-\omega/\omega_0}$$

III. VALEUR ABSOLUE DU COEFFICIENT D'ABSORPTION CALCULE EN FONCTION DE LA FREQUENCE ; COMPARAISON ENTRE LES SPECTRES CALCULE ET MESURE

Nous calculons la valeur absolue du coefficient d'absorption à partir de l'expression :

$$\alpha_{th}(\omega) = K \omega^2 \int_0^{\infty} \phi(t) \cos \omega t dt \quad (II-17)$$

avec :

$$K = \frac{N \mu^2}{3 \epsilon_0 kT} \frac{1}{c \sqrt{\epsilon(\infty)}} \left[\frac{\epsilon(\infty) + 2}{3} \right]^2$$

La figure 35 donne le spectre calculé dans l'approximation harmonique à - 45°C avec les valeurs numériques suivantes :

$$N = 6,77 \cdot 10^{21} \text{ molécules/cm}^3 \quad (\text{valeur tirée de \{17\}})$$

$$\epsilon(\infty) = 2,2 \quad (\text{valeur estimée à partir de \{69\}})$$

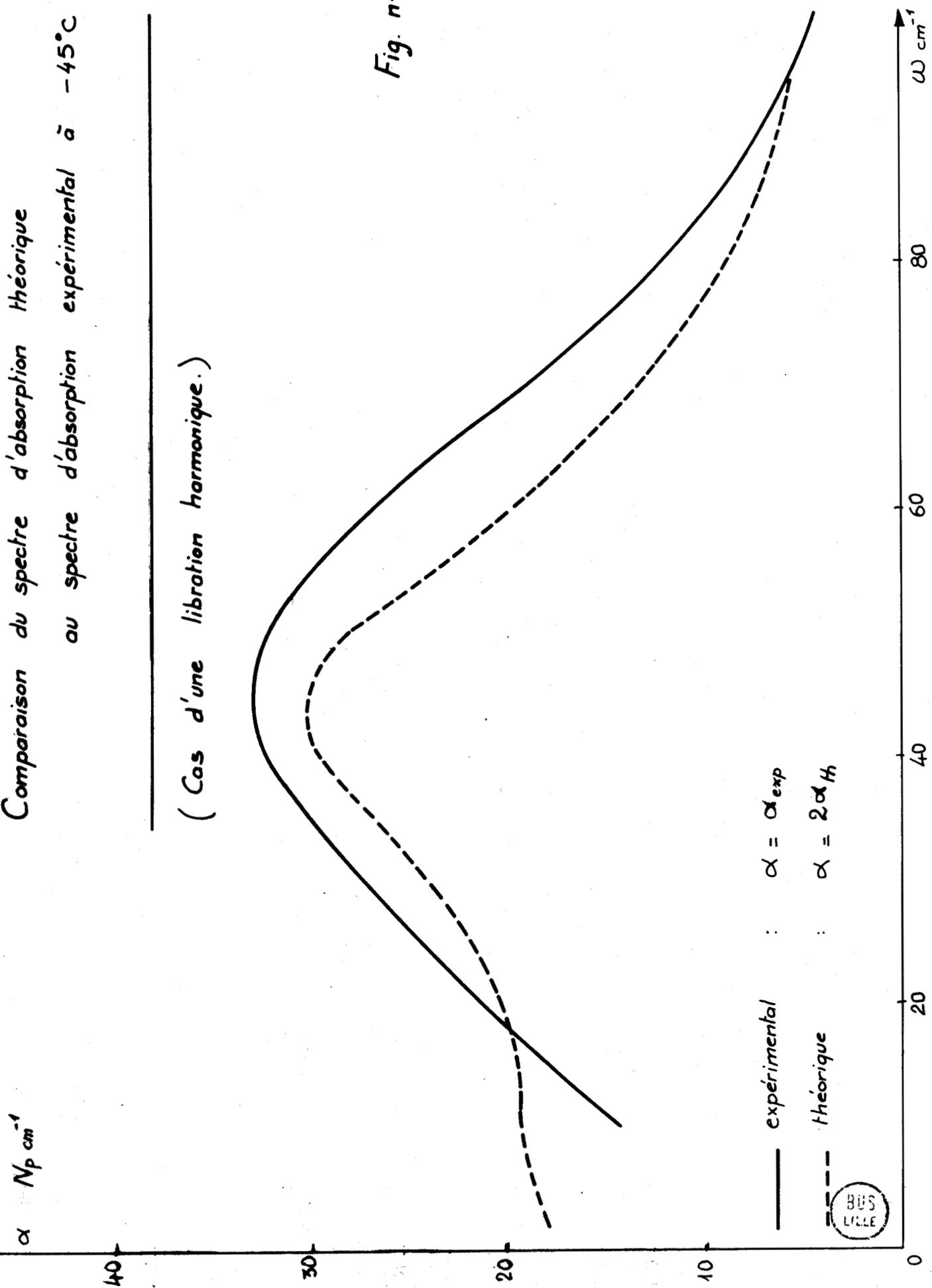
correspondant au 1.1.1-trichloroéthane.

Pour comparer ce spectre à celui du 1.1.1-trichloroéthane à la même température il faut noter que la règle de somme de Gordon s'écrit :

Comparaison du spectre d'absorption théorique
ou spectre d'absorption expérimental à -45°C

(Cas d'une libration harmonique.)

Fig. n° : 35



- dans le plan (un degré de liberté)

$$\phi(o) = - \frac{kT}{I}$$

- dans l'espace (deux degrés de liberté)

$$\phi(o) = - \frac{kT}{2I}$$

L'aire intégrée prévue dans le cas d'un mouvement dans l'espace est donc deux fois plus élevée que celle prévue dans le cas d'un mouvement plan. C'est pourquoi nous comparerons :

$$\alpha_{\text{exp}} \text{ à } 2 \alpha_{\text{th}}$$

où α_{exp} est le coefficient d'absorption mesuré du 1.1.1-trichloroéthane.

Sur la figure 35 nous avons tracé le spectre mesuré du 1.1.1-trichloroéthane. On peut remarquer que, malgré les nombreuses imperfections du modèle, le coefficient d'absorption calculé en valeur absolue avec les valeurs des paramètres du 1.1.1-trichloroéthane est très voisin de celui mesuré.

CONCLUSION

En nous référant aux spectres mesurés du 1.1.1-trichloroéthane, nous concluons que les spectres calculés en utilisant à la fois le formalisme de la mécanique quantique et la fonction mémoire rendent assez bien compte des grands phénomènes expérimentaux suivants :

- le déplacement de la fréquence du maximum d'absorption avec la température,

- la largeur importante des spectres à toutes les températures

- la forme analytique des spectres en hautes fréquences à toutes les températures.

Nous obtenons même un spectre calculé en valeur absolue voisin du spectre mesuré.

Mais, aux basses fréquences, les spectres calculés diffèrent notablement des spectres mesurés. Nous notons cependant (figures 22, 29, 30, 31, 23, 32, 33, 34) que cette différence est d'autant plus faible que la température est plus élevée.

Cette constatation nous incite à penser que lorsque la température croît, la population des états correspondants à des mouvements de très grandes amplitudes, cause de destruction de cage, devient très importante de sorte que τ_0 , durée de vie moyenne de la cage, tend vers τ , intervalle de temps moyen entre deux "chocs". Il paraît donc vraisemblable que l'hypothèse $\tau_0 = \tau$ envisagée dans le présent travail est d'autant mieux vérifiée que la température est plus élevée.

Signalons qu'une étude est actuellement menée avec des paramètres τ_0 et τ de valeurs différentes.

C O N C L U S I O N

--0000000--

Le présent travail fait partie d'une étude menée par l'équipe de spectroscopie hertzienne et infrarouge lointain des phases liquide et plastiques en vue de proposer une théorie semi-quantique de l'absorption dipolaire électrique des milieux condensés. L'extension des mesures d'absorption de la phase liquide aux phases plastiques d'un même corps devrait faciliter cette étude en fournissant des renseignements et des critères de comparaison supplémentaires.

Ainsi le premier but du travail présenté a été la mise au point d'une cellule de mesure de permittivité statique et d'un dispositif de mesure du coefficient d'absorption à la fréquence de 300 GHz en phase plastique. Ceci nous a permis de faire une étude systématique de l'absorption en phases liquide et plastique du 1.1.1-trichloroéthane en fonction de la température, de + 60°C à - 45°C.

D'un point de vue théorique, nous avons essayé un schéma de calcul liant les spectres d'absorption à une dynamique moléculaire hypothétique des milieux condensés.

En l'absence de tout renseignement sur les structures et les potentiels d'interaction dans de tels milieux, nous avons développé les calculs à partir d'un modèle simplifié couramment proposé dans la littérature et complété au sein de l'équipe par quelques hypothèses sur son comportement stochastique.

Les molécules sont supposées d'un moment induit négligeable et n'avoir qu'un seul degré de liberté dans un potentiel de cage, orientationnel à n puits de largeur $2\pi/l$ et dont les fluctuations transitoires, brèves et

aléatoires agissent sur les molécules comme des chocs qui modifient leur état dynamique, lié au potentiel moyen, tous les intervalles de temps moyen τ . Dans le présent travail la durée de vie τ_0 des cages {14'} ou, ce qui revient au même, de l'orientation des "puits", est supposée du même ordre de grandeur que τ .

Nous avons pu montrer que, dans ces conditions, et grâce à l'introduction de la fonction mémoire {55, 57, 8} adaptée à l'hypothèse de chocs et qui rend compte des fluctuations précitées, le calcul des spectres d'absorption se ramène au calcul des fonctions d'onde et des énergies non perturbées.

Les fonctions d'onde, les niveaux d'énergie et les probabilités de transition, inconnus pour un librateur dans ce type de potentiel, ont pu être approchés. Nous en avons déduit les spectres d'absorption.

La confrontation des spectres calculés aux spectres du 1.1.1-trichloroéthane mesurés prouve que le modèle proposé donne une explication satisfaisante des principales caractéristiques de l'absorption dipolaire des phases liquide et plastiques en infrarouge lointain, notamment le déplacement de la fréquence du maximum d'absorption avec la température, la largeur des spectres et leur forme en hautes fréquences.

Les résultats obtenus nous font espérer que :

- les techniques de mesure proposées pourront être étendues, moyennant quelques adaptations, à tout le domaine des fréquences hertziennes et ultra-hertziennes

- le schéma de calcul pourra contribuer à l'étude de modèles plus complexes.

A N N E X E I

EXPRESSION DES COEFFICIENTS λ_j
 DU DEVELOPPEMENT $\Phi_N(\theta) = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \lambda_j \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right)$

Si dans (III-1) on exprime le potentiel périodique $V(\theta)$ sous la forme :

$$V(\theta) = V_0 + \sum_{j=-\infty}^{+\infty} U \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right)$$

les solutions approchées de (III-1) sont :

$$\Phi_N(\theta) = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \lambda_j \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right)$$

où $\psi_{oN}(\theta)$ est solution de :

$$(III-2) \quad -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \psi_{oN}}{d\theta^2} + U(\theta) \psi_{oN}(\theta) = E_{oN} \psi_{oN}(\theta)$$

Les fonctions $\psi_{oN}(\theta)$ sont choisies réelles et orthonormées. On suppose qu'elles s'amortissent rapidement hors du puits.

Les fonctions $\Phi_N(\theta)$ satisfont les conditions :

$$(1) \quad \Phi_N(\theta + 2\pi) = \Phi_N(\theta)$$

$$(2) \quad \int_T \Phi_M^* \Phi_N d\theta = \delta(M - N)$$

où T est une période de 2π d'origine quelconque.

$$(3') \quad \left| \Phi_N \left(\theta + \frac{2k\pi}{m} \right) \right|^2 = \left| \Phi_N(\theta) \right|^2$$

Compte tenu de ces conditions, la solution de (III-1) est, d'après le théorème de Floquet (68), de la forme :

$$\Phi(\theta) = e^{iq\theta} u(\theta) \text{ où } u\left(\theta + \frac{2\pi}{n}\right) = u(\theta) \text{ où } q \text{ est un entier.}$$

Il en résulte que :

$$(3'') \quad \Phi_N\left(\theta + \frac{2\pi}{n}\right) = e^{i\frac{2\pi q}{n}} \Phi_N(\theta)$$

Exprimons les coefficients complexes λ_j sous la forme :

$$\lambda_j = \rho_j e^{i\alpha_j}$$

En les reportant dans la relation (3'), le deuxième membre de cette relation s'écrit :

$$\begin{aligned} \left| \Phi_N(\theta) \right|^2 &= \left[\sum_j \rho_j e^{i\alpha_j} \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \right] \left[\sum_l \rho_l e^{-i\alpha_l} \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi l}{n} \right) \right] \\ &= \sum_{j,l} \rho_j \rho_l e^{i(\alpha_j - \alpha_l)} \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi l}{n} \right) \end{aligned}$$

qui se réduit, si on admet que le recouvrement des fonctions d'onde est négligeable, à :

$$\left| \Phi_N(\theta) \right|^2 \approx \sum_j \rho_j^2 \psi_{oN}^2 \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right)$$

De même le premier membre de (3') s'écrit :

$$\left| \Phi_N\left(\theta + \frac{2k\pi}{n}\right) \right|^2 \approx \sum_j \psi_{oN}^2 \left[\theta - \frac{2\pi}{n} (j - k) \right] \cdot \rho_j^2$$

En faisant le changement de variable $i = j - k$ et en identifiant les deux membres de (3') il vient :

$$\rho_j = \rho_{j+k}$$

quel que soit le positif ou négatif et donc que :

$$\rho_j = \rho$$

où ρ est une constante positive, indépendante de j .

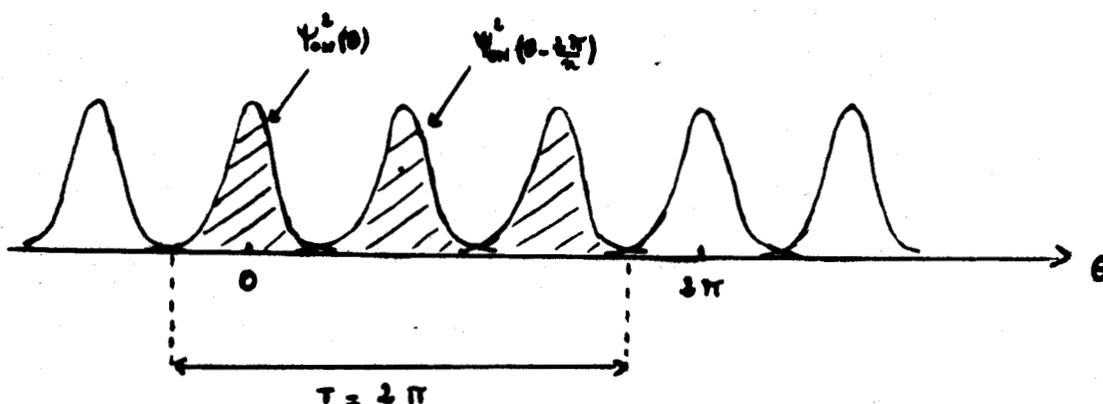
La normalisation de $\Phi_N(\theta)$ va nous donner la valeur de ρ . En effet, $\Phi_N(\theta)$ doit vérifier :

$$\int_T \Phi_N(\theta)^2 d\theta = 1$$

ce qui donne, en négligeant le recouvrement des fonctions d'onde :

$$\rho^2 \int_T \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \psi_{0N}^2 \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) d\theta = 1$$

Considérons le schéma suivant :



L'intégrale

$$\int_T \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \psi_{0N}^2 \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) d\theta$$

est pratiquement égale à l'aire hachurée, soit par conséquent à :

$$\sum_{j=0}^{n-1} \int_T \psi_{oN}^2 \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) d\theta$$

ou encore à :

$$\sum_{j=0}^{n-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oN}^2 \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) d\theta$$

puisque l'on admet que $\psi_{oN}(\theta)$ s'amortit très rapidement en dehors du puits.

Comme les fonctions $\psi_{oN}(\theta)$ sont normalisées, il vient $n\rho^2 = 1$, donc :

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{n}}$$

On peut donc écrire $\Phi_N(\theta)$ sous la forme :

$$\Phi_N(\theta) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{i\alpha_j} \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right)$$

et :

$$\Phi_N \left(\theta + \frac{2\pi l}{n} \right) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{i\alpha_j} \psi_{oN} \left[\theta - \frac{2\pi (j-1)}{n} \right]$$

En reportant ces deux expressions dans (3), on obtient :

$$e^{i\alpha_j} + 1 = e^{i \left(\alpha_j + \frac{2q\pi}{n} \right)}$$

d'où :

$$\alpha_{j+1} = \alpha_j + \frac{2q\pi}{n}$$

D'une manière générale :

$$\alpha_j = \alpha_0 + \frac{2\pi q}{n} j$$

et $\Phi_N(\theta)$ se met sous la forme :

$$\Phi_N(\theta) = \frac{e^{i\alpha_0}}{\sqrt{n}} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{i \frac{2\pi q}{n} j} \psi_{0N} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right)$$

L'entier q n'est pas unique, et on peut construire m fonctions Φ_N indépendantes les unes des autres correspondant aux valeurs de $q = 0, 1, \dots, n - 1$. Les autres valeurs de q multiples (au signe près) de ces valeurs donnent des fonctions $\Phi_N(\theta)$ linéairement dépendantes car :

$$e^{i \frac{2\pi q}{n}}$$

admet la période 2π pour $\frac{2\pi q}{n}$.

Pour distinguer les m fonctions les unes des autres, nous les désignerons par $\Phi_{Nq}(\theta)$ où $q = 0, 1, 2, \dots, n - 1$.

Etant donné l'arbitraire de phase sur $\Phi_{Nq}(\theta)$, nous écrivons Φ_{Nq} sous la forme :

$$\Phi_{Nq}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{i \frac{2\pi q}{n} j} \psi_{0N} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right)$$

Vérifions maintenant si les fonctions $\Phi_{Nq}(\theta)$ respectent les conditions d'orthogonalité :

$$(4) \quad \int_T \Phi_{Nq}^* \Phi_{Mp} d\theta = \delta(N - M) \delta(p - q)$$

on a :

$$\int_T \Phi_{Nq}^* \Phi_{Mp} d\theta = \frac{1}{n} \sum_{j, l} e^{i \frac{2\pi}{n} (pl - jq)} \left[\int_T \psi_{0N} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \psi_{0M} \left(\theta - \frac{2\pi l}{n} \right) d\theta \right]$$

En négligeant les intégrales du type :

$$\int_T \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \psi_{oM} \left(\theta - \frac{2\pi l}{n} \right) d\theta \quad \text{avec } l \neq j$$

devant 1 (on néglige le recouvrement des fonctions d'onde), on obtient :

$$\int_T \bar{\phi}_{Nq}^* \bar{\phi}_{Mp} d\theta \neq \frac{1}{n} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{i \frac{2\pi j}{n} (p - q)} \left[\int_T \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \psi_{oM} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) d\theta \right]$$

En admettant que les fonctions d'onde s'amortissent rapidement, on a, comme pour le calcul de ρ

$$\int_T \bar{\phi}_{Nq}^* \bar{\phi}_{Mp} d\theta \neq \frac{1}{n} \sum_{j=0}^{n-1} e^{i \frac{2\pi j}{n} (p - q)} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \psi_{oM} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) d\theta$$

donc :

$$\int_T \bar{\phi}_{Nq}^* \bar{\phi}_{Mp} d\theta \neq \frac{1}{n} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oN}(\theta) \psi_{oM}(\theta) d\theta \right] \left[\sum_{j=0}^{n-1} e^{i \frac{2\pi j}{n} (p - q)} \right]$$

Cette relation permet immédiatement de vérifier que :

- quand $M \neq N$, alors

$$\int_T \bar{\phi}_{Nq}^* \bar{\phi}_{Mp} d\theta \neq 0$$

quels que soient p et q car l'orthogonalité des fonctions $\psi_{oN}(\theta)$ entraîne que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oN}(\theta) \psi_{oM}(\theta) d\theta = \delta(M - N)$$

- quand $M = N$

. si $p = q$, alors :

$$\sum_{j=0}^{n-1} e^{i \frac{2\pi j}{n} (p - q)} = n$$

et on a :

$$\int_T \phi_{Nq}^* \phi_{Mp} d\theta \neq 1$$

. si $p \neq q$, alors :

$$\sum_{j=0}^{n-1} e^{i \frac{2\pi j}{n} (p - q)} = 0$$

puisque $p - q$ est un nombre entier. Il en résulte que :

$$\int_T \phi_{Nq}^* \phi_{Mp} d\theta \neq 0$$

On en conclut donc que la forme proposée pour $\phi_{Nq}(\theta)$:

$$\phi_{Nq}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} e^{i \frac{2\pi q}{n} j} \psi_{0N} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right)$$

vérifie la condition (4) d'orthogonalité si les fonctions ψ_{0N} s'amortissent très rapidement hors des puits.

A N N E X E II

PROPRIETE ESSENTIELLE DES PROBABILITES DE TRANSITION
ENTRE ETATS DE LIBRATION DANS LE CAS D'UN POTENTIEL
A n PUIITS

Nous voulons montrer que :

$$\sum_{pq} \left[|\langle MP | \cos\theta | Nq \rangle|^2 + |\langle MP | \sin\theta | Nq \rangle|^2 \right] =$$

$$n \left[\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oM}^* \cos\theta \psi_{oN}(\theta) d\theta \right)^2 + \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oM}^* \sin\theta \psi_{oN} d\theta \right)^2 \right]$$

où $\psi_{oM}^* = \psi_{oN}$, puisque ψ_{oM} est réelle, sachant que :

- les fonctions $\psi_{oM}(\theta)$ s'amortissent très rapidement lorsque θ s'écarte de la valeur $\theta = 0$ (hypothèse C.1)

- les fonctions d'ondes Φ_{Mp} correspondant à l'état $|Mp\rangle$ s'écrivent :

$$(2) \quad \Phi_{Mp} = \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i \frac{2\pi p j}{n}}}{\sqrt{n}} \psi_{oM} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right)$$

Compte tenu de (2), l'élément de matrice $\langle Mp | \cos\theta | Nq \rangle$ s'écrit :

$$\langle Mp | \cos\theta | Nq \rangle = \frac{1}{n} \int_T \left(\sum_{j=-\infty}^{+\infty} \psi_{oM} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) e^{-i \frac{2\pi p j}{n}} \right) \left(\sum_{l=-\infty}^{+\infty} \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi l}{n} \right) e^{i \frac{2\pi q l}{n}} \right) \cos\theta d\theta$$

où le symbole T signifie que l'on intègre sur une période de 2π

Les fonctions $\psi_{oM}(\theta)$ s'amortissant, par hypothèse, très rapidement lorsque θ s'écarte de la valeur $\theta = 0$, nous négligeons, dans le calcul de l'élément de matrice $\langle Mp | \cos\theta | Nq \rangle$, les termes

$$\psi_{oM}\left(\theta - \frac{2\pi j}{n}\right) \psi_{oN}\left(\theta - \frac{2\pi l}{n}\right) \text{ avec } j \neq l$$

devant les termes :

$$\psi_{oM}\left(\theta - \frac{2\pi j}{n}\right) \psi_{oN}\left(\theta - \frac{2\pi j}{n}\right) ;$$

d'où (3) s'écrit, en intervertissant les signes \int et \sum

$$(4) \langle MP | \cos\theta | Nq \rangle \neq \frac{1}{n} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \left[\int_T e^{i \frac{2\pi j}{n} (q-p)} \psi_{oM}\left(\theta - \frac{2\pi j}{n}\right) \psi_{oN}\left(\theta - \frac{2\pi j}{n}\right) \cos\theta d\theta \right]$$

L'hypothèse (C.1) entraîne que les fonctions $\psi_{oM}\left(\theta - \frac{2\pi j}{n}\right)$ ont une valeur négligeable si :

$$\left| \theta - \frac{2\pi j}{n} \right| > \frac{\pi}{n}$$

Par conséquent, pour θ appartenant à $T = \left[-\frac{\pi}{n}, 2\pi - \frac{\pi}{n} \right]$, les fonctions ψ_{oM}

$\left(\theta - \frac{2\pi j}{n}\right)$ correspondant à $j \neq 0, 1, \dots, n-1$. Il en résulte que la relation

(4) peut s'écrire :

$$(5) \langle Mp | \cos\theta | Nq \rangle \neq \frac{1}{n} \sum_{j=0}^{n-1} \left[\int e^{i \frac{2\pi j}{n} (q-p)} \psi_{oM}\left(\theta - \frac{2\pi j}{n}\right) \psi_{oN}\left(\theta - \frac{2\pi j}{n}\right) \cos\theta d\theta \right]$$

De plus, compte tenu de l'hypothèse (C.1), on peut remplacer les intégrales du type :

$$(6) \int_T \psi_{oM}\left(\theta - \frac{2\pi j}{n}\right) \psi_{oN}\left(\theta - \frac{2\pi j}{n}\right) \cos\theta d\theta$$

pour $j = 0, 1, \dots, n-1$ par des intégrales du type

$$(7) \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oM} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \cos \theta \, d\theta$$

qui se calculent plus aisément que les intégrales (6).

La relation (5) devient donc :

$$(8) \langle Mp | \cos \theta | Nq \rangle \neq \frac{1}{n} \sum_{j=0}^{n-1} e^{i \frac{2\pi}{n} (q-p)j} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oM} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \psi_{oN} \left(\theta - \frac{2\pi j}{n} \right) \cos \theta \, d\theta$$

En faisant le changement de variable $\beta = \theta - \frac{2\pi j}{n}$ et en appelant :

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oM}(\beta) \psi_{oN}(\beta) \cos \beta \, d\beta$$

et

$$I_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oM}(\beta) \psi_{oN}(\beta) \sin \beta \, d\beta$$

on obtient :

$$\langle Mp | \cos \theta | Nq \rangle \neq \frac{1}{n} \left\{ \sum_{j=0}^{n-1} \left[\cos \frac{2\pi j}{n} (q-p) \right] \left[\cos \frac{2\pi j}{n} I_1 - \sin \frac{2\pi j}{n} I_2 \right] + i \sum_{j=0}^{n-1} \left[\sin \frac{2\pi j}{n} (q-p) \right] \left[\cos \frac{2\pi j}{n} I_1 - \sin \frac{2\pi j}{n} I_2 \right] \right\}$$

Le carré de l'élément de matrice $\langle Mp | \cos \theta | Nq \rangle$ s'écrit donc :

$$|\langle Mp | \cos \theta | Nq \rangle|^2 \neq \frac{1}{n} \left\{ \left(\sum_{j=0}^{n-1} \left[\cos \frac{2\pi j}{n} (q-p) \right] \left[\cos \frac{2\pi j}{n} I_1 - \sin \frac{2\pi j}{n} I_2 \right] \right)^2 + \left(\sum_{j=0}^{n-1} \left[\sin \frac{2\pi j}{n} (q-p) \right] \left[\cos \frac{2\pi j}{n} I_1 - \sin \frac{2\pi j}{n} I_2 \right] \right)^2 \right\}$$

Ce qui donne, en développant :

$$\begin{aligned}
 |\langle M_p | \cos\theta | N_q \rangle|^2 \neq & \frac{1}{n^2} \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{l=0}^{n-1} \left\{ I_1^2 \cos \frac{2\pi j}{n} \cos \frac{2\pi l}{n} \cos \frac{2\pi}{n} (q-p) (j-1) \right. \\
 & - I_1 I_2 \cos \frac{2\pi j}{n} \sin \frac{2\pi l}{n} \cos \frac{2\pi}{n} (q-p) (j-1) \\
 & - I_1 I_2 \cos \frac{2\pi l}{n} \sin \frac{2\pi j}{n} \cos \frac{2\pi}{n} (q-p) (j-1) \\
 & \left. + I_2^2 \sin \frac{2\pi j}{n} \sin \frac{2\pi l}{n} \cos \frac{2\pi}{n} (q-p) (j-1) \right\}
 \end{aligned}$$

Un traitement absolument similaire nous donne :

$$\begin{aligned}
 |\langle M_p | \sin\theta | N_q \rangle|^2 \neq & \frac{1}{n^2} \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{l=0}^{n-1} \left\{ \cos \frac{2\pi}{n} (q-p) (j-1) \left[I_1^2 \sin \frac{2\pi j}{n} \sin \frac{2\pi l}{n} \right. \right. \\
 & + I_1 I_2 \cos \frac{2\pi j}{n} \sin \frac{2\pi l}{n} \\
 & + I_1 I_2 \cos \frac{2\pi l}{n} \sin \frac{2\pi j}{n} \\
 & \left. \left. + I_2^2 \cos \frac{2\pi l}{n} \cos \frac{2\pi j}{n} \right] \right\}
 \end{aligned}$$

On obtient donc :

$$|\langle M_p | \cos\theta | N_q \rangle|^2 + |\langle M_p | \sin\theta | N_q \rangle|^2 \neq$$

$$\frac{1}{n^2} \left[I_1^2 + I_2^2 \right] \sum_{j=0}^{n-1} \sum_{l=0}^{n-1} \left[\cos \frac{2\pi}{n} (j-1) \right] \left[\cos \frac{2\pi}{n} (q-p) (j-1) \right]$$

En faisant le changement d'indice $j - 1 = k$ et en effectuant la somme sur j et l pour chaque valeur de k , cette expression se simplifie et devient :

$$|\langle Mp | \cos\theta | Nq \rangle|^2 + |\langle Mp | \sin\theta | Nq \rangle|^2 \neq \frac{1}{n^2} \left[I_1^2 + I_2^2 \right] \left\{ n + 2 \sum_{k=1}^{n-1} (n-k) \cos \frac{2k\pi}{n} \cos \frac{2k\pi}{n} (q-p) \right\}$$

calculons maintenant la probabilité de transition "réduite" :

$$P_r (E_M \rightarrow E_N) = \sum_{pq} \left\{ |\langle Mp | \cos\theta | Nq \rangle|^2 + |\langle Mp | \sin\theta | Nq \rangle|^2 \right\}$$

Il vient :

$$P_r (E_M \rightarrow E_N) \neq \frac{1}{n^2} \sum_{pq} n (I_1^2 + I_2^2) + \frac{2(I_1^2 + I_2^2)}{n^2} \sum_{p=0}^{n-1} \sum_{q=0}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (n-k) \cos \frac{2k\pi}{n} \cos \frac{2k\pi}{n} (q-p)$$

d'où :

$$P_r (E_M \rightarrow E_N) \neq n (I_1^2 + I_2^2) + \frac{2(I_1^2 + I_2^2)}{n^2} \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{p=0}^{n-1} \sum_{q=0}^{n-1} (n-k) \cos \frac{2k\pi}{n} \cos \frac{2k\pi}{n} (q-p)$$

Evaluons la somme :

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{p=0}^{n-1} \sum_{q=0}^{n-1} (n-k) \cos \frac{2k\pi}{n} \cos \frac{2k\pi}{n} (q-p)$$

Celle-ci se met sous la forme, en faisant le changement de variable $r = p - q$ et en effectuant les sommes sur p et q pour chaque valeur de r

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} (n-k) \cos \frac{2k\pi}{n} \left[n + 2 \sum_{r=1}^{n-1} (n-r) \cos \frac{2k\pi}{n} r \right]$$

Il faut pour calculer S , calculer des sommes du type :

$$S' = \sum_{r=1}^{n-1} r \cos \frac{2k\pi}{n} r$$

En développant la somme S' , on remarque que S' se met sous la forme :

$$S' = \sum_{p=1}^{n-1} \sum_{r=p}^{n-1} \cos \frac{2k\pi r}{n}$$

Or :

$$(9) \quad \sum_{r=p}^{n-1} \cos \frac{2k\pi r}{n} = \Re \left\{ \sum_{r=p}^{n-1} e^{i \frac{2k\pi r}{n}} \right\}$$

Nous avons donc à calculer la somme des termes d'une progression géométrique. On obtient :

$$\sum_{r=p}^{n-1} \cos \frac{2k\pi r}{n} = - \frac{\sin \frac{kp\pi}{n} \cos \frac{k\pi}{n} (p-1)}{\sin \frac{k\pi}{n}}$$

d'où :

$$S' = - \frac{1}{2 \sin \frac{k\pi}{n}} \sum_{p=1}^{n-1} \left[\sin \frac{k\pi}{n} (2p - 1) + \sin \frac{k\pi}{n} \right]$$

On calcule la somme :

$$\sum_{p=1}^{n-1} \sin \frac{k\pi}{n} (2p - 1)$$

de la même façon que la somme (9). On obtient :

$$\sum_{p=1}^{n-1} \sin \frac{k\pi}{n} (2p - 1) = \sin \frac{k\pi}{n}$$

On en déduit donc que $S = 0$ et que :

$$P_r (E_M \rightarrow E_N) = \sum_{pq} \left\{ |\langle Mp | \cos\theta | Nq \rangle|^2 + |\langle Mp | \sin\theta | Nq \rangle|^2 \right\} \neq n (I_1^2 + I_2^2)$$

ou encore que :

$$\sum_{pq} \left\{ |\langle Mp | \cos\theta | Nq \rangle|^2 + |\langle Mp | \sin\theta | Nq \rangle|^2 \right\} \neq n \left\{ \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oM} \psi_{oN} \cos\theta \, d\theta \right)^2 + \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oM} \psi_{oN} \sin\theta \, d\theta \right)^2 \right\}$$

compte tenu des définitions de I_1 et I_2 .

A N N E X E III

CALCUL DES PROBABILITES DE TRANSITION ENTRE NIVEAUX
DE ROTATION

La probabilité de transition "réduite" d'un niveau de rotation E_M à un autre niveau de rotation E_N est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} \text{Pr} (E_M \rightarrow E_N) = & |\langle M^+ | \cos\theta | N^+ \rangle|^2 + |\langle M^+ | \sin\theta | N^+ \rangle|^2 \\ & + |\langle M^- | \cos\theta | N^- \rangle|^2 + |\langle M^- | \sin\theta | N^- \rangle|^2 \\ & + |\langle M^+ | \cos\theta | N^- \rangle|^2 + |\langle M^+ | \sin\theta | N^- \rangle|^2 \\ & + |\langle M^- | \cos\theta | N^+ \rangle|^2 + |\langle M^- | \sin\theta | N^+ \rangle|^2 \end{aligned} \quad (1)$$

Pour effectuer ce calcul, nous admettons que les fonctions d'onde ϕ_M^+ et ϕ_M^- correspondant aux états $|M^+\rangle$ et $|M^-\rangle$ peuvent être déterminées par la théorie des perturbations au premier ordre. Elles sont alors données par :

$$\phi_M^+ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{iM\theta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I}{n\hbar^2} \frac{V_n e^{i(M-n)\theta}}{(2M-n)} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I}{n\hbar^2} \frac{V_{-n} e^{i(M+n)\theta}}{(2M+n)} \right] \quad (2)$$

$$\phi_M^- = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left[e^{-iM\theta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I}{n\hbar^2} \frac{V_n e^{-i(M+n)\theta}}{(2M+n)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I}{n\hbar^2} \frac{V_{-n} e^{-i(M-n)\theta}}{(2M-n)} \right] \quad (3)$$

Cette hypothèse n'est vérifiée que dans la mesure où l'énergie propre est suffisamment élevée pour que la condition

$$\left| \frac{2I V_n}{\hbar^2 (2M+n)} \right| \ll 1 \quad (n \text{ positif ou négatif}) \quad (4)$$

soit vérifiée.

Dans les calculs qui vont suivre, nous admettrons toujours que cette condition (4) est vérifiée.

En reportant les expressions (2) et (3) dans :

$$\langle M^+ | \cos\theta | N^+ \rangle = \int_0^{2\pi} \phi_M^+ \cos\theta \phi_N^+ d\theta$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \langle M^+ | \cos\theta | N^+ \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(N-M)\theta} \cos\theta d\theta \\ &- \frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I V_{-n}}{\hbar^2 (2N+n)} \int_0^{2\pi} e^{i(N+n-M)\theta} \cos\theta d\theta \\ &+ \frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I V_n}{\hbar^2 (2N-n)} \int_0^{2\pi} e^{i(N-n-M)\theta} \cos\theta d\theta \\ &- \frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I V_{-n}}{\hbar^2 (2M+n)} \int_0^{2\pi} e^{i(N-n-M)\theta} \cos\theta d\theta \\ &+ \frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{V_n}{\hbar^2 (2M-n)} \int_0^{2\pi} e^{i(N+n-M)\theta} \cos\theta d\theta \end{aligned}$$

$$- \frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4I^2 V_n V_{-m}}{n m \hbar^4 (2M-n) (2N+m)} \int_0^{2\pi} e^{i(M+n+N+m)\theta} \cos\theta d\theta$$

$$- \frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4I^2 V_{-n} V_m}{n m \hbar^4 (2M+n) (2N-m)} \int_0^{2\pi} e^{i(-M-n+N-m)\theta} \cos\theta d\theta$$

$$+ \frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4I^2 V_n V_m}{n m \hbar^4 (2M-n) (2N-m)} \int_0^{2\pi} e^{i(-M+n+N-m)\theta} \cos\theta d\theta$$

$$+ \frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4I^2 V_{-n} V_{-m}}{n m \hbar^4 (2M+n) (2N+m)} \int_0^{2\pi} e^{i(-M-n+N+m)\theta} \cos\theta d\theta$$

Etant donné la condition (4), on peut négliger les termes de la forme

$$\frac{4I^2 V_n V_{-m}}{n m \hbar^4 (2M-n) (2N+m)}$$

devant les termes de la forme :

$$\frac{2I V_n}{n \hbar^2 (2M-n)}$$

En remplaçant, dans l'expression obtenue, $\cos\theta$ par

$$\frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$$

et en remarquant que

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(N-M)\theta} d\theta = \delta(N-M)$$

on obtient :

$$\langle M^+ | \cos\theta | N^+ \rangle \neq \frac{1}{2} \left[\delta(N-M+1) + \delta(N-M-1) \right]$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I V_{-n}}{n \hbar^2 (2N+n)} \left[\delta(N+n - M+1) + \delta(N+n - M-1) \right]$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I V_n}{n \hbar^2 (2N-n)} \left[\delta(N-n - M+1) + \delta(N-n - M-1) \right]$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I V_{-n}}{n \hbar^2 (2M+n)} \left[\delta(N-n - M+1) + \delta(N-n - M-1) \right]$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I V_n}{n \hbar^2 (2M-n)} \left[\delta(N+n - M+1) + \delta(N+n - M-1) \right]$$

Supposons $E_N \geq E_M$, c'est-à-dire $N \geq M$. Il vient :

- lorsque $N = M$

$$\langle M^+ | \cos\theta | M^+ \rangle \neq \frac{2I}{\hbar^2} \left[\frac{V_1}{2M-1} - \frac{V_{-1}}{2M+1} \right]$$

- lorsque $N > M$, puisque $\delta(N+n - M+1)$ et $\delta(N+n - M-1)$ sont différents de zéro pour $n < 0$,

$$\langle M^+ | \cos\theta | N^+ \rangle \neq \frac{1}{2} \delta(N-M-1) + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I V_n}{n \hbar^2 (2N-n)} \left[\delta(N-n-M+1) + \delta(N-n-M-1) \right]$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I V_{-n}}{n \hbar^2 (2M+n)} \left[\delta(N-n-M+1) + \delta(N-n-M-1) \right]$$

En tenant compte de la condition (4) qu'on suppose réalisée, on obtient :

$$|\langle M^+ | \cos\theta | M^+ \rangle|^2 \neq 0 \quad (5)$$

et

$$|\langle M^+ | \cos\theta | N^+ \rangle|^2 \neq \frac{1}{4} \left\{ \delta^2(N-M-1) \right. \quad (6)$$

$$+ 2\delta(N-M-1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I V_n}{n \hbar^2 (2N-n)} \left[\delta(N-n-M+1) + \delta(N-n-M-1) \right]$$

$$- 2\delta(N-M-1) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2I V_{-n}}{n \hbar^2 (2M+n)} \left[\delta(N-n-M+1) + \delta(N-n-M-1) \right] \left. \right\}$$

Ces expressions montrent que :

$$|\langle M^+ | \cos\theta | N^+ \rangle|^2 \neq 0 \text{ pour } N \neq M + 1$$

$$|\langle M^+ | \cos\theta | N^+ \rangle|^2 \neq 0 \text{ pour } N = M + 1$$

(7)

En remplaçant N par M+1 dans (6) on obtient :

$$|\langle M^+ | \cos\theta | M+1 \rangle|^2 \neq \frac{1}{4} \left[1 + \frac{I}{\hbar^2} \frac{V_2}{M} - \frac{I}{\hbar^2} \frac{V_{-2}}{(M+1)} \right]$$

Donc, compte tenu de (7)

$$|\langle M^+ | \cos\theta | N^+ \rangle|^2 \neq \frac{1}{4} \left[1 + \frac{I}{\hbar^2} \frac{V_2}{M} - \frac{I}{\hbar^2} \frac{V_{-2}}{(M+1)} \right] \delta(N-M-1)$$

Dans le cas où $V(\theta)$ est symétrique en θ , alors $V_n = V_{-n}$, d'où :

$$|\langle M^+ | \cos\theta | N^+ \rangle|^2 \neq \frac{1}{4} \left[1 + \frac{I}{\hbar^2} \frac{V_2}{M(M+1)} \right] \delta(N-M-1)$$

Par des calculs absolument similaires on obtiendrait également, dans le cas où $V(\theta) = V(-\theta)$:

$$|\langle M^+ | \sin\theta | N^+ \rangle|^2 \neq \frac{1}{4} \left[1 - \frac{I}{\hbar^2} \frac{V_2}{M(M+1)} \right] \delta(N-M-1)$$

$$|\langle M^- | \cos\theta | N^- \rangle|^2 \neq \frac{1}{4} \left[1 + \frac{I}{\hbar^2} \frac{3 V_2}{(M-1)(M+2)} \right] \delta(N-M-1)$$

$$|\langle M^- | \sin\theta | N^- \rangle|^2 \neq \frac{1}{4} \left[1 - \frac{I}{\hbar^2} \frac{3 V_2}{(M-1)(M+2)} \right] \delta(N-M-1)$$

$$|\langle M^+ | \cos\theta | N^- \rangle|^2 \neq 0$$

$$|\langle M^+ | \sin\theta | N^- \rangle|^2 \neq 0$$

$$|\langle M^- | \cos\theta | N^+ \rangle|^2 \neq 0$$

$$|\langle M^- | \sin\theta | N^+ \rangle|^2 \neq 0$$

On en déduit donc que, dans la mesure où la condition (4) est réalisée :

$$\text{Pr}(E_M \rightarrow E_N) \neq \delta(N-M-1)$$

Remarques :

La condition (4) étant de la forme :

$$\left| \frac{2I V_n}{n \hbar^2 (2M+n)} \right| \ll 1,$$

celle-ci ne peut être réalisée que pour des énergies propres très grandes.

Par exemple, dans le cas où $V(\theta) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos n\theta)$, le seul élément V_n non nul est :

$$V_n = -\frac{V_0}{4}.$$

Lorsque $V_0 = 1500$ cal/mole, $n = 8$, et $I = 3,54 \cdot 10^{-45}$ MKSA, (cas correspondant à notre exemple de référence), on déduit que le terme

$$\left| \frac{2I V_n}{n \hbar^2 (2M+n)} \right|$$

devient inférieur à 1 à partir de $E_M > \frac{3V_0}{2}$

A N N E X E IV

CALCUL DES PROBABILITES DE TRANSITION ENTRE NIVEAUX DE LIBRATION DANS LE CAS D'UN Puits DE POTENTIEL HARMONIQUE ET UNIQUE.

La probabilité de transition "réduite" entre niveaux de libration, dans le cas d'un puits de potentiel unique s'exprime par :

$$P_r (E_M \rightarrow E_N) = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oM}^* \cos \theta \psi_{oN}(\theta) d\theta \right)^2 + \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{oM}^* \sin \theta \psi_{oN} d\theta \right)^2$$

$$= (I_1)_{MN}^2 + (I_2)_{MN}^2$$

Le puits étant harmonique, ψ_{oM} est donné par :

$$\psi_{oM} = \left[\frac{I\omega_o}{\pi \hbar} \frac{1}{M! 2^M} \right]^{1/2} e^{-\frac{I\omega_o}{2\hbar} \theta^2} H_M \left(\theta \sqrt{\frac{I\omega_o}{\hbar}} \right)$$

les H_M sont des polynômes d'Hermite de degré M.

Calculons tout d'abord $(I_1)_{MN}$; on a :

$$(I_1)_{MN} = \left[\left(\frac{I\omega_o}{\pi \hbar} \right)^{1/2} \frac{1}{2^M M!} \right]^{1/2} \left[\left(\frac{I\omega_o}{\pi \hbar} \right)^{1/2} \frac{1}{2^N N!} \right]^{1/2}$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{I\omega_o \theta^2}{\hbar}} \cos \theta H_M \left(\theta \sqrt{\frac{I\omega_o}{\hbar}} \right) H_N \left(\theta \sqrt{\frac{I\omega_o}{\hbar}} \right) d\theta$$

En faisant le changement de variable $z = \theta \sqrt{\frac{I\omega_0}{\hbar}}$, nous nous ramenons au calcul d'une intégrale du type :

$$K = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos\left(z \sqrt{\frac{\hbar}{I\omega_0}}\right) e^{-z^2} H_M(z) H_N(z) dz$$

Utilisons les propriétés suivantes des polynomes d'Hermite :

$$\sum_{M=0}^{\infty} \frac{H_M(z) s^M}{M!} = e^{z^2 - (s-z)^2}$$

et

$$\sum_{N=0}^{\infty} \frac{H_N(z) t^N}{N!} = e^{z^2 - (t-z)^2}$$

où s et t sont des variables quelconques.

On obtient :

$$\begin{aligned} & \sum_{M=0}^{\infty} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{M!N!} s^M t^N \int_{-\infty}^{+\infty} \cos\left(z \sqrt{\frac{\hbar}{I\omega_0}}\right) e^{-z^2} H_M(z) H_N(z) dz = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos\left(z \sqrt{\frac{\hbar}{I\omega_0}}\right) e^{-z^2} e^{z^2 - (s-z)^2} e^{z^2 - (t-z)^2} dz \\ & = e^{2st} \cos\left[\left(s+t\right) \sqrt{\frac{\hbar}{I\omega_0}}\right] \sqrt{\pi} e^{-\frac{\hbar}{4I\omega_0}} \\ & = \sqrt{\pi} e^{-\frac{\hbar}{4I\omega_0}} \times g(s,t) \end{aligned}$$

Pour obtenir la valeur des intégrales du type K, il suffit de développer en série la fonction $g(s, t)$ que nous venons d'obtenir.

Appelons γ la constante $\sqrt{\frac{\pi}{I\omega_0}}$, on a :

$$g(s, t) = \frac{e^{2st}}{2} \left[e^{i(s+t)\gamma} + e^{-i(s+t)\gamma} \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[e^{ity + s(2t + i\gamma)} + e^{-ity + s(2t - i\gamma)} \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[e^{ity} e^{s(2t + i\gamma)} + e^{-ity} e^{s(2t - i\gamma)} \right]$$

En développant $e^{s(2t + i\gamma)}$ et $e^{s(2t - i\gamma)}$ en série et sachant que :

$$(2t + i\gamma)^M = (i\gamma)^M \sum_{r=0}^M C_M^r \left(\frac{2t}{i\gamma}\right)^r$$

et que

$$(2t - i\gamma)^M = (-i\gamma)^M \sum_{r=0}^M (-1)^r C_M^r \left(\frac{2t}{i\gamma}\right)^r$$

on obtient :

$$g(s, t) = \frac{1}{2} \left\{ \sum_P \frac{(ity)^P}{P!} \sum_M \frac{s^M}{M!} (i\gamma)^M \sum_{r=0}^M C_M^r \left(\frac{2t}{i\gamma}\right)^r \right.$$

$$\left. + \sum_P (-1)^P \frac{(ity)^P}{P!} \sum_M \frac{s^M}{M!} (-i\gamma)^M \sum_{r=0}^M (-1)^r C_M^r \left(\frac{2t}{i\gamma}\right)^r \right\}$$

On peut remarquer que $g(s, t)$ peut se mettre sous la forme :

$$g(s, t) = \frac{1}{2} \sum_M \left[A_{M_1}(t) + A_{M_2}(t) \right] s^M = \sum_M A_M(t) s^M$$

avec :

$$A_{M_1}(t) = \sum_{P=0}^{\infty} \sum_{r=0}^M \frac{(iy)^{P+M-r}}{P!M!} C_M^r 2^r t^{P+r}$$

et

$$A_{M_2}(t) = \sum_{P=0}^{\infty} \sum_{r=0}^M \frac{(-1)^{P+M-r}}{P!M!} (iy)^{P+M-r} C_M^r 2^r t^{P+r}$$

on en tire :

$$A_M(t) = \frac{1}{2} \sum_{P=0}^{\infty} \sum_{r=0}^M \frac{(iy)^{P+M-r}}{P!M!} C_M^r 2^r t^{P+r} \left[(1) + (-1)^{P+M+r} \right]$$

En faisant le changement d'indice $N = P + r$, on obtient :

$$A_M(t) = \frac{1}{2} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{r=0}^M \frac{(iy)^{N+M-2r}}{(N-r)!M!} C_M^r 2^r t^N \left[(1) + (-1)^{N+M} \right]$$

Par conséquent, $g(s,t)$ se met sous la forme :

$$g(s,t) = \sum_{M=0}^{\infty} \sum_{N=0}^{\infty} B_{N,M} t^N s^M$$

avec :

$$B_{N,M} = \frac{1}{2} \sum_{r=0}^M \frac{(iy)^{N+M-2r}}{(N-r)!M!} C_M^r 2^r \left[(1) + (-1)^{N+M} \right]$$

On peut remarquer que $B_{N,M}$ ne sera différent de zéro que pour :

$$N - M = 2k \quad \text{où } k \text{ est un entier.}$$

On peut encore écrire, en introduisant la fonction de Dirac :

$$B_{N,M} = (-1)^{\frac{M+N}{2}} \frac{1}{M!} \sum_{r=0}^M \frac{(-1)^{-r} C_M^r \gamma^{N+M-2r} 2^r}{(N-r)!} \delta(N-M-2k)$$

En tenant compte des différents coefficients et des changements de variable successifs, on obtient :

$$(I_1)_{MN} = \frac{e^{-\hbar/4 I \omega_0} N!}{2^{\frac{M+N}{2}} (M!N!)^{1/2}} (-1)^{\frac{M+N}{2}} \sum_{r=0}^M (-1)^{-r} \frac{C_M^r \left(\sqrt{\frac{\hbar}{I \omega_0}} \right)^{N+M-2r}}{(N-r)!} 2^r \delta(N-M-2k)$$

donc :

$$(I_1)_{MN}^2 = \frac{N!}{2^{M+N} M!} e^{-\frac{\hbar}{2I\omega_0}} \left[\sum_{r=0}^M \frac{(-1)^r C_M^r \left(\sqrt{\frac{\hbar}{I\omega_0}} \right)^{N+M-2r}}{(N-r)!} 2^r \right]^2 \delta(N-M-2k)$$

Un traitement similaire nous donne :

$$(I_2)_{MN}^2 = \frac{N!}{2^{M+N} M!} e^{-\frac{\hbar}{2I\omega_0}} \left[\sum_{r=0}^M \frac{(-1)^r C_M^r 2^r \left(\sqrt{\frac{\hbar}{I\omega_0}} \right)^{N+M-2r}}{(N-r)!} \right]^2 \delta(N-M-2k-1)$$

Il en résulte donc que :

$$P_r(E_M \rightarrow E_N) = \frac{1}{2^{M+N}} N! M! e^{-\frac{\hbar}{2I\omega_0}} \left[\sum_{r=0}^M \frac{(-1)^r 2^r \left(\sqrt{\frac{\hbar}{I\omega_0}} \right)^{N+M-2r}}{(M-r)! r! (N-r)!} \right]^2$$

B I B L I O G R A P H I E

--0000000--

- {1} Y. LEROY , 1967, Thèse Doctorat d'Etat, Lille
- {2} Y. LEROY, E. CONSTANT, C. ABBAR, P. DESPLANQUES, 1967-68,
Adv. in Mol. Relax. Proc. 1, 273
- {3} E. CONSTANT, L. GALATRY, Y. LEROY, D. ROBERT, 1968
J. Chem. Phys. (F), 65, 1022
- {4} R. FAUQUEMBERGUE, Y. LEROY, P. DESPLANQUES , 1969,
CR. Acad. Sc. Paris, 269 C, 509
- {5} P. DESPLANQUES, 1969, Thèse de 3ème cycle, Lille
- {6} R. FAUQUEMBERGUE, 1968, Thèse de 3ème cycle, Lille
- {7} F. BLIOT , 1973, Thèse Doctorat d'Etat, Lille
- {8} F. BLIOT, C. ABBAR, E. CONSTANT, 1972, Mol. Phys, 24, 241
- {9} F. BLIOT, E. CONSTANT, 1973, Chem. Phys. Lett. 18, 253
- {10} P. DATTA, BARROW, 1965, J. Chem. Phys. 43, 2137
- {11} D. ROBERT, 1967, Thèse Doctorat d'Etat, Besançon

- {12} N.E. HILL, 1963, Proc. Phys. Soc. (London), 82, 723
- {13} C. BROT, I. DARMON, 1971, Mol. Phys. 21, 785
- {14} B. POURPRIX, Thèse Doctorat d'Etat, à paraître
- {14'} B. POURPRIX, C. ABBAR, Publication à paraître
- {15} J.G. POWLES, H.S. GUTOWSKY, 1953, J. Chem. Phys, 21, 1965
- {16} R.F. CROWE, C.P. SMYTH, 1950, J. Am. Chem. Soc, 72, 4009
- {17} R. RUDMAN, B. POST, 1968, Mol. Cryst, 5, 95
- {18} T.R. RUBIN, B.H. LEVEDAHL, D.M. YOST, 1939, J. Am. Chem. Soc. 61, 2940
- {19} G.M. HOOD, J.N. SHERWOOD, Mol. Cryst, 1966, 1, 97
- {20} C. BROT, B. LASSIER, G.W. CHANTRY, H.A. GEBBIE, 1968
Spectrochimica Acta, 24A, 295-297, Pergamon Press
- {21} B. LASSIER, C. BROT, G.W. CHANTRY, H.A. GEBBIE, 1969
Chem. Phys. Let. 3, 96
- {22} M. DAVIES, G.W. F. PARDOE, J.E. CHAMBERLAIN, H.A. GEBBIE, 1968
Trans. Far. Soc, 64, 847
- {23} HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 51e Edition, 1970-1971
The Chemical Rubber Co
- {24} W. GORDY, W.V. SMITH, R.F. TRAMBARULO, 1953,
"Microwave spectroscopy" Wiley and sons inc. New York

- {25} R. LIEBAERT, 1962, Thèse Doctorat d'Etat, Lille
- {26} W.E. VAUGHAN dans "Dielectric properties and molecular behavior"
p 175-186, Van Nostrand Reinhold Company . London
- {27} L.M. KUSHNER, R.W. CROWE, C.P. SMYTH , 1950
J. Am. Chem. Soc. 72, 1091
- {28} M. DEBLIQUI, 1968, Mémoire Ingénieur C.N.A.M. Lille
- {29} A. LEBRUN , Cours D.E.A. Electronique, Lille
- {30} E. CONSTANT, 1962, Thèse Doctorat d'Etat, Lille
- {31} L. RACZY, 1966, Thèse Doctorat d'Etat, Lille
- {32} J. VINDEVOGHEL, 1968, Thèse de 3ème cycle, Lille
- {33} D. DECOSTER, 1970, D.E.A., Lille
- {34} J. VANBREMEERSCH, Mémoire Ingénieur C.N.A.M. à paraître
- {35} J. LANNOO, 1971, D.E.A. Lille
- {36} C. CLEMETT, M. DAVIES, 1962, Trans. Far. Soc. 58, 1705
- {37} B. POURPRIX, C. ABBAR, D. DECOSTER, 1971
CR. Acad. Sc. Paris, 272, B, 1418
- {38} P. DEBYE, 1929, "Polar Molecules", Dover. Publication, New-York
- {39} P. DESPLANQUES, Thèse Doctorat d'Etat à paraître
- {40} R. FAUQUEMBERGUE, Thèse Doctorat d'Etat à paraître

- {41} G. BIRNBAUM, E.R. COHEN, 1970, J. Chem. Phys, 53, 2885
- {42} J.E. ANDERSON, R. ULLMAN, 1971, J. Chem. Phys, 55, 4406
- {43} BUCCARO, LITOVITZ, 1971, J. Chem. Phys. 54, 3846
- {44} R.G. GORDON, 1963, J. Chem. Phys, 38, 1724
- {45} B. POURPRIX, C. ABBAR, E. CONSTANT, 1970, CR Acad. Sc. Paris, 270 B, 828
- {46} M. DAVIES, G. PARDOE, J. CHAMBERLAIN, H. GEBBIER, 1970
Trans-Far. Soc, 66, 566
- {47} S. KROON, J. VAN DER ELSKEN, 1967, Chem. Phys. Lett, 1, 285
- {48} S.R. POLO, M.K. WILSON, 1955, J. Chem. Phys, 24, 2376
- {49} L. PAULING, 1930, Phys. Rev. 36, 430
- {50} A.F. DEVONSHIRE, 1936, Proc. R. Soc. A, 153, 601
- {51} R.G. GORDON, 1968, Adv. in Magn. Rés. 3, 1
- {52} PAULING, WILSON, 1935,
"Introduction to quantum Mechanics", Mc Graw-Hill, New-York
- {53} R.G. GORDON, 1969, Adv. in Chem. Phys. 15, 79
- {54} R.G. GORDON, 1965, J. Chem. Phys, 43, 1307
- {55} B.J. BERNE, G.D. HARP, 1970, Adv. in Chem. Phys, 17, 63
- {56} G.D. HARP, B.J. BERNE, 1970, Phys. Rev. A, 2, 975

- {57} P. DESPLANQUES, E. CONSTANT, 1971, CR Acad. Sc. Paris, 272 B, 1354
- {58} P. DESPLANQUES, E. CONSTANT, 1972, CR. Acad. Sc. Paris, 274 B, 611
- {59} R. KUBO, 1959, "Lectures in theoretical Physics", Inter Science
Publishers, New-York
- {60} A. GERSHEL, I. DARMON, C. BROU, 1972, Mol. Phys, 23, 317
- {61} J. MEIXNER, F.W. SCHÄFKE, 1954
"Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen", Springer-Verlag
Berlin. Göttingen. Heidelberg
- {62} F.A. COTTON, 1968,
"Applications de la théorie des groupes à la chimie", 122,
Dunod, Paris
- {63} L. LANDAU, E. LIFCHITZ, 1967, "Mécanique quantique", 158,
Editions Mir, Moscou
- {64} G. HERZBERG, 1966, "Molecular Spectra and Molecular Structure"
"I Spectra of Diatomic Molecules"; I spectra of Diatomic Molecules"
77, D. Van Nostrand Company , Inc.
- {65} G.N. WATSON, 1958, "Theory of Bessel Functions", 395, 2è édition,
Cambridge
- {66} H.B. DWIGHT, 1961, "Tables of integrals and other Mathematical data",
195, 4e édition, New-York, Macmillan
- {67} L. GALATRY, 1958, Thèse Doctorat d'Etat, Paris
- {68} G. FLOQUET, 1883, Ann. Ecole Norm. Sup. 12, 47
- {69} R. VAN LOON, S. FUKS, A. BELLEMANS, 1967, Bull. Soc. Chim. Belges,
76, 202

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> <u>ETUDE EXPERIMENTALE</u>	4
- Mise au point des techniques de mesure en phase plastique	
- Spectre du 1.1.1-trichloroéthane	
I. <u>CARACTERISTIQUES DU 1.1.1-TRICHLOROETHANE CH₃ CCl₃ UTILISE</u>	5
<u>POUR LA MISE AU POINT DES TECHNIQUES DE MESURE EN PHASE</u> <u>PLASTIQUE</u>	
II. <u>DEFINITIONS DES GRANDEURS MEASUREES</u>	5
III. <u>TECHNIQUES ET METHODES DE MESURE</u>	7
A - <u>Détermination de la permittivité relative statique</u>	7
1. <u>Principe de mesure</u>	7

2. <u>Appareil de mesure</u>	8

3. <u>Cellules de mesure</u>	8

B - <u>Techniques et méthodes de mesure de la permittivité</u>	10
<u>et de l'absorption en gammes de fréquences hertziennes</u> <u>et ultrahertziennes</u>	
1. <u>Cellules à "hauteur variable"</u>	11

2. <u>Cellules à "hauteur fixe"</u>	11

C - <u>Techniques de mesure dans le domaine infrarouge lointain</u> ..	13
IV. <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	15
1. <u>Obtention des cristaux</u>	15

2. <u>Présentation des résultats</u>	16

<u>CONCLUSION</u>	19

<u>CHAPITRE II</u>	<u>DESCRIPTION DU MODELE MOLECULAIRE ET PRINCIPE</u>	20
	<u>DU CALCUL DES SPECTRES</u>	
<u>INTRODUCTION</u>		21
I.	<u>DESCRIPTION DU MODELE MOLECULAIRE A n PUIXS</u>	24
	<u>DE POTENTIEL ORIENTATIONNEL</u>	
	1. <u>Description de l'hypothèse de microstructure</u>	24
	<u>d'un milieu condensé</u>	
	2. <u>Description du potentiel moyen d'orientation</u>	26
II.	<u>PRINCIPE DU CALCUL DU SPECTRE THEORIQUE</u>	27
	A - <u>Calcul de la fonction de corrélation du moment</u>	28
	<u>dipolaire moléculaire</u>	
	1. <u>Calcul de la fonction de corrélation en</u>	28
	<u>l'absence de "chocs"</u>	
	a) <u>définition et expression de la densité</u>	28
	<u>spectrale $I_o(\omega)$ et de la fonction de corrélation</u>	
	<u>du moment dipolaire moléculaire</u>	
	b) <u>Définition et expression de la fonction de</u>	33
	<u>corrélation classique $\phi_o(t)$ du moment dipolaire</u>	
	<u>moléculaire</u>	
	c) <u>Propriétés de $\phi_o(t)$</u>	34
	2. <u>Calcul de la fonction de corrélation $\phi(t)$</u>	35
	<u>dans l'hypothèse de "chocs"</u>	
	B - <u>Calcul du spectre d'absorption $\alpha(\omega)$</u>	37

<u>CHAPITRE III</u>	<u>CALCUL DE L'INTENSITE SPECTRALE $I_0(\omega)$</u>	39
<u>INTRODUCTION</u>		40
I.	<u>CALCUL DES PROBABILITES DE TRANSITION "REDUITES" DANS LE CAS D'UN POTENTIEL PERIODIQUE QUELCONQUE $V(\theta)$</u>	40
	A - <u>Résolution de l'équation de Schrödinger</u>	40
	1. L'énergie totale E de la molécule est inférieure à la hauteur V_0 de la barrière de potentiel	41
	2. L'énergie totale E de la molécule est supérieure à la hauteur V_0 de la barrière de potentiel	50
	B - <u>Expression de la probabilité de transition "réduite"</u>	53
	1. L'énergie totale E de la molécule est inférieure à V_0	53
	2. L'énergie totale E de la molécule est supérieure à V_0	54
	C - <u>Remarques sur les faiblesses des résultats obtenus</u>	56
	1. Résultats concernant la libration	56
	2. Résultats concernant la rotation	56
II.	<u>CALCUL DE L'INTENSITE SPECTRALE $I_0(\omega)$</u>	57

A - <u>Modèle à un puits de potentiel harmonique</u>	57
<u>$V_0 \gg kT$</u>	
1. <u>Résolution de l'équation de Schrödinger</u>	57
2. <u>Calcul de l'intensité spectrale $I_0(\omega)$</u>	61
a) Probabilités de transition "réduite" ...	61
b) Calcul de $I_0(\omega)$	62
c) Vérification du calcul $I_0(\omega)$ au moyen ..	64
des règles de somme de Gordon	
d) Vérification du calcul de $I_0(\omega)$ au	65
moyen de la mécanique classique	
B - <u>Modèle à n puits de potentiel harmonique</u>	72
<u>de profondeur voisine de deux à trois kT</u>	
1. <u>Résolution de l'équation de Schrödinger</u>	72
a) L'énergie totale E de la molécule	72
est inférieure à la valeur V_0 de	
la barrière de potentiel	
b) L'énergie totale E de la molécule est ..	73
supérieure à la valeur V_0 de la	
barrière de potentiel	
2. <u>Calcul de l'intensité spectrale $I_0(\omega)$</u>	74
a) Probabilités de transition "réduites" ..	74
b) Calcul de $I_0(\omega)$	75
C - <u>Modèle à n puits de potentiel anharmonique</u>	77
<u>de profondeur V_0 de l'ordre de 2 à 3 kT</u>	
1. <u>Résolution de l'équation de Schrödinger</u>	77

a) L'énergie propre E de la molécule	77
est inférieure à V_0	
b) L'énergie propre E de la molécule	81
est supérieure à V_0	
2. <u>Calcul de l'intensité spectrale $I_0(\omega)$</u>	81
a) Probabilités de transition "réduites" ..	81
b) Calcul de $I_0(\omega)$	82
<u>CONCLUSION</u>	85
<u>CHAPITRE IV</u> <u>CONFRONTATION DE QUELQUES RESULTATS DEDUITS DU MODELE</u> ..	87
<u>AUX SPECTRES EXPERIMENTAUX DU 1.1.1-TRICHLOROETHANE</u>	
<u>INTRODUCTION</u>	88
I. <u>VALEURS NUMERIQUES DES PARAMETRES DU MODELE CONDUISANT A DES</u>	89
<u>SPECTRES CALCULES PROCHES DES SPECTRES DU 1.1.1-TRICHLOROETHANE</u>	
II. <u>ETUDE DE L'EVOLUTION DES SPECTRES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE</u> ..	91
1. <u>Déplacement de la fréquence du maximum d'absorption</u> .	91
a) Influence de la variation de ω_0	91
b) Influence de l'anharmonicité des "puits"	92
de potentiel	
c) Influence d'une éventuelle variation de	94
avec la température	
d) Influence de la rotation	95
2. <u>Etude de la largeur des spectres en fonction</u>	96
<u>de la température</u>	

a) Influence de l'anharmonicité	96
des "puits" de potentiel	
b) Influence d'une éventuelle variation	98
de τ avec la température	
c) Influence de la rotation	98
3. <u>Etude de la forme analytique des spectres</u>	99
<u>aux fréquences élevées</u>	
III. <u>VALEUR ABSOLUE DU COEFFICIENT D'ABSORPTION CALCULÉ</u>	100
<u>EN FONCTION DE LA FREQUENCE ; COMPARAISON ENTRE LES</u>	
<u>SPECTRES CALCULÉ ET MESURE</u>	
<u>CONCLUSION</u>	101
<u>CONCLUSION</u>	103
<u>ANNEXES</u>	
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	

