

50376

N° d'ordre 275

1973
48

50376
1973
48

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

François BLIOT

**Etude de la Dynamique de
Molécules Toupies Symétriques en
Phase Gazeuse Comprimée**

**Application à l'Interprétation
des Spectres d'Absorption Dipolaire dans
le Domaine Hertzien et Infrarouge Lointain**



Soutenue devant la Commission d'examen

le 27 Mars 1973

Président	M. BECART
Examineurs	E. CONSTANT
	C. ABBAR
	Y. LEROY
Invité	R. DUPEYRAT



030 048227 1

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 Remy	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.

Il se peut faire qu'il y ait de vraies démonstrations ; mais celà n'est pas certain. Ainsi, celà ne montre autre chose, sinon qu'il n'est pas certain que tout soit incertain ...

Pascal (Pensées VI. 387)

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Propriétés Hyperfréquences des Milieux Condensés de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, dirigé par Monsieur le Professeur CONSTANT.

Celui-ci m'a proposé ce sujet et je tiens à lui exprimer ma reconnaissance, tout autant pour l'aide efficace qu'il m'a constamment apportée, que pour les conseils qu'il a pu me prodiguer et qui, souvent, ont infléchi favorablement le cours de ce travail.

Monsieur le Professeur BECART me fait l'honneur de présider mon Jury. Je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur le Professeur DUPEVRAT me fait l'honneur de bien vouloir faire partie du Jury de ma thèse. Je l'en remercie très vivement.

Monsieur le Professeur ABBAR a accepté de juger ce travail, au sujet duquel nous avons eu maintes fois l'occasion d'échanger fructueusement bien des idées. Je l'en remercie très vivement.

C'est avec beaucoup de plaisir que je remercie Monsieur le Professeur LEROY pour le soutien amical qu'il m'a apporté et pour l'intérêt qu'il a toujours témoigné à l'égard de mon travail.

Mes remerciements vont également à tous les chercheurs du Laboratoire et en particulier à R. FAUQUEMBERGUE et P. DESPLANQUES, pour les nombreux échanges amicaux que nous avons pu avoir.

Enfin, je ne saurais oublier MM. JENNEQUIN, MICHON et ANDRIES de l'atelier de Mécanique du Laboratoire, dont l'habileté m'a beaucoup aidé, pas plus que Mme BLONDEL, à qui je dois la réalisation pratique de ce mémoire.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

- Chapitre I RAPPEL DES THEORIES DE L'ABSORPTION DIPOLAIRE
- Chapitre II RESULTATS EXPERIMENTAUX
- Chapitre III ETUDE THEORIQUE DE LA FONCTION DE CORRELATION
D'ORIENTATION DU MOMENT DIPOLAIRE ET DU PROFIL
SPECTRAL CORRESPONDANT
- Chapitre IV INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX
- Chapitre V TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

CONCLUSION

Annexes

Bibliographie

Table des matières

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

L'étude de la dynamique moléculaire en phase condensée, a pris ces dernières années une extension considérable. Dans le cas d'un milieu polaire, parmi les nombreuses méthodes expérimentales couramment utilisées pour aborder ce problème, la mesure des spectres d'absorption dipolaire peut apporter des informations intéressantes.

Cependant, on constate généralement que toute interprétation quantitative des résultats expérimentaux obtenus, se heurte à de nombreux obstacles. En effet, l'évolution dynamique du milieu est rendue complexe, aussi bien par le caractère aléatoire des interactions que par la diversité des mouvements moléculaires possibles : rotation, libration, vibration ... L'étude théorique résultante, nécessite alors l'introduction d'hypothèses simplificatrices, qui limitent d'autant l'intérêt de la description obtenue.

Pour limiter au maximum le nombre de ces hypothèses, il paraît souhaitable d'étudier des molécules polaires, en phase gazeuse, à des pressions suffisamment élevées pour permettre l'utilisation de la mécanique classique, mais suffisamment faibles pour que le mouvement moléculaire soit essentiellement celui d'une rotation perturbée. On peut ainsi espérer un milieu où, d'un point de vue stochastique, il est facile dans les équations d'évolution du mouvement, de tenir compte du "couplage" existant entre la molécule et son entourage.

Ce cas, qui paraît intéressant, puisqu'il constitue une approche simplifiée des milieux plus complexes (phase liquide) considérés habituellement, est pourtant un de ceux qui a été le moins étudié expérimentalement.

En effet, beaucoup de mesures ont été effectuées en phase gazeuse, soit à des pressions trop faibles ou avec des molécules trop légères (effets

purement quantiques), soit dans une gamme de fréquences trop restreinte, pour qu'une interprétation de l'ensemble du profil spectral soit possible.

D'un point de vue théorique, une description d'ensemble des profils spectraux est également rarement envisagée. En effet, si on rencontre beaucoup de développements permettant d'expliquer les largeurs et les positions des raies d'absorption, la seule théorie classique applicable au cas qui nous intéresse, est due à Gordon (modèles de diffusion M et J). Mais encore a-t-elle été essentiellement appliquée à l'étude des spectres de rotation-vibration (infra-rouge) et pratiquement pas à l'étude des spectres d'absorption dipolaire.

De plus, ne concernant que les molécules linéaires, elle ne rend pas compte du phénomène essentiel de l'absorption non résonante, observée et étudiée depuis longtemps par Birnbaum pour les molécules toupies symétriques.

Par ailleurs, si pendant l'élaboration de ce travail, d'autres auteurs ont étendu la théorie de Gordon aux molécules sphériques, ou envisagé dans un cadre statistique rigoureux une étude qui semble plus générale, la complexité des relations obtenues est alors telle, qu'une application à l'interprétation des résultats expérimentaux semble difficile.

Enfin, un dernier problème se pose, quand on veut une interprétation d'ensemble des profils spectraux, valable aussi bien pour les pressions faibles que pour les pressions élevées. Il faut alors essayer d'obtenir une théorie permettant de décrire le passage graduel d'un spectre discret à un spectre continu. Un tel problème semble jusqu'à présent n'avoir été abordé que par peu d'auteurs, dans le cas de molécules non linéaires et pour un domaine étendu de fréquences et de pressions.

Ces considérations nous ont donc incité à entreprendre une étude expérimentale et théorique des profils d'absorption présentés en phase gazeuse, pour une molécule linéaire (OCS) et une molécule toupie symétrique (CHF_3), aussi bien à l'état pur qu'en mélange dans des matrices inertes (gazeuses),

dans un domaine de fréquences étendu, allant de l'hertzien à l'infra-rouge lointain.

Dans une première partie, nous rappelons d'un point de vue quasi historique, l'évolution de la description de l'absorption dipolaire, telle qu'elle s'est précisée ces dix dernières années, en évitant d'entrer dans des détails qui, étant donnée la diversité des théories auxquelles nous nous référons, nécessiteraient des développements trop importants.

Dans une deuxième partie, nous justifions tout d'abord, le choix des molécules étudiées. Nous présentons ensuite l'ensemble des différents résultats expérimentaux obtenus, en mettant en relief leurs caractéristiques essentielles, à partir d'une analyse qualitative.

Dans une troisième partie, nous abordons l'étude théorique de la fonction de corrélation du moment dipolaire et du profil spectral, dans le cadre que nous nous sommes assigné expérimentalement. Le point de vue adopté, fait appel aux théories les plus récentes, exprimées par l'intermédiaire du formalisme de la fonction mémoire.

Cette étude nous permet d'obtenir, à partir d'hypothèses physiques simples, des fonctions de corrélation et des profils spectraux qui semblent bien adaptés à la description du comportement de la phase gazeuse.

Aussi bien dans le domaine quantique que dans le domaine classique, les expressions analytiques calculées, qui, à notre connaissance, n'ont jamais été utilisées par ailleurs, sont relativement simples et doivent facilement permettre des comparaisons avec l'expérience.

Dans une quatrième partie, nous appliquons les résultats précédents à l'interprétation des résultats expérimentaux.

L'utilisation systématique des moyens actuels d'analyse numérique, nous permet d'entreprendre une comparaison quantitative à partir d'une confrontation entre les profils spectraux théoriques et expérimentaux. Nous obtenons ainsi un certain nombre d'informations sur le comportement moléculaire en phase gazeuse condensée.

Cette étude est ensuite complétée par un essai de synthèse, dans lequel nous tentons de dégager certains des liens existant entre les descriptions quantique et classique, en fonction de la pression.

Enfin dans une cinquième partie, nous présentons tout d'abord les ensembles de mesures qui, en gammes hertzienne, ultra-hertzienne et infra-rouge lointain, nous ont permis d'obtenir les spectres d'absorption, puis l'appareillage nécessaire à la manipulation des gaz comprimés.

§§§

CHAPITRE I

RAPPEL DES THEORIES DE L'ABSORPTION DIPOLAIRE

INTRODUCTION

Expérimentalement, les profils spectraux observés en phase gazeuse, sont très différents, selon que la pression est faible (spectre discret) ou élevée (spectre continu).

Il en résulte que la description théorique de ces deux comportements s'effectue généralement de façons différentes :

- la première, consiste à déterminer la position, la largeur et l'intensité des raies de rotation^{*}, à partir du calcul en mécanique quantique de la densité spectrale du rayonnement absorbé par le milieu.

- la deuxième, dont le domaine de validité s'étend généralement de l'état gazeux (aux fortes pressions) à la phase liquide (et même plastique), consiste à calculer en mécanique classique, la dynamique de la molécule soumise d'une part à l'action d'un champ électrique et d'autre part aux interactions du milieu. Ce calcul permet d'obtenir la polarisation instantanée, puis le profil spectral.

* On trouvera une étude détaillée de ces théories dans la Ref [1].

Ce n'est que récemment, qu'une certaine unité semble s'être dégagée, à partir de l'étude stochastique très générale ^{*} de la réponse d'un système linéaire à une excitation, pour laquelle les équations s'écrivent indifféremment dans le formalisme quantique ou classique et sont applicables quel que soit le milieu considéré.

L'ensemble de ces travaux, qui couvre un domaine étendu de l'étude des interactions existant entre le rayonnement électromagnétique et la matière, constitue un sujet beaucoup trop vaste, pour qu'il soit possible, même succinctement de le résumer de façon exhaustive. Aussi :

- dans une première partie, nous rappelons les éléments théoriques essentiels de l'absorption dipolaire, dont le champ d'application semble le plus étendu

- dans une deuxième partie, nous présentons partiellement, les résultats qui sont plus spécifiques de la phase gazeuse et auxquels nous nous référerons éventuellement ou que nous développerons si nécessaire par la suite.

I.1. RELATIONS THEORIQUES ESSENTIELLES

D'un point de vue phénoménologique, l'énergie absorbée par un matériau placé sur le trajet d'une onde électromagnétique, se calcule aisément à partir des équations de Maxwell [2].

Pour un corps polaire ^{**}, on introduit généralement la permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$, qui se relie facilement au coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (en puissance), mesurable expérimentalement, par la relation :

* Le champ d'application de ces théories, s'étend à d'autres phénomènes physiques : effet Raman, absorption infra-rouge, diffusion des neutrons etc...

** On suppose que le matériau étudié est non magnétique et non conducteur. Dans ce dernier cas, on trouvera des informations intéressantes dans les Réf [4, 5, 6].

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \epsilon''}{nc} \quad \text{avec } n = \text{Re} \left[\epsilon^* \right]$$

Il s'agit ensuite de relier la grandeur mesurée ($\alpha(\omega)$ ou $\epsilon''(\omega)$) aux mouvements moléculaires.

Les théories les plus anciennes (Debye Polar Molecules [3] 1929) de la relaxation diélectrique, donnent une description des mouvements moléculaires, à partir du coefficient de viscosité. Si ces théories aboutissent à des résultats relativement satisfaisants en gamme hertzienne, elles ont été mises en défaut dès les premières mesures effectuées en gammes ultra-hertzienne et infra-rouge lointain [7, 8].

On peut dire que le lien existant entre la grandeur mesurée et les propriétés dynamiques statistiques du milieu s'est précisé surtout depuis les travaux ^{*} de Kubo (1957) [9, 10] qui a été l'un des premiers à introduire la notion de fonction de corrélation du moment dipolaire.

L'analyse générale utilisée, part d'un principe simple : l'amplitude du champ électromagnétique servant à effectuer la mesure étant faible, la perturbation introduite par celui-ci est également faible ^{**}. Dans ces conditions, l'équation dynamique initiale définissant le mouvement moléculaire (équation de Liouville par exemple) peut se réduire à un développement limité au premier ordre. On adopte ainsi le point de vue de l'approximation linéaire et on peut montrer qu'il suffit dans ce cas, d'étudier l'évolution du système à l'équilibre [9, 10], c'est à dire en l'absence du champ électromagnétique extérieur.

A partir des résultats de Kubo, Glarum (1960) [19] puis Cole (1965) [20], ont pu relier la fonction de corrélation microscopique à la permittivité

* Pour une analyse plus complète de ces théories, on peut consulter les Références [11, 12, 13, 14, 15, 16]

** Il n'en est plus de même lorsque l'amplitude du champ appliqué est trop importante. Le problème est bien connu par exemple en spectroscopie hertzienne, où, aux très faibles pressions, les largeurs et les amplitudes des raies peuvent être fonctions de l'énergie incidente (phénomène de saturation [17, 18]) ou dans le domaine optique si on utilise une source monochromatique très puissante (laser)

complexe du milieu, par une relation qui, dans le cas de solutions fort diluées ou peu polaires κ s'écrit :

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

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

où $\vec{\mu}(t)$ est le moment dipolaire microscopique (moléculaire) rattaché à la molécule observée.

Très rapidement, l'utilisation de ces relations permet d'aboutir à une description satisfaisante des spectres observés (phase liquide) aussi bien en gamme hertzienne qu'infra-rouge lointain : Leroy et Constant [7, 16, 23, 24, 25, 26], Lassier et Brot [8].

L'intérêt essentiel de la fonction de corrélation est de permettre une étude du système en l'absence de champ électrique. On peut ainsi facilement introduire toute hypothèse relative aux mouvements (rotation, libration, ...) de la molécule en interaction avec son entourage.

D'abord empirique (choix d'un modèle à priori [15, 27, 28]), l'introduction de ces hypothèses peut se faire, soit directement au niveau de la fonction de corrélation, par l'intermédiaire du potentiel intermoléculaire : Le Men [29], Desplanques [30], Brot et Darmon [31], Bellemans Köhler et Grancberg [32], soit au niveau de la fonction mémoire associée $\kappa\kappa$: Harp et Berne [14, 33] Desplanques et Constant [12, 34].

* Dans le cas de solutions fortement polaires, l'influence de différents facteurs (champ interne, associations, liaisons mobiles etc...) complique notablement cette expression. Il existe en particulier une difficulté pour relier la fonction de corrélation microscopique à la fonction de corrélation macroscopique. On trouvera à ce sujet différentes analyses dues à Rivail [21], Brot [11], Goulon [22], Williams [13] etc...

** Le formalisme de la fonction mémoire sera introduit dans le Chap. III. Voir également les Réf. [12, 14, 33]

Formulée ultérieurement (1968) la théorie de Gordon [35], s'appuyant sur le formalisme quantique, semble plus particulièrement adaptée à l'étude * de la phase gazeuse.

Les hypothèses initiales sont identiques à celles utilisées par Kubo : approximation linéaire, qui permet d'appliquer à ce problème la théorie des perturbations dépendant du temps.

Pour un système défini par les états stationnaires $|i\rangle$ et $|f\rangle$ (d'énergie propre E_i et E_f), séparés par la fréquence de transition $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$, on arrive ainsi à calculer la densité spectrale de l'absorption dipolaire, en fonction des fréquences de transition.

Deux expressions peuvent être obtenues, suivant que l'on utilise la représentation de Schrödinger :

$$(I-1) \quad I(\omega) = \frac{K}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \sum_{if} \rho_i | \langle f | M | i \rangle |^2 e^{i(\omega_{fi} - \omega) t}$$

ou celle de Heisenberg :

$$(I-2) \quad I(\omega) = \frac{K}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle M(0) M(t) \rangle e^{-i\omega t}$$

Dans ces relations, M est l'opérateur moment dipolaire du système et K un coefficient rendant compte du rapport champ appliqué/champ local.

* Les résultats obtenus dans la théorie de Gordon, sont également directement applicables aux spectres infra-rouge et Raman

1.2. ABSORPTION DIPOLAIRE EN PHASE GAZEUSE

En phase gazeuse, pour laquelle la densité est toujours relativement faible, on peut supposer que :

- les mouvements des moments permanents ne sont pas corrélés
- les moments induits sont négligeables
- le champ interne est égal au champ extérieur appliqué

Dans ces conditions, l'opérateur M peut être remplacé par l'opérateur μ (opérateur moment moléculaire) et les expressions (I-1) et (I-2) se simplifient ^{*}. On obtient alors, dans l'approximation classique, les relations fondamentales :

$$(I-3) \quad \alpha(\omega) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{nc} \omega^2 \int_0^\infty \phi(t) \cos \omega t$$

$$(I-4) \quad \phi(t) = \frac{nc}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\alpha(\omega)}{\omega^2} \cos \omega t d\omega$$

qui, associées aux relations (I-1) et (I-2), dont l'intérêt apparaîtra ultérieurement, seront utilisées dans le chap III.

Néanmoins, cette approche du problème est relativement récente et généralement, l'absorption dipolaire en phase gazeuse, est étudiée de façons très différentes selon que l'on s'intéresse aux faibles ou aux fortes pressions.

Dans le domaine des faibles pressions, la description est obligatoirement quantique et le problème consiste à relier la forme et la position des raies observées à la dynamique moléculaire et aux processus d'interaction.

Depuis la première théorie des largeurs de raies (Van-Vleck 1945 [36]), applicable en gamme hertzienne, de nombreux travaux ont été

* Nous précisons dans les Chap. II et IV que les hypothèses précédentes sont souvent justifiées en phase gazeuse.

consacrés à ce sujet, surtout à partir de l'analyse ultérieure entreprise par Anderson (1949) [37, 38] et Tsao et Currutte (1962) [39].

En essayant de préciser l'hamiltonien de couplage (molécule-thermostat), Baranger [40, 41, 42], Kolb et Griem [43] et surtout Fano [44], par l'introduction du formalisme des espaces de Liouville, aboutissent à une description relativement générale, qui, simplifiée par Ben Reuven [45, 46, 47], permet de décrire pour la première fois (1965) l'évolution des spectres d'inversion de NH_3 .

Le point de vue adopté par Giraud, Robert et Galatry [48, 49, 50] utilisant le potentiel intermoléculaire, est également intéressant, mais semble-t-il limité aux molécules linéaires (HCl, HBr). Cependant, si toutes ces théories essaient de résoudre le problème (difficile) de l'évolution de l'absorption dipolaire lors du passage quantique classique, elles ne donnent généralement qu'une vue partielle : elles ne s'intéressent pas à l'ensemble du profil spectral (dans toute la gamme des fréquences) et sont d'une application qui semble difficile en phase condensée.

Dans le domaine des fortes pressions et des basses fréquences, la description utilisée est généralement classique. En effet, les spectres perdent alors leur aspect quantique et on observe ce que Birnbaum appelle l'absorption non résonante \ast .

Mis en évidence dès 1946 [17], ce type d'absorption, équivalente à celle observée en phase liquide dans le domaine hertzien, a surtout été étudié par Birbaum, Maryott, Frenkel, Kryder [53 à 57]...

Le modèle théorique utilisé correspond à la description de Debye (interprétation de la relation de Van-Vleck) et aboutit à un coefficient

\ast On trouvera une analyse relativement détaillée des résultats théoriques et expérimentaux concernant ce type d'absorption dans les Réf [51, 52]

d'absorption de la forme :

$$(I-5) \quad \alpha(\omega) = \frac{4\pi N}{3nckT} \sum_{J,K} f_{JK} |\mu_{JK}|_{\Delta J=0}^2 \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

où τ peut être assimilé au temps moyen séparant les réorientations de la composante stationnaire du moment dipolaire. Gordon [58] (1966), en introduisant la fonction de corrélation relative à cette composante, donne à cette absorption, une interprétation beaucoup moins empirique, mais qui ne vérifie toujours pas les règles somme [11, 12, 30, 59].

Il faut attendre 1966, pour voir apparaître une description applicable à l'ensemble du profil spectral : généralisation du modèle de diffusion rotationnelle (modèles M et J). Envisagé d'abord pour les molécules linéaires par Gordon [60], le modèle est ensuite étendu aux molécules sphériques par Mc Clung (1969-71) [61, 62]

Ces modèles, qui ne concernent pas le cas général de la molécule toupie symétrique, n'ont été appliqués semble-t-il qu'à l'interprétation des spectres infra-rouge de rotation-vibration [59 à 64]. Plus récemment, Fixman et Rider [65], ont envisagé un traitement statistique certes plus rigoureux que celui utilisé dans les modèles de diffusion M et J. Mais la complexité des expressions finales, semble les rendre peu adaptées à de nombreuses comparaisons entre théorie et expérience [62].

Au cours de ce travail, nous utiliserons, ou nous nous référerons aux théories précédentes, dont les résultats fondamentaux (essentiellement donnés par les relations (I-1) à (I-5)) replacés dans le formalisme de la fonction mémoire [11, 12, 13, 14, 33], constituent la base de notre étude théorique.

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION

Il s'agit dans ce chapitre de présenter rapidement les principaux résultats expérimentaux obtenus.

Après avoir justifié le choix des molécules étudiées, nous décrivons les conditions expérimentales qui nous ont permis d'obtenir des résultats cohérents dans une gamme de fréquence étendue, allant de l'hertzien à l'infra-rouge lointain.

Nous donnons ensuite une analyse qualitative sommaire de ces résultats, en les situant d'une part, par rapport à ceux obtenus par ailleurs en phase gazeuse (dont la liste ne peut être exhaustive) et d'autre part, par rapport à ceux obtenus en phase liquide dans notre laboratoire.

II.1. MOLECULES ETUDIEES

Afin de pouvoir interpréter le plus complètement possible nos résultats expérimentaux, il nous a paru souhaitable de se tourner vers des molécules ayant une structure relativement simple. Dans cette éventualité, la molécule linéaire est évidemment le modèle idéal. Néanmoins, pour ne pas trop limiter l'étendue et le domaine d'application de cette étude, nous avons opté pour des molécules légèrement plus complexes de type toupies symétriques, mais rigides et ne pouvant s'associer par liaison hydrogène [66, 67, 68, 69, 70].

Les molécules retenues devaient être également relativement "lourdes", c'est à dire de constantes de rotation faibles pour que le spectre d'absorption s'étende de l'hertzien à l'infra-rouge lointain. On peut ainsi espérer obtenir un spectre rapidement exempt d'effets quantiques pour des pressions modestes et situé entièrement dans le domaine hertzien et infra-rouge lointain.

Cet aspect exclut par exemple les molécules diatomiques comme HCl dont la raie de rotation la plus intense ($J_4 \rightarrow 5$) se situe vers 3130 GHz ($104,4 \text{ cm}^{-1}$) et dont le spectre garde l'empreinte de la structure rotationnelle initiale même à des pressions très élevées [71, 72, 73]

Par ailleurs, étant donné le but que nous nous étions fixé, il fallait des corps qui, à la température ambiante, restent à l'état gazeux dans une gamme de pressions relativement étendue (au moins quelques bars), stables et pouvant se mélanger avec des matrices gazeuses inertes.

Compte tenu de ces exigences, notre choix, relativement limité *, s'est porté vers :

- une molécule linéaire triatomique OCS (oxysulfure de carbone) de constante de rotation $B = 6,08148 \text{ GHz}$ ($0,20271 \text{ cm}^{-1}$) de moment dipolaire $\mu = 0,71 \text{ D}$

- une molécule toupie symétrique CHF_3 (trifluorométhane ou fluoroforme) de constante de rotation $B = 10,34874 \text{ GHz}$ ($0,34495 \text{ cm}^{-1}$) de moment dipolaire $\mu = 1,65 \text{ D}$

Les gaz utilisés sont d'origine commerciale (MATHESON) et ont un degré de pureté supérieur à 98% dans tous les cas, ce qui s'avère suffisant pour obtenir des résultats expérimentaux spécifiques du gaz étudié et non des différentes impuretés présentes [74, 75].

* Certains gaz ne sont pas disponibles (à des prix abordables) en quantité suffisante (par exemple CH_3F).

En dehors des impuretés, chaque gaz contient différents isotopes. Ainsi OCS est à l'état naturel un mélange de douze isotopes où $O^{16} C^{12} S^{32}$ représente 95% du mélange $O^{16} C^{12} S^{34}$ 3% et les autres 2%.

Pour CHF_3 le mélange ne contient que trois isotopes : $C^{12} HF_3^{19}$, $C^{12} DF_3^{19}$ et $C^{13} HF_3^{19}$.

Ces différents isotopes ont des caractéristiques légèrement différentes et sont facilement mis en évidence par des mesures spectroscopiques fines [17, 76]. Néanmoins compte tenu des conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placés, il n'y a pas lieu de tenir compte de ces différences.

Les matrices inertes (N_2 , Ar, He) sont également d'origine commerciale (L'AIR LIQUIDE) et d'une pureté supérieure à 99,99% (qualité "U"). Les impuretés résiduelles, essentiellement H_2O , n'ont jamais perturbé les mesures, ainsi que nous l'avons vérifié, même aux pressions les plus élevées (150 bars).

Notons enfin que les gaz choisis offrent une grande facilité de manipulation liée d'une part à leur inactivité chimique vis à vis des matériaux utilisés dans la réalisation des cellules de mesure (laiton) et d'autre part à leur faible toxicité *.

II.2. ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Quand nous avons entrepris ces mesures, les résultats connus étaient généralement fragmentaires.

Dans le domaine des hautes pressions, divers auteurs [51 à 57], avaient étudié l'absorption non résonante présentée par un grand nombre de dérivés halogénés du méthane. Cependant ces mesures étaient limitées le plus souvent à la partie basses fréquences de la gamme hertzienne (< 30 GHz), afin d'éviter la contribution due à l'absorption résonante.

* Voir par exemple l'ouvrage : Matheson Gas Data Book (Matheson Compagny Inc.)

MESURES EFFECTUEES - BANDE MILLIMETRIQUE

P mmHg	40	60	100	150	250	300	500	700	1000
OCS	X	X	X		X		X		X
CHF ₃	X	X	X	X		X		X	X

CORPS PURS

MELANGES

P _T mmHg	200	300	500	600	1000	3800 (5 bars)
N ₂	□	■ △	□	■ △	■ △	☒ ■ □ ● △
Ar			□	■	■	■ □
He		■	□	■ △	■ △	☒ ■ □ ● △

P_T = pression totale du mélange

CHF₃ ☒ 40 △ 60 ■ 100 ● 150 mmHg

OCS □ 100 mmHg



TABLEAU II-1

MESURES EFFECTUEES - PHASE CONDENSEE

σ cm ⁻¹	f GHz	λ	CORPS PURS	PRESSIONS	MELANGES
0,27	8	3 cm	OCS	1 - 10 bars	
0,4	12				
0,6	18	1,25 cm	OCS	1 - 10 bars	
0,9	26				
2,5	75	4 mm	CHF ₃	1 - 40 bars	
5,6	168	2 mm	OCS - CHF ₃	1 - 40 bars	P _T 5-150 bars CHF ₃ - N ₂ P _A 60-150 mmHg Ar $\frac{3}{2}$ He
9,7	290	1 mm	OCS	1 - 10 bars	P _T 5 bars OCS
			CHF ₃	1 - 40 bars	P _A 40-300 mmHg CHF ₃ N ₂ .Ar. He
11	330				
16	500	600 μ	OCS	1 - 10 bars	P _T 5-80 bars P _A 1 bar N ₂
200	6000		CHF ₃	1 - 40 bars	P _T 5-150 bars P _A 60-300 mmHg N ₂ .Ar.He
		50 μ			

P_T pression totale du mélange

P_A pression partielle du gaz polaire



TABLEAU II-2

Dans la même bande de fréquences, il existait par ailleurs un grand nombre de mesures effectuées pour des pressions très faibles (< 1 mmHg) [76 à 81], dont le but essentiel était la détermination des constantes de rotation, des largeurs de raies ou des constantes de distorsion

Ainsi, d'une part les profils d'absorption en gamme millimétrique et infra-rouge lointain ^{*} étaient-ils mal connus et d'autre part, les parties résonantes et non résonantes des spectres étaient étudiées séparément dans des conditions expérimentales généralement fort différentes.

Il semblait donc particulièrement intéressant d'explorer tout le spectre dans une gamme de pressions étendue. L'ensemble des mesures résultantes est alors, par sa cohérence, susceptible de fournir un nombre suffisant d'informations pour tenter de comprendre le comportement dynamique du milieu.

Dans ce but, nous avons tout d'abord étudié de façon systématique l'évolution de l'absorption depuis des pressions suffisamment faibles pour que l'on observe encore les raies d'absorption dues aux transitions résonantes, jusqu'à des pressions suffisamment élevées pour que celles-ci disparaissent dans un fond continu [82, 83, 84].

Ces mesures ont été effectuées en gamme millimétrique (300 GHz ou 10 cm^{-1}) avec un appareillage permettant d'obtenir une très grande résolution en fréquence ($< 0,03 \text{ cm}^{-1}$) et sont résumées dans le tableau II-1.

Ensuite nous avons déterminé l'ensemble des spectres, à des pressions beaucoup plus élevées en tenant compte des informations précédemment acquises. Les différentes mesures effectuées sont résumées dans le tableau II-2.

Remarquons que toutes ces mesures ont été effectuées à la température ambiante (25°C), aussi bien pour les corps purs, que pour les mélanges avec des matrices inertes.

* Depuis lors, différents résultats expérimentaux concernant la phase gazeuse, ont été publiés dans cette gamme de fréquences par Darmon [74, 75], Rosenberg et Birnbaum [85, 86, 87], Baise [88] et Gerschel [89].

Pressions en mmHg

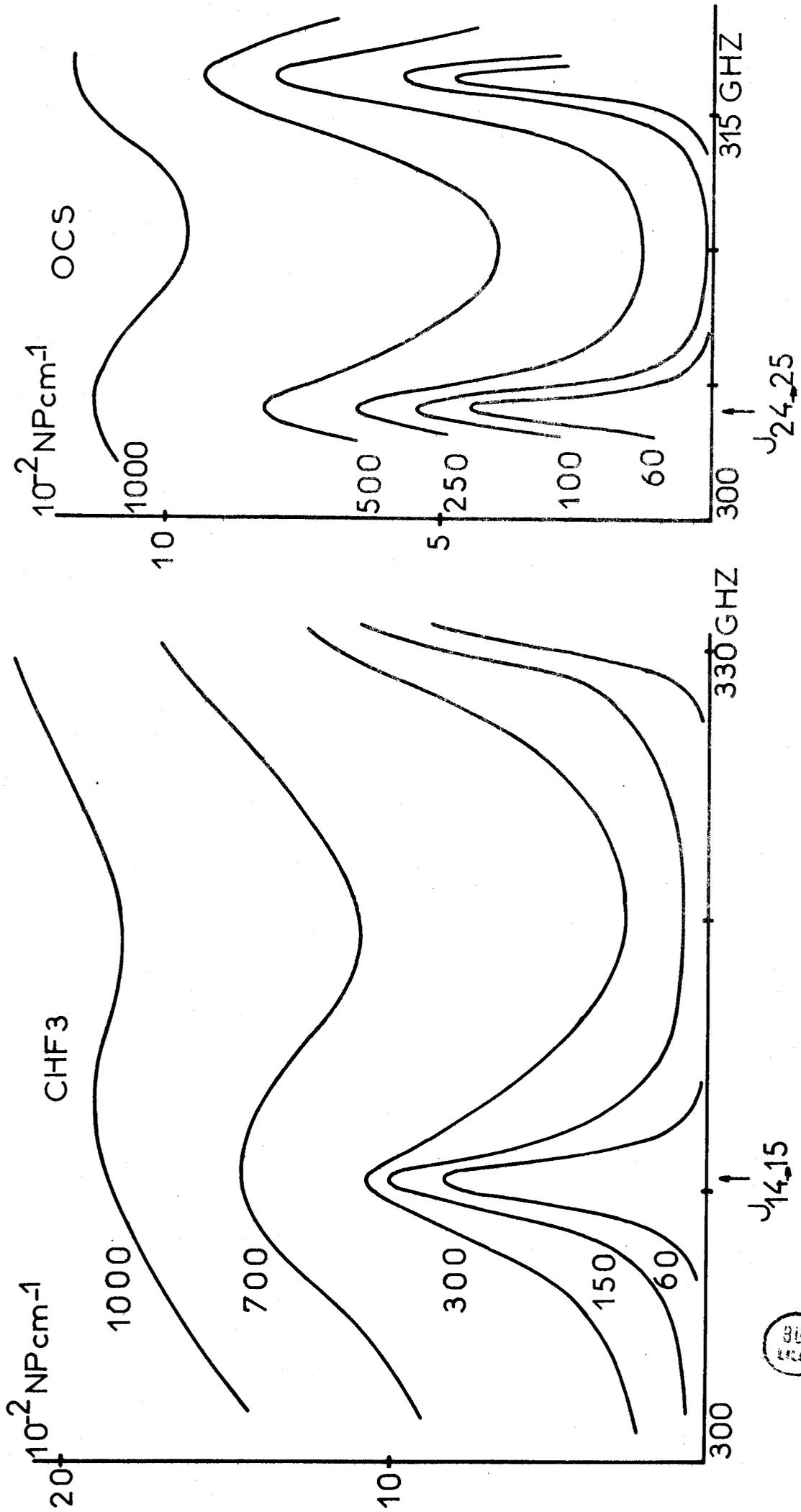
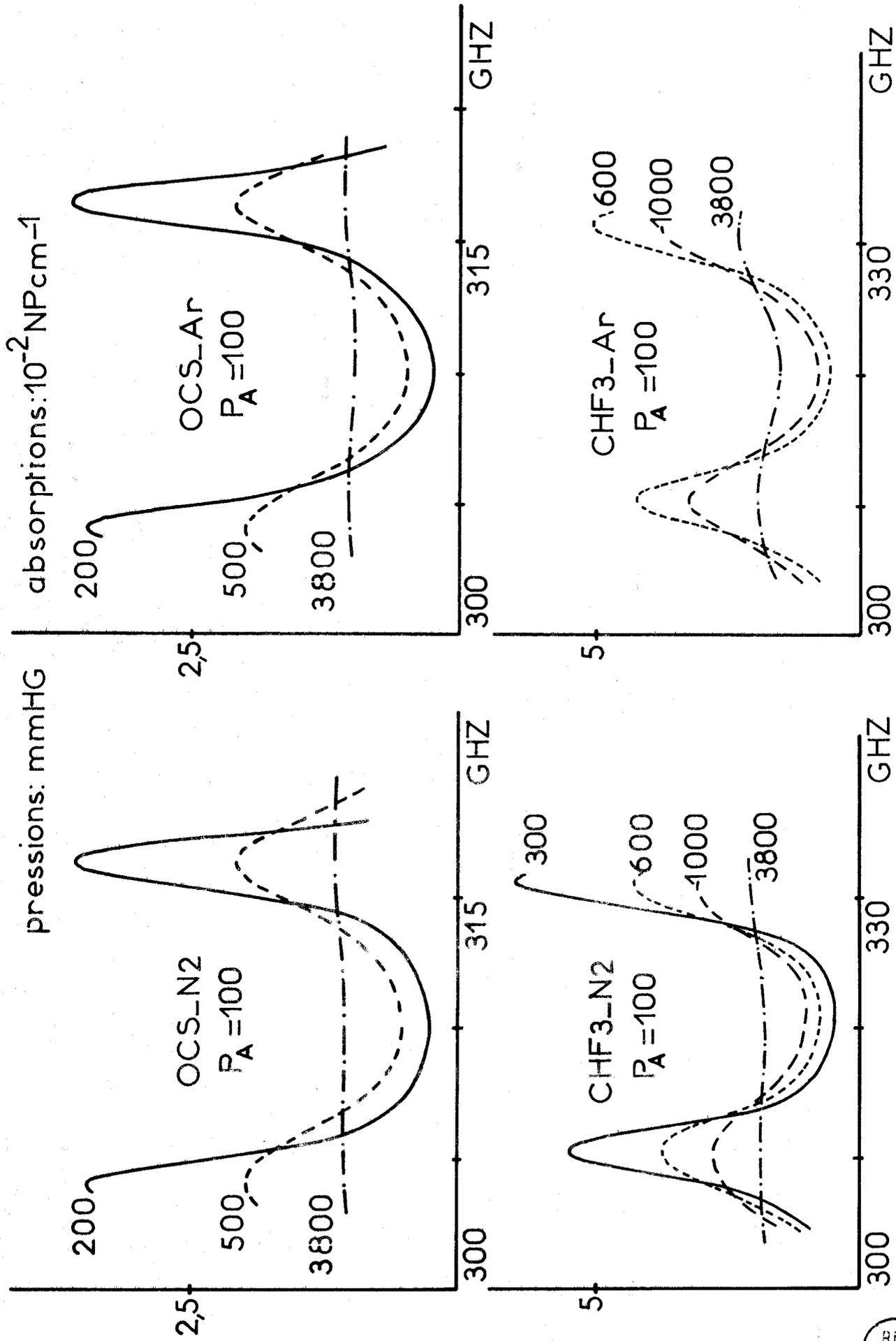


Fig. 2-1





858
1776

Fig. 2.2

II.2.1. Spectres de raies

Nous donnons Fig (2-1), (2-2) et (2-3) différents spectres caractéristiques obtenus pour les corps purs et les mélanges. Pour les deux corps étudiés, la bande de fréquences explorée (290-330 GHz) correspond à deux fréquences de transitions rotationnelles :

- $J_{24 \rightarrow 25}$ (304,07 GHz) et $J_{25 \rightarrow 26}$ (316,23 GHz) pour OCS
- $J_{14 \rightarrow 15}$ (310,46 GHz) et $J_{15 \rightarrow 16}$ (331,15 GHz) pour CHF_3

Etant données la stabilité et la résolution nécessaires, ainsi que le prix des sources en gamme millimétrique, il est peu courant d'effectuer des mesures sur des transitions d'ordre aussi élevé.

Notons qu'à ces fréquences la valeur de la fonction de répartition des vitesses de rotation et par conséquent l'intensité des raies deviennent relativement importantes. Par exemple nous avons mesuré une intensité de $8,55 \cdot 10^{-2} \text{ NP cm}^{-1}$ pour la raie $J_{14 \rightarrow 15}$ de CHF_3 à 40 mmHg alors que les valeurs habituelles pour la transition $J_{0 \rightarrow 1}$ ou $1 \rightarrow 2$ sont de l'ordre de $10^{-5} \text{ NP cm}^{-1}$ [17, 76].

Une étude qualitative sommaire des courbes relevées permet de mettre en évidence les caractéristiques suivantes :

a) la position de la fréquence centrale des raies reste pratiquement constante quelle que soit la pression

b) la largeur des raies est pratiquement proportionnelle à la pression ^{*} tant que celle-ci ne devient pas trop importante. Par contre pour des pressions de quelques centaines de millimètres de mercure, étant donné le recouvrement des raies, il devient difficile à la fois de définir une largeur et de la relier directement à la pression.

* Dans le cas d'un mélange, il convient bien sûr d'introduire une pression fictive déterminée par les pressions partielles du gaz polaire et du gaz perturbateur [17].

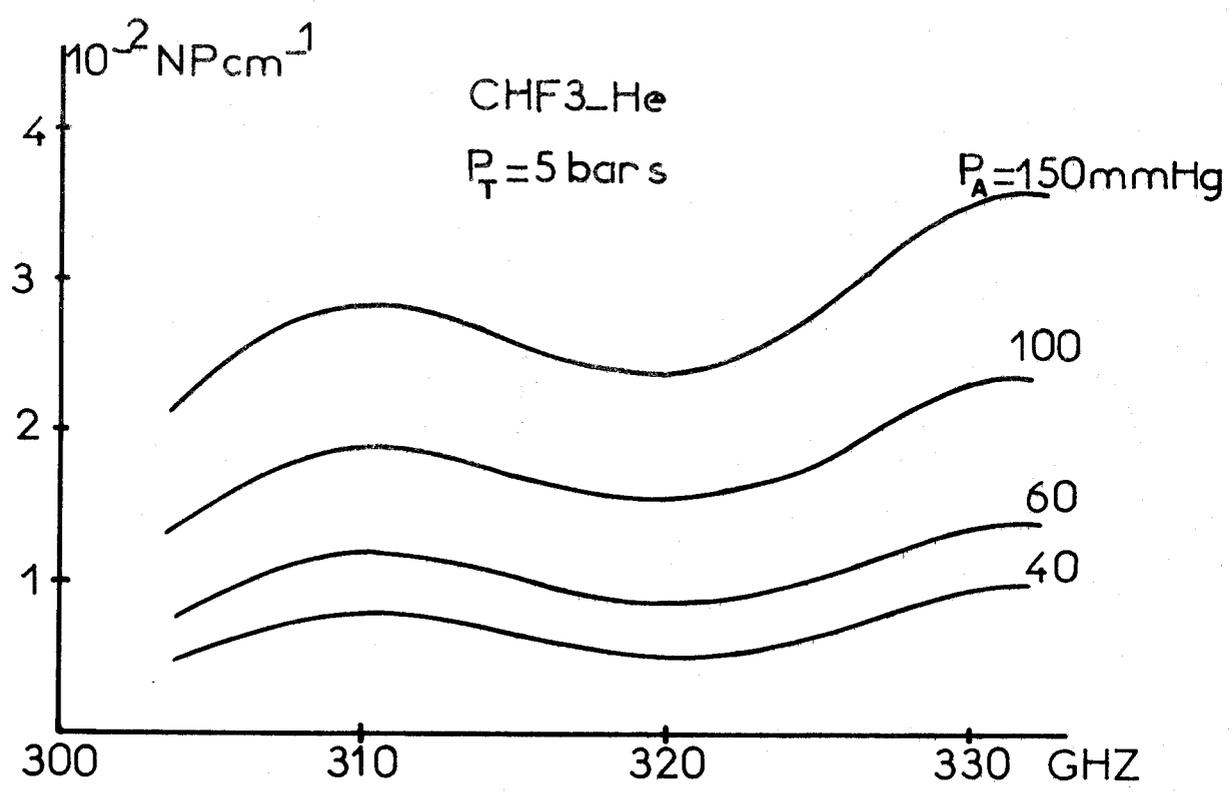
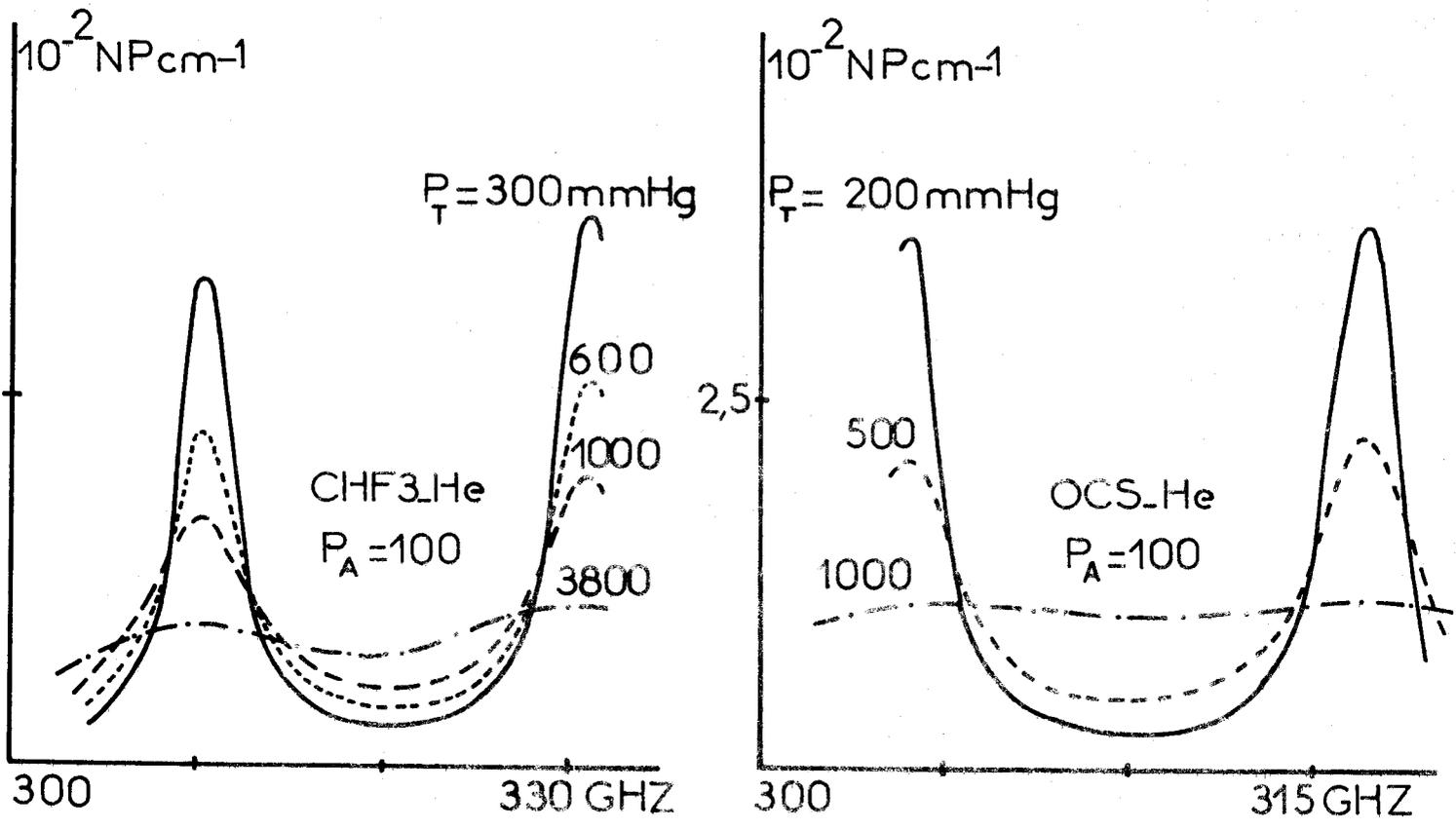


Fig.2.3



CHF3
40 mmHg

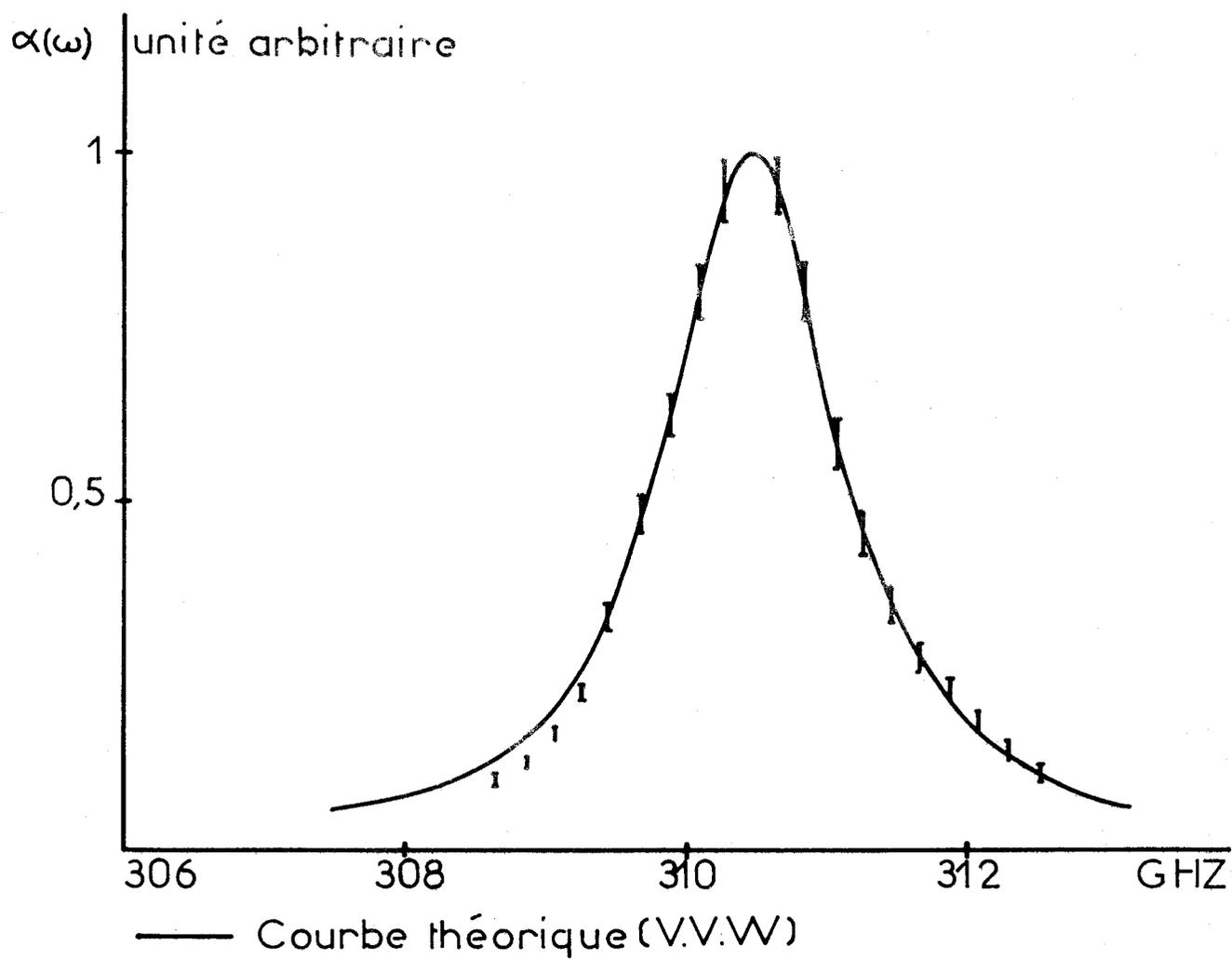


Fig. 2.4



c) l'augmentation du coefficient d'absorption est notablement plus marquée dans les "ailes" qu'au niveau du maximum correspondant à la fréquence de transition.

Au pressions les plus faibles (< 60 mmHg), les résultats obtenus sont en accord avec les observations antérieures et dans une certaine mesure, les courbes peuvent être décrites par un modèle théorique simple, comme celui de Van-Vleck [36] ainsi que le montre la Fig (2-4) (40 mmHg CHF_3). Pour tracer la courbe théorique nous avons fait coïncider les amplitudes au niveau du maximum et nous avons pris comme demi-largeur $\Delta\nu/P = 18$ MHz/mmHg, valeur inférieure à celle trouvée par d'autres auteurs [77, 80], pour des transitions d'ordre plus faible.

Aux pressions plus élevées, par contre, la nature discrète du spectre disparaît. Nous avons ainsi mis en évidence, et c'est un des caractères essentiels de ces mesures, le passage graduel d'un spectre de raies à un spectre "continu" en fonction de la pression.

Dans tous les cas, que l'on opère sur les corps purs ou sur les mélanges, une pression de l'ordre du bar est suffisante. Ce fait apparaît nettement sur la Fig. (2.3) où nous avons tracé les spectres pour une pression totale $P_T = 5$ bars (He-CHF_3) pour diverses pressions partielles P_A du gaz polaire.

II.2.2. Spectres continus

Pour des pressions supérieures à un bar, nous avons pu déterminer les spectres d'absorption en gamme hertzienne et infra-rouge lointain ($0,3 - 200$ cm^{-1}). En effet, d'après les résultats précédents, la valeur de la résolution en fréquence est alors pœucritique. Ainsi en infra-rouge lointain, nous avons opéré avec une résolution de l'ordre de 1 cm^{-1} .

Ce domaine est particulièrement intéressant, car il concerne toute la bande des fréquences où l'absorption d'origine rotationnelle est significative. En effet, à la température ambiante, pour les deux corps considérés, moins de 1% des molécules sont concernées par des transitions de fréquence supérieure à 50 cm^{-1} .

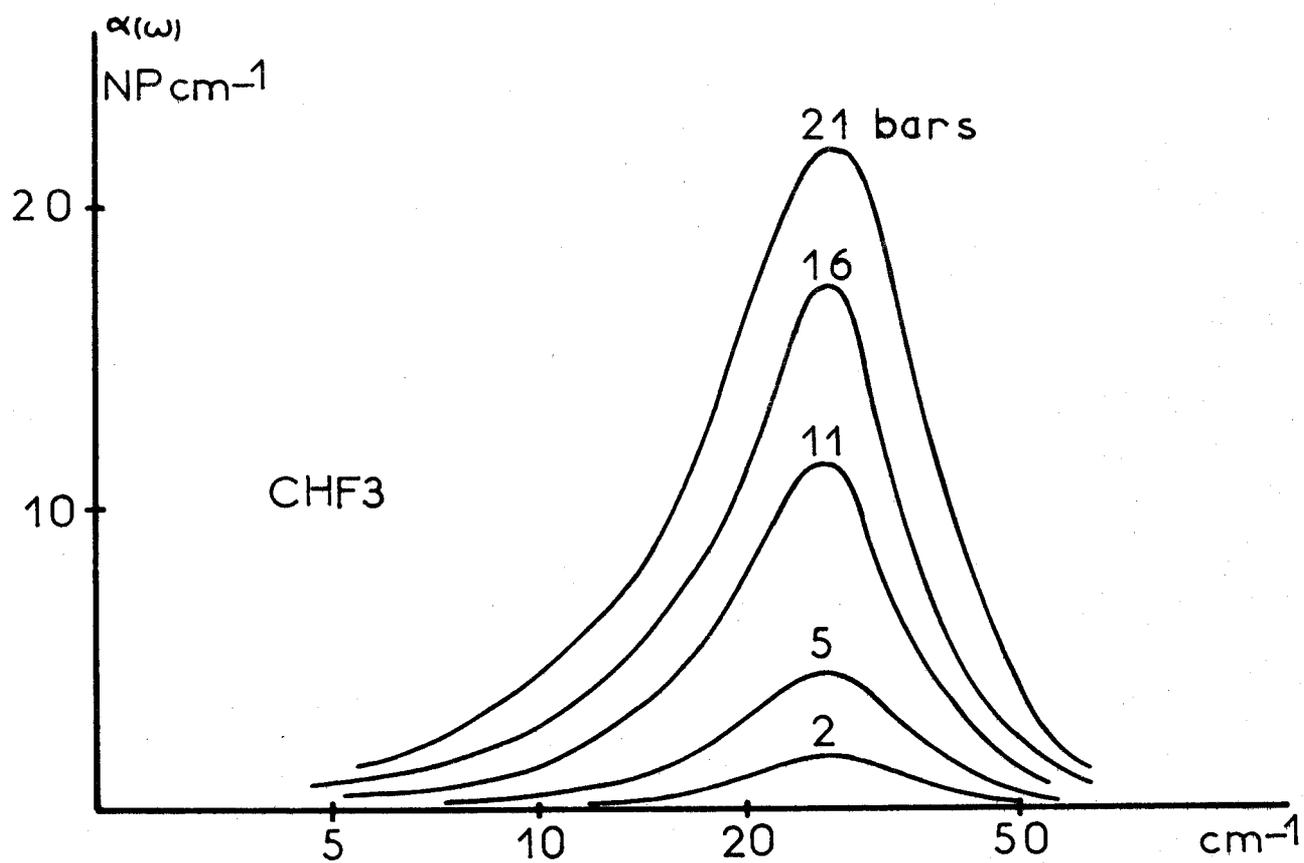
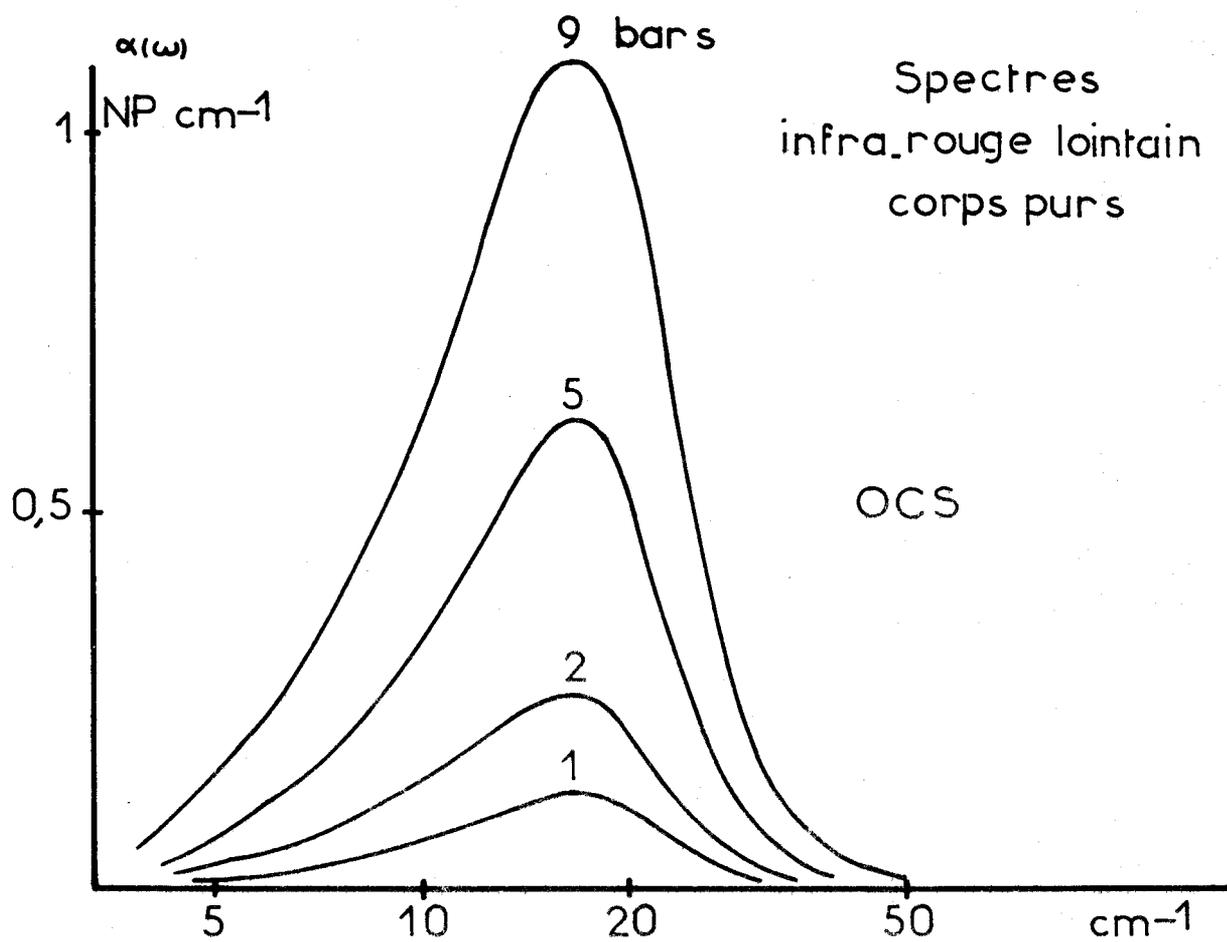


Fig.2.5



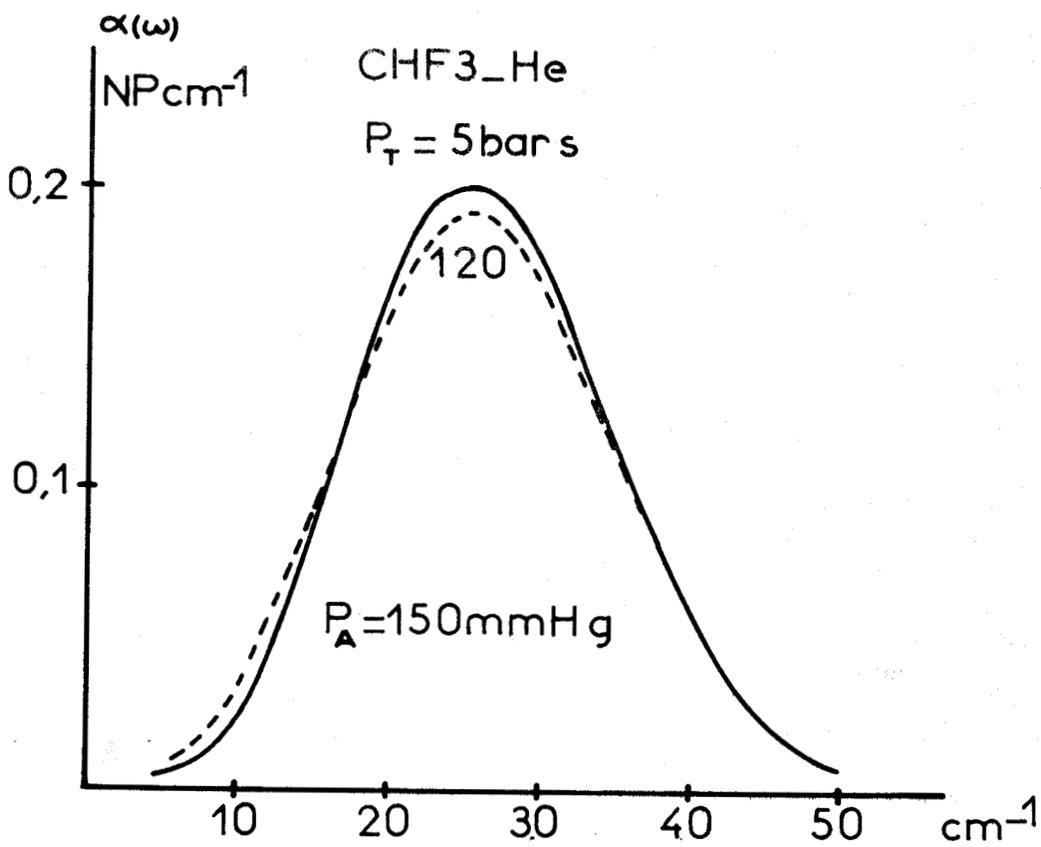
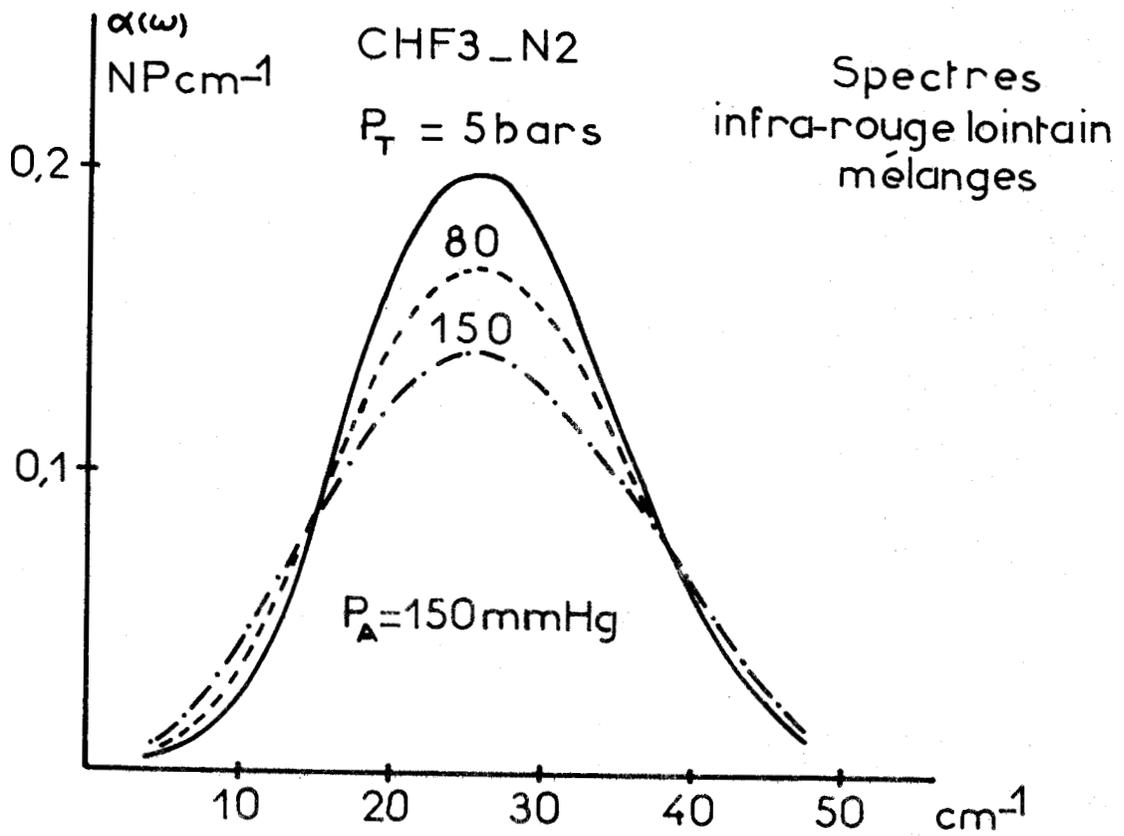


Fig.2.6



Nous donnons Fig (2-5) et Fig (2-6) les spectres obtenus pour les corps purs et pour les mélanges * CHF₃ - N₂, He. Une analyse sommaire de ces spectres montre :

a) qu'ils sont tous centrés sur une fréquence voisine de la fréquence naturelle de rotation des molécules, donnée par le principe d'équipartition des énergies :

$$f_M = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2kT}{I_B}}$$

b) qu'ils occupent un domaine de fréquence relativement peu étendu. Ainsi les largeurs à mi-hauteur sont respectivement $\sim 15\text{cm}^{-1}$ pour OCS et $\sim 18\text{cm}^{-1}$ pour CHF₃.

On observe donc une différence fondamentale par rapport à la phase liquide, pour laquelle les spectres sont en général centrés sur des fréquences plus élevées et occupent un domaine plus étendu [16, 24].

Par contre, en hautes fréquences, on observe un retour rapide à la transparence du milieu, caractéristique identique à la propriété mise en évidence en phase liquide par Leroy [16, 24] et attribuée à l'effet inertiel.

D'autre part, si on trace sur les spectres obtenus, la valeur limite de l'absorption non résonante, extrapolée d'après les mesures basses fréquences [53, 55], on constate, ainsi qu'il apparaît Fig (2-7) (mélange N₂-CHF₃) que cette valeur est notablement inférieure à celle obtenue en infra-rouge lointain. Ces remarques laissent penser que la rotation moléculaire bien que perturbée, ainsi que le montrent les spectres de raies, subsiste encore fortement en phase gazeuse condensée et conditionne les spectres d'absorption de façon prépondérante.

* Notons que dans le cas des mélanges, l'absorption est mesurée par rapport au solvant.

Spectre infra-rouge lointain
comparaison avec l'absorption non résonante

CHF₃-N₂

P_A = 150 mmHg P_T = 5 bars

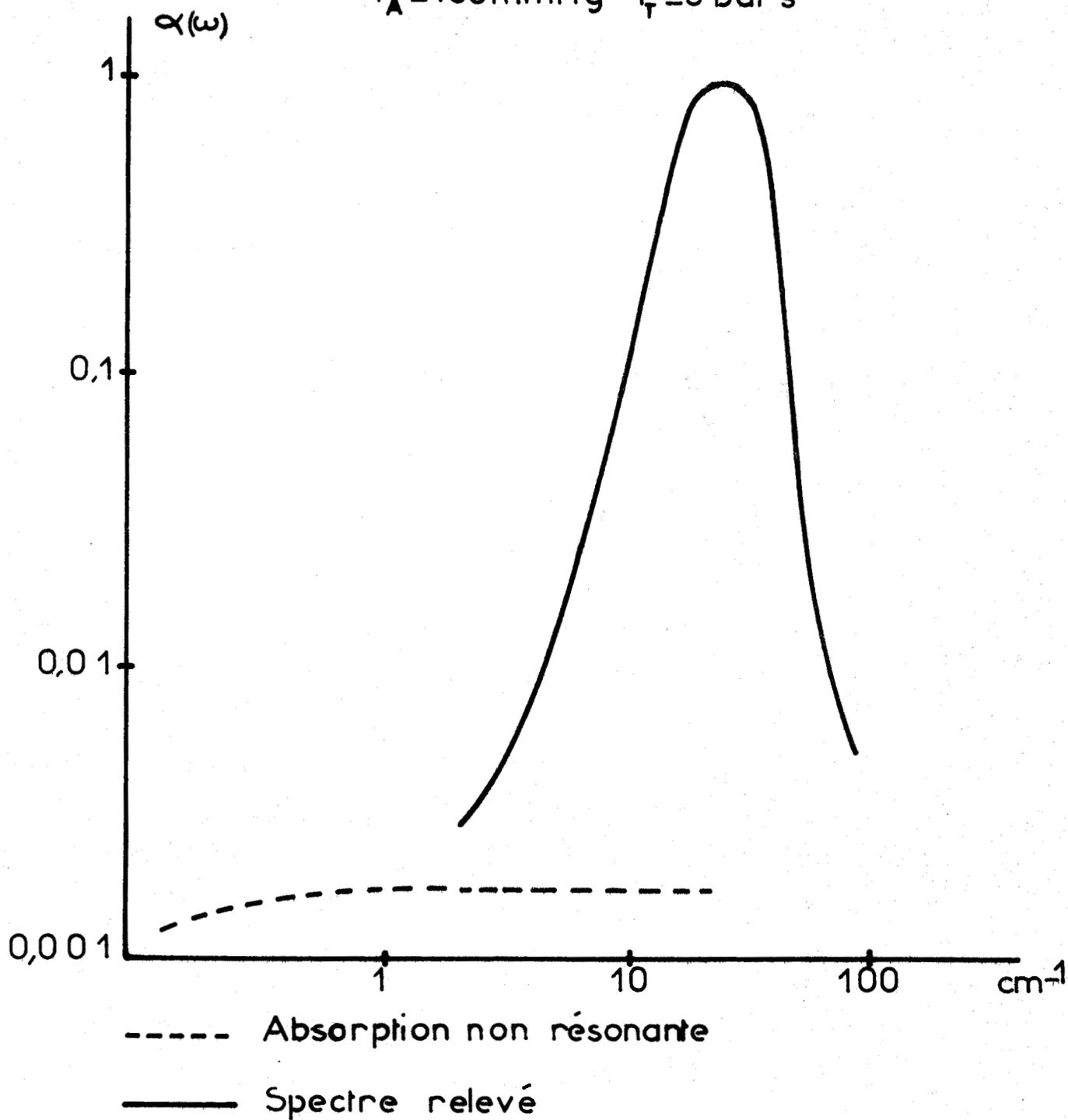


Fig.2.7



En effet, ces résultats s'observent aussi bien sur les corps purs que sur les mélanges. Or dans ce dernier cas, compte tenu des concentrations utilisées, les molécules polaires sont isolées les unes des autres par les molécules inertes du gaz perturbateur. Les valeurs particulièrement élevées de l'absorption ne peuvent donc à priori n'être attribuées qu'à une rotation plus ou moins perturbée ; on peut exclure dans cette hypothèse d'éventuelles contributions dues à des moments induits par le moment quadripolaire comme c'est le cas pour des molécules peu ou pas polaires comme N_2O [88] ou CO_2 [85, 86]. Par exemple pour CO_2 pur, dont le moment quadripolaire est pourtant élevé ($4,5 \cdot 10^{-26}$ eSU), Birnbaum [85, 86] a mesuré (vers 50 cm^{-1}), pour une pression de l'ordre de 15 bars, une absorption maximum qui n'atteint que $2 \cdot 10^{-2} \text{ NP cm}^{-1}$.

CONCLUSION

L'ensemble des mesures présentées ici, couvre à la fois une bande de fréquences et une gamme de pressions étendues. Une telle étude est à notre connaissance originale et permet de mettre en évidence deux résultats intéressants:

- d'une part, le passage graduel d'un spectre de raies à un spectre "continu" qui définit la frontière séparant les comportements "quantiques" et "classiques" du milieu, se produit pour des pressions relativement faibles.

- d'autre part, la position et la largeur des spectres relevés à pression élevée, ne sont pas comparables à celles que l'on rencontre habituellement en phase liquide.

Ainsi la phase gazeuse condensée apparaît comme un milieu intermédiaire où les effets quantiques ont disparu mais où les interactions moléculaires ne peuvent être prépondérantes.

L'interprétation de ces résultats expérimentaux apparaît donc particulièrement intéressante.

CHAPITRE III

ETUDE THEORIQUE DE LA FONCTION DE CORRELATION D'ORIENTATION DU MOMENT DIPOLAIRE ET DU PROFIL SPECTRAL CORRESPONDANT

INTRODUCTION

En phase gazeuse, même pour une pression d'une centaine de bars, le nombre de molécules par unité de volume reste relativement faible (comparé à ce que l'on peut obtenir en phase liquide par exemple). Chaque molécule dispose d'un libre parcours moyen important et n'a que peu de liens avec son entourage. Dans ces conditions, le mécanisme des interactions moléculaires peut se réduire, sans trop d'approximations à un processus de chocs.

Dans cette étude, le choc actif qui nous intéresse, peut être considéré comme un événement, à la suite duquel l'orientation et le module du moment cinétique total de la molécule observée, sont susceptibles d'être modifiés. En effet, dans le domaine hertzien et infra-rouge lointain, si l'on néglige les moments induits liés aux mouvements de translation, seules les perturbations apportées au mouvement de la rotation moléculaire, peuvent modifier le spectre d'absorption du système. La grandeur dynamique dont l'évolution est la plus intéressante à suivre, est donc bien le moment cinétique.

Pour simplifier une étude qui, en toute généralité, risque d'être complexe, même d'un point de vue purement stochastique [90], nous nous limitons à des chocs :

- binaires
- de durée petite par rapport au temps moyen séparant deux chocs et par rapport à la période du champ électromagnétique appliqué
- dont la répartition statistique temporelle est donnée par une loi de Poisson.

Bien que ces hypothèses soient restrictives, leur domaine de validité est suffisamment étendu dans la gamme des pressions envisagées, surtout dans le cas des mélanges gaz polaire-gaz inerte.

Nous proposons tout d'abord l'étude du cas limite de la rotation libre, pour lequel le temps séparant deux chocs est infiniment grand, et nous déterminons en considérant essentiellement le cas de la mécanique classique, la fonction de corrélation du moment moléculaire ainsi que sa fonction mémoire associée.

Les résultats obtenus dans cette première étude, nous permettent ensuite, par l'intermédiaire de la fonction mémoire, de calculer la fonction de corrélation du moment moléculaire, dans un milieu où les interactions vérifient les hypothèses précédentes. Dans chaque cas, nous calculons les profils spectraux qui s'en déduisent.

Enfin, l'étude précédente, nous suggère une méthode générale, permettant de calculer les facteurs de forme associés à un ensemble de transitions rotationnelles lorsque les interactions moléculaires se traduisent par des réorientations aléatoires du moment cinétique.

3.1. DYNAMIQUE MOLECULAIRE EN ROTATION LIBRE

3.1.1. Fonction de corrélation du moment dipolaire

Dans le Chap.I, nous avons vu que d'un point de vue tout à fait général, la densité spectrale de l'absorption dipolaire, s'exprime par la relation [35, 91, 92] :

$$(3-1) \quad I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle M(o) M(t) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

où $M(t)$ est l'opérateur moment dipolaire permanent de la molécule dans la représentation de Heisenberg. Le symbole $\langle \quad \rangle$ qui représente la moyenne à l'équilibre sur l'ensemble des molécules étudiées, peut se définir par :

$$\langle M(o) M(t) \rangle = T_r \rho M(o) M(t) = \sum_i \rho_i \langle i | M(o) M(t) | i \rangle$$

où ρ_i est la probabilité de trouver le système dans l'état représenté par le ket $|i\rangle$ d'énergie E_i . Pour un système à l'équilibre, on a [35, 92] :

$$\rho_i = e^{-E_i/kT} / \sum_i e^{-E_i/kT}$$

Si on exprime la relation (3-1) dans la représentation de Schrödinger, en introduisant la coordonnée spatiale g ($g = x, y, z$), on obtient l'expression connue :

$$(3-2) \quad I(\omega) = \sum_{i,f,g} \rho_i |\langle f | M_g | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

qui peut encore s'écrire, si on utilise la représentation de Fourier de la fonction de distribution de Dirac :

$$(3-3) \quad I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i,f,g} \rho_i |\langle f | M_g | i \rangle|^2 e^{i\omega_{fi} t} e^{-i\omega t} dt$$

La comparaison des relations (3-1) et (3-3) permet d'obtenir la forme générale de la fonction de corrélation du moment dipolaire :

$$(3-4) \quad \phi(t) = \frac{1}{M^2} \langle M(o) M(t) \rangle = \frac{1}{M^2} \sum_{i,f,g} \rho_i |\langle f | M_g | i \rangle|^2 e^{i\omega_{fi} t}$$

La simplicité de la relation (3-4) n'est qu'apparente, car pour déterminer

$\phi(t)$, il faut évaluer le terme $|\langle f|M_g|i\rangle|^2$. Or l'opérateur moment dipolaire et les probabilités de transition sont fonctions de l'hamiltonien du système, lequel dépend non seulement des caractéristiques moléculaires, mais aussi des interactions.

Cependant, si on se limite au cas de molécules toupies symétriques, dans l'hypothèse restrictive de la rotation libre définie ci-dessus, on peut introduire dans la relation (3-4) les éléments de matrice du moment dipolaire de la molécule isolée.

On sait que dans ce cas, pour un état propre $|i\rangle$ défini par les nombres quantiques J et K [17, 76] on a :

$$|\mu_{JK}|^2 = \mu^2 \frac{(J+1)^2 - K^2}{(2J+1)(J+1)} \quad J+1 \leftarrow J, K \leftarrow K$$

$$|\mu_{JK}|^2 = \mu^2 \frac{K^2}{J(J+1)} \quad J \leftarrow J, K \leftarrow K$$

$$|\mu_{JK}|^2 = \mu^2 \frac{J^2 - K^2}{J(2J+1)} \quad J-1 \leftarrow J, K \leftarrow K$$

Finalement on obtient [93] :

$$(3-5) \quad \phi(t) = \frac{1}{\mu^2} \sum_{J,K} \rho_{JK} |\mu_{JK}|^2 \Delta J = 0, \pm 1 e^{i\omega_{JK} t}$$

où : $\omega_{JK} = 0,4\pi B(J+1)$

Nous nous proposons ici de nous intéresser à la valeur de la fonction de corrélation, dans le cas limite de la mécanique classique. Pour les molécules étudiées, en désignant par B et C les constantes de rotation, on vé-

riefie les relations :

$$hB \ll kT \quad \text{et} \quad h|C - B| \ll kT$$

Dans ces conditions, il est alors justifié [53] de remplacer dans l'expression (3-5), les signes \sum par des intégrales. En remarquant que dans le cas étudié :

$$\rho_{JK} = f_{JK} = (2J + 1) \sqrt{\frac{B^2 C h^3}{\Pi(kT)^3}} e^{-\frac{h}{kT} [BJ(J+1) + (C-B) K^2]}$$

on obtient :

$$(3-6) \quad \phi(t) = \frac{1}{\mu^2} \int_0^\infty dJ \int_{-J}^{+J} f_{JK} \left[\underset{\Delta J=0}{|\mu_{JK}|^2} + \underset{\Delta J=\pm 1}{|\mu_{JK}|^2} \cos \omega_{JK} t \right] dK$$

Nous donnons (annexe 1) la méthode utilisée pour calculer les différentes intégrales qui interviennent dans cette relation. Nous avons obtenu ainsi [93] $\phi(t)$ sous forme d'un développement en série suivant les puissances du temps :

$$(3-7) \quad \phi(t) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \frac{t^{2n}}{(2n)!}$$

$$(3-8) \quad a_n = (-1)^n \omega_M^{2n} \frac{(2n+1)!}{n! 2^{2n}} \left[\sum_{r=0}^n \frac{n!}{r!(n-r)!} \frac{u^{2r}}{2r+1} - \frac{B}{C} \sum_{r=1}^n \frac{(n-1)!}{(r-1)!(n-r)!} \frac{u^{2r-2}}{2r+1} \right]$$

$$\text{où : } \omega_M^2 = \frac{2kT}{I_B} \quad \text{et} \quad u^2 = \frac{B}{C} - 1$$

Signalons que ST Pierre et Steele [94] ont obtenu par une autre méthode, une expression de $\phi(t)$ sous forme intégrale, à partir de laquelle on peut retrouver la relation (3-6). D'autre part, dans un travail récent, Desplanques [12], en utilisant directement le formalisme de la mécanique classique, a retrouvé les résultats exprimés dans la relation (3-7).

Si la relation (3-7) permet de calculer facilement $\phi(t)$, elle ne permet pas pour autant de se rattacher facilement aux grandeurs dynamiques caractérisant le mouvement de la molécule. Il apparaît donc souhaitable d'exploiter différemment la relation (3-6).

On peut en effet écrire :

$$(3-9) \quad \phi(t) = \frac{1}{\mu^2} \sum_{\mathbf{J}} \left[\sum_{\mathbf{K}} f_{\mathbf{JK}} |\mu_{\mathbf{JK}}|_{\Delta\mathbf{J}=0}^2 + e^{i\omega_{\mathbf{JK}}t} \sum_{\mathbf{K}} f_{\mathbf{JK}} |\mu_{\mathbf{JK}}|_{\Delta\mathbf{J}=+1}^2 \right]$$

soit, si on se place dans l'hypothèse précédente ($\hbar B \ll kT$, $\hbar \rightarrow 0$) :

$$(3-10) \quad \phi(t) = \int_{\Omega} [A(\Omega) + B(\Omega)] \cos \Omega t \quad d\Omega \quad \text{où } \Omega = 4\pi B J$$

à condition de poser :

$$(3-11) \quad A(\Omega) = \frac{1}{\mu^2} \int_{\mathbf{K}} f_{\mathbf{JK}} |\mu_{\mathbf{JK}}|_{\Delta\mathbf{J}=0}^2 \quad d\mathbf{K}; \quad B(\Omega) = \frac{2}{\mu^2} \int_{\mathbf{K}} f_{\mathbf{JK}} |\mu_{\mathbf{JK}}|_{\Delta\mathbf{J}=1}^2 \quad d\mathbf{K}$$

Or, la fonction de corrélation étant normée par définition, on sait que $\phi(0) = 1$, ce qui implique :

$$1 = \phi(0) = \frac{1}{\mu^2} \int_{\Omega} [A(\Omega) + B(\Omega)] \quad d\Omega$$

Il est alors logique de poser $\frac{1}{\mu^2} [A(\Omega) + B(\Omega)] = f(\Omega)$. Cette fonction $f(\Omega)$,

résulte d'une moyenne effectuée sur le nombre quantique K et est définie pour un nombre quantique J. En mécanique classique, on sait que Ω représente la vitesse de rotation angulaire de précession du moment moléculaire $\vec{\mu}(t)$ autour du moment cinétique total \vec{P} de la molécule. Effectuer une moyenne sur K, pour une valeur de J donnée, revient, en mécanique classique, à effectuer une moyenne sur toutes les orientations possible de $\vec{\mu}$ (par rapport à \vec{P}), pour une vitesse de précession Ω donnée.

Ainsi la fonction $f(\Omega)$, est une fonction de distribution, normée, donnant la fraction des molécules, dont le moment dipolaire $\vec{\mu}$, a une vitesse de précession donnée. Or on sait que le moment cinétique \vec{P} est tel que $P = \Omega I_B$. Dans ces conditions, on peut dire que $f(\Omega)$ représente la fonction de distribution moyenne du module du moment cinétique moléculaire total \vec{P} . On peut maintenant introduire les grandeurs :

$$(3-12) \quad a(\Omega) = \frac{A(\Omega)}{f(\Omega)} = \int_0^1 x^2 e^{-Mx^2} dx \bigg/ \int_0^1 e^{-Mx^2} dx$$

$$(3-13) \quad b(\Omega) = \frac{B(\Omega)}{f(\Omega)} = 1 - a(\Omega)$$

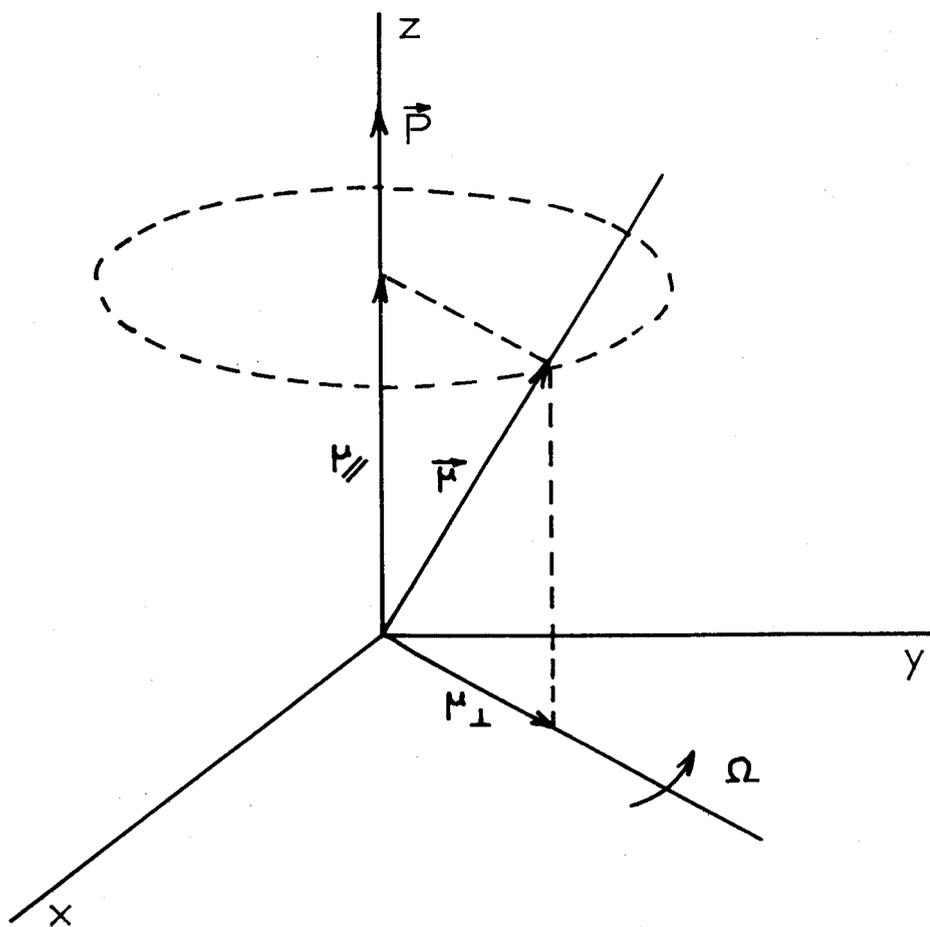
$$(3-14) \quad f(\Omega) = 4 \sqrt{\frac{C}{\Pi B}} \left[\frac{\Omega^2}{\bar{\omega}_M^3} e^{-\left(\frac{\Omega}{\omega_M}\right)^2} \right] \int_0^1 e^{-Mx^2} dx$$

où :

$$M = \left[\frac{C}{B} - 1 \right] \left(\frac{\Omega}{\omega_M} \right)^2$$

Ces grandeurs se calculent aisément, à partir de la relation de définition (3-11).

On obtient ainsi une nouvelle expression [95] de la fonction de corrélation, qui, à notre connaissance, n'a jamais été utilisée par ailleurs :



Notations utilisées



$$(3-15) \quad \phi(t) = \int_0^{\infty} [a(\Omega) + b(\Omega) \cos \Omega t] f(\Omega) d\Omega$$

Cette nouvelle relation, permet d'obtenir une interprétation beaucoup plus physique de $\phi(t)$, que l'expression antérieure (3-7). Le terme :

$$\int_0^{\infty} a(\Omega) f(\Omega) d\Omega = \phi_{NR}$$

a pour origine l'élément de matrice moment dipolaire, correspondant à la transition $\Delta J=0$. Ce terme, qui est indépendant du temps, représente la composante statistique moyenne $\mu_{//}$ de $\vec{\mu}(t)$, dirigée suivant le moment cinétique \vec{P} et dont Birnbaum [53] avait déjà montré l'importance dans sa représentation de l'absorption non résonante. Remarquons que ϕ_{NR} est entièrement déterminé par les constantes de rotation B et C de la molécule. Le terme :

$$\int_0^{\infty} b(\Omega) f(\Omega) \cos \Omega t d\Omega = \phi_{RR}(t) = \phi(t) - \phi_{NR}$$

par contre, provient des transitions rotationnelles et représente le comportement statistique de la composante μ_{\perp} de $\vec{\mu}(t)$, orthogonale au moment cinétique \vec{P} . Cette composante, dans son mouvement de rotation autour de \vec{P} , a une vitesse angulaire égale à Ω .

Finalement, on peut donc écrire qu'en régime de rotation libre (indice $_{RL}$) on a :

$$(3-16) \quad \phi(t) = \phi_{RL}(t) = \phi_{NR} + \phi_{RR}(t)$$

$$(3-17) \quad \phi_{RL}(t) = \int_0^{\infty} f(\Omega) \phi_{\Omega RL}(t) d\Omega$$

$$(3-18) \quad \phi_{\Omega RL}(t) = a(\Omega) + b(\Omega) \cos \Omega t$$

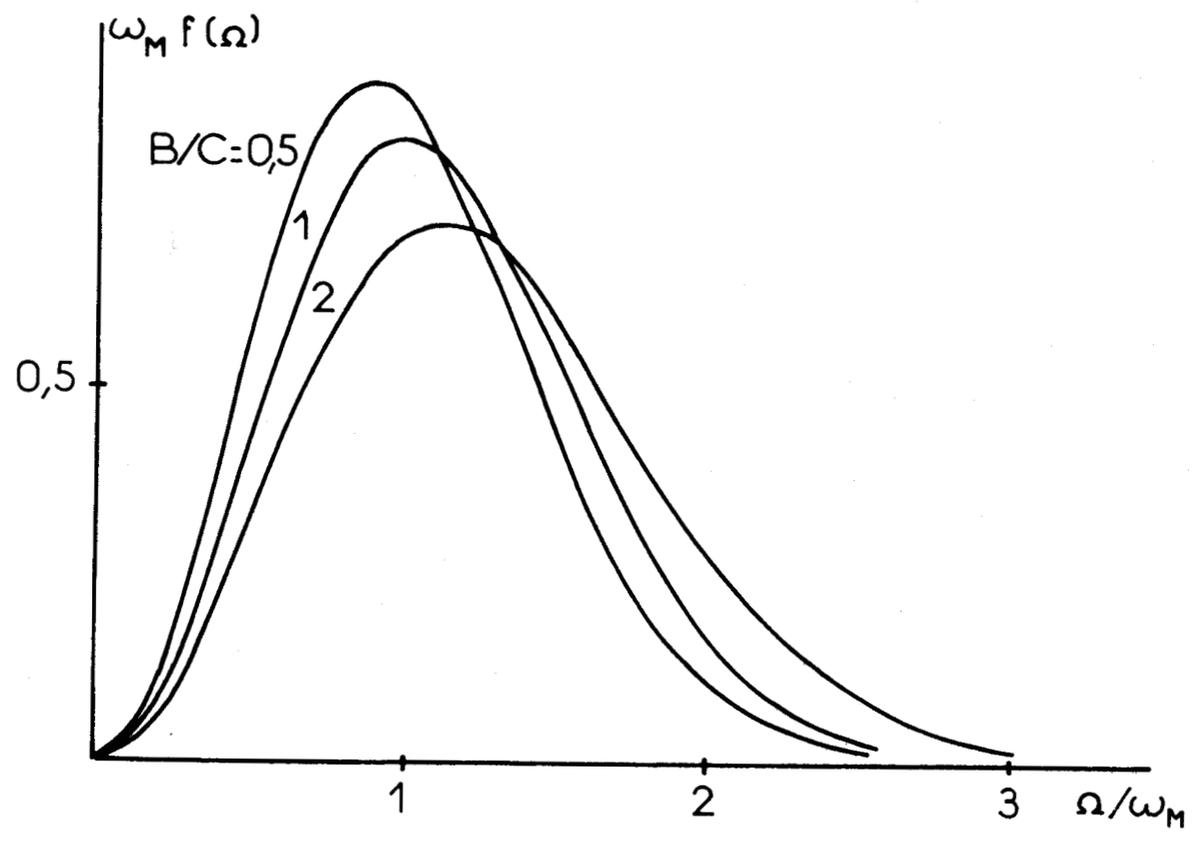
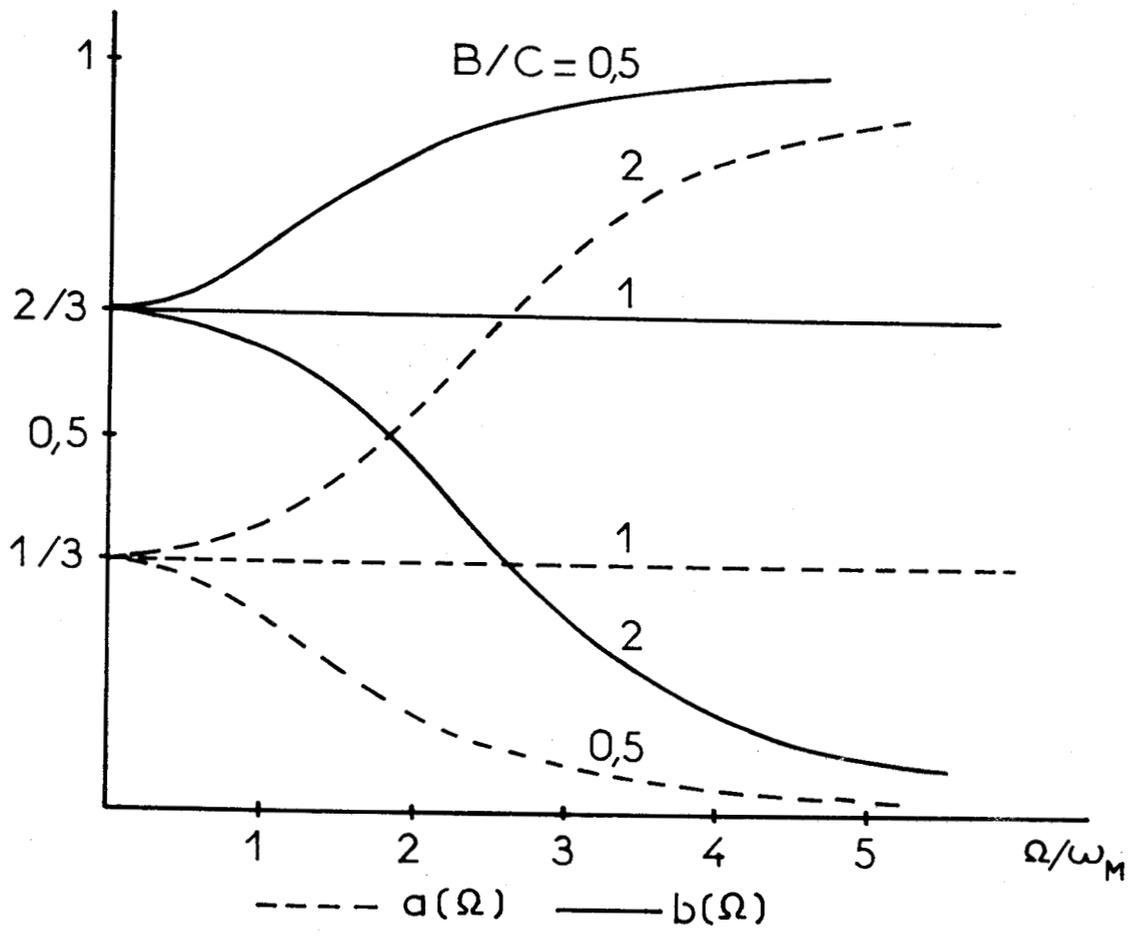


Fig. 3_1



D'après la relation (3-17), la fonction $\phi_{RL}(t)$ apparait donc comme étant la moyenne sur Ω de la grandeur $\phi_{\Omega RL}(t)$:

$$\phi_{RL}(t) = \langle \phi_{\Omega RL}(t) \rangle_{\Omega}$$

La fonction $\phi_{\Omega RL}(t)$ peut ainsi être considérée comme étant la fonction de corrélation du moment dipolaire caractérisant le sous ensemble des molécules ayant un moment cinétique total $P = \Omega I_B$. Il est évident de montrer que $\phi_{\Omega RL}(t)$ et $\phi_{RL}(t)$ sont normalisées (par définition) et sont des fonctions paires du temps.

Nous donnons Fig (3-1), les courbes $a(\Omega)$, $b(\Omega)$ et $\omega_M f(\Omega)$ en fonction de la variable réduite Ω/ω_M , pour différentes molécules. Remarquons que le comportement de ces différentes grandeurs est différent, en particulier pour $a(\Omega)$ et $b(\Omega)$, selon que l'on se rapproche de la molécule linéaire ($B/C < 1$) ou du disque plan ($B/C > 1$).

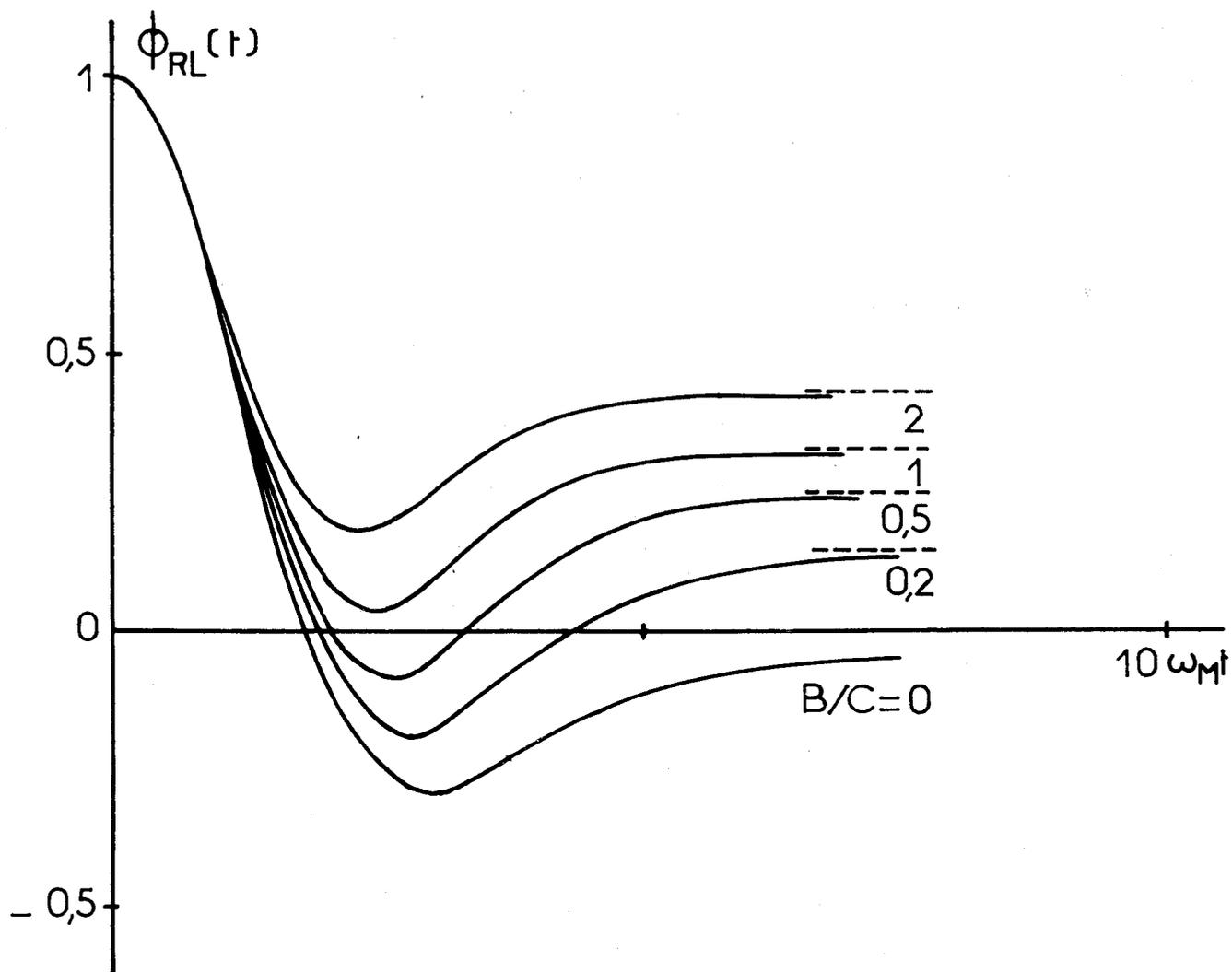
Les cas limites $B/C = 0$ (molécule linéaire) et $B/C = 1$ (molécule sphérique) sont particuliers. On a en effet pour ces molécules :

$$B/C = 0 \qquad a(\Omega) = 0 \qquad b(\Omega) = 1$$

$$B/C = 1 \qquad a(\Omega) = \frac{1}{3} \qquad b(\Omega) = \frac{2}{3}$$

Sur la Fig (3-2), nous avons tracé pour différentes molécules, les courbes $\phi_{RL}(t)$, qui, d'un point de vue pratique, peuvent se calculer numériquement, soit à partir de (3-7) et (3-8), soit directement à partir de la forme intégrale (3-15). Sur la figure tracée, on remarque qu'aux temps courts ($t/\tau_M < 1$), ces courbes se confondent quel que soit B/C .

En effet, si on explicite le développement en série de $\phi_{RL}(t)$ à partir de la relation (3-7) on obtient :



Fonctions de corrélation en rotation libre

Fig.3.2



$$\phi_{RL}(t) = 1 - \frac{1}{2} \omega_M^2 t^2 + \frac{1}{12} \left[1 + \frac{B}{4C} \right] \omega_M^4 t^4 + \dots$$

Cette relation montre en particulier que jusqu'à l'ordre deux, toutes les molécules ont un comportement identique ^{*}, propriété qui, d'ailleurs, reste vérifiée, même en présence d'interactions moléculaires [12, 59, 60].

Aux temps longs, à partir de la relation (3-16), il est facile de montrer que $\phi_{RL}(t) \rightarrow \phi_{NR}$. La fonction de corrélation tend alors vers une valeur asymptotique pour $t \rightarrow \infty$. Ce comportement particulier [28, 93] est lié au fait qu'en négligeant les interactions moléculaires, seule la composante du moment dipolaire qui est orthogonale au moment cinétique \vec{P} contribue à la décroissance de $\phi_{RL}(t)$, puisque la composante parallèle est dans ce cas fixe dans l'espace.

3.1.2. Fonction mémoire du moment dipolaire

Différents auteurs [14, 96], ont montré qu'à toute fonction de corrélation $\phi(t)$, relative à une grandeur vectorielle, on peut associer une fonction mémoire $K(t)$, et le couple de fonction (ϕ, K) vérifie la relation générale :

$$(3-19) \quad \dot{\phi}(t) = - \int_0^t \phi(u) K(t-u) du$$

Introduite, soit à partir du formalisme de la mécanique quantique [14, 33], soit à partir d'une généralisation de l'équation de Langevin [14] en mécanique classique, cette fonction est directement en relation avec le champ de force aléatoire ^{**} qui agit sur les molécules considérées.

* Pour se placer dans des conditions identiques, quelle que soit la molécule étudiée, les différentes courbes sont évidemment tracées en fonction du temps réduit $\omega_M t = t/\tau_M$

** Nous utilisons ici la terminologie de Berne et Harp [14]; dans le cas de la fonction de corrélation associée à la position, ce champ de force est homogène à une vitesse.

En régime de rotation libre, aucune interaction n'est à prendre en considération et il paraît intéressant, pour mieux préciser la signification physique de $K(t)$, d'étudier dans ce cas limite, l'évolution dans le temps des fonctions mémoire associées aux fonctions de corrélation envisagées.

Par ordre de complexité croissante :

a) si on considère tout d'abord la fonction de corrélation du moment cinétique $\phi(t) = \langle \vec{P}(0)\vec{P}(t) \rangle$, on sait que cette fonction est constante puisque \vec{P} garde une direction fixe dans l'espace. La fonction mémoire correspondante est donc constamment nulle.

b) si on considère maintenant la fonction de corrélation de la composante μ_{\perp} du sous ensemble des molécules qui ont un moment cinétique total donné $P = \Omega I_B$, on sait que $\phi(t) = \langle \vec{\mu}_{\perp}(0)\vec{\mu}_{\perp}(t) \rangle = \cos \Omega t$. La fonction mémoire associée est alors $K(t) = \Omega^2$.

c) si on considère enfin la fonction de corrélation globale du moment dipolaire, $\phi_{RL}(t)$, caractéristique de l'ensemble des molécules, la fonction mémoire associée, $K_{RL}(t)$ sera fonction non seulement de la valeur moyenne de Ω , mais aussi de la fonction de distribution des vitesses de rotation (loi de Maxwell-Boltzmann) et nous obtiendrons ultérieurement son expression exacte.

A travers ces exemples, on comprend que $K(t)$, renseigne sur les propriétés stochastiques de la grandeur qui détermine l'évolution temporelle du vecteur dont on étudie la corrélation.

Ainsi, si on considère le vecteur $\vec{\mu}$, la fonction mémoire donne en moyenne le champ des vitesses de rotation de ce vecteur.

Pour calculer les fonctions $\phi(t)$ et $K(t)$, il est plus aisé de travailler avec leurs transformées de Laplace, qu'on peut introduire dans

la relation (3-19) qui s'écrit alors :

$$(3-20) \quad \phi(p) = \frac{1}{P + K(p)}$$

où : p désigne la variable de Laplace et $\phi(p)$ et $K(p)$ respectivement les transformées de $\phi(t)$ et $K(t)$.

Dans l'hypothèse de la rotation libre envisagée ici, à partir des relations (3-17) et (3-18), il est possible d'introduire :

- une fonction mémoire partielle $K_{\Omega RL}(t)$ associée à $\phi_{\Omega RL}(t)$
- une fonction mémoire globale $K_{RL}(t)$, associée à $\phi_{RL}(t)$

chacun de ces couples vérifiant la relation (3-20).

Il est fondamental de remarquer que la relation de définition de $K(t)$ (3-20) est non linéaire. En conséquence, il est différent d'effectuer une moyenne sur $K(t)$, ou sur $\phi(t)$. Ainsi :

$$K_{RL}(t) \neq \langle K_{\Omega RL}(t) \rangle_{\Omega}$$

bien que l'on ait $\phi_{RL}(t) = \langle \phi_{\Omega RL}(t) \rangle_{\Omega}$.

A partir des relations (3-18) et (3-20), le calcul de $K_{\Omega RL}(t)$ s'effectue facilement [95] et on obtient :

$$(3-21) \quad K_{\Omega RL}(t) = \Omega^2 b(\Omega) \cos \left[\Omega \sqrt{a(\Omega)} \right] t$$

A notre connaissance, cette fonction $K_{\Omega RL}(t)$, représentative du sous ensemble des molécules qui ont un moment cinétique donné $P = \Omega I_B$, n'a jamais été ni introduite ni utilisée. Nous verrons ultérieurement (§ 3-2) l'intérêt de cette fonction.

La fonction $K_{RL}(t)$, caractéristique de l'ensemble des molécules considérées, n'est pas calculable facilement et ne peut pas s'exprimer au moyen de fonctions analytiques. Cette fonction n'ayant jamais été calculée (même numériquement), nous proposons ci-dessous la méthode de résolution que nous avons exposée dans une publication récente [91].

On sait que $K_{RL}(t)$ étant une fonction paire du temps [14], on peut écrire :

$$(3-22) \quad K_{RL}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} k_n \frac{t^{2n}}{(2n)!}$$

Si dans les relations (3-7), (3-19) et (3-22) on applique la transformation de Laplace, on obtient la relation purement algébrique :

$$\sum_n \frac{a_n}{p^{2n}} = - \sum_n \frac{kn}{p^{2n+1}} \sum_n \frac{a_n}{p^{2n+1}}$$

En limitant les développements à l'ordre N , il est alors possible de résoudre le système d'équations défini par la relation ci-dessus. On obtient alors le coefficient k_n :

$$(3-23) \quad k_n = \det \left(A_{j,n}^i \right)$$

les matrices $(A_{j,n}^i)$ se définissant par le groupe de relations :

$$A_{j,n}^i = \begin{cases} A_j^i & \text{si } i \neq n \\ a_{j+1} & \text{si } i = n \end{cases} \quad A_j^i = \begin{cases} 0 & \text{si } i > j \\ 1 & \text{si } i = j \\ a_{j-1} & \text{si } i < j \end{cases}$$

avec : $i, j \in \{0, 1, \dots, N\}$

$K_{RL}(t) / K_{RL}(0)$

$B/C = 1,82$

Fonction mémoire en rotation libre

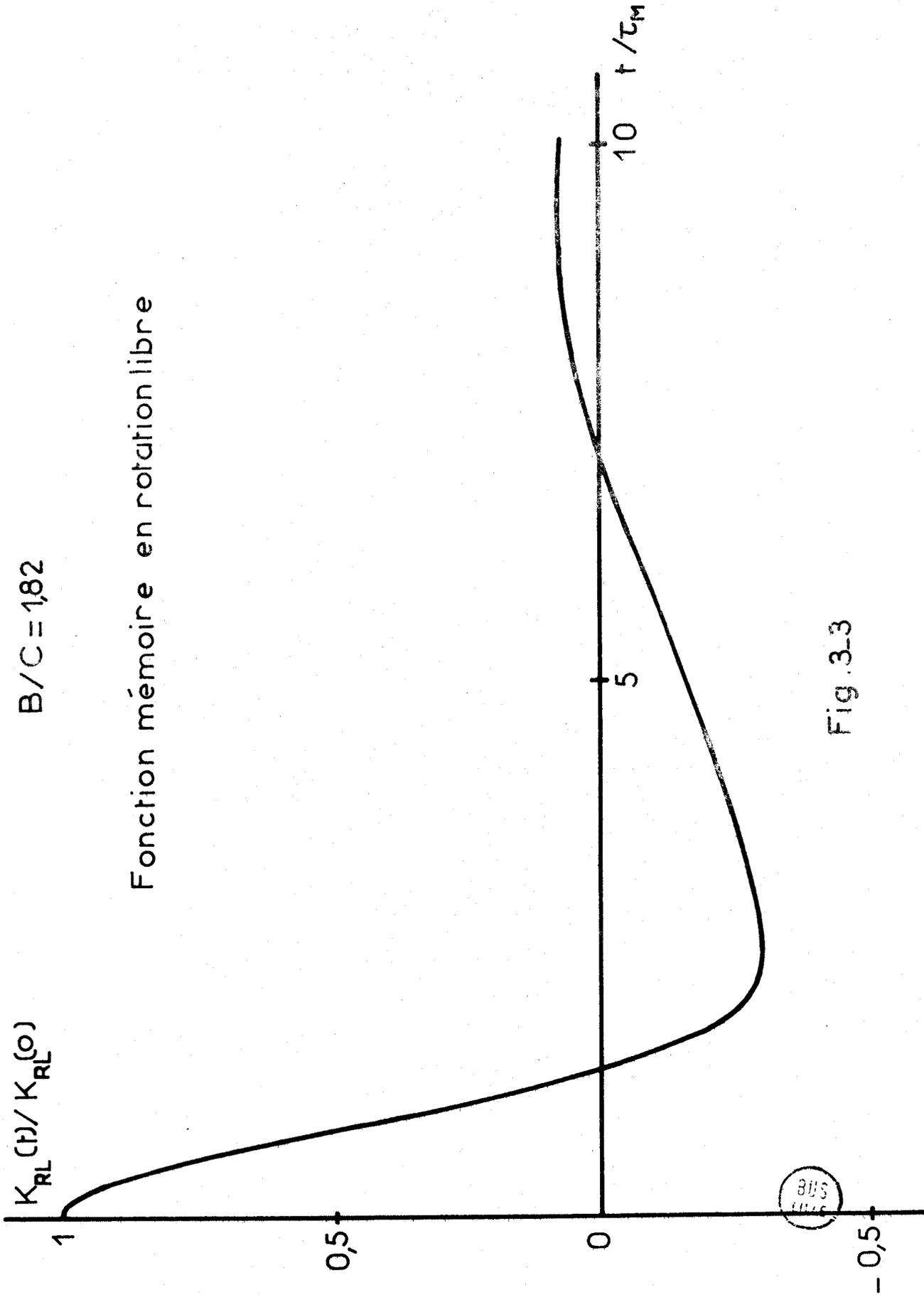


Fig. 3.3

305
11/66

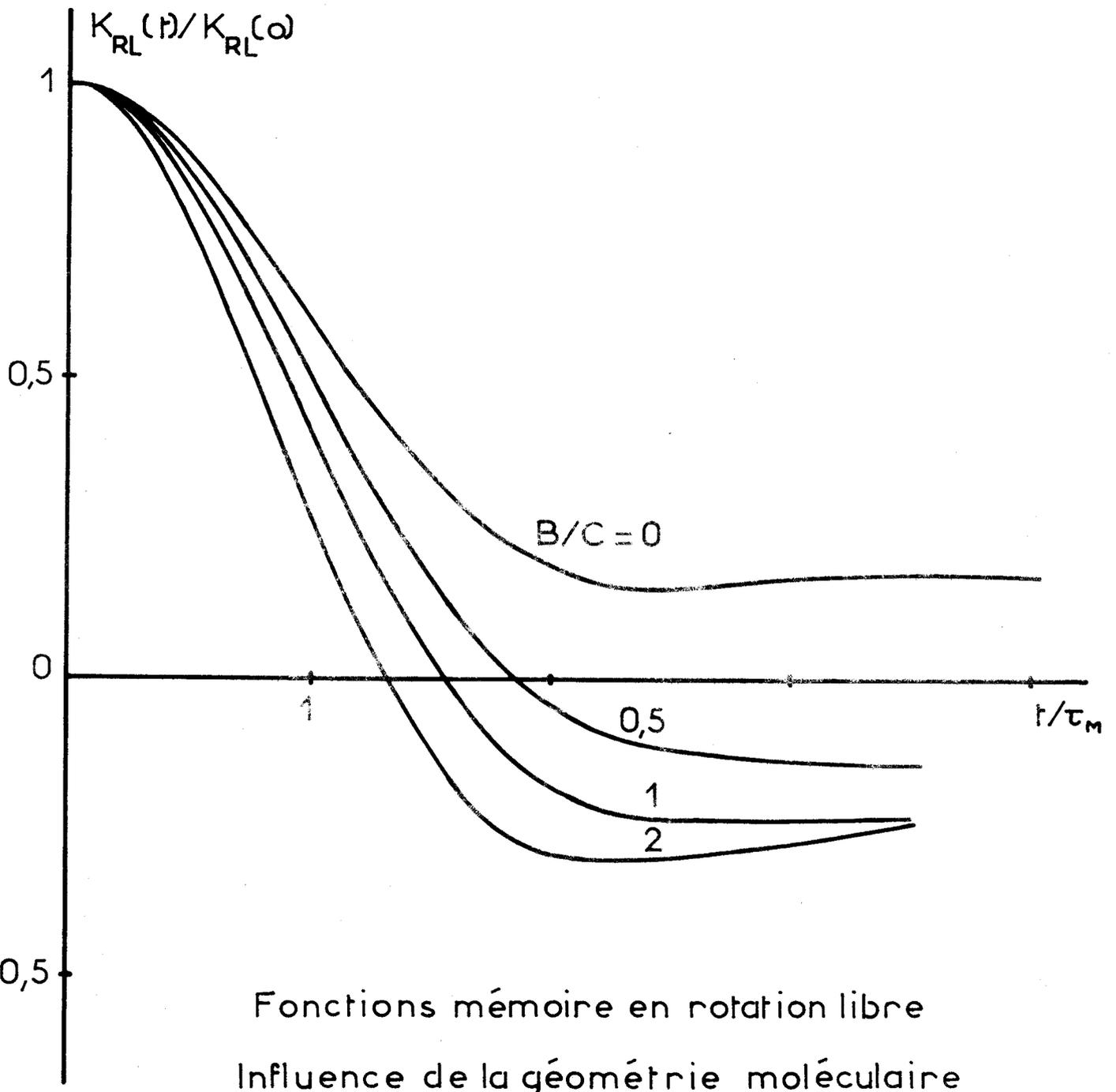


Fig. 3-4



A partir des relations (3-22) et (3-23), il est alors possible de calculer numériquement la fonction $K_{RL}(t)$, pour une molécule toupie symétrique quelconque.

Pour illustrer le comportement de cette fonction, nous donnons Fig (3-3), la courbe obtenue dans le cas $B/C = 1,82$ (molécule CHF_3) l'échelle des temps se référant à la période moyenne de libre rotation de la molécule $\tau_M = 1/\omega_M$. Pour obtenir une précision suffisante, sur un intervalle de temps aussi étendu ($0 < t/\tau_M < 10$), nous avons dû utiliser le développement de $K_{RL}(t)$ jusqu'à l'ordre $N = 100$. On peut constater que la fonction mémoire oscille autour de l'axe des temps et l'on peut montrer que contrairement à $\phi_{RL}(t)$, $K_{RL}(t) \rightarrow 0$ pour $t \rightarrow \infty$, avec un comportement (en module) équivalent à $1/t^2$.

Sur la figure (3-4) nous comparons les courbes obtenues pour différentes molécules ($0 < B/C < 2$). On remarque que la décroissance la moins rapide est obtenue pour la molécule linéaire. La présence d'un mouvement de précession, entraîne donc une diminution supplémentaire de $K_{RL}(t)$.

3.1.3. Profils spectraux

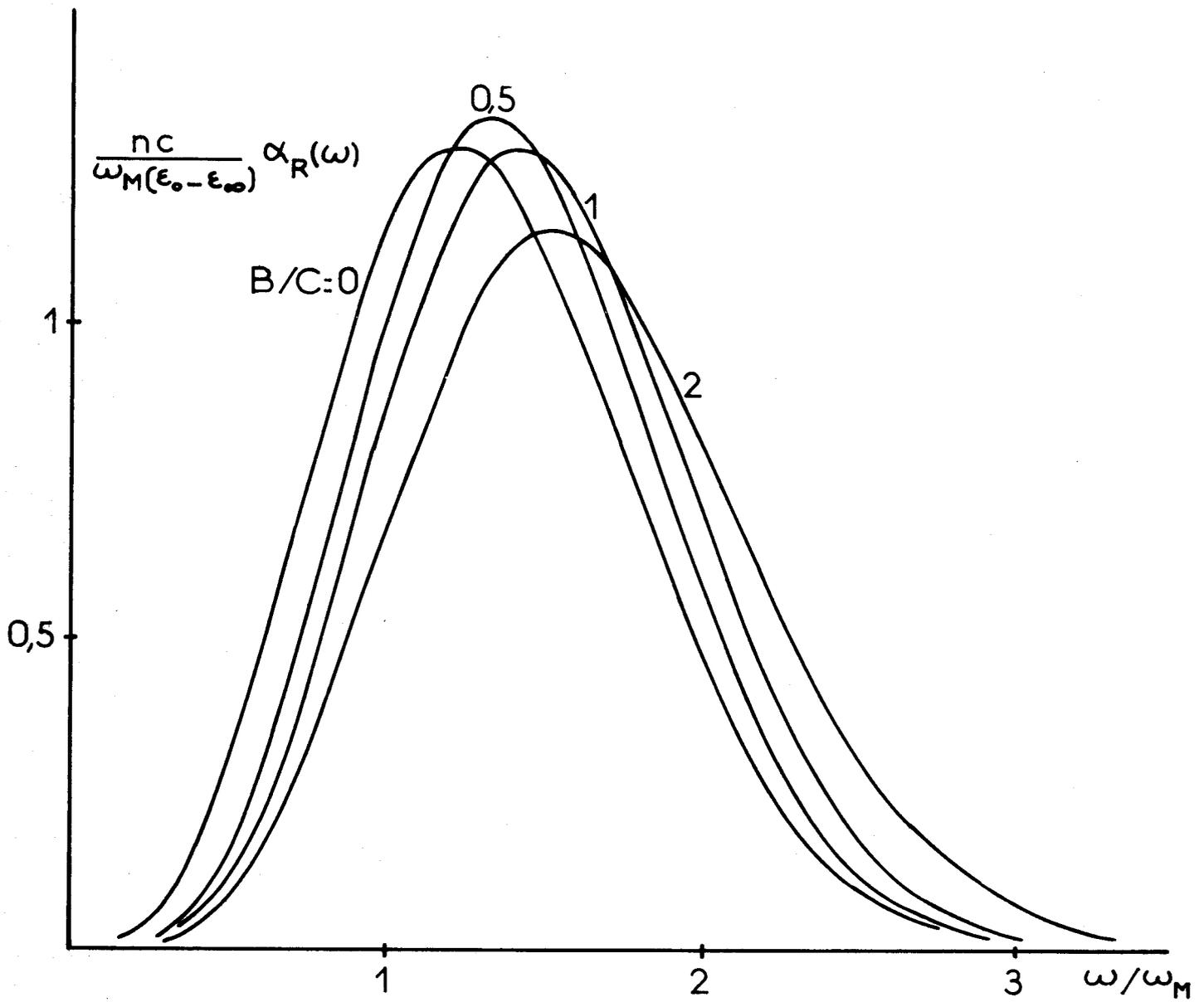
D'après les relations générales rappelées dans le Chap I, il est relativement facile de passer de la fonction de corrélation du moment dipolaire au profil spectral, puisque ces deux fonctions sont généralement (à un coefficient près) transformées de Fourier l'une de l'autre.

A partir de la relation (3-15), telle que :

$$\phi_{RL}(t) = \int_0^\infty a(\Omega) f(\Omega) d\Omega + \int_0^\infty f(\Omega) b(\Omega) \cos \Omega t d\Omega$$

on peut montrer facilement que :

$$(3-24) \quad \int_0^\infty \phi_{RL}(t) \cos \omega t dt = \phi_{NR} \delta(\omega) + \frac{\pi}{2} f(\omega) b(\omega)$$



Profils spectraux en rotation libre



Fig.3-5

Le premier terme, est une fonction de Dirac, d'amplitude ϕ_{NR} et centrée sur $\omega = 0$. Le domaine d'absorption correspondant est lié uniquement à la composante stationnaire $\mu_{//}$ de $\vec{\mu}(t)$ [28, 93], composante qui ne peut donner lieu à une absorption que pour la valeur limite $\omega \rightarrow 0$, puisque par définition, elle est dirigée suivant \vec{P} qui reste fixe dans l'espace [17, 28, 53]. Le deuxième terme par contre, intéresse tout l'espace des fréquences et est lié à la composante μ_{\perp} de $\vec{\mu}(t)$. Compte tenu de la valeur de la fonction de distribution $f(\omega)$, à la température ambiante, le domaine d'absorption correspondant s'étend de l'hertzien jusqu'à l'infra-rouge lointain. En explicitant la valeur du coefficient d'absorption, on obtient ($\hbar\omega \ll kT$) :

$$(3-25) \alpha_R(\omega) = 2 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{nc} \left[\frac{\omega}{\omega_M} \right]^4 \omega_M \sqrt{\frac{\pi C}{B}} e^{-\left(\frac{\omega}{\omega_M}\right)^2} \int_0^1 (1-x^2) e^{-Mx^2} dx$$

En développant le terme e^{-Mx^2} suivant les puissances de ω , on peut trouver une expression équivalente, sous forme de série :

$$(3-26) \alpha_R(\omega) = 4 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{nc} \left[\frac{\omega}{\omega_M} \right]^4 \omega_M \sqrt{\frac{C}{\pi B}} e^{-\left(\frac{\omega}{\omega_M}\right)^2} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^n}{n!(2n+1)(2n+3)} \left(\frac{\omega}{\omega_M}\right)^{2n}$$

où : $X = \frac{C}{B} - 1$

Nous donnons Fig (3-5), les courbes relatives à $\alpha_R(\omega)$ pour différentes molécules : de $B/C = 0$ (molécule linéaire) à $B/C = 2$ (disque plan).

On peut remarquer que ces profils spectraux :

- sont centrés sur des fréquences proches de ω_M , la fréquence du maximum passant de $\frac{\omega}{\omega_M} \approx 1,22$ ($B/C = 0$) à $\frac{\omega}{\omega_M} \approx 1,5$ ($B/C = 2$)

- présentent une décroissance rapide pour $\omega \rightarrow 0$ et $\omega \rightarrow \infty$. Si on veut se rattacher à la description quantique de l'absorption dipolaire, il est

facile de montrer que le profil spectral donné par $\alpha_R(\omega)$, constitue la courbe enveloppe des maximum des raies d'absorption, définies par les transitions $\Delta J = 1$.

3.2. DYNAMIQUE MOLECULAIRE EN ROTATION PERTURBEE

3.2.1. Hypothèses générales

Pour calculer la fonction de corrélation du moment dipolaire, il est nécessaire d'introduire un certain nombre d'hypothèses physiques concernant le milieu étudié.

Dans cette étude, nous nous limitons à la phase gazeuse condensée, en solution diluée* dans une matrice inerte. Le nombre de molécules polaires par unité de volume est donc relativement faible par rapport au nombre total de molécules.

Ce point de vue est particulièrement intéressant, car il nous permettra (§ 3-2-4) de relier directement le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du moment moléculaire.

D'autre part, le mécanisme des interactions se réduit alors à un processus de chocs [35, 58, 71, 84, 91] et si la concentration des mélanges est maintenue relativement faible, les seuls chocs à prendre en considération sont ceux qui interviennent entre une molécule polaire et une molécule non polaire.

Nous admettrons que ces chocs sont binaires, de durée brève par rapport au temps moyen $\tau_M = 1/\omega_M$ de libre rotation des molécules polaires et qu'ils sont distribués dans le temps suivant une loi de Poisson.

* Nous verrons dans le Chap. IV que les résultats théoriques obtenus ainsi, s'appliquent relativement bien au cas des corps purs.

Entre deux chocs consécutifs, une molécule polaire est donc susceptible de tourner librement, comme dans l'hypothèse de la rotation libre.

Dans ces conditions, on conçoit que la fonction de corrélation $\phi(t)$ d'un tel milieu, puisse se calculer à partir de la fonction $\phi_{RL}(t)$ obtenue en rotation libre, et nous nous proposons ici de le montrer.

3.2.2. *Fonction de corrélation du moment dipolaire*

Comme dans le cas de la rotation libre, chaque molécule peut en général être considérée comme isolée, sauf à certains instants, séparés en moyenne par un temps τ , où une collision de durée brève a lieu.

L'effet d'un choc pouvant se traduire par une réorientation de $\vec{\mu}(t)$, on peut être tenté de raisonner directement sur la fonction de corrélation.

Dans le cas limite où l'effet d'un choc est suffisamment important, pour qu'au niveau d'une molécule, il annihile toute corrélation de position, on peut admettre que la fonction de corrélation des molécules qui ont subi un choc, devient nulle. Les chocs étant distribués suivant une loi de Poisson, la probabilité pour qu'une molécule n'ait pas après un temps τ subi de chocs est $e^{-t/\tau}$ et on a simplement :

$$\phi(t) = e^{-|t|/\tau} \phi_{RL}(t)$$

Un tel raisonnement, conduit rapidement à certaines difficultés car :

- une telle fonction ne possède pas les propriétés générales des fonctions de corrélation [11, 12, 14, 24, 30, 59] ; en particulier $\dot{\phi}(0) = 1/\tau \neq 0$ et on sait que dans ce cas, le profil spectral est en désaccord avec l'expérience [16] (fréquences très élevées)

- d'un point de vue physique, admettre une telle relation revient à envisager un changement de position quasi instantané (pendant la durée d'un choc) c'est à dire une vitesse de rotation moléculaire pratiquement infinie, ce qui physiquement est inadmissible. En effet, la grandeur représentant la position d'un système matériel (ici la molécule polaire) est toujours reliée par une équation différentielle du deuxième ordre à la cause du mouvement : force ou couple. Lors d'un choc, c'est essentiellement la force appliquée qui peut varier brusquement. La variation de la position, apparait toujours avec un certain retard, lié à l'inertie du système.

Or, d'après Mori [97], Berne et Harp [14, 33] la fonction mémoire représente la fonction de corrélation de la "force aléatoire" ^{*} agissant sur les molécules considérées. IL est donc beaucoup plus judicieux d'agir au niveau de cette fonction pour tenir compte des interactions moléculaires. Nous ferons donc l'hypothèse suivante : la fonction mémoire en rotation perturbée, s'obtient en multipliant la fonction mémoire de la rotation libre par le terme ^{**} $e^{-|t|/\tau}$, qui représente le pourcentage de molécules n'ayant pas encore subi de chocs à l'instant t.

Deux possibilités sont alors envisageables :

a) le choc ne modifie que l'orientation du vecteur moment cinétique \vec{P} ; la perturbation ne concerne alors que le sous-ensemble des molécules ayant une valeur de P donnée (ou ce qui revient au même une vitesse de rotation de précession Ω) et le facteur $e^{-|t|/\tau}$ doit s'appliquer à la fonction $K_{\Omega RL}(t)$.

b) le choc modifie l'orientation et le module du moment cinétique P, celui-ci étant après chaque interaction, distribué selon la loi de Maxwell-Boltzmann ; la perturbation concerne alors l'ensemble des molécules étudiées et le facteur $e^{-|t|/\tau}$ doit s'appliquer à $K_{RL}(t)$.

* Nous utilisons toujours la terminologie de Berne [14, 33], bien que le terme "force" soit impropre dans le cas envisagé ici : le champ vectoriel est en fait un champ de vitesses (de rotation).

** La fonction mémoire devant être paire, il est nécessaire de ne considérer que des valeurs positives du temps dans le terme exponentiel [14, 33, 98]

Pour les deux modèles considérés ci-dessus, les fonctions mémoire résultantes ont, à l'instant $t = 0$, une dérivée première par rapport au temps différente de zéro, ce qui constitue évidemment une approximation. Néanmoins, si on effectue un passage aux limites, on obtient :

- pour $\tau \rightarrow \infty$ la fonction mémoire de la rotation libre
- pour $\tau \rightarrow 0$ une fonction mémoire qui tend vers la fonction de distribution de Dirac, caractéristique d'un processus Gaussien et de Markov [14] (diffusion rotationnelle).

Ces deux formes limites sont correctes, ce qui, à priori, confirme la validité des hypothèses formulées.

3.2.2.1. Cas des interactions dans le sous-ensemble des
molécules ayant un moment cinétique donné
(Modèle M)

Nous admettons ici que la fonction mémoire élémentaire du sous ensemble considéré est donné par la relation :

$$(3-27) \quad K_{\Omega}(t) = e^{-|t|/\tau} K_{\Omega RL}(t)$$

A partir de cette relation, il est alors facile de calculer la fonction de corrélation élémentaire $\phi_{\Omega}(t)$ qui en découle, en résolvant le système d'équations vérifié par le couple $(K_{\Omega}, \phi_{\Omega})$

$$\phi_{\Omega}(p) = \frac{1}{p + K_{\Omega}(p)}$$

$$K_{\Omega}(p) = K_{\Omega RL}(p + \alpha); \alpha = 1/\tau$$

On obtient ainsi :

$$(3-28) \quad \phi_{\Omega}(p) = \frac{\phi_{\Omega RL}(p + \alpha)}{1 - \alpha \phi_{\Omega RL}(p + \alpha)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\tau^n} \phi_{\Omega RL}^{n+1}(p + \alpha)$$

Remarquons que la fonction $\phi_{\Omega}(p)$ obtenue, en dehors du paramètre τ , s'exprime uniquement suivant les puissances de $\phi_{\Omega RL}(p)$, qui est une fonction parfaitement connue.

D'autre part, la loi de distribution des vitesses de rotation (Maxwell-Boltzmann) étant indépendante du processus d'interaction [99, 100], la fonction de distribution $f(\Omega)$ utilisée pour la rotation libre, est encore applicable.

On peut donc accéder immédiatement à la fonction de corrélation globale, caractérisant l'ensemble des molécules étudiées, en utilisant comme précédemment, la relation liant $\phi(t)$, et $\phi_{\Omega}(t)$.

Ainsi on a :

$$(3-29) \quad \phi_M(t) = \int_0^{\infty} \phi_{\Omega}(t) f(\Omega) d\Omega$$

Tous calculs faits, les fonctions originales $\phi_{\Omega}(t)$ et $\phi_M(t)$ sont décrites par :

$$(3-30) \quad \phi_{\Omega}(t) = \left[\phi_{\Omega RL}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\tau^n} G_n(t) \right] e^{-t/\tau}$$

* Les calculs étant effectués à partir de la transformation de Laplace, définie par les valeurs uniquement positives du temps, dans toutes les relations qui suivent, nous avons supprimé les barres de module pour alléger l'écriture.

$$(3-31) \quad \phi_M(t) = e^{-t/\tau} \int_0^\infty f(\Omega) \left[\phi_{\Omega RL}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{G_n(t)}{\tau^n} \right] d\Omega$$

où :

$$(3-32) \quad G_1(t) = \int_0^t \phi_{\Omega RL}(t - t_1) \phi_{\Omega RL}(t_1) dt_1$$

$$G_2(t) = \int_0^t \phi_{\Omega RL}(t - t_1) dt_1 \int_0^{t_1} \phi_{\Omega RL}(t_1 - t_2) \phi_{\Omega RL}(t_2) dt_2$$

.

.

.

$$G_n(t) = \int_0^t \phi_{\Omega RL}(t - t_1) dt_1 \int_0^{t_1} \phi_{\Omega RL}(t_1 - t_2) dt_2 \dots$$

$$\dots \int_0^{t_{n-1}} \phi_{\Omega RL}(t_{n-1} - t_n) \phi_{\Omega RL}(t_n) dt_n$$

Remarquons que, si on s'intéresse aux cas bien particuliers des molécules linéaires ($B/C = 0$) et sphériques ($B/C = 1$), on retrouve par l'intermédiaire des relations (3-31) et (3-32) les expressions obtenues respectivement par Gordon [60] et Mc Clung [61, 62] pour le modèle de la diffusion rotationnelle de type M.

Ainsi, le modèle utilisé par ces auteurs, dans le cas où lors d'un choc, seule une réorientation du moment cinétique \vec{P} est possible, à l'exclusion d'une variation de son module, se trouve contenu dans notre description plus générale (molécules toupies symétriques) représentée par la relation (3-31).

Remarque

Dans la relation (3-27), τ peut être fonction de Ω [60]. Dans ce cas, dans l'expression (3-31), le facteur $e^{-t/\tau(\Omega)}$ doit être placé sous le signe

3.2.2.2. Cas des interactions dans l'ensemble des molécules considérées

Utilisant la deuxième hypothèse, nous admettons maintenant que la fonction mémoire globale est donnée par la relation :

$$(3-33) \quad K(t) = K_{RL}(t) e^{-t/\tau}$$

Nous avons donc ici directement la fonction mémoire globale caractérisant le comportement d'une molécule quelconque au sein de tout l'échantillon considéré.

En suivant un raisonnement et une méthode de calcul identiques à ceux exposés au paragraphe précédent, nous avons obtenu [91, 95].

$$(3-34) \quad \phi_J(p) = \frac{\phi_{RL}(p + \alpha)}{1 - \alpha \phi_{RL}(p + \alpha)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\tau^n} \phi_{RL}^{n+1}(p + \alpha)$$

$$(3-35) \quad \phi_J(t) = e^{-t/\tau} \left[\phi_{RL}(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{F_n(t)}{\tau^n} \right]$$

où les fonctions $F_n(t)$ sont définies comme suit :

$$\begin{aligned}
 (3-36) \quad F_1(t) &= \int_0^t \phi_{RL}(t - t_1) \phi_{RL}(t_1) dt_1 \\
 F_2(t) &= \int_0^t \phi_{RL}(t - t_1) dt_1 \int_0^{t_1} \phi_{RL}(t_1 - t_2) \phi_{RL}(t_2) dt_2 \\
 &\quad \cdot \\
 &\quad \cdot \\
 &\quad \cdot \\
 F_n(t) &= \int_0^t \phi_{RL}(t - t_1) dt_1 \int_0^{t_1} \phi_{RL}(t_1 - t_2) dt_2 \dots \\
 &\quad \dots \int_0^{t_{n-1}} \phi_{RL}(t_{n-1} - t_n) \phi_{RL}(t_n) dt_n
 \end{aligned}$$

Remarquons que cette expression, donnant $\phi_J(t)$, comme celle donnant $\phi_M(t)$ est entièrement déterminée par $\phi_{RL}(t)$ (fonction parfaitement connue), et par le paramètre τ représentant les interactions moléculaires.

Dans les cas particuliers $B/C = 0$ et $B/C = 1$, on retrouve maintenant à partir des expressions (3-35) et (3-36), le modèle de la diffusion J [60, 61, 62] où à la fois le module et l'orientation du moment cinétique \vec{P} sont susceptibles de varier lors d'un choc, la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann étant appliquée après chaque choc.

3.2.3. Propriétés et particularités des fonctions de corrélation obtenues

3.2.3.1. Comportement aux temps courts

Puisque les expressions de $\phi_M(t)$ et $\phi_J(t)$ sont connues analytiquement, il est relativement facile de calculer les développements limités de ces deux fonctions.

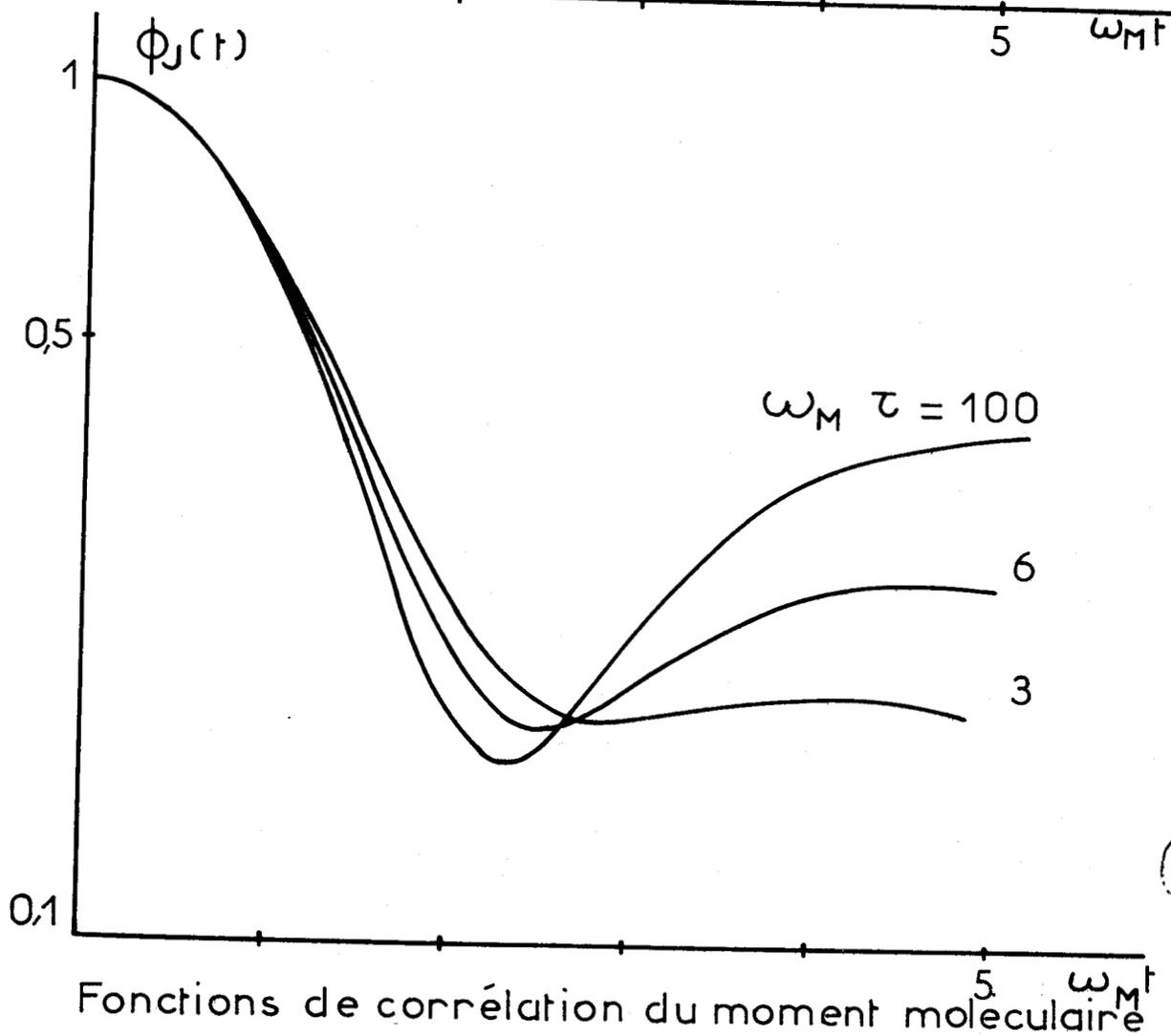
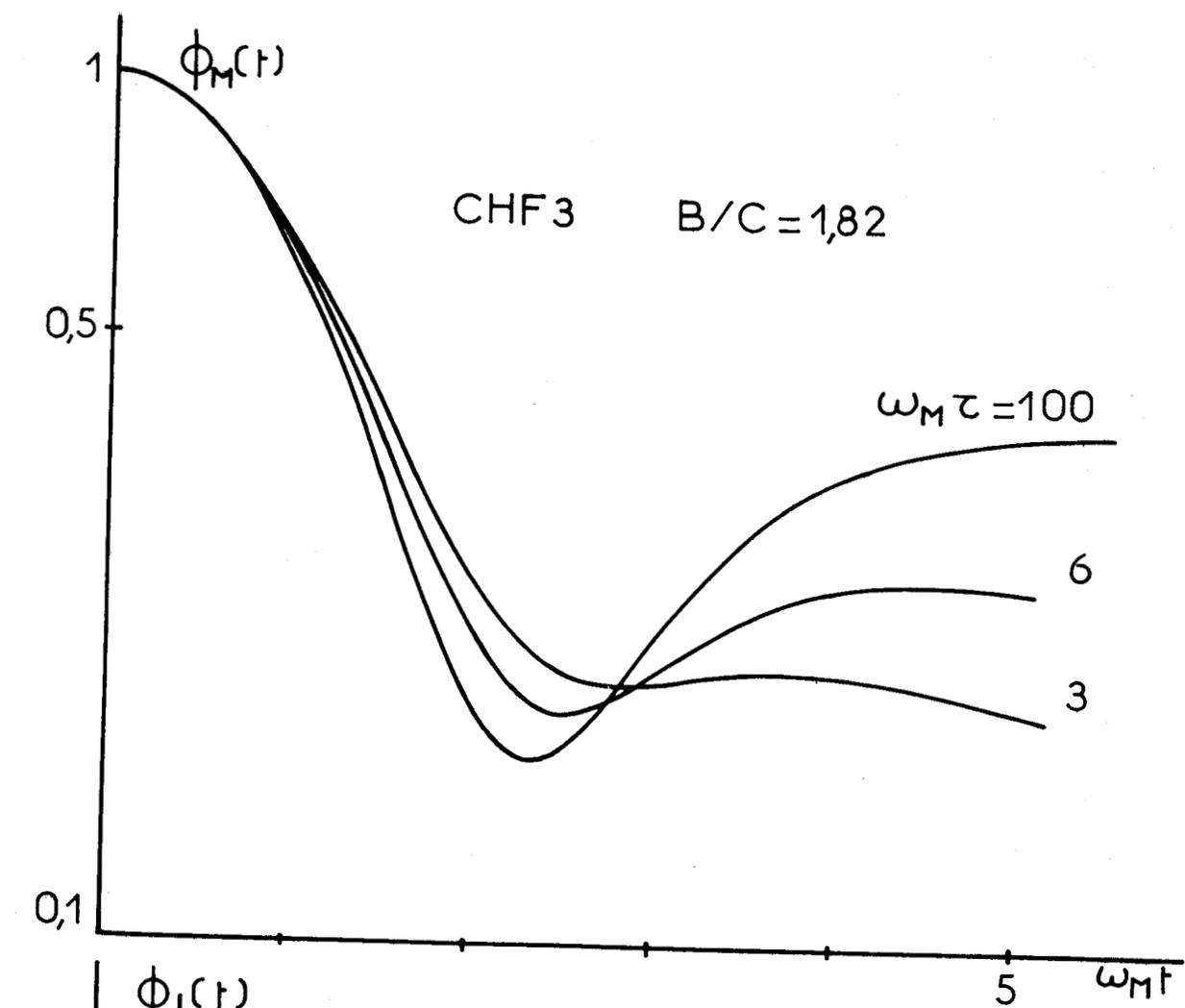


Fig.3.6

Fonctions de corrélation du moment moléculaire

En particulier, il est évident de montrer que dans les deux cas on obtient :

$$\phi(0) = 1 \quad \dot{\phi}(0) = 0 \quad \ddot{\phi}(0) = -\omega_M^2 = -\frac{2kT}{I_B}$$

Donc aux temps courts ($t/\tau_M \ll 1$), ces deux fonctions sont représentées par le même développement :

$$\phi_M(t) = \phi_J(t) = 1 - \frac{1}{2} \omega_M^2 t^2$$

Les fonctions $\phi_M(t)$ et $\phi_J(t)$ vérifient donc les deux premières "règles somme" de Gordon [59]. Cette propriété est essentielle, car elle permet d'obtenir un profil spectral convenable vers les hautes fréquences, avec un retour à la transparence du milieu pour $\omega \rightarrow \infty$ [15, 16, 24, 30].

Le comportement de ces fonctions, est mis en évidence Fig (3-6) où, pour différentes valeurs du paramètre τ/τ_M , nous avons tracé $\phi_M(t)$ et $\phi_J(t)$, pour $B/C = 1,82$.

Par contre, les dérivées $\overset{\circ\circ\circ}{\phi}_M(0)$ et $\overset{\circ\circ\circ}{\phi}_J(0)$ sont différentes de zéro. Autrement dit, à partir du troisième ordre, ces fonctions s'écartent du comportement que doit vérifier toute fonction de corrélation du moment dipolaire [10, 11, 15, 59], indépendamment des processus d'interaction introduits.

Un tel écart n'est pas surprenant et peut s'expliquer qualitativement : en effet, la loi de Poisson introduite initialement pour caractériser la distribution temporelle des différents chocs, suppose implicitement une durée d'interaction nulle. Physiquement, une telle situation est impossible : la durée τ_c d'un choc peut être considérée très inférieure au temps moyen τ , mais est différente de zéro. Ainsi, en introduisant les relations (3-27) et (3-33), on admet que le champ des vitesses de rotation peut varier dans un temps infiniment court, ou ce qui revient au même, que l'accélération résultant d'un choc, peut être quasi infinie.

L'approximation introduite par un tel raisonnement, se retrouve au niveau de la dérivée troisième par rapport au temps, de la fonction de corrélation.

Néanmoins, une telle approximation est relativement raisonnable, et conduit généralement à une bonne description des spectres expérimentaux [59, 60, 61, 62, 91, 96, ...]

3.2.3.2. Comportement aux temps longs

Quand $t \rightarrow \infty$, à condition de garder l'hypothèse $\tau/\tau_M \gg 1$, on peut montrer (annexe 2) que les formes limites sont données :

- dans le cas du modèle M, par la relation :

$$(3-37) \quad \phi_M(t) = \int_0^{\infty} a(\Omega) f(\Omega) e^{-\frac{b(\Omega)}{\tau} t} d\Omega$$

- dans le cas du modèle J, par la relation :

$$(3-38) \quad \phi_J(t) = \int_0^{\infty} a(\Omega) f(\Omega) e^{-\frac{\langle b(\Omega) \rangle}{\tau} t} d\Omega$$

où :

$$\langle b(\Omega) \rangle = \int_0^{\infty} b(\Omega) f(\Omega) d\Omega = 1 - \phi_{NR}$$

La relation (3-38) pouvant encore s'exprimer sous la forme :

$$(3-39) \quad \phi_J(t) = \int_0^{\infty} a(\Omega) f(\Omega) e^{-\frac{1-\phi_{NR}}{\tau} t} d\Omega = \phi_{NR} e^{-\frac{1-\phi_{NR}}{\tau} t}$$

Ainsi, aux temps très longs, le comportement de la fonction de corrélation globale est :

- la somme d'une infinité d'exponentielles dans le cas du modèle M
- purement exponentiel dans le cas du modèle J

Physiquement, ce comportement peut être expliqué en considérant la composante μ_{\parallel} . Entre deux chocs, la vitesse de rotation de cette composante est nulle et ce n'est que lors d'une interaction, que son orientation peut changer. On peut donc dire que cette composante est l'objet d'une diffusion orientationnelle \times .

Dans le cas de la diffusion M, la valeur asymptotique de $\phi_M(t)$, apparait comme une valeur moyenne :

$$\phi_M(t) = \left\langle a(\Omega) e^{-\frac{b(\Omega)}{\tau} t} \right\rangle_{\Omega}$$

Dans ces conditions, il est mal aisé de donner une interprétation du temps de décroissance de cette fonction sauf dans les cas particuliers :

a) si la molécule est sphérique, $a(\Omega) = \frac{1}{3}$ $b(\Omega) = \frac{2}{3}$

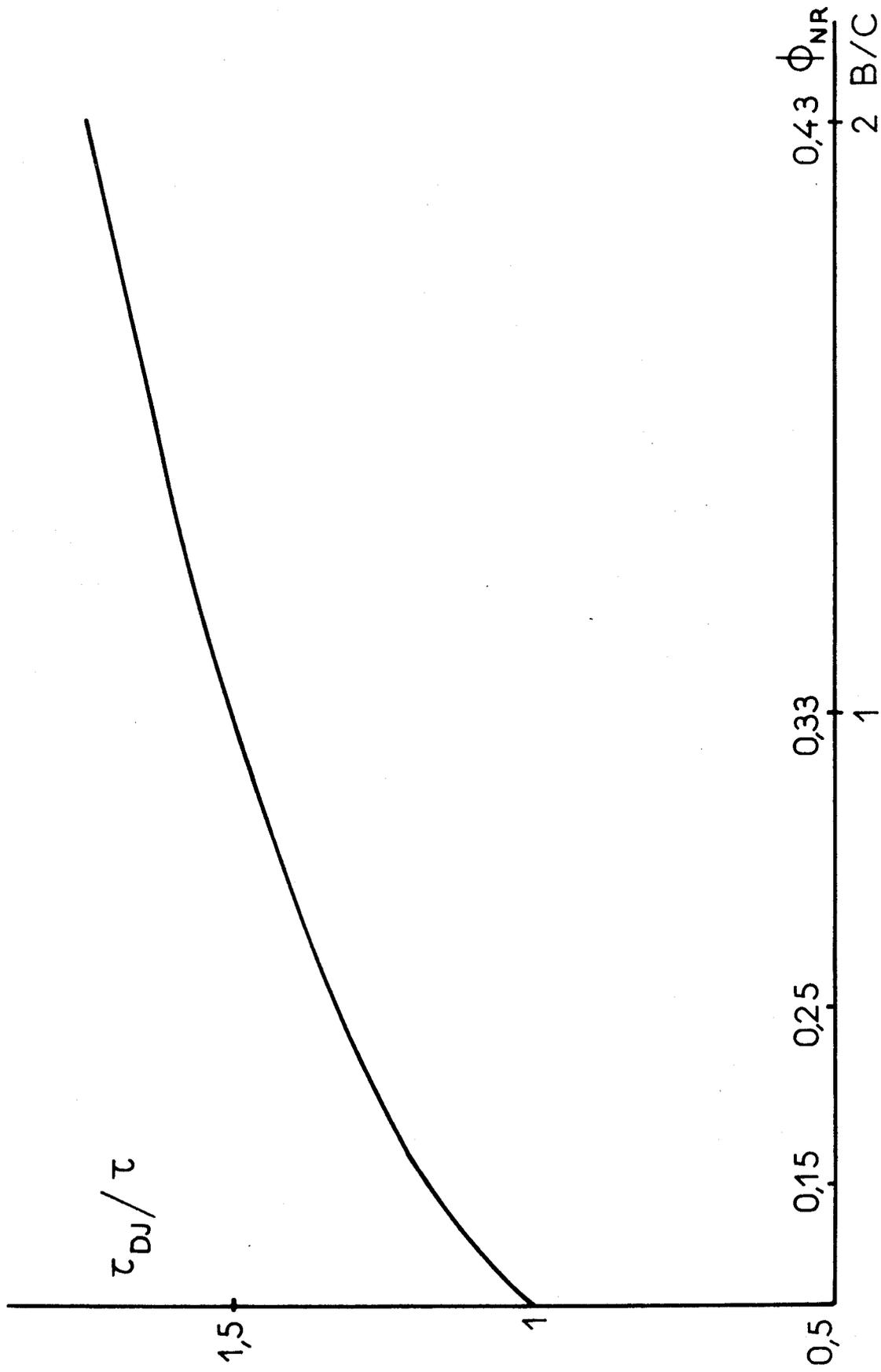
et alors :

$$\phi_M(t) = \frac{1}{3} e^{-\frac{2t}{3\tau}}$$

b) si on assujettit le paramètre τ à être fonction de Ω selon la relation $\tau = \tau_0 b(\Omega)$ on a :

$$\phi_M(t) = \phi_{NR} e^{-\frac{t}{\tau_0}}$$

\times Généralement, on a une diffusion rotationnelle pour le moment dipolaire total lorsque l'on est en régime de modulation rapide [12, 16]. Dans le cas de la composante μ_{\parallel} , c'est évidemment toujours le cas, puisque la vitesse de rotation de cette composante est nulle.



Evolution du temps de relaxation avec la géométrie moléculaire

Fig. 3.7

Dans le cas de la diffusion J, l'interprétation de la relation (3-39) est immédiate, puisque cette fonction est une exponentielle pure, de temps de décroissance (ou de relaxation) :

$$(3-40) \quad \tau_{DJ} = \frac{\tau}{1 - \phi_{NR}}$$

Ce résultat est intéressant car il permet de relier simplement le temps de relaxation τ_{DJ} de la composante μ (dirigée selon le moment cinétique de la molécule) :

- au temps moyen τ séparant deux interactions
- aux caractéristiques dynamiques de la molécule (moments d'inerties) par l'intermédiaire de ϕ_{NR} .

Remarquons Fig (3-7) que τ_{DJ}/τ est d'autant plus élevé que le rapport des moments d'inertie I_C/I_B est lui même important (nous rappelons que I_C est le moment d'inertie selon l'axe de symétrie et I_B le moment d'inertie selon l'axe transversal).

On peut interpréter qualitativement ce résultat en disant que l'effet gyroscopique s'oppose à tout mouvement de \vec{P} , donc de $\vec{\mu}$. Cet effet se retrouve également dans le cas du modèle M, mais à condition d'observer ces mouvements dans le sous ensemble des molécules qui ont un moment cinétique donné.

3.2.3.3. Comportement aux temps moyens

Aux temps moyens, il faut considérer les expressions exactes des fonctions $\phi_M(t)$ et $\phi_J(t)$ et les calculs ne peuvent être que numériques. A titre d'exemple nous donnons dans l'annexe 3 le programme utilisé pour calculer $\phi_M(t)$.

Sur les courbes obtenues (Fig 3-6) , on constate que la décroissance de $\phi_M(t)$, est sensiblement moins rapide que celle de $\phi_J(t)$ (d'autant plus que τ diminue). La corrélation d'orientation persiste donc plus longtemps dans le cas du modèle M.

Ce résultat est en accord avec le fait que dans le modèle M, seule l'orientation du moment cinétique est susceptible de varier lors d'une interaction.

3.2.4. Profils spectraux

Pour un mélange gazeux, quand la concentration est faible, on peut admettre :

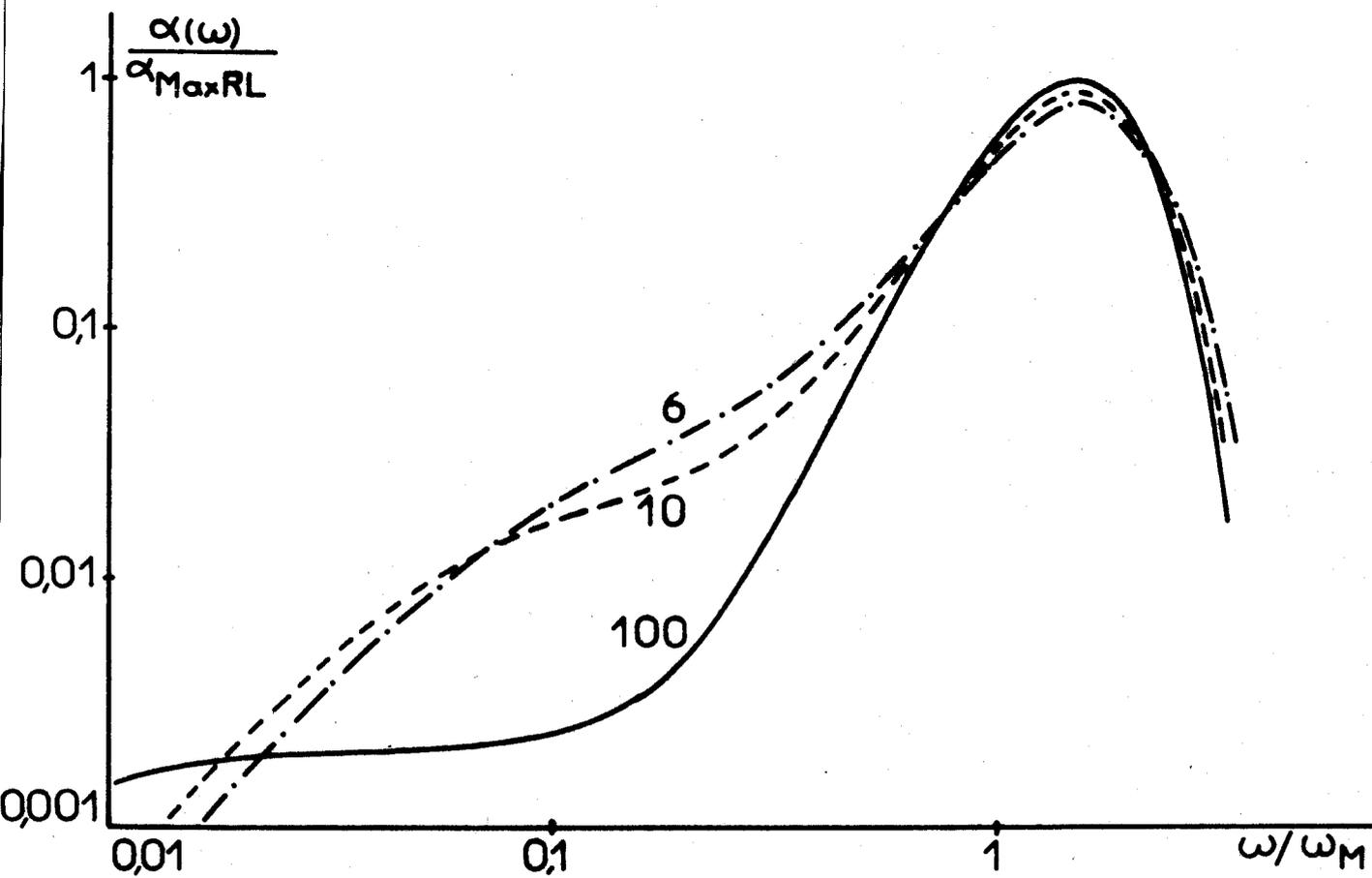
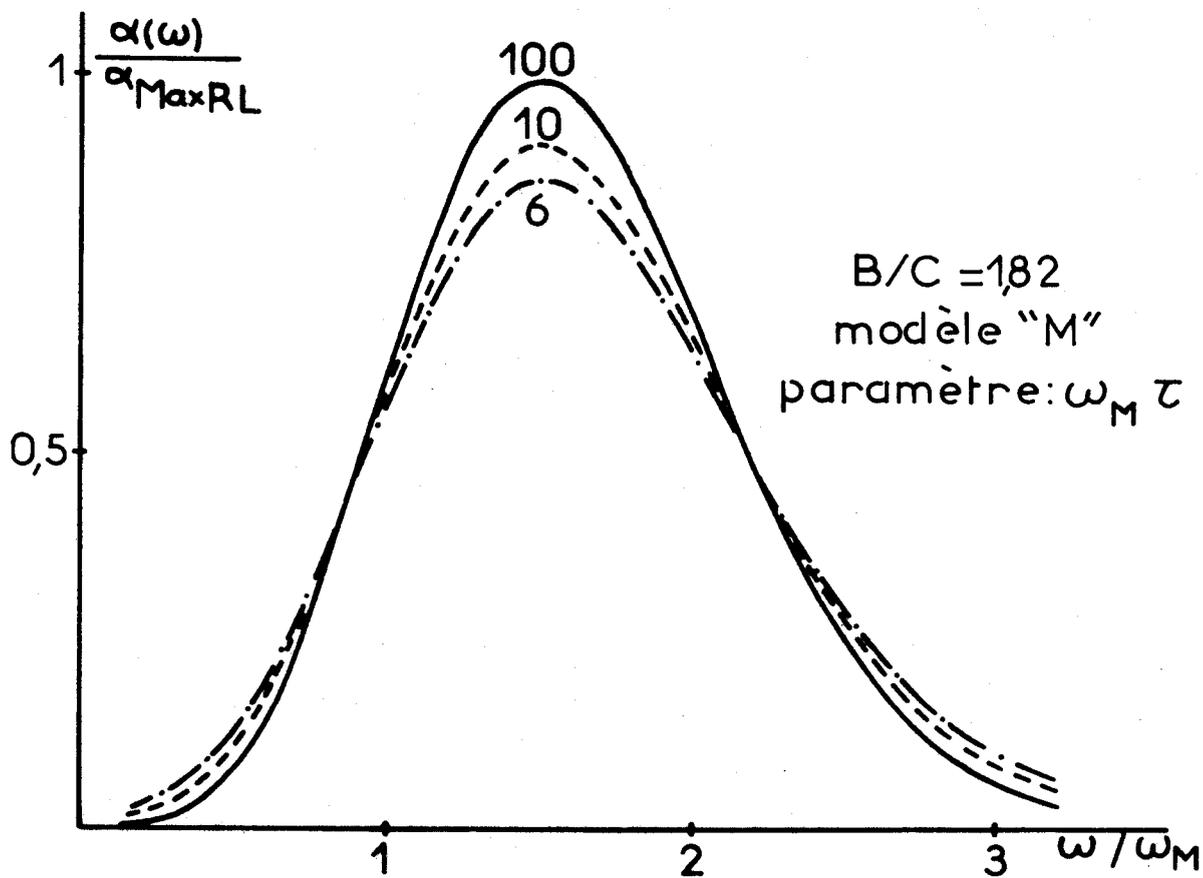
- qu'il n'y a pas de corrélation entre les mouvements des différents moments permanents
- que le champ interne est égal au champ extérieur
- que les moments induits sont négligeables

Dans ces conditions, comme dans le cas de la rotation libre, les profils spectraux se déduisent des fonctions de corrélation du moment moléculaire, par transformation de Fourier.

Néanmoins, dans le cas envisagé ici, les fonctions mémoires associées comportent un facteur d'amortissement exponentiel. D'un point de vue purement mathématique, les calculs s'en trouvent simplifiés.

En effet, le temps τ introduit, est un nombre réel positif, de sorte que les pôles des fonctions (transformées de Laplace) $\phi_M(p)$ et $\phi_J(p)$ ont des parties réelles négatives. De ce fait on peut obtenir ^{*} facilement les transformées de Fourier à partir des transformées de Laplace.

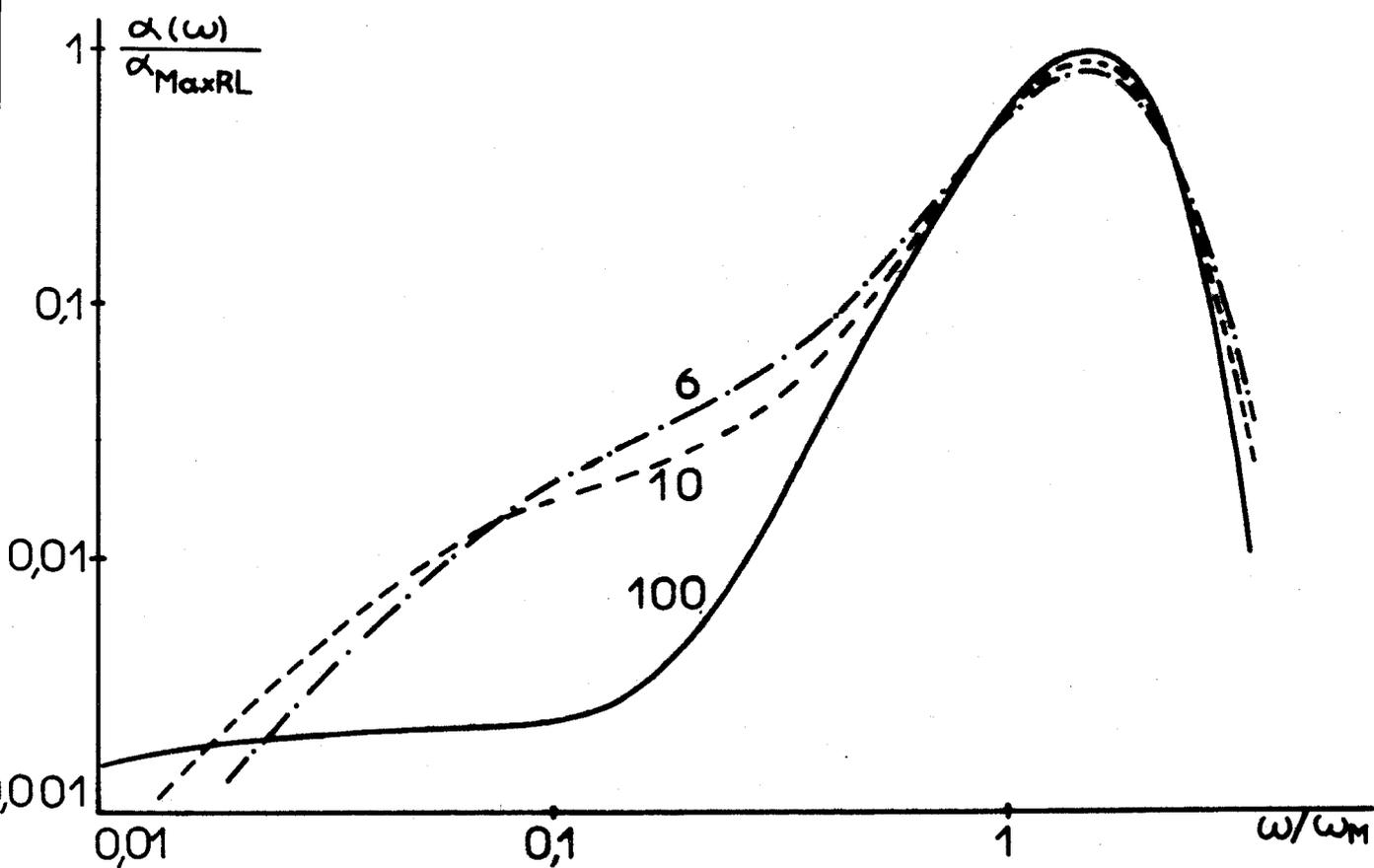
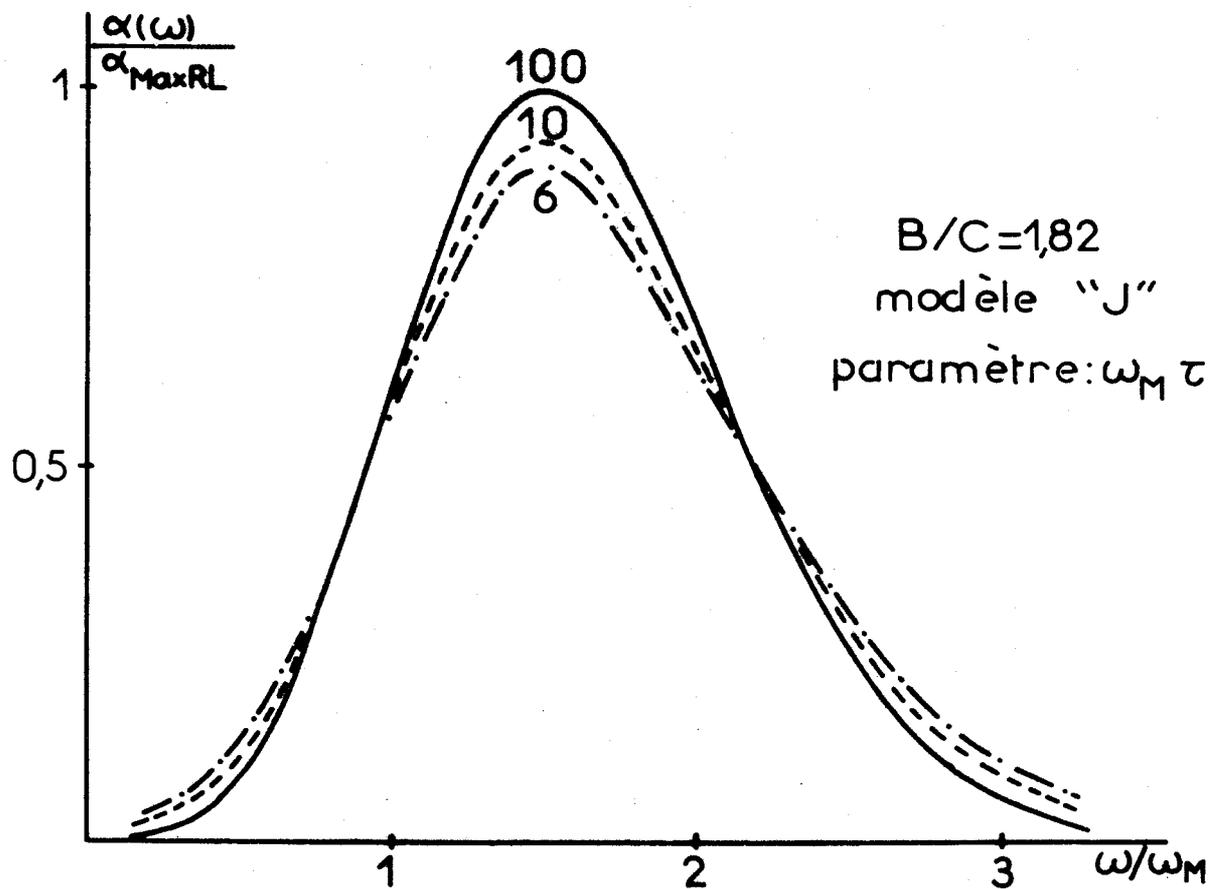
* Dans le cas de la rotation libre $\alpha = 1/\tau = 0$. Les pôles $\phi_{RL}(p)$ sont alors situés sur l'axe imaginaire et on ne peut plus appliquer cette propriété, bien que les transformées de Fourier existent.



Profils spectraux

Fig.38





Profils spectraux
Fig.3.9



Ainsi :

$$\int_0^{\infty} \phi(t) \cos \omega t \, dt = \operatorname{Re} \left\{ \left[\phi(p) \right]_{p = i\omega} \right\}$$

En appliquant cette propriété aux relations (3-28) et (3-34) donnant $\phi_M(p)$ et $\phi_J(p)$, on obtient (dans le cas où $k\omega \ll kT$) les coefficients d'absorption correspondants [95] :

$$(3-41) \quad \alpha_M(\omega) = \omega^2 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{nc} \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} f(\Omega) \frac{b(\Omega) [\omega^2 + \Omega^2 a(\Omega) + 1/\tau^2]}{\omega^2 [\Omega^2 - \omega^2 + 1/\tau^2]^2 + 1/\tau^2 [\Omega^2 b(\Omega) - 2\omega^2]^2} d\Omega$$

$$(3-42) \quad \alpha_J(\omega) = \omega^2 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{nc} \frac{A_\omega (1 - A_\omega/\tau) - B_\omega^2/\tau}{(1 - A_\omega/\tau)^2 + B_\omega^2/\tau^2}$$

où :

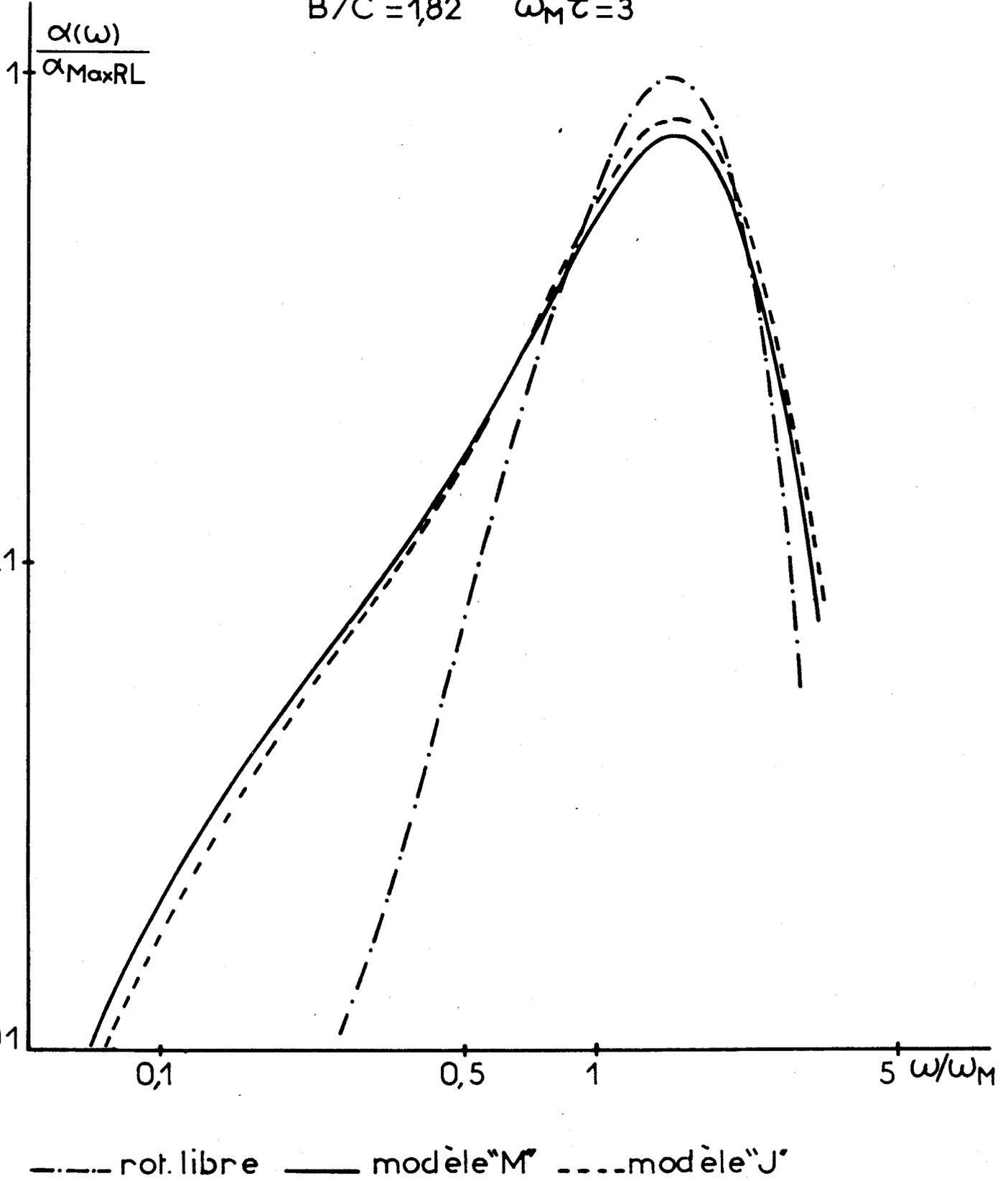
$$(3-43) \quad A_\omega = \tau \int_0^{\infty} f(\Omega) \left[\frac{a(\Omega)}{1 + \omega^2 \tau^2} + b(\Omega) \frac{\omega^2 + \Omega^2 + 1/\tau^2}{[\Omega^2 - \omega^2 + 1/\tau^2]^2 \tau^2 + 4\omega^2} \right] d\Omega$$

$$(3-44) \quad B_\omega = \omega \tau^2 \int_0^{\infty} f(\Omega) \left[\frac{-a(\Omega)}{1 + \omega^2 \tau^2} + b(\Omega) \frac{\Omega^2 - \omega^2 - 1/\tau^2}{[\Omega^2 - \omega^2 + 1/\tau^2]^2 \tau^2 + 4\omega^2} \right] d\Omega$$

A partir des relations (3-41) et (3-42), nous avons calculé numériquement les profils spectraux résultants. Nous donnons Fig (3-8) et (3-9), en échelles linéaire et logarithmique les courbes relatives à la molécule CHF_3 , pour quelques valeurs du paramètre τ/τ_M .

Ces différentes courbes ont été tracées en valeur réduite, par rapport au maximum de l'absorption obtenue en régime de rotation libre.

$B/C = 1,82$ $\omega_M \tau = 3$



Comparaison des modèles M et J

Fig.3-10



Pour les valeurs élevées du paramètre $\tau(\tau/\tau_M > 10)$ les spectres obtenus dans les deux cas sont assez voisins.

Par contre pour les faibles valeurs de τ , la perturbation est légèrement plus accusée dans le cas du modèle M. Ce fait apparait sur la Fig (3-10) où pour $\tau/\tau_M = 3$ nous comparons le spectre de la rotation libre aux spectres obtenus pour les modèles J et M. Ce résultat est conforme aux comportements différents des deux fonctions de corrélation (§ 3.2.3.3.).

D'autre part, l'examen de ces courbes montre que dans les deux cas les spectres sont caractérisés par :

- l'apparition d'un domaine de relaxation situé dans la partie basses fréquences (influence de la composante μ)
- une diminution de l'absorption dans la partie moyenne fréquence (influence de la composante μ_J) par rapport à la rotation libre.

Il est d'ailleurs intéressant de préciser les expressions limites du coefficient d'absorption dans la partie basses fréquences.

A partir des expressions (3-37) et (3-38) et de la relation liant les transformées de Fourier et de Laplace, il est facile de calculer les profils spectraux dans le cas limite des basses fréquences $\omega \rightarrow 0$.

On obtient ainsi :

$$(3-45) \quad \alpha_M(\omega) \rightarrow \omega^2 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{nc} \int_0^\infty a(\Omega) f(\Omega) \frac{\tau/b(\Omega)}{1 + \omega^2 \left[\frac{\tau}{b(\Omega)} \right]^2} d\Omega$$

$$(3-46) \quad \alpha_J(\omega) \rightarrow \omega^2 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{nc} \int_0^\infty a(\Omega) f(\Omega) \frac{\tau/\langle b(\Omega) \rangle}{1 + \omega^2 \left[\frac{\tau}{\langle b(\Omega) \rangle} \right]^2} d\Omega$$

expression qui peut encore se mettre sous la forme :

$$(3-47) \quad \alpha_J(\omega) \rightarrow \omega^2 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{nc} \phi_{NR} \frac{\tau_{DJ}}{1 + \omega^2 \tau_{DJ}^2} \text{ où : } \tau_{DJ} = \frac{\tau}{1 - \phi_{NR}}$$

Dans les deux cas, on obtient un profil spectral de type Debye [11, 12, 16, 24], le temps de relaxation étant :

- unique dans le cas du modèle J
- distribué dans le cas du modèle M

Il est bien évident que ces profils spectraux (valables uniquement dans le cas limite des basses fréquences $\omega \rightarrow 0$) ne dépendent que de la composante statistique stationnaire de $\vec{\mu}(t)$. En particulier dans le cas de la molécule linéaire, l'absorption correspondante est nulle, puisque $\mu_{\parallel} = 0$ et que $a(\Omega) = 0$.

D'autre part, le terme $\alpha_J(\Omega)$ (modèle J) obtenu en (3-47) est en tout point identique au profil spectral calculé par Birnbaum [53], à partir de considérations très différentes, pour décrire l'absorption non résonante.

Ainsi les profils spectraux que nous avons calculés (relations (3-41) et (3-42)) rendent compte pour une molécule toupie symétrique quelconque :

- de l'absorption due aux mouvements de rotation du moment dipolaire (influence de la composante μ_{\perp}) avec un comportement correct aux fréquences élevées : $\alpha(\omega) \rightarrow 0$ pour $\omega \rightarrow \infty$.

- de l'absorption due aux réorientations de la composante stationnaire du moment dipolaire (absorption non résonante).

En dehors des caractéristiques dynamiques propres à la molécule étudiée, il suffit de connaître le paramètre moyen τ , pour tracer l'ensemble du spectre. Un tel résultat nous paraît remarquable par sa simplicité, qui permet d'obtenir facilement une comparaison avec les spectres expérimentaux.

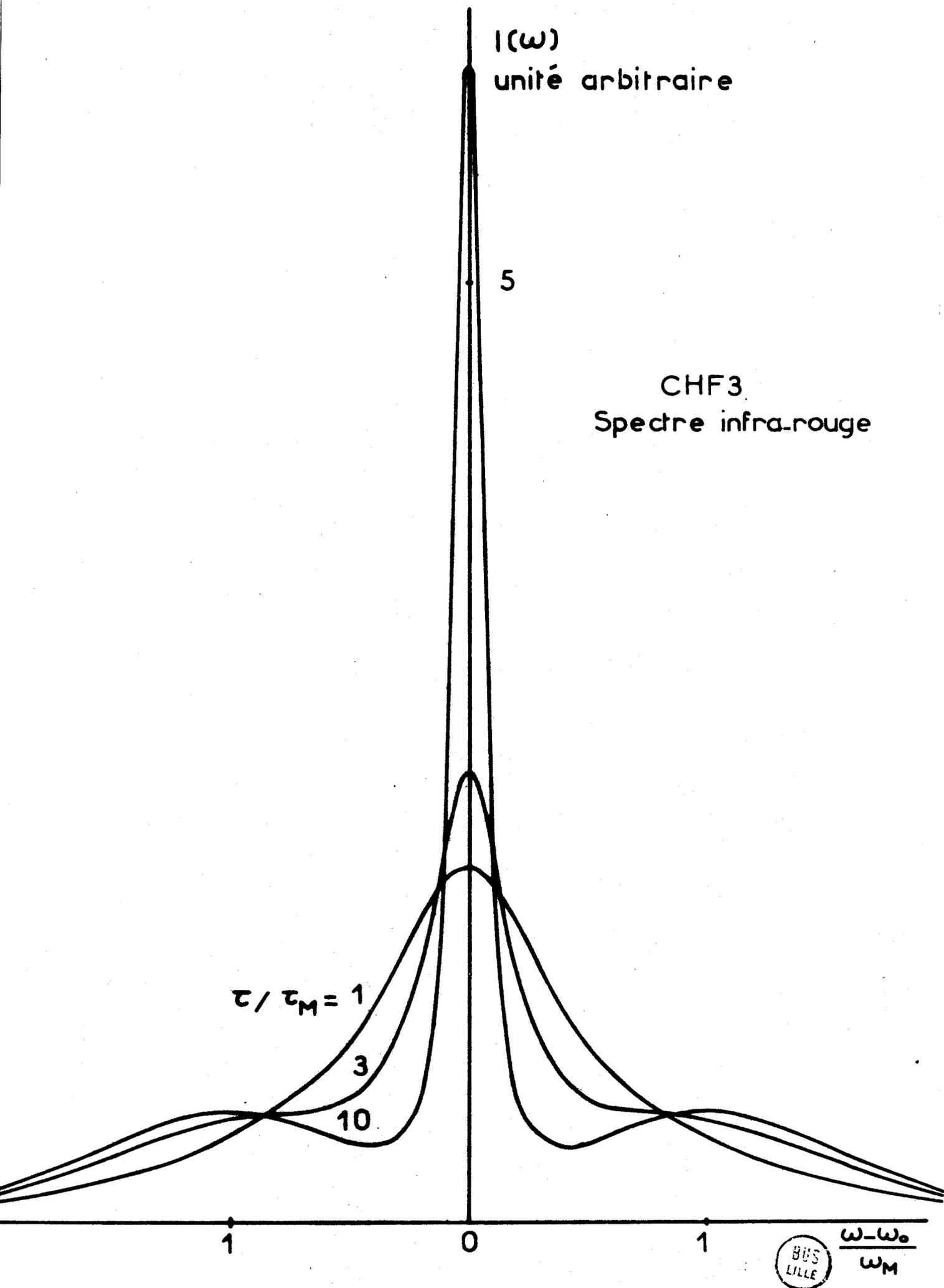


Fig. 3_11

Remarque

Les résultats précédents, peuvent être appliqués en spectroscopie Raman et infra-rouge.

En spectroscopie Raman, on sait que le spectre diffusé (basses fréquences) correspondant à la composante dépolarisée, ne dépend généralement que des mouvements orientationnels [101, 102]. En utilisant un raisonnement identique à celui du § 3.2.2., nous avons pu calculer la fonction de corrélation (orientationnelle) et le profil spectral correspondant. Ces résultats seront publiés très prochainement.

En spectroscopie infra-rouge, quand le couplage existant entre les mouvements de rotation et de vibration est suffisamment faible pour être négligé, Bratos [103] a montré que la fonction de corrélation peut se mettre sous la forme du produit :

$$\phi(t) = \phi_R(t) \phi_V(t)$$

Dans ce cas, les relations (3-41) et (3-42) donnent directement le profil spectral (symétrique) relatif à $\phi_R(t)$. A titre d'exemple nous avons tracé Fig (3-11) les courbes obtenues pour CHF_3 .

3.3. ESSAI D'EXTENSION DES MODELES CLASSIQUES -

LIAISON AVEC LES THEORIES QUANTIQUES DES LARGEURS DE RAIES

3.3.1. Hypothèses initiales

Dans le paragraphe précédent, nous nous sommes intéressés essentiellement à l'étude de la phase gazeuse à l'état condensé (hautes pressions) en utilisant la mécanique classique. Il est bien évident qu'aux faibles pressions, un tel raisonnement n'est plus utilisable et il est nécessaire, pour interpréter les résultats expérimentaux, de faire appel à la mécanique quantique.

Ce problème peut être abordé à partir de la relation générale donnant la densité spectrale relative à un système quelconque :

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{i,f} \rho_i |\langle f | \mu | i \rangle|^2 e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}$$

dans laquelle :

- les vecteurs $|i\rangle$ représentent les différents états propres de l'observable énergie (états qui peuvent éventuellement être calculés [48] en tenant compte des interactions moyennes qui s'exercent entre les différentes molécules du système)
- la grandeur ω_{fi} représente la différence d'énergie existant entre les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$,
- les probabilités de transition données par les carrés des éléments de matrice du moment dipolaire.

Dans cette relation, le caractère aléatoire des interactions liées aux mouvements moléculaires (caractère imprimé par l'agitation thermique) peut être introduit des diverses manières [36, 39, 44, 48, 49, 50, 71].

Toutefois, si on se limite à des perturbations, de durée suffisamment courte pour être assimilables à des chocs, il est possible de reprendre un raisonnement identique à celui que nous avons utilisé dans l'étude des fonctions de corrélation, en mécanique classique (§ 3-2-2); on peut ainsi :

a) soit isoler parmi l'échantillon considéré, un sous-système constitué par l'ensemble de toutes les molécules qui sont dans un même état propre $|i\rangle$ (équivalence avec le modèle M). On peut alors calculer la fonction mémoire correspondant à la fonction de corrélation caractéristique de ce sous système quand les interactions sont stationnaires et introduire le caractère aléatoire (que nous limiterons à un processus de durée de vie) de ces interactions, directement sur la fonction mémoire. On obtient ainsi l'absorption propre au sous-ensemble considéré, absorption qui permet de définir une raie dont le facteur de forme est caractéristique de la durée de vie introduite. Le profil spectral global (du système entier) est alors la somme des contributions provenant de chaque sous ensemble.

b) soit étudier le système globalement en utilisant le même procédé. On calcule dans ce cas la fonction mémoire du système complet (quand les interactions sont stationnaires) ; il est alors possible d'introduire le caractère aléatoire des interactions au niveau de $K(t)$. On obtient ainsi la fonction de corrélation totale puis le profil spectral global.

Il convient de remarquer que la première méthode (hypothèse a) permet une comparaison directe avec les théories connues des largeurs de raies. Aussi, nous nous limiterons ici à l'étude de ce cas.

3.3.2. Recherche d'un facteur de forme à partir d'une

 équivalence en mécanique quantique du modèle M

Dans le cas qui nous intéresse : molécules de moment dipolaire élevé, pour lesquelles $hB \ll kT$, le profil spectral est surtout déterminé par le caractère aléatoire du potentiel intermoléculaire plutôt que par sa valeur moyenne. Nous verrons en § 4-3 que cette approximation est justifiée. Dans ces conditions, pour simplifier le problème, nous supposons que les états propres stationnaires sont ceux de la molécule isolée et sont donc caractérisés par les nombres quantiques J et K bien connus. La fonction de corrélation \Re du système stationnaire (sans tenir compte du

* Cette fonction, comprend une partie imaginaire qui pour les températures considérées (proches de l'ambiante) est reliée à sa partie réelle par la relation [3-4] :

$$I_m [\phi(t)] = - \frac{h}{2kT} \frac{\delta}{\delta t} R_e [\phi(t)]$$

Or pour les molécules qui nous intéressent : $\frac{hB}{kT} \ll 1$, de sorte que le domaine des fréquences où ρ_{JK} n'est pas négligeable, on vérifie la relation :

$$\frac{h\omega_{JK}}{kT} \ll 1$$

Dans ces conditions, $\phi(t)$ se réduit pratiquement à sa partie réelle.

caractère aléatoire des perturbations) est alors celle obtenue en rotation libre :

$$\phi(t) = \frac{1}{\mu^2} \sum_J \left[\sum_K \rho_{JK} |\mu_{JK}|^2 \Delta J=0 + \sum_K \rho_{JK} |\mu_{JK}|^2 \Delta J=\pm 1 e^{i\omega_{JK}t} \right]$$

Pour le sous ensemble défini par les molécules qui sont dans un état propre caractérisé par le même nombre quantique J, on peut introduire la fonction de corrélation partielle :

$$\psi_{JRL}(t) = A_J + B_J \cos \omega_{JK}t \text{ où :}$$

$$(3-48) \quad A_J = \frac{\sum_K f_{JK} |\mu_{JK}|^2 \Delta J=0}{\sum_K f_{JK} |\mu_{JK}|^2 \Delta J=0, \pm 1}$$

$$(3-49) \quad B_J = \frac{\sum_K f_{JK} |\mu_{JK}|^2 \Delta J=\pm 1}{\sum_K f_{JK} |\mu_{JK}|^2 \Delta J=0, \pm 1}$$

dont on peut calculer la fonction mémoire associée. Les interactions moléculaires peuvent être introduite au niveau de cette fonction mémoire par un processus identique à celui qui a été défini dans le § 3-2. La fonction de corrélation du moment moléculaire, caractéristique du sous-ensemble perturbé, s'écrit alors, si on utilise les transformées de Laplace :

$$(3-50) \quad \psi_J(p) = \frac{\psi_{JRL} \left(p + \frac{1}{\tau} \right)}{1 - \frac{1}{\tau} \psi_{JRL} \left(p + \frac{1}{\tau} \right)}$$

Le profil spectral relatif à $\psi_J(p)$ s'obtient facilement :

$$(3-51) \quad \alpha_{QJ}(\omega) = \frac{4\pi N \mu^2}{3ckT} \frac{\omega^2}{\tau} B_J \frac{[\omega^2 + A_J \omega_{JK}^2 + 1/\tau^2] \omega_{JK}^2}{\omega^2 [\omega_{JK}^2 - \omega^2 + 1/\tau^2]^2 + \frac{1}{\tau^2} [B_J \omega_{JK}^2 - 2\omega^2]^2}$$

Il faut remarquer que l'expression obtenue, suppose que les interactions moléculaires :

- ne changent pas la valeur du nombre quantique J de la molécule perturbée (choc élastique), ni la valeur de la probabilité de transition
- sont de durée très brève

Par ailleurs le coefficient $\alpha_{QJ}(\omega)$ définit l'absorption caractéristique des molécules du sous ensemble défini par le nombre quantique J. A ce coefficient $\alpha_{QJ}(\omega)$, correspond une absorption centrée au voisinage de ω_{JK} et dont le facteur de forme peut s'écrire :

$$(3-52) \quad F_{MJ} = \omega_{JK}^2 \frac{\omega^2 + A_J \omega_{JK}^2 + 1/\tau^2}{\omega^2 [\omega_{JK}^2 - \omega^2 + 1/\tau^2]^2 + \frac{1}{\tau^2} [\omega_{JK}^2 B_J - 2\omega^2]^2}$$

Remarquons cependant que cette expression ne peut être considérée comme un simple facteur de forme correspondant à une transition puisque dans $\psi_J(t)$ et par conséquent dans F_{MJ} , les deux types de transitions permises ($\Delta J = 0$ et $\Delta J = \pm 1$) interviennent.

On peut dire que F_{MJ} permet d'obtenir l'absorption aussi bien résonante que non résonante de toutes les molécules qui ont un moment cinétique J, les pourcentages respectifs de ces deux types d'absorption intervenant par l'intermédiaire des coefficients A_J et B_J .

L'étude de ce facteur de forme montre d'ailleurs que :

- la demi largeur $\Delta\nu_M$ (à demi puissance) de la raie obtenue n'est pas une fonction simple du paramètre τ et de plus dépend du nombre quantique J.

- la fréquence centrale ω_{J_0} est également fonction de τ et de J

Cependant, dans l'hypothèse où $\omega_{JK} \tau \gg 1$ (hypothèse vérifiée dans une large gamme de pression), on peut calculer ces grandeurs dans l'approximation du premier ordre. On obtient alors :

$$(3-53) \quad \Delta\nu_M = \frac{1}{2\pi\tau} \frac{1 + A_J}{2}$$

$$(3-54) \quad \omega_{J_0} = \omega_{JK} - A_J \frac{1 - A_J}{4\omega_{JK} \tau^2} = \omega_{JK} - \delta\omega$$

La grandeur $\delta\omega$, qui représente le glissement de la fréquence centrale de la raie, est d'ailleurs souvent négligeable.

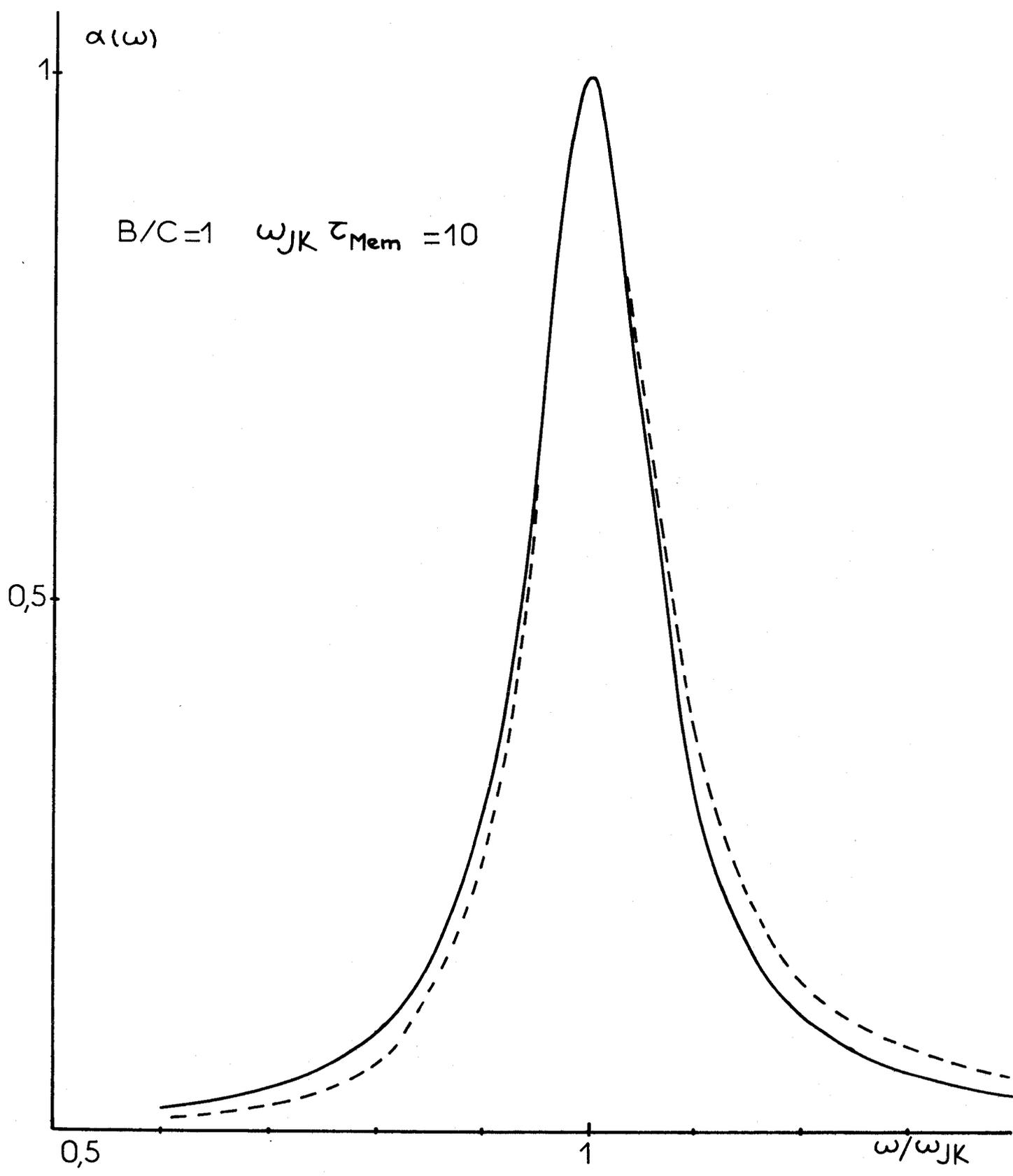
Si on compare $\Delta\nu_M$ à la grandeur correspondante $\Delta\nu_V$ obtenue dans la théorie de Van-Vleck [36, 104], pour une même valeur du paramètre τ , on obtient facilement (toujours dans l'hypothèse où $\omega_{JK} \tau \gg 1$) :

$$(3-55) \quad \Delta\nu_M = \frac{1 + A_J}{2} \Delta\nu_V$$

Les largeurs obtenues dans les deux cas sont donc différentes. Par exemple, pour une molécule linéaire $\Delta\nu_M = \frac{1}{2} \Delta\nu_V$.

Ce résultat est essentiellement lié au fait que :

- d'une part, les hypothèses physiques définissant le paramètre, ne sont pas les mêmes : dans le modèle de Van-Vleck, τ peut être considéré comme une durée de vie de la position, alors qu'ici τ est plutôt une durée de vie de la vitesse (ou de la position du moment cinétique).



----- Van_Vleck ——— modèle "M"

Comparaison des facteurs de forme

Fig.3_12



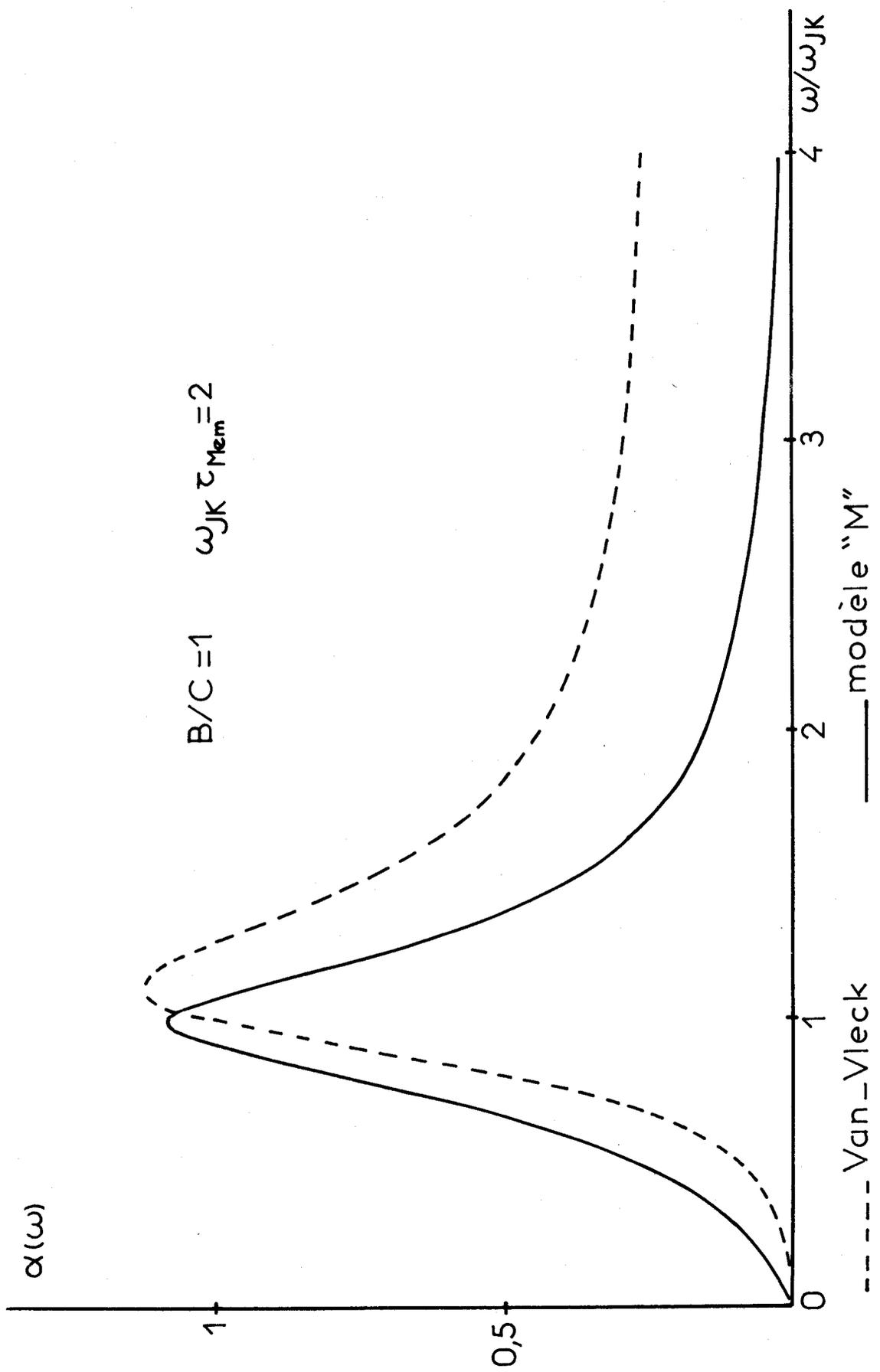


Fig. 3_13

- d'autre part (dans le cas d'une molécule toupie symétrique) le facteur de forme F_{MJ} contient une contribution due à la transition $\Delta J = 0$.

Pour illustrer ces résultats, nous comparons Fig (3-12) et Fig (3-13) dans le cas d'une molécule sphérique, les coefficients d'absorption calculés d'une part, à partir de la relation (3-51), et d'autre part, à partir de la relation de Van Vleck.

Pour que la comparaison soit significative, nous avons calculé les absorptions, en choisissant des valeurs de τ différentes, telles que

$$\tau_{\text{Mem}} = \frac{1 + A_J}{2} \tau_{\text{VW}}$$

Sur ces courbes, on constate que pour les grandes valeurs de τ , les raies obtenues sont pratiquement confondues pour les fréquences proches de la fréquence centrale, les écarts se situant essentiellement dans les "ailes".

Par contre, pour les faibles valeurs de τ , les comportements sont fort différents, surtout dans le domaine des fréquences élevées.

En effet, la relation (3-51) assure $\alpha_{QJ}(\omega) \rightarrow 0$ pour $\omega \rightarrow \infty$, ce qui n'est pas le cas pour l'absorption calculée à partir de la relation de Van-Vleck, qui ne vérifie pas la deuxième règle somme de Gordon. Ainsi, la relation (3-51) possède deux propriétés essentielles :

a) elle assure autour de la fréquence centrale une forme de raie qui se confond avec celle de Van-Vleck. Or on sait [1] que dans cette bande de fréquences cette représentation est en accord avec l'expérience.

b) elle assure pour $\omega \rightarrow \infty$ un retour à la transparence.

Remarque

Dans une certaine mesure, cette étude peut être rapprochée :

- du travail présenté récemment par Van Kreveld [71] qui calcule en mécanique quantique, la fonction de corrélation à partir d'hypothèses proches de celle de Gordon (réorientations du moment cinétique), mais dans le cas de molécules linéaires.

- de l'étude effectuée par Brot [105], en mécanique classique, sur les vibreurs linéaires (un seul degré de liberté) dont la vitesse (et non la position) est perturbée lors d'un choc.

3.3.3. Spectre d'absorption global

Pour caractériser l'ensemble de l'échantillon étudié, on peut calculer, comme dans le paragraphe 3.2.2.1, la fonction de corrélation globale $\psi(t)$ qui se déduit de $\psi_J(t)$. On obtient alors :

$$(3-56) \quad \psi(t) = \langle \psi_J(t) \rangle_J = \sum_{J=0}^{\infty} f(J) \psi_J(t)$$

où :

$$f(J) = \frac{1}{\mu^2} \sum_{K=-J}^{K=+J} f_{JK} |\mu_{JK}|^2 \quad \Delta J=0, \pm 1$$

L'absorption globale, se déduit alors de la transformée de Fourier $\psi(t)$ et on obtient :

$$\alpha_Q(\omega) = \frac{4\pi N \mu^2}{3ckT} \frac{\omega^2}{\tau} \sum_J f(J) B_J \omega_{JK}^2 \left[\frac{\omega^2 + A_J \omega_{JK}^2 + 1/\tau^2}{\omega^2 \left[\omega_{JK}^2 - \omega^2 + 1/\tau^2 \right]^2 + \frac{1}{\tau^2} \left[\omega_{JK}^2 B_J^{-2\omega^2} \right]^2} \right]$$

soit encore :

$$(3-57) \quad \alpha_Q(\omega) = \sum_{J=0}^{\infty} f(J) \alpha_{QJ}(\omega)$$

Cette relation (homologue de la relation (3-41)), doit permettre le calcul de l'absorption du milieu, quelle que soit la pression considérée, en assurant également un comportement correct pour $\omega \rightarrow \infty$.

Néanmoins, il n'en sera ainsi, que dans la mesure où le potentiel intermoléculaire moyen a un effet négligeable devant ses fluctuations (chocs), puisque dans les relations (3-50) à (3-57), on a admis que les probabilités de transition ne sont pas modifiées et qu'entre deux chocs, les niveaux d'énergie sont ceux de la molécule isolée.

Il sera donc intéressant de comparer les résultats expérimentaux aux relations (3-41) et (3-57), qui, pour des hypothèses physiques équivalentes, donnent l'absorption dans deux formalismes différents.

CONCLUSION

Dans un milieu où les interactions se réduisent à des chocs :

- a) de durée brève, séparés en moyenne par un temps τ , et distribués dans le temps suivant une loi de Poisson
- b) dont l'effet est d'annuler la fonction mémoire de la molécule qui subit un choc,

nous avons montré, que la fonction de corrélation du moment moléculaire, se calcule aisément à partir du paramètre τ (caractéristique des interactions) et de la fonction de corrélation obtenue en régime de rotation libre (caractéristique de la géométrie moléculaire):

Si les calculs sont effectués en mécanique classique (cas d'un gaz suffisamment comprimé), il est intéressant de remarquer, qu'à partir de la fonction mémoire ainsi introduite, le modèle obtenu :

- d'une part généralise les modèles de diffusion M et J de Gordon, au cas des molécules toupies symétriques
- d'autre part, relie ces modèles à celui de Birnbaum, décrivant l'absorption non résonante.

Si les calculs sont effectués en mécanique quantique (cas d'un gaz à faible pression), le modèle obtenu permet pour chaque raie d'absorption de définir un facteur de forme, dont le comportement semble physiquement satisfaisant.

L'absorption résultant de la contribution de ces raies est alors dans le formalisme quantique, équivalente à celle du modèle précédent.

Il reste maintenant à confronter ces résultats à l'expérience.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION

Une analyse qualitative de l'ensemble des résultats expérimentaux (Chap. II), indique qu'aux faibles pressions, il est indispensable d'utiliser une description quantique de l'absorption dipolaire et par conséquent d'associer à chaque transition rotationnelle une raie [36, 37, 39, 45] décrite par un facteur de forme convenable. Par contre, pour décrire le comportement moléculaire quand la phase gazeuse est condensée (fortes pressions), il semble plus judicieux d'utiliser un traitement en mécanique classique, tel que nous l'avons envisagé dans le Chap. III. En effet, puisque les effets quantiques sont alors négligeables, un tel raisonnement se justifie dans son principe et, de plus, permet une interprétation physique simple.

Dans une première partie, nous donnons donc une interprétation selon un schéma quantique, en utilisant des résultats théoriques connus, en nous limitant dans cette voie, à la théorie de Van-Vleck [36, 104] et sous une forme simplifiée à celle d'Anderson [37, 39]. Les calculs numériques systématiques effectués dans cette étude, permettent une comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux, qui confirme d'autres observations obtenues avec des molécules différentes, pour des fréquences plus basses [17, 45, 111, 112].

Dans une deuxième partie, nous donnons une interprétation en mécanique classique, en utilisant les résultats théoriques que nous avons obtenus [91, 93, 95] et qui sont exposés dans le Chap. III. Nous pouvons ainsi

comparer et interpréter les différents spectres d'absorption relevés expérimentalement pour des pressions supérieures à quelques bars.

Dans une troisième partie, nous essayons d'obtenir une interprétation globale, permettant de décrire les résultats expérimentaux, aussi bien pour les fortes pressions que pour les faibles pressions. Une description quantique est alors nécessaire, pour laquelle nous cherchons à définir à partir de l'étude effectuée Chap III, un facteur de forme permettant d'obtenir le passage graduel d'un spectre discret (quantique), à un spectre continu (classique).

4.1. DOMAINE DES PRESSIONS FAIBLES. ESSAI D'INTERPRETATION EN MECANIQUE
QUANTIQUE A PARTIR DES THEORIES DES LARGEURS DE RAIES

Pour des pressions relativement faibles, jusqu'à quelques centaines de millimètres de mercure, les résultats expérimentaux (Chap II) montrent que la structure rotationnelle des spectres est encore nettement apparente .

Cependant, si pour les pressions les plus faibles (40 mmHg), les différentes raies de rotation peuvent encore être considérées comme isolées, il n'en est plus de même pour des pressions plus élevées. Ainsi, dès que la pression atteint une centaine de millimètres de mercure, il y a recouvrement des différentes raies. Quelle que soit la fréquence considérée, l'absorption résultante se rattache alors non plus à une seule transition, mais à l'ensemble des transitions permises. Interpréter un tel massif d'absorption devient alors relativement complexe.

Néanmoins, on peut essayer d'analyser ces résultats, à partir de l'expression générale de la densité spectrale donnée dans le chap I. Pour des niveaux stationnaires représentés par les vecteurs d'état $|i\rangle$ et $|f\rangle$, on sait [35] que dans le point de vue de Schrödinger, la densité spectrale définie pour les transitions $i \rightarrow f$ est donné par :

$$(4-1) \quad I(\omega) = \frac{1}{\mu} \sum_{if} \rho_i |\langle f|M|i\rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad \text{où } \hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$$

Pour tenir compte de la non stationnarité des niveaux d'énergie, qui, aux faibles pressions, se traduit essentiellement par le fait que la durée de vie des niveaux i et f est finie [1, 26, 36, 38, 106] il est commode d'affecter à chaque raie, un facteur de forme rendant compte des perturbations apportées par les interactions moléculaires.

Si on se place dans l'hypothèse de Van-Vleck [36], le facteur de forme introduit est supposé être le même quelle que soit la transition con-

sidérée. Dans ce cas, la relation (4-1) s'exprime simplement à partir d'un paramètre d'élargissement $\Delta\nu$ unique et on obtient :

$$(4-2) \quad I(\omega) \sim \frac{1}{\mu^2} \sum_{if} \rho_i |\langle f | \mu | i \rangle|^2 F_{if}$$

$$(4-3) \quad F_{if} = \frac{1/\tau}{(\omega - \omega_{fi})^2 + 1/\tau^2} + \frac{1/\tau}{(\omega + \omega_{fi})^2 + 1/\tau^2}$$

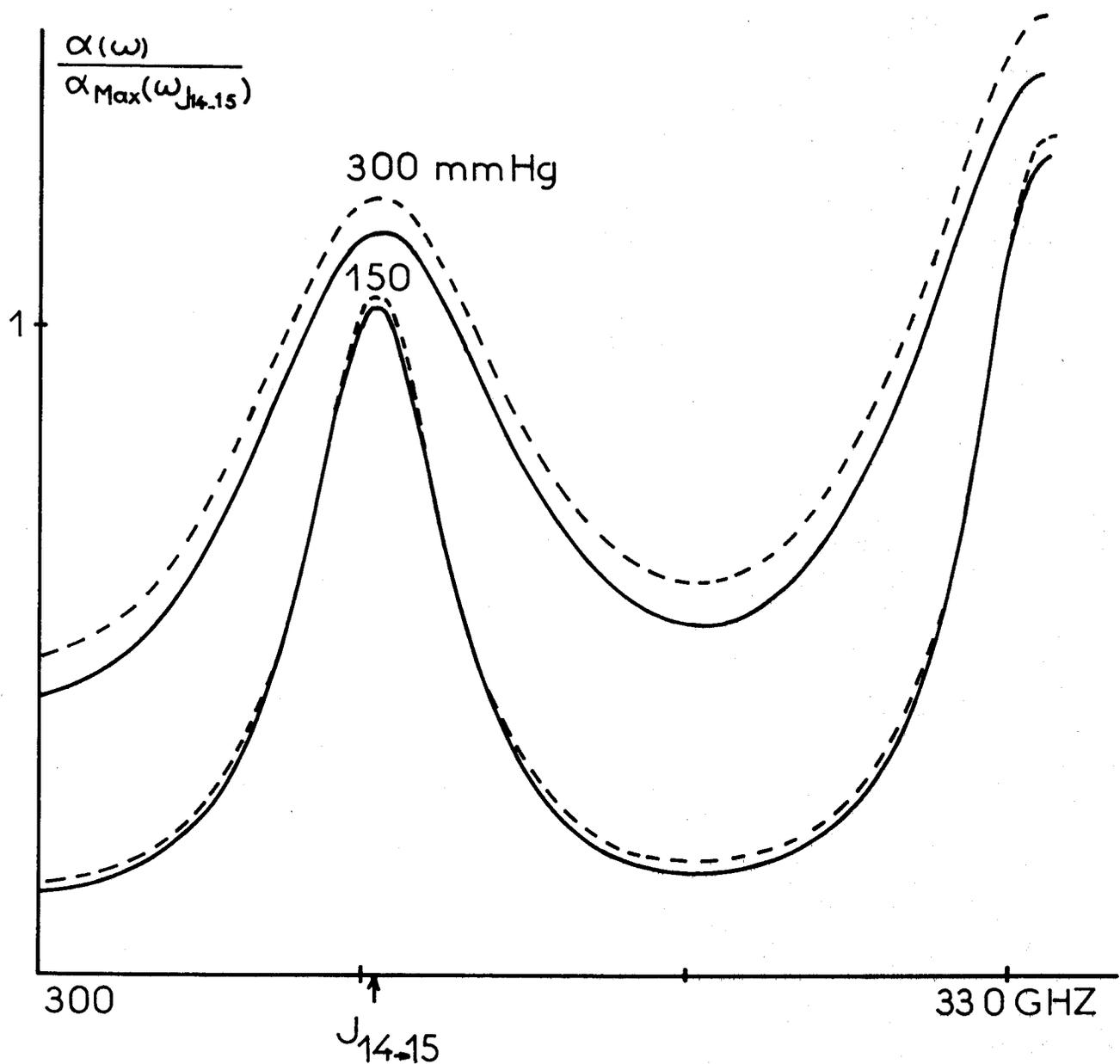
où τ est le temps moyen séparant deux collisions et $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau}$ la demi largeur à demi puissance de la raie de rotation. Si les chocs sont binaires, le paramètre $\Delta\nu$ est pratiquement proportionnel à la pression du gaz étudié. Puisque l'on suppose que la pression est suffisamment faible pour que le profil spectral soit essentiellement déterminé par la durée de vie des niveaux d'énergie, on peut admettre qu'entre deux chocs, les niveaux i et f sont ceux de la molécule isolée. Dans ces conditions, la relation (4-2) se simplifie, puisque le carré de l'élément de matrice du moment dipolaire $|\langle f | \mu | i \rangle|^2$ donnant la probabilité de transition est relatif à la molécule isolée et par conséquent est bien connu [1, 17]. En faisant cette approximation, on admet en fait que le potentiel intermoléculaire moyen est suffisamment faible, pour que la perturbation apportée aux énergies des états propres de la molécule, soit négligeable.

Si maintenant on spécialise les notations pour une molécule toupie symétrique, définie par les nombres quantiques J et K , on obtient pour le coefficient d'absorption (dans le cas où $\hbar\omega \ll kT$) :

$$(4-4) \quad \alpha(\omega) = \frac{4\pi N \mu^2}{3ckT} \omega^2 \sum_{J=0}^{\infty} F_{JK} \sum_K \frac{|\mu_{JK}|^2}{\mu^2} f_{JK}$$

où :

$$F_{JK} = \frac{1/\tau}{(\omega - \omega_{JK})^2 + 1/\tau^2} + \frac{1/\tau}{(\omega + \omega_{JK})^2 + 1/\tau^2}$$



- J variant de 13 à 16
- J variant de 0 à 100

Spectres théoriques
 Influence du rang de sommation
 (V.V.W)

Fig.4-1



$$\omega_{JK}/2\pi = 0, 2B (J + 1)$$

Notons que pour les pressions considérées ($40 - 10^3$ mmHg), les raies de rotation ne peuvent être résolues par rapport au nombre quantique K [17,18]. La relation (4-4) peut alors être exprimée sous une forme légèrement différente :

$$(4-5) \quad \alpha(\omega) = \sum_J \alpha_J(\omega) \quad \text{où} : \quad \alpha_J(\omega) = \frac{4\pi N \mu^2}{3ckT} F_{JK} \sum_{K=-J}^{K=+J} f_{JK} \frac{|\mu_{JK}|^2}{\mu^2}$$

chaque terme $\alpha_J(\omega)$ est alors le coefficient d'absorption relatif à une des transitions permises ($J+1 \leftarrow J$ ou $J \leftarrow J$), non résolue par rapport au nombre quantique K, et que l'on peut effectivement observer expérimentalement.

Ainsi, l'absorption résultante mesurée à une fréquence ω , est la somme d'absorptions partielles, relatives à toutes les transitions possibles.

A partir de la relation (4-5), on peut numériquement calculer le coefficient $\alpha(\omega)$ dans toute la bande des fréquences où nous avons relevé les spectres expérimentaux.

D'un point de vue pratique, il est nécessaire dans cette relation, de limiter la sommation effectuée sur le nombre quantique J, à un certain ordre. Néanmoins, autour d'une transition donnée, seules les contributions relatives aux transitions les plus proches, sont significatives. Ce fait apparaît nettement Fig (4-1), où nous avons tracé pour une bande de fréquences centrée sur la transition $J_{15 \leftarrow 14}$ dans le cas de CHF_3 , les courbes obtenues dans les deux hypothèses suivantes :

- J variant de 13 à 16
- J variant de 0 à 100

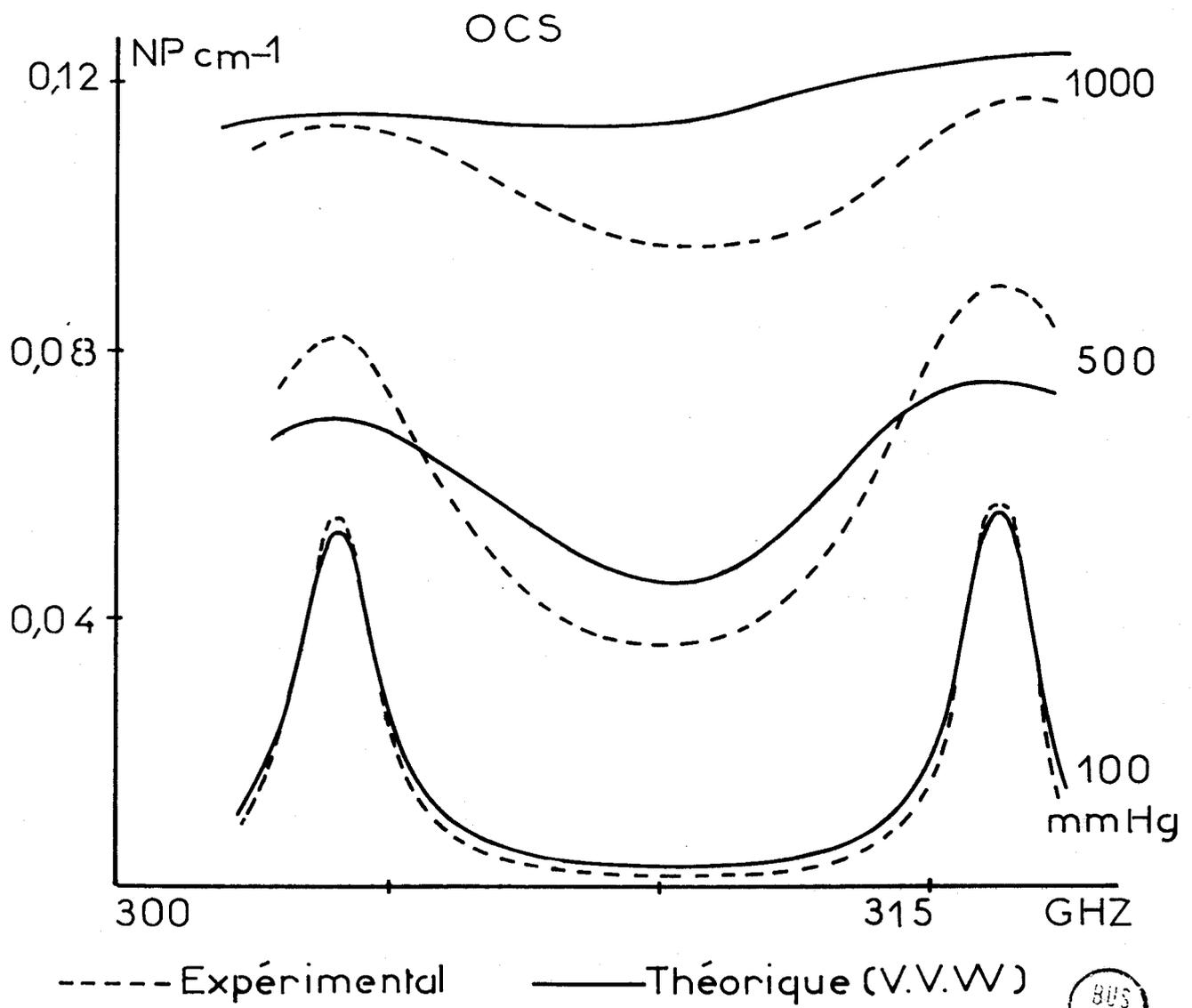
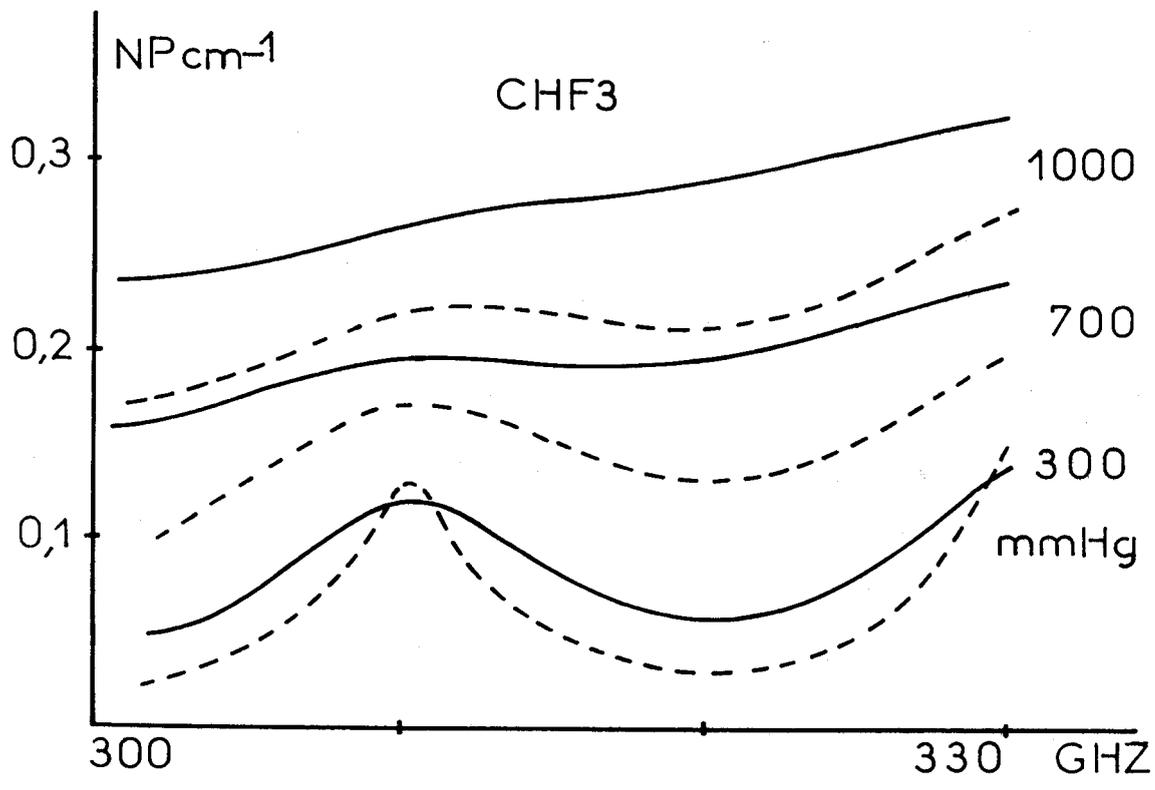


Fig.4.2



On peut constater que les deux courbes obtenues sont relativement voisines. Un intervalle de sommation tel que $0 < J < 100$, est donc en pratique largement suffisant.

Pour les corps purs, nous donnons Fig (4-2) une comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques calculés à partir de la relation (4-5).

Les courbes théoriques sont tracées de telle sorte que, pour la plus faible pression utilisée (40 mmHg), pour laquelle on peut encore considérer chaque raie comme isolée, les amplitudes au niveau du maximum et les largeurs des raies soient identiques à celles relevées expérimentalement.

Nous avons ainsi utilisé les valeurs suivantes :

$$\Delta\nu/P = 8,8 \text{ MHz/mmHg pour OCS}$$

$$\Delta\nu/P = 18 \text{ MHz/mmHg pour CHF}_3$$

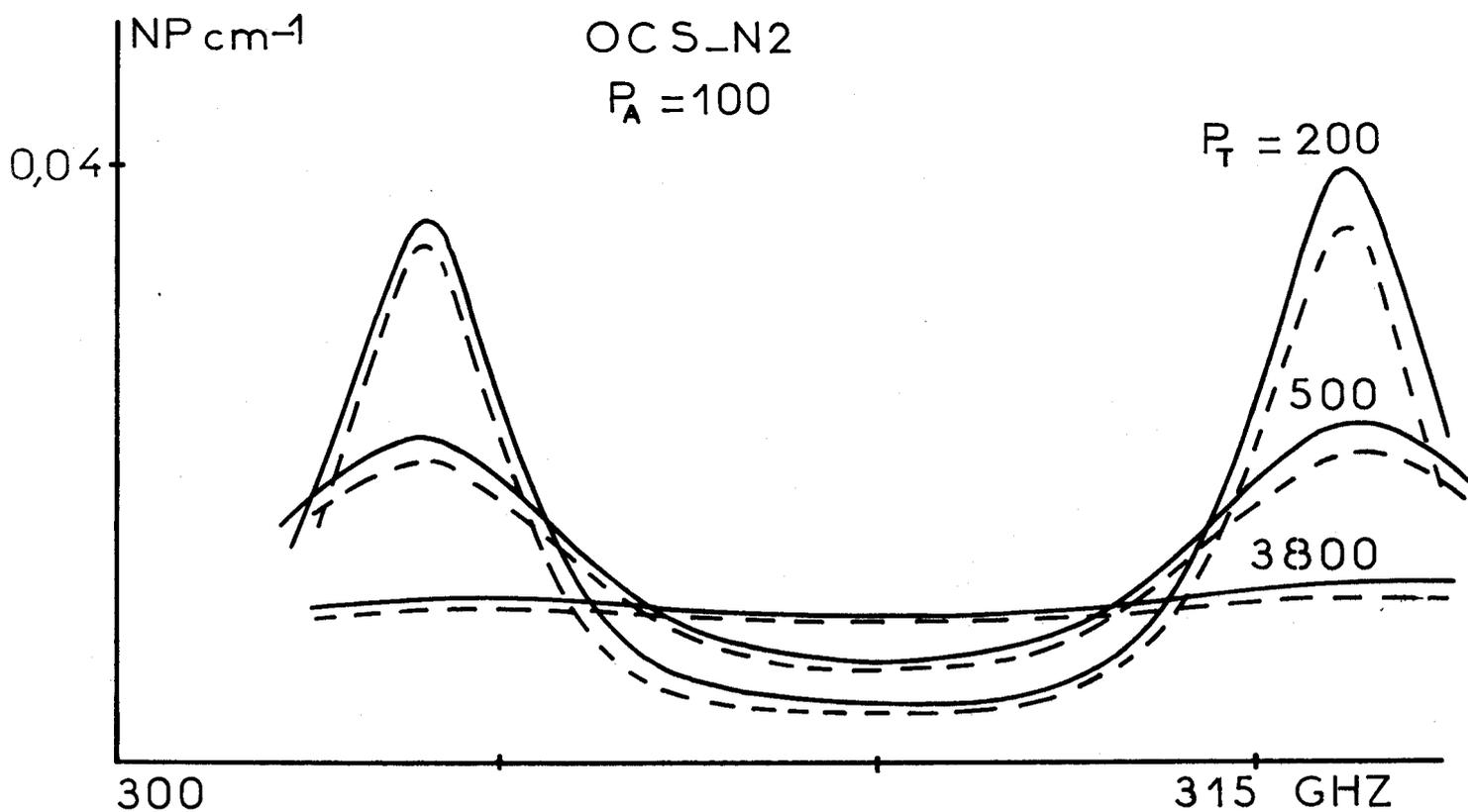
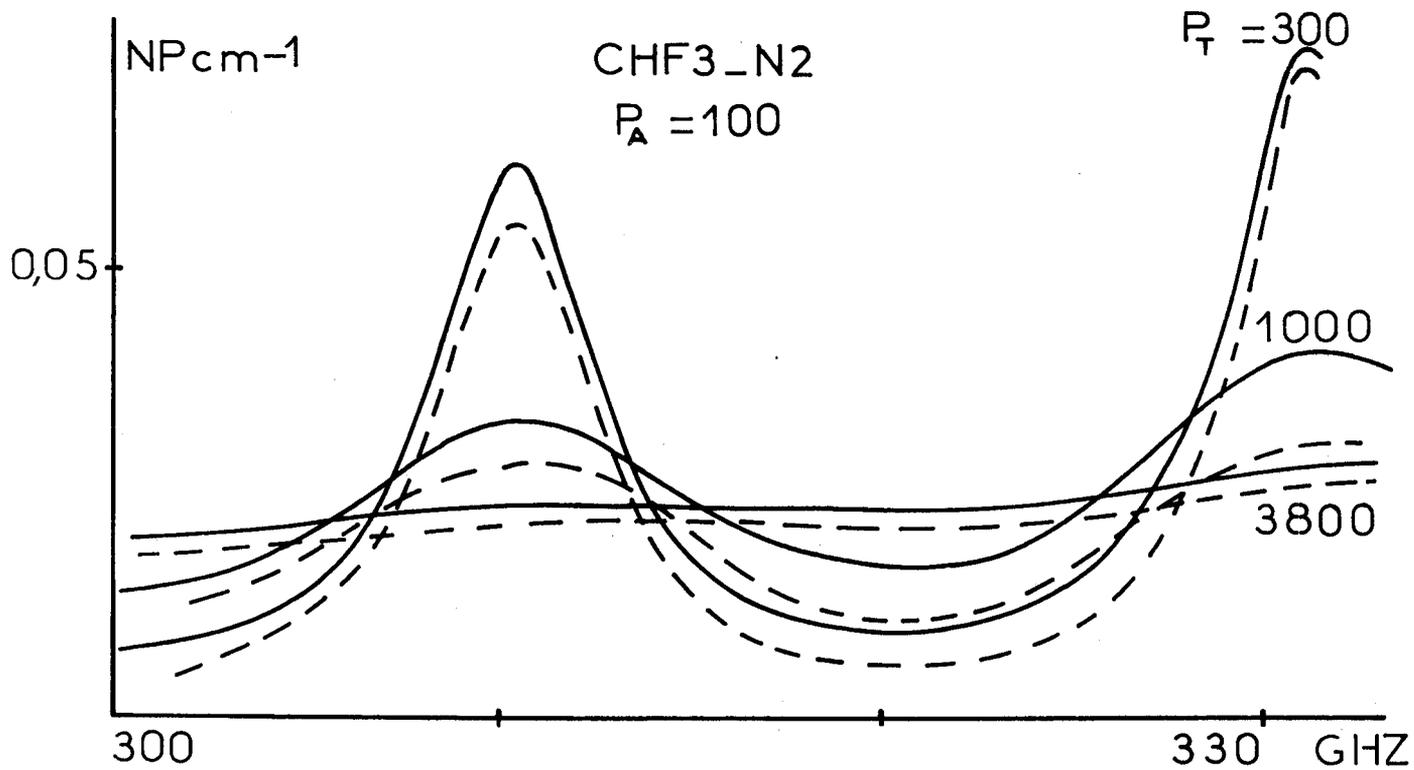
Ces valeurs sont quelque peu différentes de celles utilisées par d'autres auteurs [17, 77, 79, 107, 108, 109, 110 ...], mais il faut noter que :

- d'une part nous avons relevé ces valeurs pour des transitions de rang élevé ($J_{24 \rightarrow 25}$ pour OCS et $J_{14 \rightarrow 15}$ pour CHF_3) et le paramètre $\Delta\nu/P$ expérimental peut être fonction du nombre quantique J [38, 77, 79, 107, 108].

- d'autre part, la pression à laquelle se rattachent ces valeurs, est déjà relativement importante comparée à celles utilisées habituellement en spectroscopie.

Dans le cas d'un mélange gaz polaire-gaz inerte, la relation (4-5) peut également être utilisée, à condition d'introduire un paramètre d'élargissement donné par la relation :

$$\Delta\nu = P_1 (\Delta\nu_{11}/P) + P_2 (\Delta\nu_{12}/P) \text{ où :}$$



--- Expérimental ——— Théorique (V.V.W)

Pressions en mmHg



Fig.4-3

- P_1 et P_2 sont les pressions partielles, respectivement, du gaz polaire et du gaz non polaire
- $\Delta\nu_{11}$ est le paramètre d'élargissement lié aux collisions entre molécules polaires
- $\Delta\nu_{12}$ est le paramètre d'élargissement lié aux collisions entre molécules polaires et molécules inertes

Nous donnons Fig (4-3) une comparaison entre courbes théoriques et expérimentales, pour les mélanges N2-OCS et N2-CHF₃

Les paramètres d'élargissement utilisés sont ici :

$$\text{OCS} \quad \Delta\nu_{11}/P = 8,8 \text{ MHz/mmHg} \quad \Delta\nu_{12}/P = 3,8 \text{ MHz/mmHg}$$

$$\text{CHF}_3 \quad \Delta\nu_{11}/P = 18 \text{ MHz/mmHg} \quad \Delta\nu_{12}/P = 4 \text{ MHz/mmHg}$$

L'analyse de l'ensemble des courbes données Fig (4-2) et (4-3) montre que l'allure générale des spectres expérimentaux est qualitativement décrite par les courbes théoriques, les écarts étant nettement moins marqués que dans le cas des corps purs. Cependant l'accord obtenu, n'est pas satisfaisant, tant du point de vue des amplitudes que du point de vue des largeurs spectrales.

De tels désaccords, ont déjà été constatés dans la description de spectres relatifs à d'autres corps, mais pour des transitions de rang plus faible. Ainsi, en étudiant les raies d'absorption du chloroforme (CHCl₃), pour les transitions $J_{0 \rightarrow 1}$ et $J_{1 \rightarrow 2}$ (5-15 GHz), Bou douris [111], montre que pour une pression variant de 50 à 100 mmHg, il existe déjà un écart entre théorie et expérience.

L'impossibilité de décrire l'évolution du spectre d'inversion de l'ammoniac (NH₃ et ND₃), à partir de la relation de Van-Vleck, est également un fait bien connu [17, 45, 111, 112] . A travers la relation (4-5) l'origine

d'un tel désaccord, doit se rechercher :

- au niveau de chaque raie, dans l'expression du facteur de forme introduit,

- au niveau de l'expression (4-5) en elle même, qui admet implicitement que les absorptions relatives aux différentes transitions sont indépendantes et additives et que la fréquence et la probabilité de transition sont celles de la molécule isolée .

Le facteur de forme de Van Vleck, est évidemment une expression approchée puisqu'elle suppose une durée de l'interaction infiniment brève^{*} et corollairement une interruption de la rotation et surtout une réorientation de la position du dipole quasi instantanée s, ce qui est peu compatible avec l'expérience.

En effet, dans l'approximation classique, il est facile de montrer que la fonction de corrélation du moment dipolaire que l'on peut déduire de la relation (4-5) est donnée par :

$$\phi(t) = \phi_{RL}(t) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

et nous avons vu (Chap.3, § 3-2-2) qu'une telle relation ne peut décrire correctement le mouvement moléculaire.

Néanmoins, on peut tenir compte de la durée des interactions à partir de la théorie d'Anderson [38, 39]. Un tel point de vue est intéressant, dans la mesure où il permet d'introduire les différents potentiels intermoléculaires auxquels est soumise la molécule lors d'un choc. Le paramètre $\Delta\nu$ qui s'en déduit, perd alors son caractère empirique, mais est géné-

* L'hypothèse de la durée d'un choc infiniment brève est couramment adoptée en spectroscopie (impact theory) et peut très souvent se justifier [1]

ralement difficile à calculer [17, 39, 49, 50] et de nombreux travaux sont encore consacrés à ce sujet.

Par ailleurs, si cette théorie est applicable au cas des raies isolées, il semble particulièrement difficile [49, 50] de l'étendre au cas étudié ici où les raies se recouvrent.

Cependant, dans le cas de la molécule OCS, nous avons utilisé un facteur de forme simplifié, tiré de la théorie d'Anderson, en introduisant dans la relation (4-5) un paramètre d'élargissement, fonction de la transition considérée, donné par la forme empirique suivante * :

$$\frac{\Delta\nu}{P} (J) = \frac{1815}{T} + 6410^{-5} T^{1/2} (J + 1)^2 e^{-\frac{hB}{kT} J (J + 1)}$$

L'utilisation de ce paramètre, ne nous a pas permis d'obtenir un accord satisfaisant [84].

Il faut d'ailleurs remarquer que l'introduction d'un paramètre d'élargissement fonction de la transition, ne permet toujours pas de tenir compte de l'inertie des molécules. Or, ainsi que nous le préciserons en § 4-2 et 4-3, ce facteur est certainement essentiel pour expliquer les spectres expérimentaux et nous pensons qu'il faudrait en tenir compte dans l'expression du facteur de forme.

Quand il y a recouvrement des différentes raies, le potentiel intermoléculaire moyen, peut devenir suffisamment important pour qu'il existe des couplages entre niveaux d'énergie [44, 45] (ou ce qui revient au même entre fréquences de transitions). Les règles de sélection et les fréquences de transition n'étant plus celles de la molécule isolée, la relation (4-5) doit alors être modifiée dans ce sens, indépendamment du facteur de forme.

L'analyse théorique rigoureuse du comportement moléculaire, devient dans ces conditions compliquée [44, 45, 46 ...] et se rattache difficilement

* Ce facteur de forme qui tient compte de l'effet de résonance [17, 77, 107], est en accord avec les mesures effectuées par Battaglia [108] ($J_{0 \rightarrow 1}$ à $J_{0 \rightarrow 10}$) et avec nos propres mesures ($J_{24 \rightarrow 25}$)

à des grandeurs accessibles à l'expérience. D'autre part, il semble malaisé d'appliquer ces théories à un ensemble de raies très étendu.

Il semble donc important, pour décrire les spectres dans cette gamme de pressions, de connaître les modifications apportées par le potentiel intermoléculaire. Néanmoins, une telle étude faisant actuellement l'objet de nombreux travaux [48, 49, 50], il nous semble préférable, de s'intéresser plutôt aux effets dus au facteur de forme. Nous préciserons davantage cet aspect dans le § 4-3, dans le cas particulier de la molécule OCS.

4.2. DOMAINE DES FORTES PRESSIONS. INTERPRETATION EN MECANIQUE CLASSIQUE A PARTIR DU FORMALISME DE LA FONCTION MEMOIRE

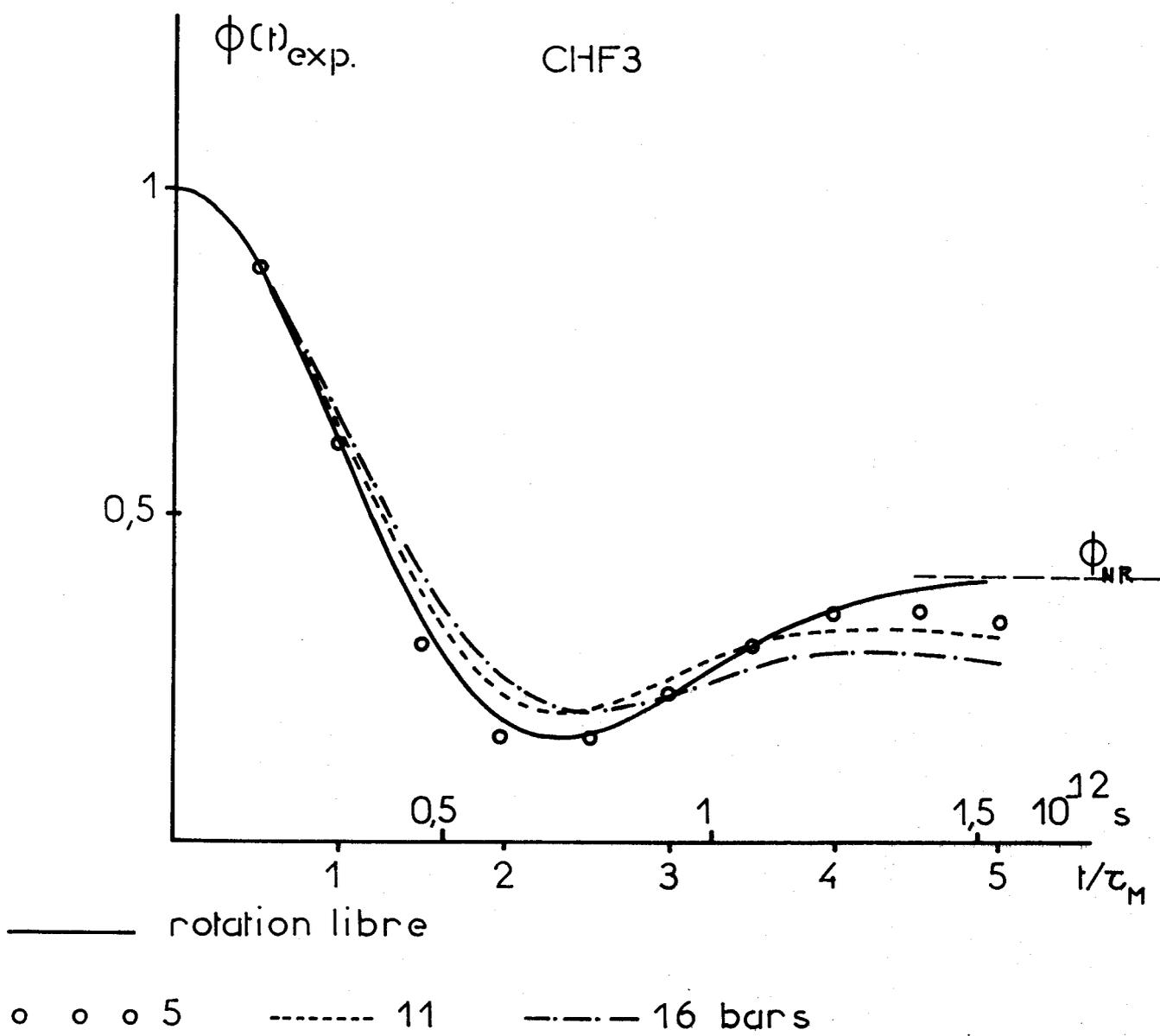
Dans ce paragraphe, nous proposons, à partir des modèles théoriques étudiés dans le chap. III § 3-2, une interprétation détaillée des spectres (continus) obtenus expérimentalement pour des pressions élevées ($P > 1$ bar).

Au préalable, il nous semble intéressant de donner une analyse préliminaire (semi-qualitative), qui permet de dégager les caractéristiques essentielles du comportement des deux gaz étudiés et qui justifie le point de vue adopté dans notre étude théorique.

4.2.1. *Analyse préliminaire*

Sur la Fig (4-4), nous avons tracé, dans le cas de CHF_3 pur, la fonction de corrélation $\phi_{\text{RL}}(t)$ de la rotation libre et les fonctions de corrélation expérimentales, calculées à partir de la relation (1-4) que nous rappelons :

$$\phi(t) = \frac{2}{\Pi} \frac{nc}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \int_0^\infty \frac{\alpha(\omega)}{\omega^2} \cos \omega t \, d\omega$$



Fonctions de corrélation expérimentales

Fig. 4-4



D'un point de vue pratique, en supposant $n \neq 1$ et $\epsilon_\infty \neq 1$ et en exprimant la fréquence ν en cm^{-1} , on obtient la relation :

$$\phi(t)_{\text{exp}} = \frac{1}{\pi^2 (\epsilon_0 - 1)} \int_0^\infty \frac{\alpha(\nu)}{\nu^2} \cos 2\pi \nu c t \, d\nu$$

De 200 à 2 cm^{-1} , la grandeur $\alpha(\nu)$ utilisée pour calculer $\phi(t)_{\text{exp}}$ est celle que nous avons relevée expérimentalement. En dessous de 2 cm^{-1} , nous avons extrapolé* les spectres d'absorption en utilisant les résultats donnés par Birnbaum [53].

Si l'absorption est uniquement due au moment dipolaire permanent, les deux premiers coefficients du développement en série de $\phi(t)_{\text{exp}}$, doivent être indépendants des interactions [59, 113], donc de la densité du gaz (ou de la pression si on considère un gaz parfait).

Pour vérifier s'il en est bien ainsi, nous comparons pour CHF_3 pur, dans le tableau IV.1, les grandeurs

$$\frac{1}{N} \int_0^\infty \frac{\alpha(\nu)}{\nu^2} \, d\nu \quad \text{et} \quad \frac{1}{N} \int_0^\infty \alpha(\nu) \, d\nu$$

calculées pour différentes pressions (N est ici le nombre de molécules par unité de volume)

* Notons que certains auteurs utilisent une extrapolation linéaire dans la partie basses fréquences des spectres. Si une telle méthode convient pour calculer :

$$\int_0^\infty \alpha(\nu) \, d\nu$$

elle ne peut être utilisée pour calculer

$$\int_0^\infty \frac{\alpha(\nu)}{\nu^2} \, d\nu$$

car alors cette intégrale serait divergente.

P bars	5	11	16	Valeur théorique
$\frac{1}{N} \int_0^{\infty} \frac{\alpha(v)}{v^2} dv$ cm ³	2710^{-22}	$28,310^{-22}$	$28,610^{-22}$	2910^{-22}
$\frac{1}{N} \int_0^{\infty} \alpha(v) dv$ cm	$0,910^{-18}$	$0,8810^{-18}$	$0,8410^{-18}$	$0,8510^{-18}$

TABLEAU IV.1

On constate que les valeurs expérimentales restent pratiquement constantes et très proches des valeurs théoriques. En particulier, l'aire intégrée $\int_0^{\infty} \alpha(v) dv$, est pratiquement proportionnelle à la densité.

La contribution due aux moments induits, qui est proportionnelle au carré de la densité (ou à N^2) peut donc être considérée comme négligeable dans le domaine des pressions utilisées.

Pour tracer les courbes $\phi(t)_{\text{exp}}$, nous avons normalisé les fonctions à l'origine. Etant donnée la faible dispersion observée sur la grandeur

$$\frac{1}{N} \int_0^{\infty} \frac{\alpha(v)}{v^2} dv$$

en fonction de la pression (5%), le réseau obtenu ainsi, reste cohérent et

peut être utilisé pour comparer le comportement de ces différentes fonctions de corrélation.

Si aux temps courts ($t/\tau_M < 1$), les courbes expérimentales données Fig (4-4) sont confondues avec la courbe de la rotation libre, pour $1 < \frac{t}{\tau_M} < 3$, les écarts augmentent avec la pression mais restent relativement faibles. On peut donc admettre que la probabilité pour qu'une molécule subisse un choc durant cet intervalle de temps est faible.

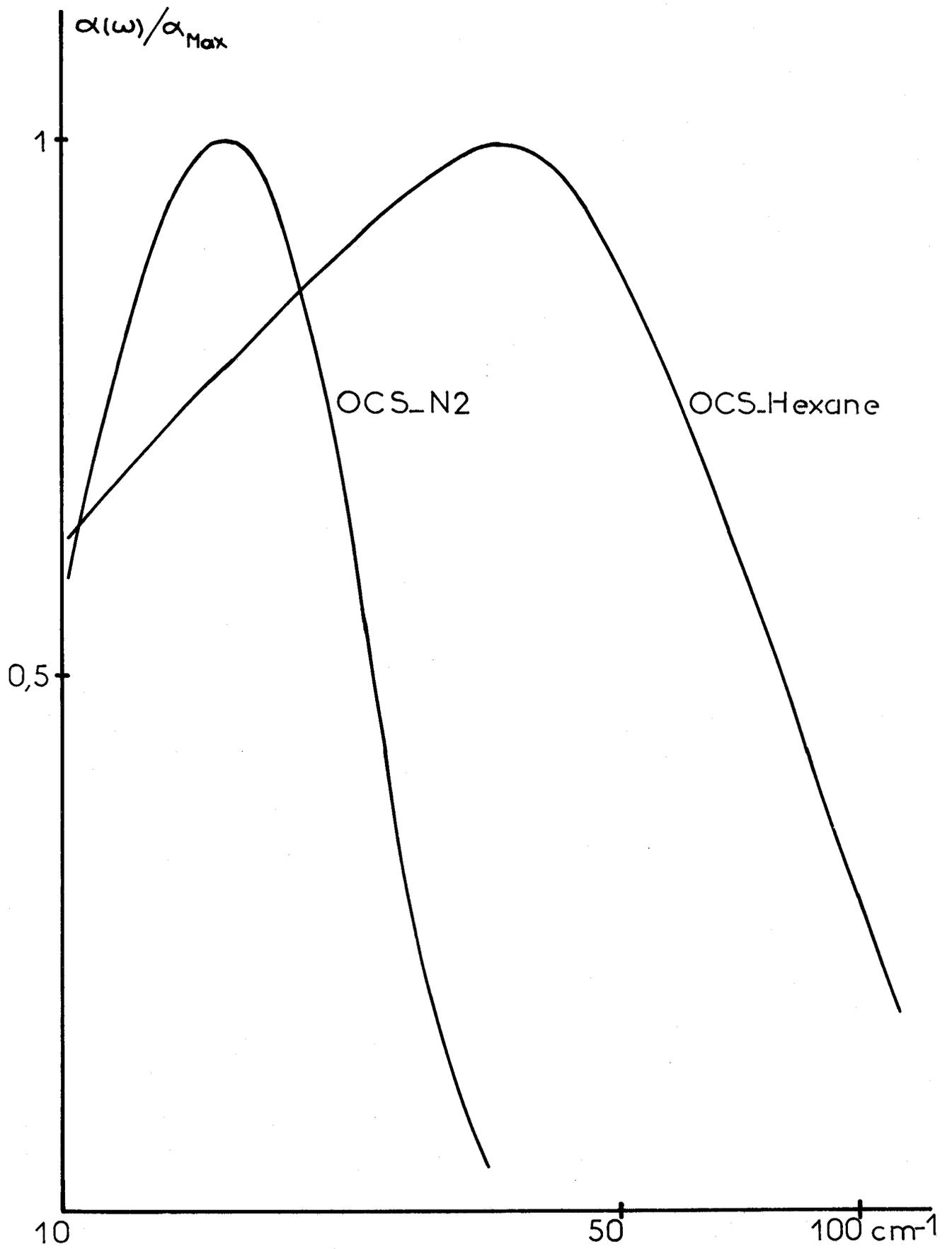
Ensuite, pour $t/\tau_M > 3$, les courbes expérimentales décroissent au lieu de tendre vers la valeur asymptotique ϕ_{NR} ($\phi_{NR} = 0,41$ dans le cas de CHF_3), ce qui indique la présence de réorientations de la composante $\mu_{//}$, évidemment liées aux interactions.

Le comportement global de la fonction de corrélation, confirme donc l'hypothèse d'interactions peu nombreuses, c'est à dire séparées par un temps moyen relativement grand devant le temps moyen de libre rotation τ_M . De plus il permet de mettre en évidence les comportements liés à la composante μ_{\perp} (décroissance moins rapide de $\phi(t)$ aux temps courts) et la composante $\mu_{//}$ (décroissance de $\phi(t)$ plus rapide aux temps longs).

On peut essayer de confirmer ces résultats de façon différente, en comparant les spectres obtenus pour une même molécule en phase gazeuse, puis en solution dans un solvant non polaire liquide. Dans ce cas, en effet, les interactions sont normalement beaucoup plus nombreuses et de nature différente. Chaque molécule est pratiquement en interaction permanente avec son entourage et le mouvement moléculaire est alors plus proche d'une libration que d'une rotation. Les spectres doivent donc être fort différents.

C'est bien ce que l'on peut constater Fig (4-5) où nous avons tracé les spectres d'absorption expérimentaux obtenus (à la température ambiante) pour :

- un mélange OCS-N₂ (gaz)
- un mélange OCS-hexane (liquide) [114]



Spectres infra-rouge lointain

Comparaison liquide - gaz

Fig.4-5



Un simple examen de ces courbes, permet de mettre en évidence deux différences fondamentales déjà signalées dans le chap. II :

- d'une part, la position du maximum de l'absorption se déplace de $16,5 \text{ cm}^{-1}$ en phase gazeuse à 35 cm^{-1} en phase liquide (le maximum d'absorption en rotation libre est de l'ordre de 16 cm^{-1}).

- d'autre part, la largeur à demi puissance est de l'ordre de 15 cm^{-1} en phase gazeuse et de 74 cm^{-1} en phase liquide.

Remarque

On peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus par Gerschel [89] ($\text{CHCl}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{F,Cl}$) et par Darmon [75] pour le liquide OCS pur. Dans ce dernier cas, les spectres obtenus (à diverses températures) sont centrés sur des fréquences relativement élevées (30 à 60 cm^{-1}) avec des largeurs comparables à celles obtenues pour le mélange OCS-hexane. Notons que parallèlement l'aire intégrée devient sensiblement supérieure à sa valeur théorique.

On peut donc conclure, d'après cette première étude, que pour les deux corps étudiés (OCS et CHF_3), dans la gamme des pressions utilisées, les spectres d'absorption sont caractéristiques du mouvement de rotation (faiblement perturbé) des moments dipolaires permanents.

Dans ces conditions, on peut pour décrire ces spectres, utiliser l'étude théorique du Chap. III, qui ne prend en considération que les réorientations du moment moléculaire permanent.

4.2.2. *Analyse complète des résultats expérimentaux*

4.2.2.1. *Mélanges*

L'étude préliminaire précédente, a montré que dans le cas des corps purs, les spectres d'absorption

- d'une part sont déterminés par les mouvements d'orientation des moments permanents

- d'autre part sont proches de ceux de la rotation libre

Ces caractéristiques essentielles, sont également valables dans une large gamme de pressions pour les mélanges et nous allons interpréter en premier les résultats obtenus dans ce cas

4.2.2.1.1. Mélanges N₂-CHF₃

Sur les Fig (4-6) et (4-7), nous avons tracé les courbes expérimentales et théoriques correspondantes, obtenues en utilisant les modèles J et M.

Les courbes théoriques, sont calculées à partir des relations (3-41) et (3-42) que nous rappelons :

$$\alpha_M(\omega) = \omega^2 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{nc} \frac{1}{\tau} \int_c^\infty f(\Omega) b(\Omega) \frac{[\omega^2 + \Omega^2 a(\Omega) + 1/\tau^2] d\Omega}{\omega^2 [\Omega^2 - \omega^2 + 1/\tau^2]^2 + [\Omega^2 b(\Omega) - 2\omega^2]^2 / \tau^2}$$

$$\alpha_J(\omega) = \omega^2 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{nc} \frac{A_\omega (1 - A_\omega/\tau) - B_\omega^2 / \tau}{(1 - A_\omega/\tau)^2 + B_\omega^2 / \tau^2}$$

$$A_\omega = \tau \int_c^\infty f(\Omega) \left[\frac{a(\Omega)}{1 + \omega^2 \tau^2} + b(\Omega) \frac{\omega^2 + \Omega^2 + 1/\tau^2}{(\Omega^2 - \omega^2 + 1/\tau^2)^2 \tau^2 + 4 \omega^2} \right] d\Omega$$

$$B_\omega = \omega \tau^2 \int_c^\infty f(\Omega) \left[- \frac{a(\Omega)}{1 + \omega^2 \tau^2} + b(\Omega) \frac{\Omega^2 - \omega^2 - 1/\tau^2}{(\Omega^2 - \omega^2 + 1/\tau^2)^2 \tau^2 + 4 \omega^2} \right] d\Omega$$

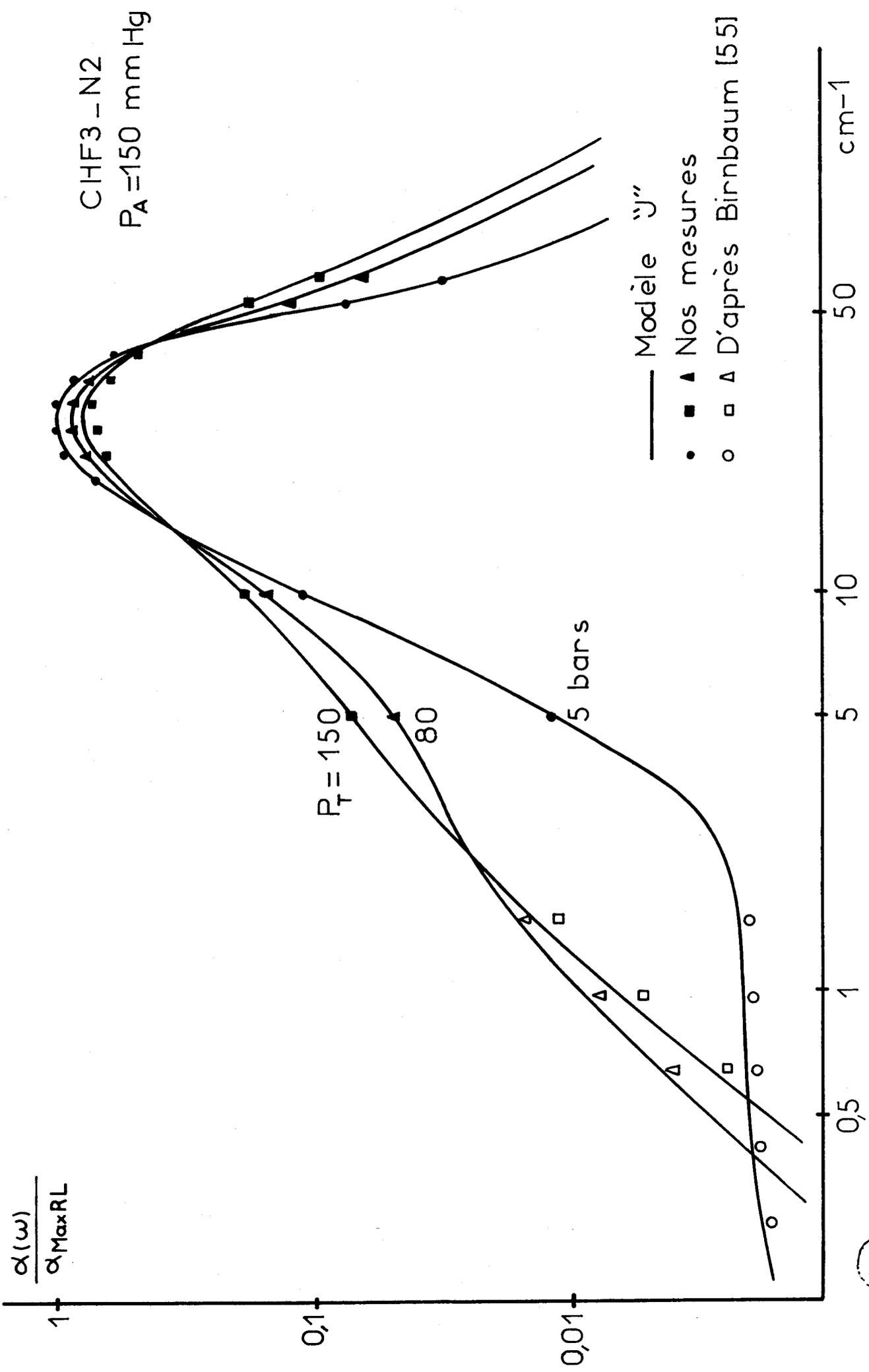
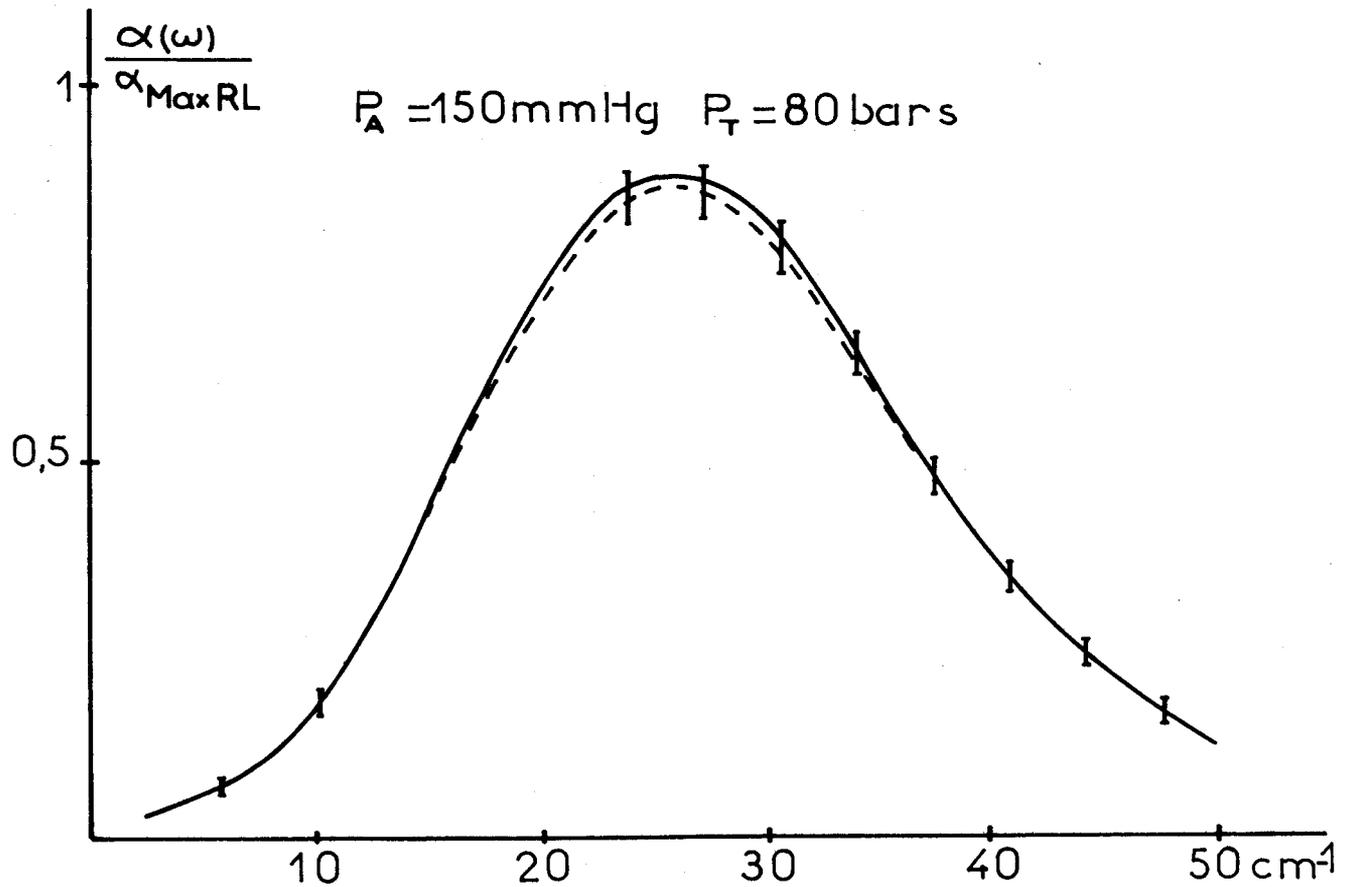
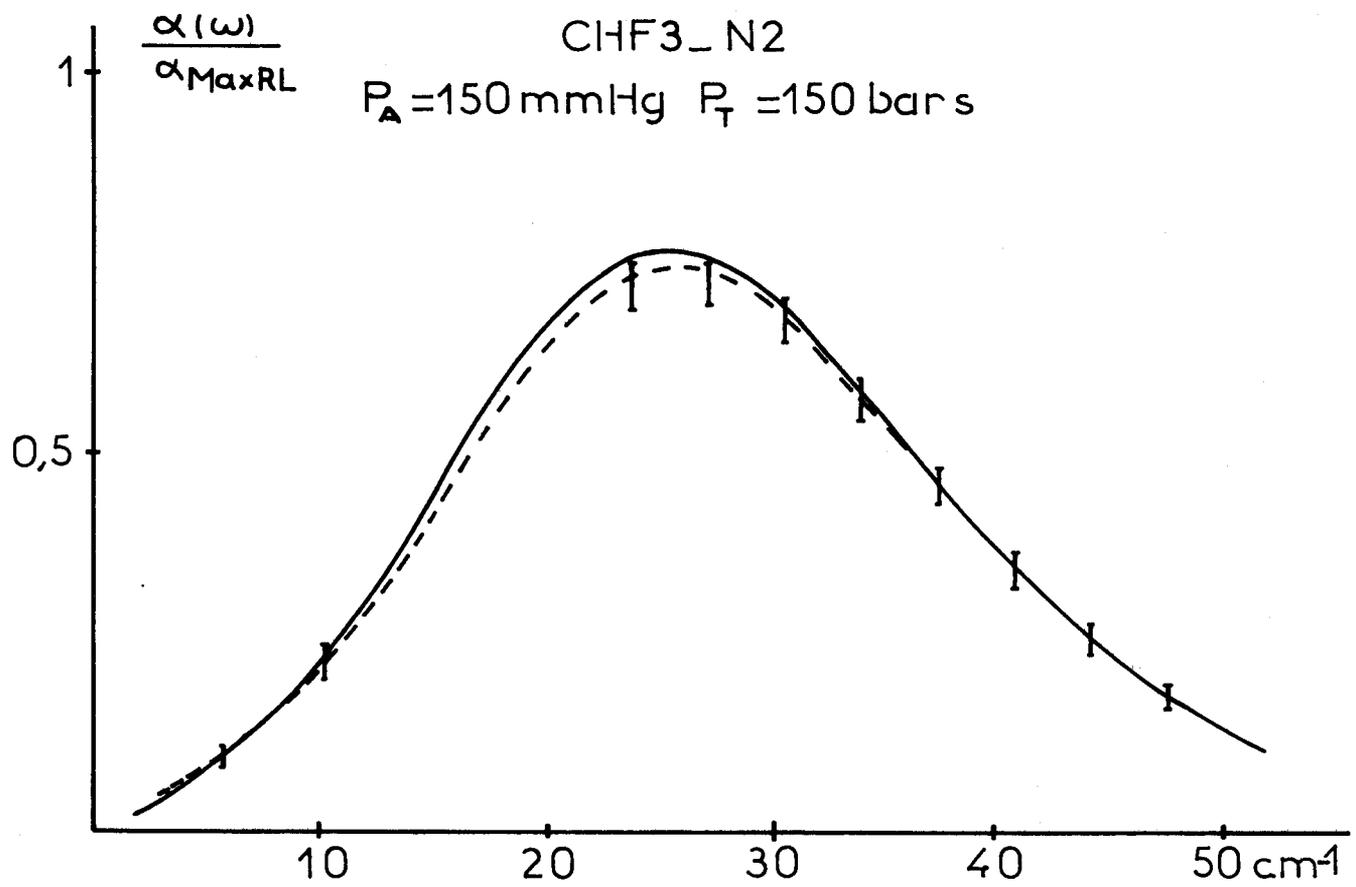


Fig. 4-6



----- Modéle "M"
 ————— Modéle "J"

Comparaison entre modéles M et



Fig.4-7

Remarquons que dans ces relations, seul le paramètre τ est à déterminer d'après les courbes expérimentales, les autres grandeurs étant parfaitement connues (géométrie moléculaire).

Expérimentalement, les absorptions ont été mesurées (à la température ambiante) par rapport au solvant. Dans une large mesure on évite ainsi toute contribution due éventuellement aux moments induits [12] au niveau des molécules de ce solvant, quand la pression devient importante.

Pour toutes ces courbes, les absorptions sont données en valeur réduite, par rapport au maximum d'absorption obtenu en régime de rotation libre.

Dans chaque cas, le temps moyen τ utilisé dans les relations (3-41) et (3-42) est choisi pour obtenir dans la bande $5,6-200 \text{ cm}^{-1}$, où nous avons effectué les mesures, le meilleur accord possible, entre courbes théoriques et expérimentales.

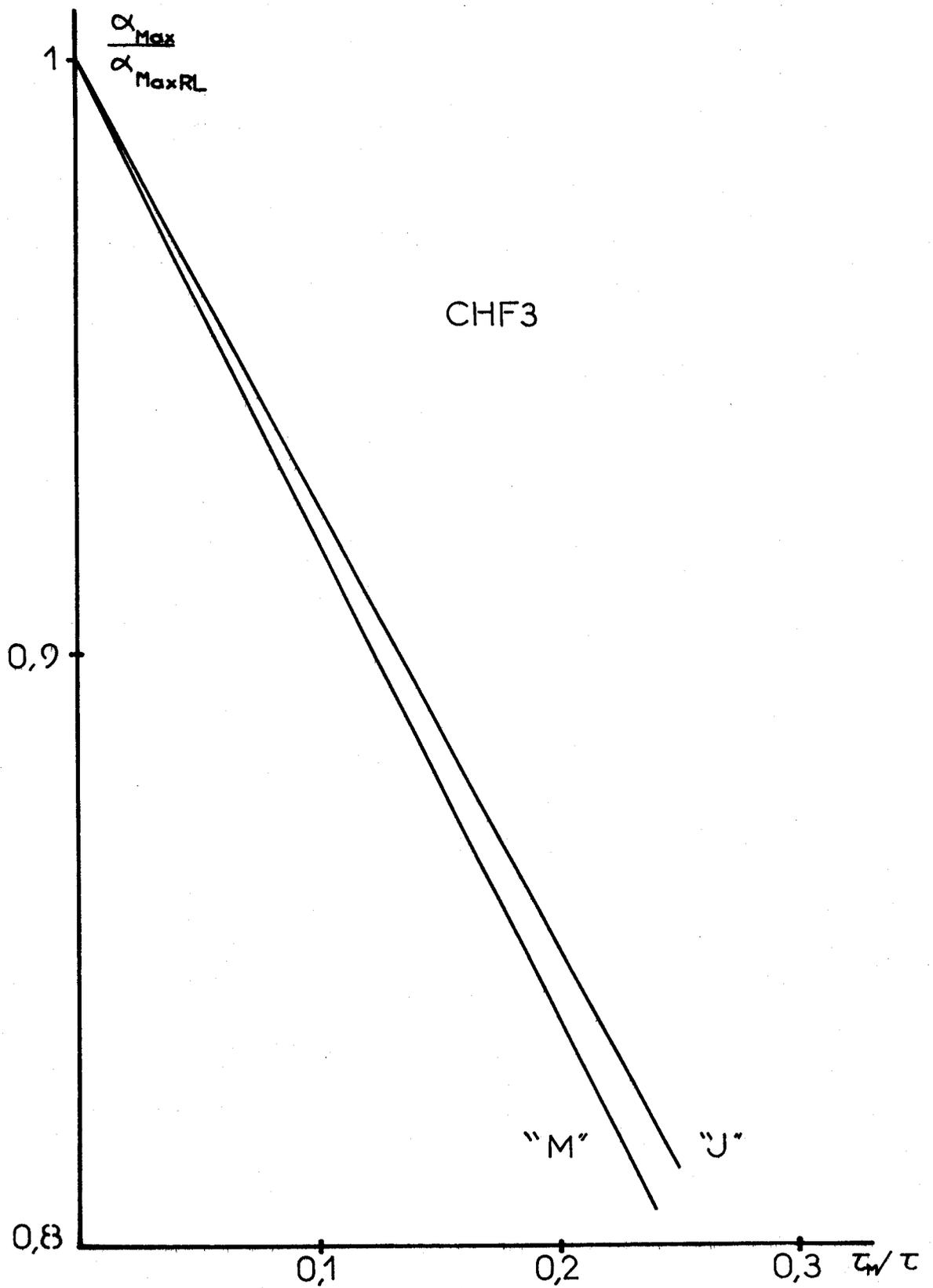
On constate Fig (4-6) et (4-7) que l'accord obtenu est non seulement satisfaisant dans le domaine de l'infra-rouge lointain, mais également dans le domaine hertzien (étudié expérimentalement par Birnbaum [53, 54, 55]).

Or, d'un point de vue expérimental, on sait que les mesures d'absorption dipolaire, mettent en évidence avec une égale sensibilité \ast : le comportement aux temps courts (partie hautes fréquences des spectres) et le comportement aux temps longs (partie basses fréquences) des mouvements moléculaires. Tout écart entre théorie et expérience, est alors nettement mis en évidence $\ast\ast$.

Il est donc remarquable, d'un point de vue théorique, de pouvoir décrire de façon satisfaisante tout le spectre, à partir d'un seul paramètre.

\ast En effet, dans le domaine hertzien, il est possible pour chaque fréquence de choisir la méthode de mesure et la longueur de cellule pour obtenir le maximum de précision. Dans le domaine infra-rouge lointain, le facteur ω^2 (relation 1-3) croît notablement et l'atténuation devient facilement mesurable.

$\ast\ast$ Il n'en est pas de même en spectroscopie infra-rouge (rotation vibration) où les comportements aux temps courts, déterminés à partir des ailes de la raie d'absorption sont plus difficilement mis en évidence [63, 64].



Variation théorique relative du maximum d'absorption

Fig. 4-8



Discussion des Résultats

D'un point de vue pratique, pour déterminer le paramètre τ , nous avons tracé Fig (4-8) les courbes théoriques $\alpha_{\text{Max}} / \alpha_{\text{Max RL}}$ en fonction de τ_M / τ , dans le cas du modèle M et du modèle J.

Ces courbes, montrent que dans un domaine étendu, la variation relative théorique du maximum de l'absorption, est pratiquement proportionnelle à $1/\tau$, donc à la pression, en négligeant la non idéalité du gaz étudié.

Pour les pressions élevées, quand cette variation est suffisamment importante, ces courbes permettent d'obtenir rapidement la valeur ^{*} la plus probable du paramètre τ .

Connaissant τ , il est alors possible, si on se place dans le cas du modèle J, de calculer le temps de relaxation τ_{DJ} attaché à la composante μ_{D} du moment dipolaire, portée par le moment cinétique de la molécule.

Ce temps $\tau_{\text{DJ}} = \tau / (1 - \phi_{\text{NR}})$ (relation (3-40)), détermine entièrement le spectre non résonant, vers lequel tend le spectre réel dans la partie basses fréquences et dont le coefficient d'absorption est donné par (relation (3-45)) :

$$\alpha_{\text{JNR}}(\omega) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{nc} \omega^2 \phi_{\text{NR}} \frac{\tau_{\text{DJ}}}{1 + \omega^2 \tau_{\text{DJ}}^2}$$

* Pour les pressions faibles (5 bars d'azote ou d'hélium), la variation est trop faible pour être exploitée. Dans ce cas, la partie basses fréquences du spectre peut fournir une information précieuse, car les variations de l'absorption sont toujours plus marquées dans cette partie du spectre et peuvent être mesurées avec plus de précision.

Il est alors particulièrement intéressant de comparer τ_{DJ} au temps de relaxation τ_D obtenu par Birnbaum [53, 54, 55] à partir de mesures effectuées en basses fréquences (< 30 GHz).

Pour les mélanges N_2 - CHF_3 considérés, les différents résultats obtenus, sont résumés dans le tableau IV-2. La pression partielle de CHF_3 est dans tous les cas de 150 mmHg (0,2 bars).

P_{bars}	5	80	150	
$\tau \times 10^{12} s$	31	1,88	0,94	
$\tau_{DJ} \times 10^{12} s$	53	3,18	1,59	$T = 25^\circ C$
$\tau_D \times 10^{12} s$	55,5	3,47	1,87	
τ_{DJ} / τ_D	0,94	0,92	0,85	

Tableau IV.2

Il convient de remarquer que :

- d'une part, le temps de relaxation τ_{DJ} calculé à partir de la relation (3-40) reste pratiquement égal au temps τ_D mesuré expérimentalement par Birnbaum

- d'autre part, la valeur du temps moyen de rotation τ_M étant de l'ordre de $0,31 \cdot 10^{-12} s$, on constate que pour la pression la plus élevée (150 bars) on obtient $\tau/\tau_M \neq 3$. Ainsi, dans tout le domaine des pressions pour lesquelles nous avons effectué ces mesures, nous vérifions bien que le temps moyen τ séparant deux interactions reste relativement grand devant τ_M .

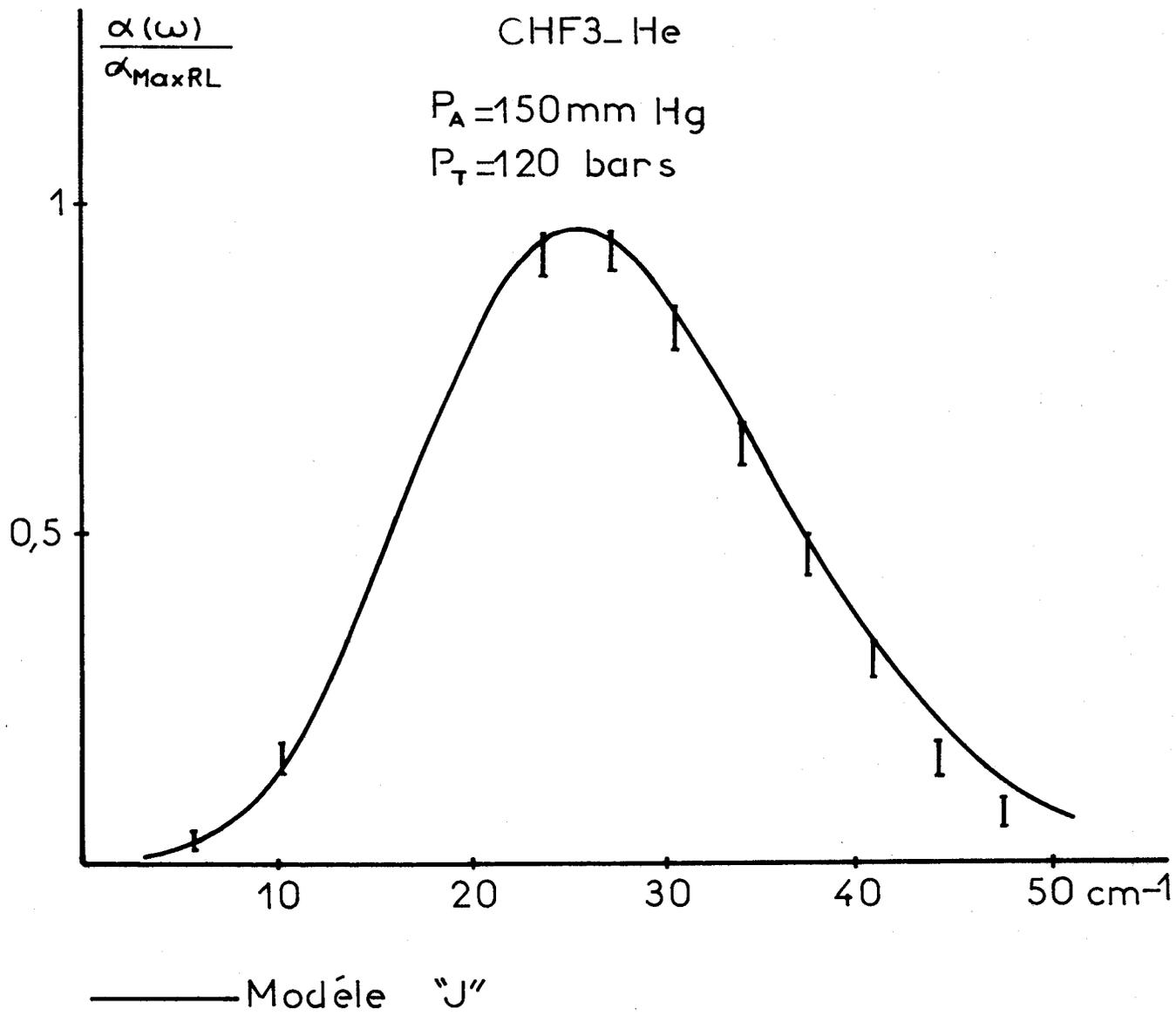


Fig.4-9



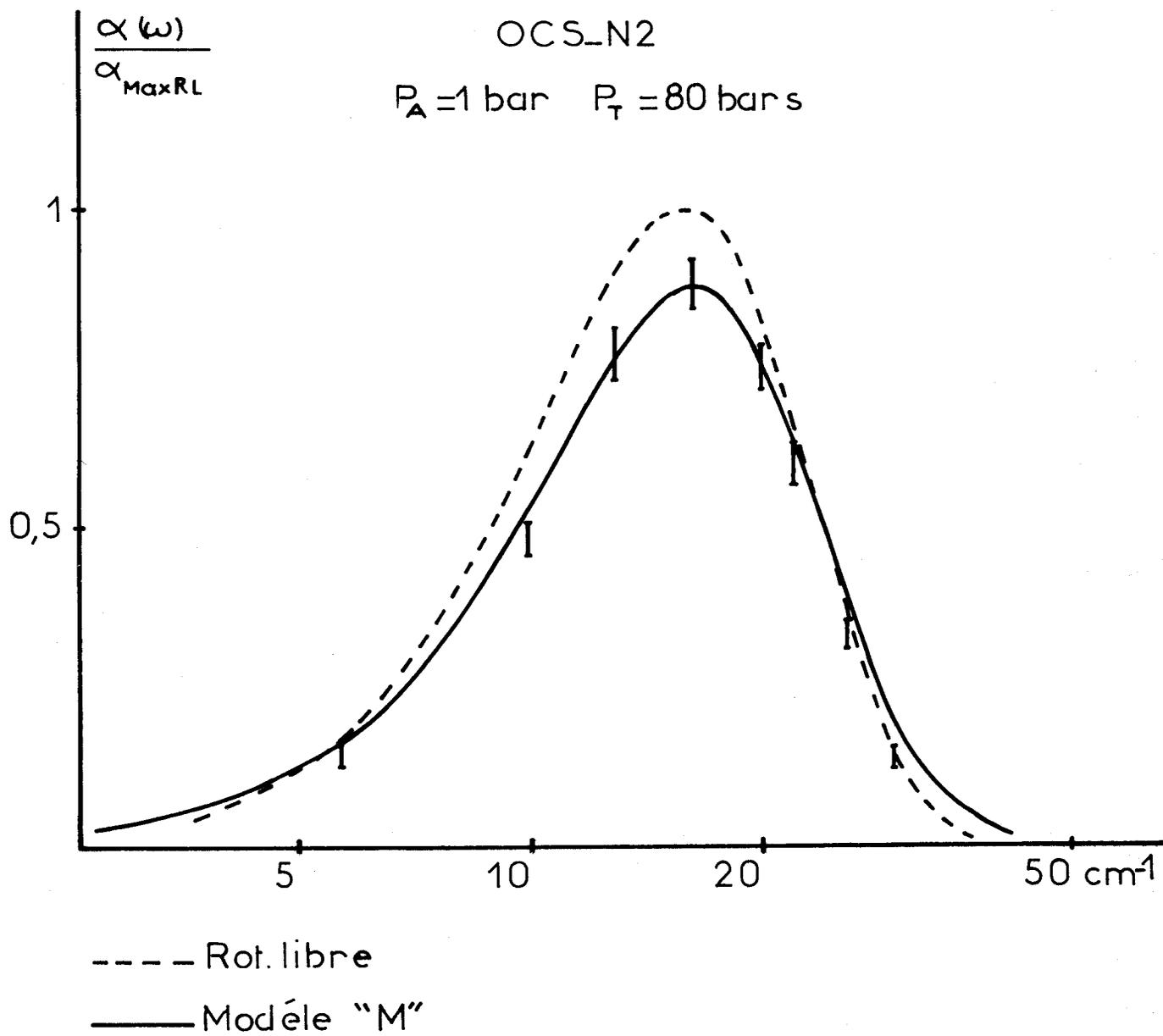


Fig. 4-10



Par ailleurs, il peut sembler intéressant de préciser dans quelle mesure, lequel des modèles M ou J décrit le mieux les résultats expérimentaux.

Nous avons vu Fig (4-7) que dans la gamme des pressions utilisées, les deux modèles donnent sensiblement des résultats identiques. Etant donnée la précision expérimentale que l'on peut obtenir dans le domaine de l'infrarouge lointain, il est dans ces conditions difficile de se prononcer, même si le modèle M semble légèrement plus satisfaisant, à la pression la plus élevée.

4.2.2.1.2. *Autres mélanges*

Pour le mélange He-CHF₃, les modifications du spectre d'absorption en fonction de la pression, sont relativement faibles. Ainsi, pour une pression de 5 bars, la différence entre le spectre expérimental et le spectre de la rotation libre n'est pas suffisante (entre 5,6 et 200 cm⁻¹) pour que l'on puisse déterminer la valeur du paramètre .

En se basant sur la valeur de τ_D , calculée à partir des mesures en très basses fréquences [53], la valeur la plus probable est de l'ordre de $135 \cdot 10^{-12}$ s ($\tau/\tau_M \sim 440$), valeur beaucoup trop importante pour qu'une altération du spectre en infra-rouge lointain puisse s'observer.

Pour une pression de 120 bars, par contre, nous avons obtenu $\tau \sim 58 \cdot 10^{-12}$ s ($\tau/\tau_M \sim 19$), valeur qui est en bon accord avec la valeur correspondante de τ_D . Les spectres théorique (modèle J) et expérimental tracés Fig (4-9) sont ici encore en bon accord.

Dans le cas du mélange N₂-OCS (1 bar OCS 79 bars N₂), le meilleur accord a été obtenu Fig (4-10) avec un temps moyen $\tau \sim 2 \cdot 10^{12}$ s ($\tau/\tau_M = 5$).

Cette valeur, est pratiquement identique à celle obtenue dans le cas d'un mélange N₂-CHF₃ pour P = 80 bars. Ce résultat semble justifié, car

les concentrations étant très faibles dans les deux cas, les seuls chocs à prendre en considération sont ceux existant entre molécules polaires et molécules non polaires. Pour une même pression, les temps moyens doivent être relativement proches, puisque les molécules OCS et CHF₃, ont des caractéristiques dynamiques (masse et moment d'inertie) assez voisines et toutes deux un moment dipolaire important *.

4.2.2.2. Corps purs

Dans le cas des corps purs, bien que le nombre de molécules polaires par unité de volume devienne important, l'étude préliminaire a montré que les spectres d'absorption, sont encore caractéristiques d'un mouvement de rotation faiblement perturbé. L'interprétation de ces spectres, peut donc s'envisager également à partir des modèles utilisés dans le cas des mélanges.

4.2.2.2.1. CHF₃

Dans le cas de CHF₃ pur, l'accord le plus satisfaisant a été obtenu avec le modèle J, en prenant **, ainsi qu'il apparait Fig (4-11) :

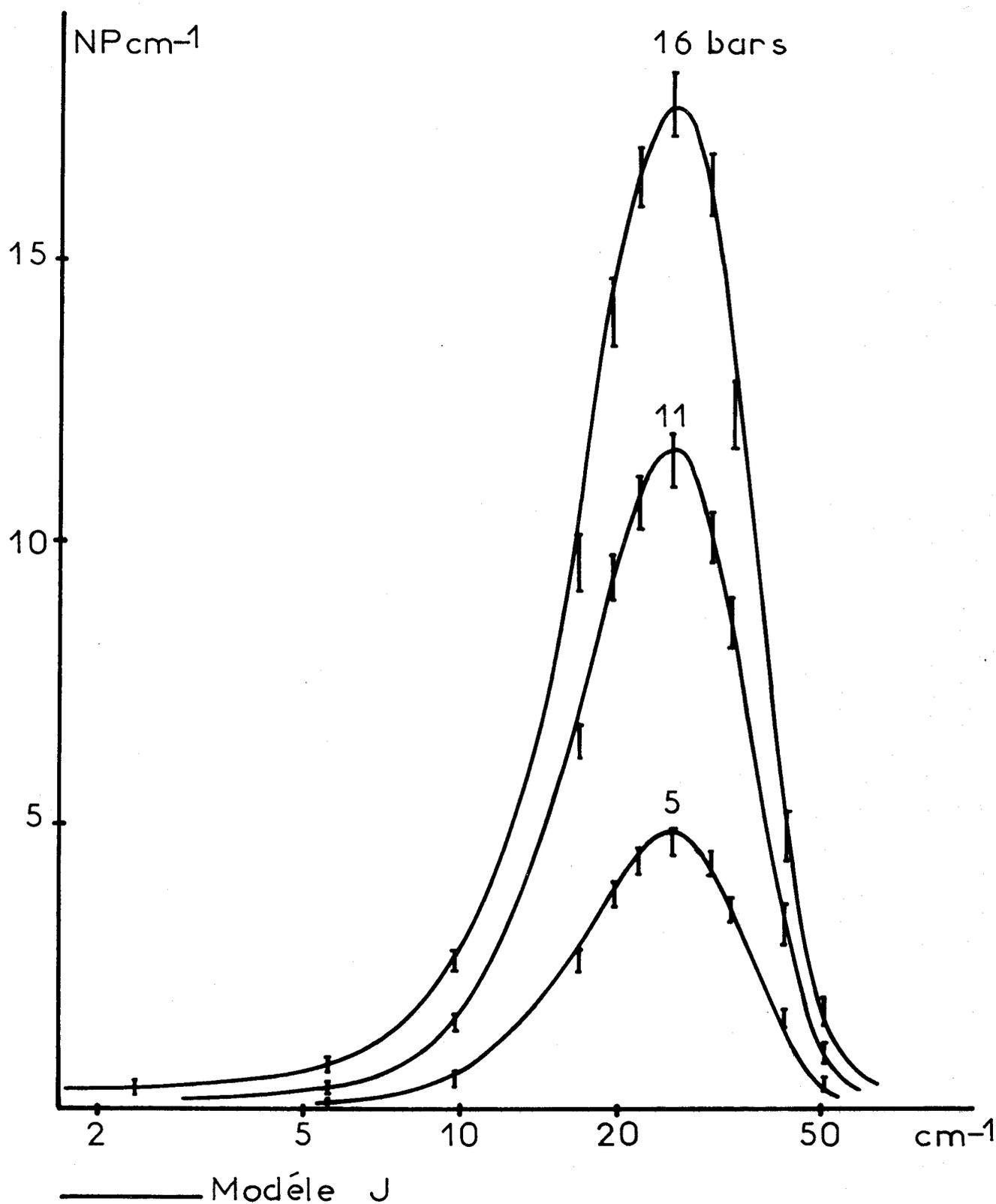
$$\tau = \frac{0,48}{\epsilon_0 - 1} 10^{-12} \text{ s}$$

Pour bien mettre en évidence le comportement spectral lié à la composante μ_{\parallel} (absorption non résonante), nous avons tracé Fig (4-12) l'absorption obtenue dans la gamme 5-500 GHz, en faisant figurer également la partie correspondant à l'absorption purement non résonante (Debye) calculée à partir des valeurs expérimentales données par Birnbaum [53, 54].

* Ce qui assure dans les deux cas, un spectre essentiellement dû aux mouvements des moments permanents.

** Pour CHF₃ pur, la quantité $\epsilon_0 - 1$ n'est pas rigoureusement proportionnelle à la pression. Pour calculer la valeur réelle de l'absorption à partir des relations théoriques, il faut tenir compte de cette correction.

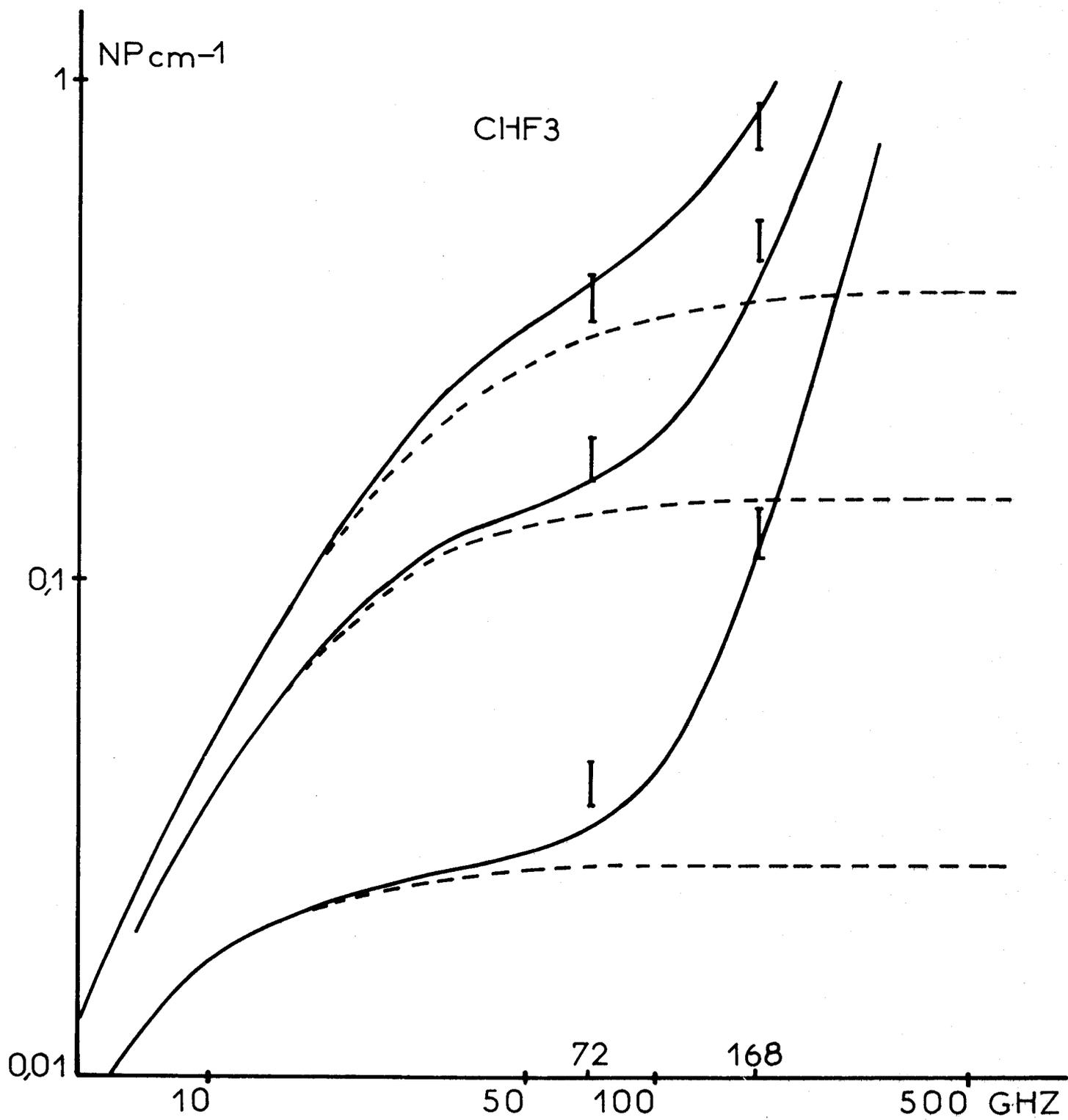
CHF₃



Comparaison des spectres théoriques et expérimentaux



Fig. 4-11



— Modéle "J"

----- Absorption non résonante

Partie basses fréquences des spectres



Fig. 4-12

Comme dans le cas des mélanges, on constate que le modèle utilisé décrit relativement bien cette absorption non résonante, ce qui par ailleurs justifie la relation (3-47).

L'accord obtenu étant relativement satisfaisant pour l'ensemble des spectres, il semble intéressant de préciser dans quelle mesure, la simple connaissance du maximum de l'absorption (infra-rouge lointain), permet de déterminer la valeur du paramètre τ . D'après la courbe donnée Fig (4-8), on sait en effet que la quantité :

$$y = \frac{\alpha_{\text{Max}}}{\alpha_{\text{RL Max}}}$$

doit être une droite en fonction de $1/\tau$.

A partir de la relation (3-42), calculée numériquement, le maximum d'absorption obtenue en rotation libre, est donné par :

$$\alpha_{\text{RL Max}} = 1,17 \omega_M \frac{\epsilon_0 - 1}{nc}$$

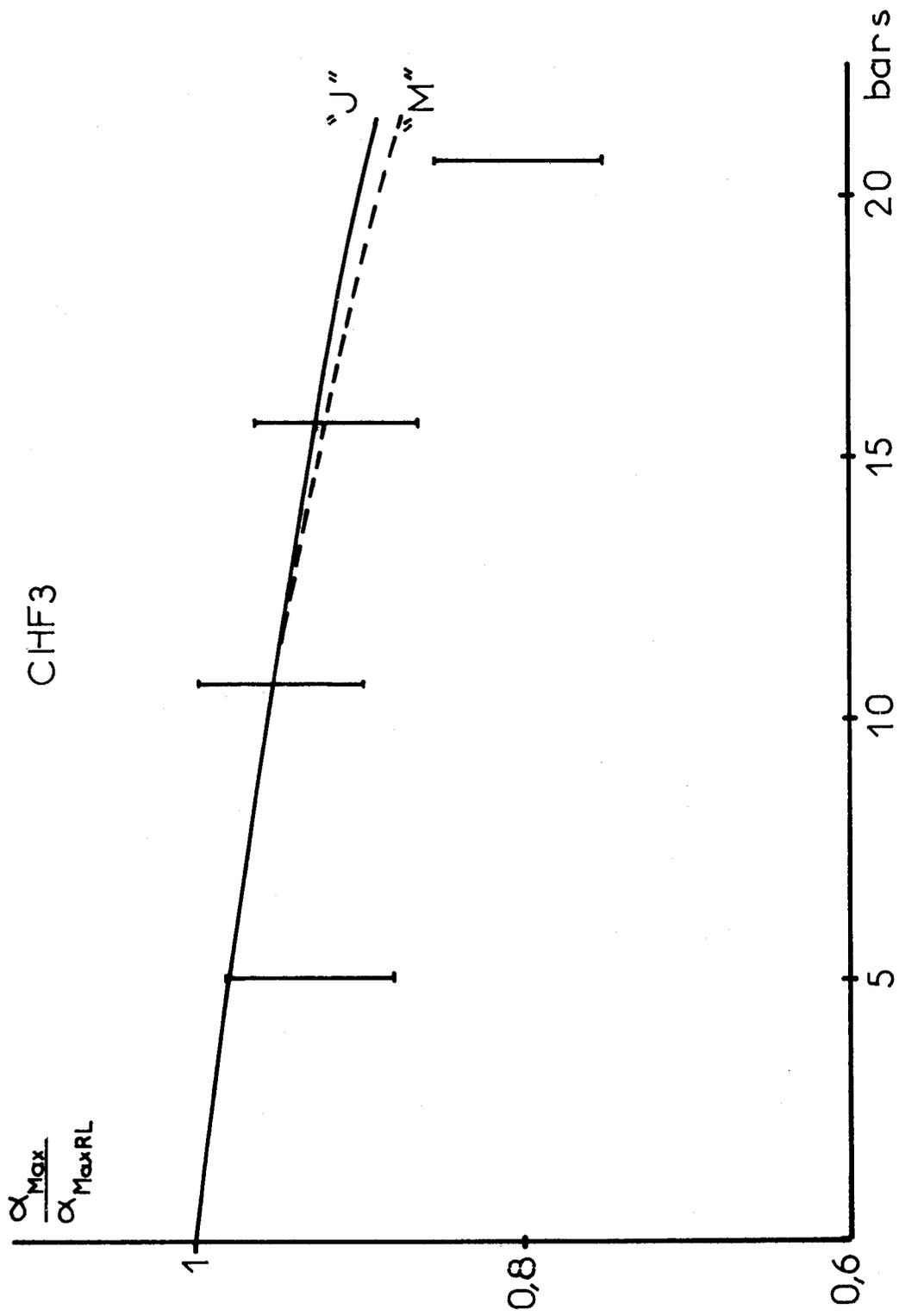
Numériquement, on obtient alors :

$$y = \frac{\alpha_{\text{Max}} \text{ NP cm}^{-1}}{124 (\epsilon_0 - 1)}$$

Dans le tableau IV.3 ci-dessous, nous donnons les résultats obtenus :

P_{bars}	5	11	16	21
$\alpha_{\text{Max}} \text{ NP cm}^{-1}$ (expérimental)	4,6	11,5	17,7	22
$\alpha_{\text{RL Max}} \text{ NP cm}^{-1}$	4,95	12,20	19,3	28
$\epsilon_0 - 1$	0,04	0,098	0,156	0,225
y	0,93	0,945	0,915	0,8

Tableau IV.3



Variation relative du maximum d'absorption

Fig. 4-13



Sur la Fig (4-13), nous avons tracé les points expérimentaux donnés ci-dessus, ainsi que les courbes théoriques, correspondant aux modèles J et M, calculées à partir du paramètre

$$\tau = \frac{0,48}{\epsilon_0^{-1}} 10^{-12} \text{ s}$$

utilisé précédemment.

Compte tenu des incertitudes expérimentales, les relations théoriques sont relativement bien vérifiées. Cependant, il semble difficile :

- d'une part de vouloir déterminer τ à partir de la seule mesure de α_{Max} . En effet, même aux pressions les plus élevées, l'écart par rapport à la rotation libre reste toujours faible.

- d'autre part de préciser davantage la nature des interactions, les résultats donnés par les modèles J et M étant trop proches.

4.2.2.2.2. O.C.S.

Sur la Fig (4-14), nous avons tracé pour OCS pur ($P = 9$ bars) le spectre expérimental et le spectre théorique calculé dans le cas du modèle J. La valeur choisie pour le paramètre τ est ici de $12,3 \cdot 10^{-12}$ s ($\tau/\tau_M \sim 30$), valeur qui permet d'obtenir un accord général satisfaisant dans tout le spectre ($0,3-100 \text{ cm}^{-1}$).

La partie située dans le domaine de l'infra-rouge lointain, se confond \times pratiquement avec le spectre de la rotation libre, aux erreurs expérimentales près.

Par contre, dans la partie basses fréquences, l'absorption est nettement supérieure à celle calculée en rotation libre. Cet aspect apparaît

\times Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par ailleurs par Darmon, Gerschel et Brot [75].

OCS
P=9 bars

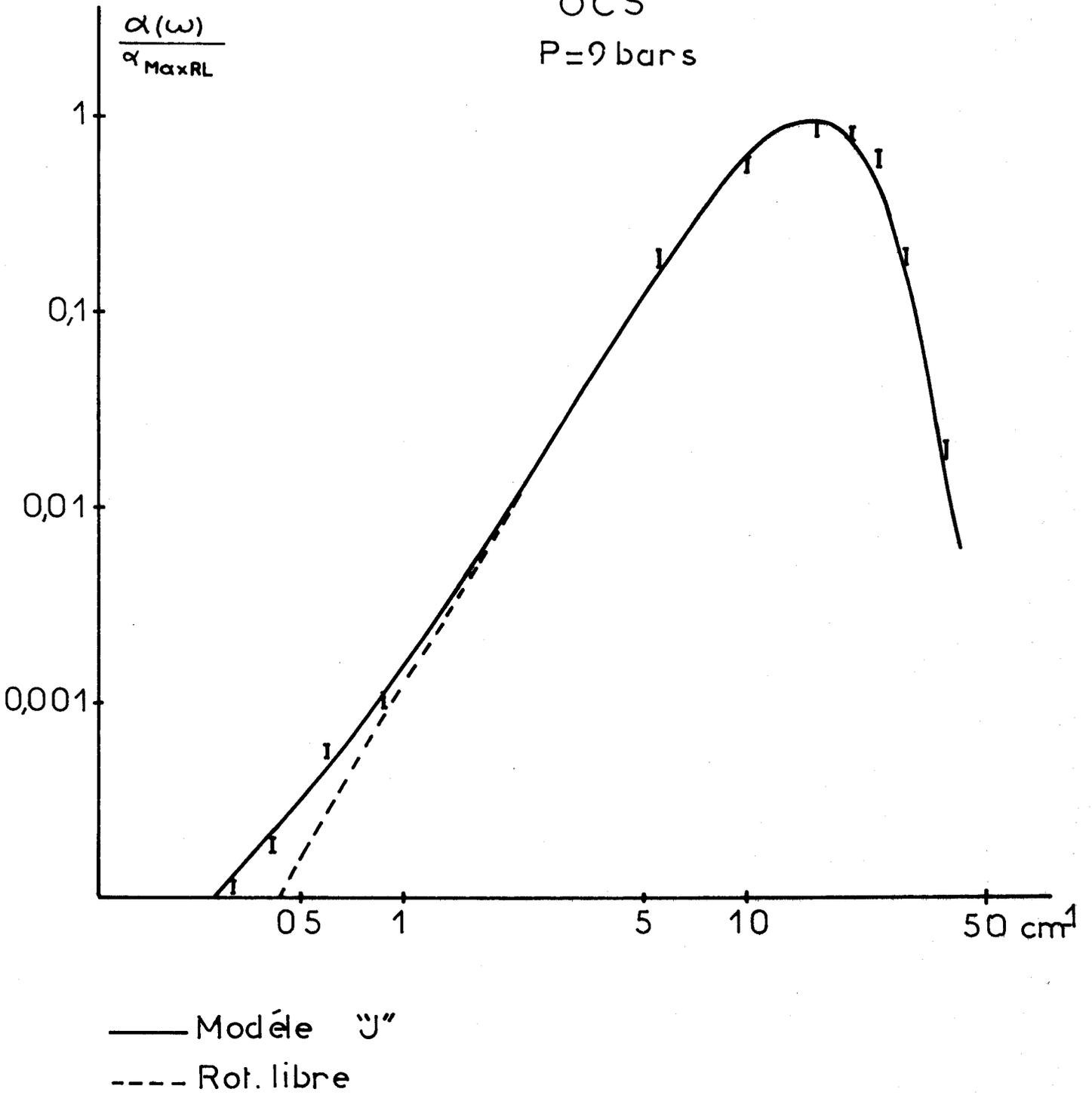


Fig. 4-14



particulièrement sur la Fig (4-15), où nous avons tracé les spectres pour diverses pressions, dans la bande 10-30 GHz.

Les spectres théoriques, qui ont été tracés en prenant $\tau = \frac{110}{P_{\text{bars}}} 10^{-12} \text{ s}$

sont très proches des spectres expérimentaux.

Par ailleurs, on constate bien, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental, qu'il n'existe aucun "palier" dans l'absorption, comme c'est le cas pour la molécule CHF_3 .

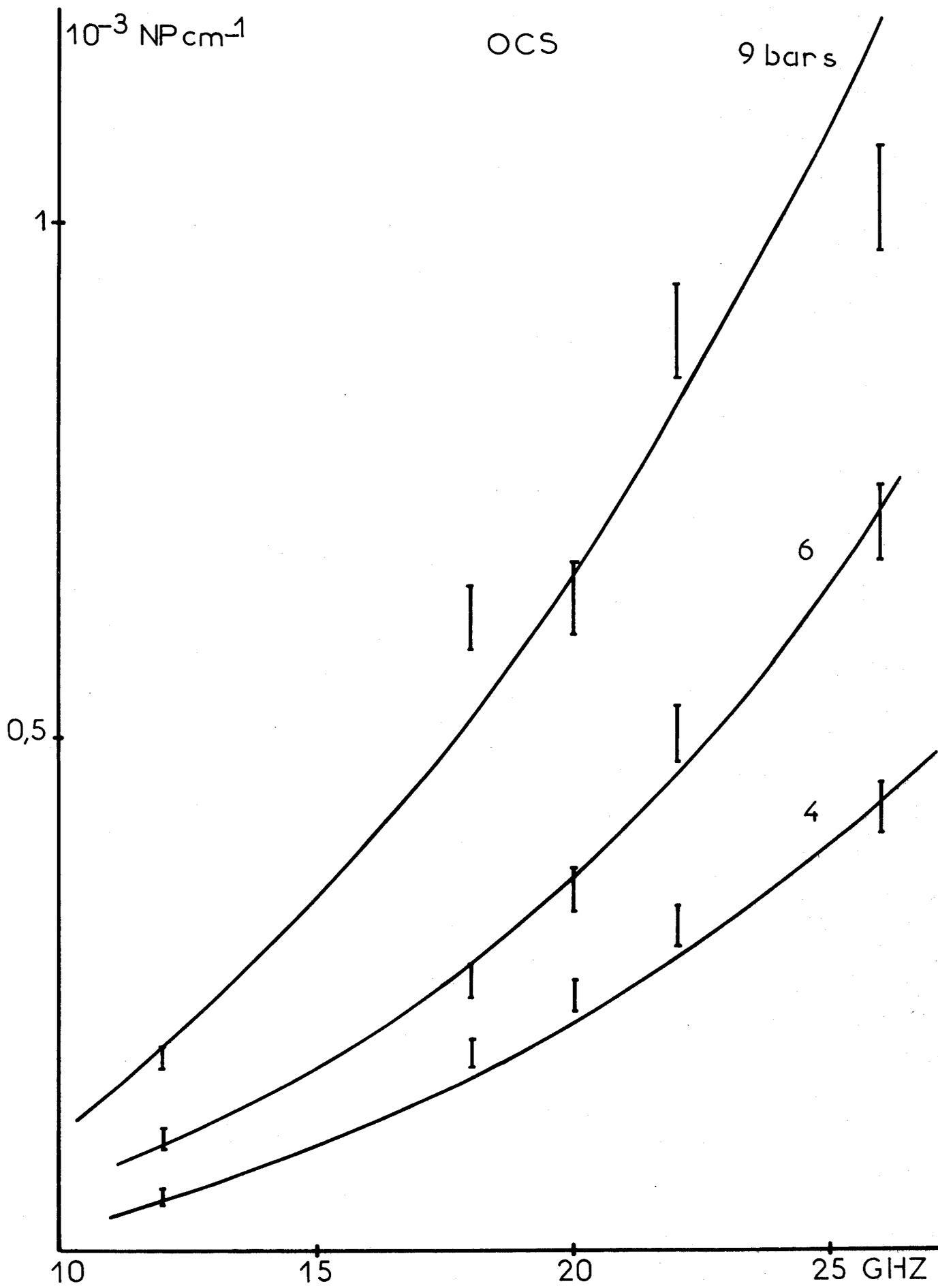
En effet, la composante μ est ici nulle et il ne peut y avoir d'absorption non résonante.

Néanmoins, il est intéressant de préciser dans cette bande de fréquences, la loi de variation de $\alpha(\omega)$ en fonction de la pression. Nous avons ainsi tracé Fig (4-16) et Fig (4-17), à 26 GHz, $\alpha(\omega)$ en fonction de P et de P^2 . En comparant ces courbes, on s'aperçoit que $\alpha(\omega)$ varie comme P^β avec $1 < \beta < 2$ ($\beta \sim 1,4$). Ainsi, et ce point est commun avec CHF_3 , l'action de la pression est plus marquée en gamme hertzienne qu'en gamme infra-rouge lointain.

En résumé, pour les deux corps étudiés, les spectres théoriques et expérimentaux sont marqués :

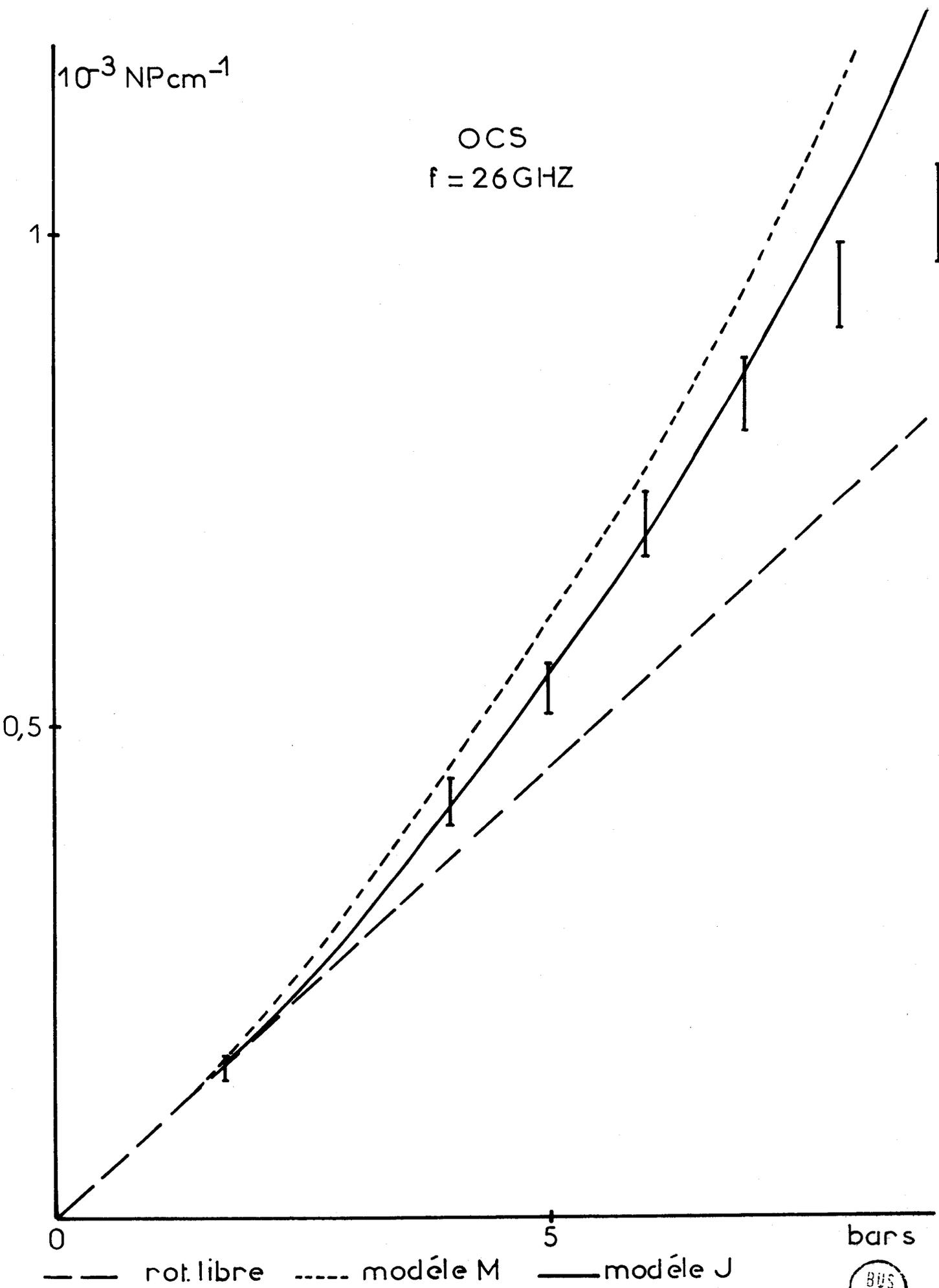
- d'une part, par un comportement proche de la rotation libre dans le domaine de l'infra-rouge lointain. Dans ce cas, même pour des pressions aussi élevées que 150 bars (cas des mélanges), $\omega \tau > 1$ et il faut attendre plusieurs périodes du champ appliqué avant qu'une molécule ne subisse un choc. La perturbation résultante est alors faible et théoriquement proportionnelle à la densité (Fig (4-8)).

* Pour OCS, la courbe $\epsilon_0 - 1$ fonction de la pression est pratiquement une droite. Dans ce cas, la densité est proportionnelle à la pression, ainsi que $1/\tau$



— Courbe théorique modèle "J"
 Partie basses fréquences des spectres
 Fig. 4-15

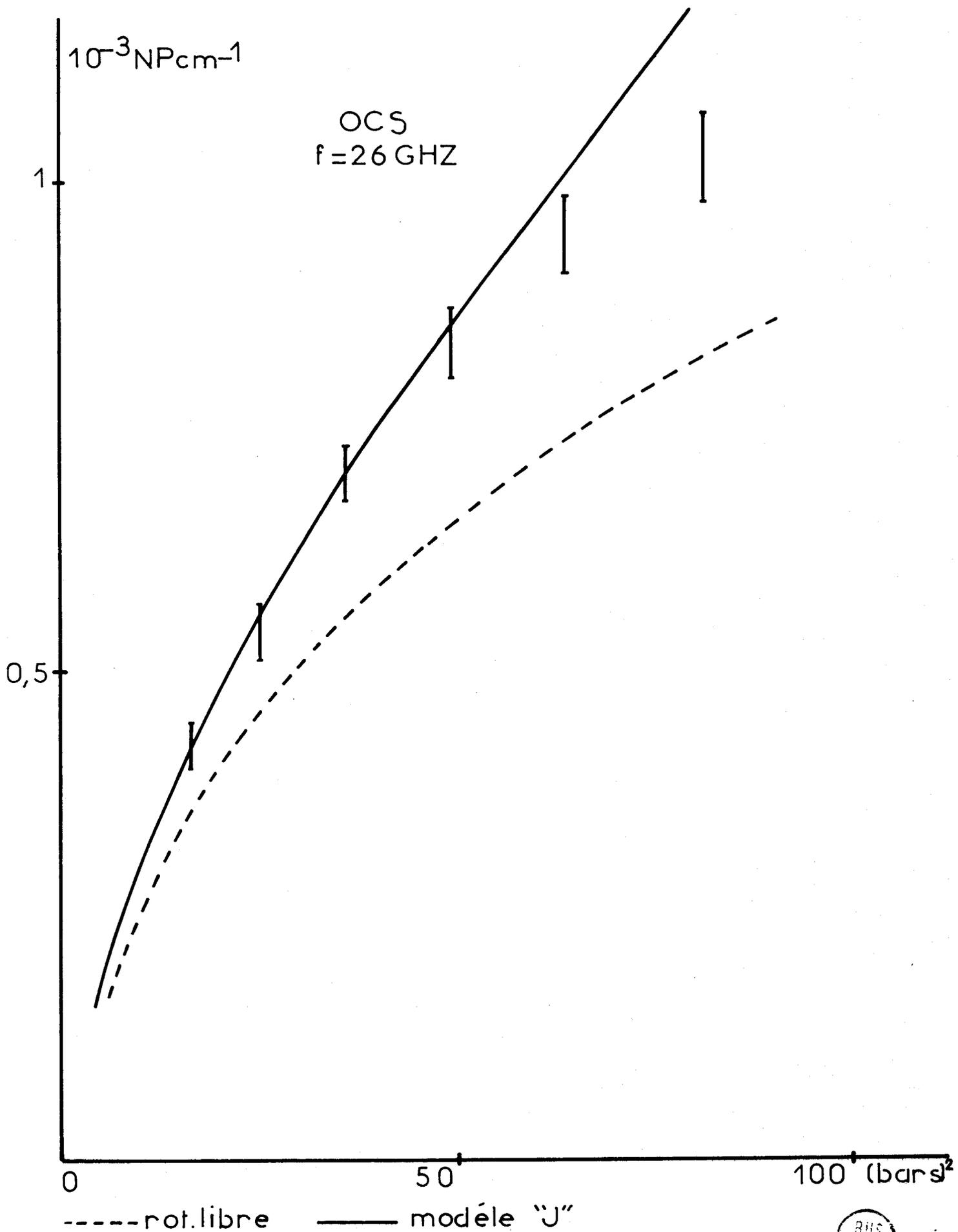




Partie basses fréquences . Influence de la pression



Fig. 4-16



BUS
LILLE

Fig. 4_17

- d'autre part, par l'apparition d'un domaine d'absorption dans la gamme hertzienne, qui s'observe surtout pour les molécules toupies symétriques (absorption non résonante). Dans ce cas, même pour des pressions aussi faibles que 5 bars, $\omega \tau < 1$ et durant une période du champ appliqué, une molécule peut subir en moyenne plusieurs chocs qui peuvent altérer les positions de μ_{\perp} et de μ_{\parallel} . L'effet observé peut alors être beaucoup plus marqué. La relation (3-47), prévoit d'ailleurs une variation à la limite proportionnelle au carré de la pression (pour une molécule toupie symétrique).

Il faut remarquer enfin, que dans la gamme des pressions utilisées, les deux modèles théoriques, conduisent à des résultats quasi identiques, proches des résultats expérimentaux.

4.3. RECHERCHE D'UNE INTERPRETATION GLOBALE. ESSAI DE SYNTHÈSE

4.3.1. Introduction

L'interprétation des résultats expérimentaux entreprise dans les § 4-1 et 4-2, fait appel à deux descriptions de l'absorption dipolaire :

- une description quantique pour les faibles pressions (§ 4-1)
- une description classique pour les fortes pressions (§ 4-2)

Or, aussi bien d'un point de vue théorique (principe de correspondance), que d'un point de vue expérimental (Chap. II), on sait que la description quantique, doit redonner la description classique, quand la pression devient suffisamment importante.

Néanmoins, si on résume les résultats obtenus, on constate que :

a) dans le domaine des très faibles pressions (< 100 mmHg), une théorie quantique des largeurs de raies comme celle de Van-Vleck, donne une description relativement satisfaisante du profil expérimental.

b) dans le domaine des fortes pressions ($>$ quelques bars), la théorie classique de diffusion rotationnelle généralisée, donne également une description satisfaisante dans une large gamme de pressions.

c) dans le domaine des pressions intermédiaires ($100-10^3$ mmHg), domaine où les spectres passent de la description quantique (caractère discret) à la description classique (caractère continu) le modèle théorique envisagé en a) devient trop qualitatif et de plus ne redonne pas les résultats obtenus en b).

En s'étayant sur l'ensemble des résultats expérimentaux, il semble intéressant d'essayer dans une certaine mesure de préciser l'origine de ce désaccord, en étudiant quelle est l'influence du facteur de forme et du temps moyen introduits.

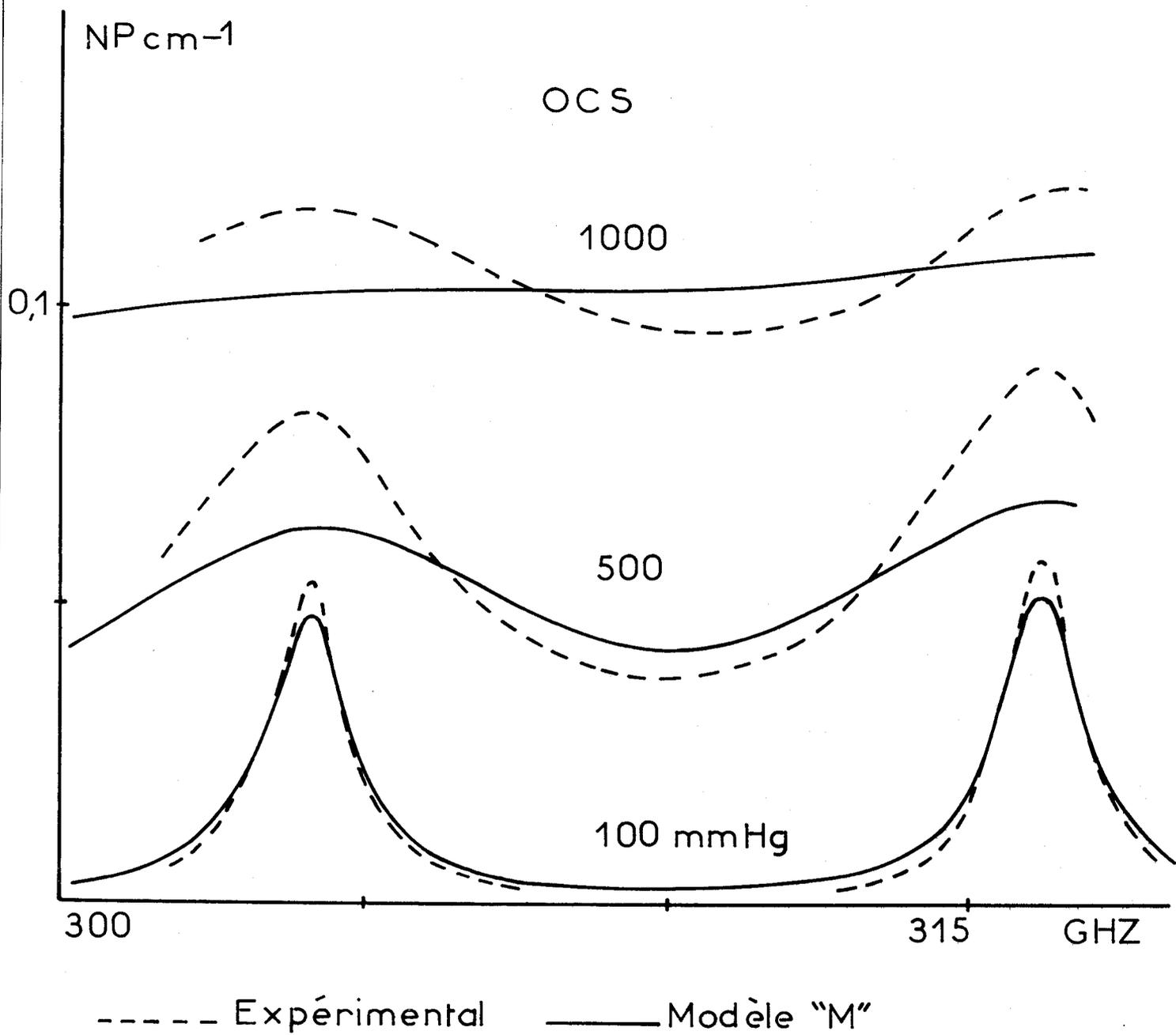
Si, à partir des informations obtenues ainsi, il est possible, même très qualitativement, de décrire l'absorption dans les domaines quantique et classique, à partir d'une relation unique, nous pensons qu'un des aspects essentiels des spectres relevés ici aura été quelque peu éclairci.

4.3.2. Comparaison entre les descriptions quantique et classique.

Essai de synthèse

4.3.2.1. Influence du facteur de forme associé aux transitions rotationnelles

Pour que l'on puisse effectivement passer graduellement de la description quantique à la description classique, à partir d'une relation unique, il est tout d'abord indispensable d'affecter à chaque raie un facteur de forme convenable, tel que les deux premières règles "somme" de Gordon [59, 105] soient vérifiées.



Spectres basses pressions

Fig.4-18



Pour celà, le facteur de forme qui a été calculé dans le paragraphe 3-3 semble relativement bien adapté.

Si on se place par exemple, dans le cas des molécules linéaires (OCS), ce facteur de forme peut d'ailleurs se simplifier puisqu'alors :

$$B_J = 1 \quad A_J = 0$$

et on obtient :

$$(4-6) \quad F_{MJ} = \frac{\omega_0^2}{\tau^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2} \quad \text{où : } \omega_0 = 4\pi B(J + 1)$$

Dans ces conditions la relation (3-57) donnant l'absorption globale, peut s'écrire :

$$(4-7) \quad \alpha(\omega) = \frac{4\pi N \mu^2}{3ckT} \omega^2 \sum_J f(J) \frac{|\mu_J|^2}{\mu^2} F_{MJ}$$

où :

$$f(J) = \frac{hB}{kT} (2J + 1) e^{-\frac{hB}{kT} J(J + 1)}$$

A partir de cette relation, il est ensuite possible de calculer numériquement l'absorption quelle que soit la fréquence. Nous donnons Fig (4-18) les résultats obtenus pour OCS pur, dans la bande 290-330 GHz .

Le paramètre d'élargissement $\Delta\nu_M = \frac{1}{4\pi\tau}$ introduit pour effectuer les calculs est :

$$\frac{\Delta\nu_M}{P} = 8,8 \text{ MHz/mmHg soit } \tau = 1810^{-9} \text{ s x Pmm Hg}$$

valeur qui, d'après l'étude effectuée dans le § 4-1, permet d'obtenir une largeur de raie convenable. * pour la pression la plus faible utilisée.

* Les amplitudes sont également ajustées, ainsi qu'il est précisé dans le § 4-1.

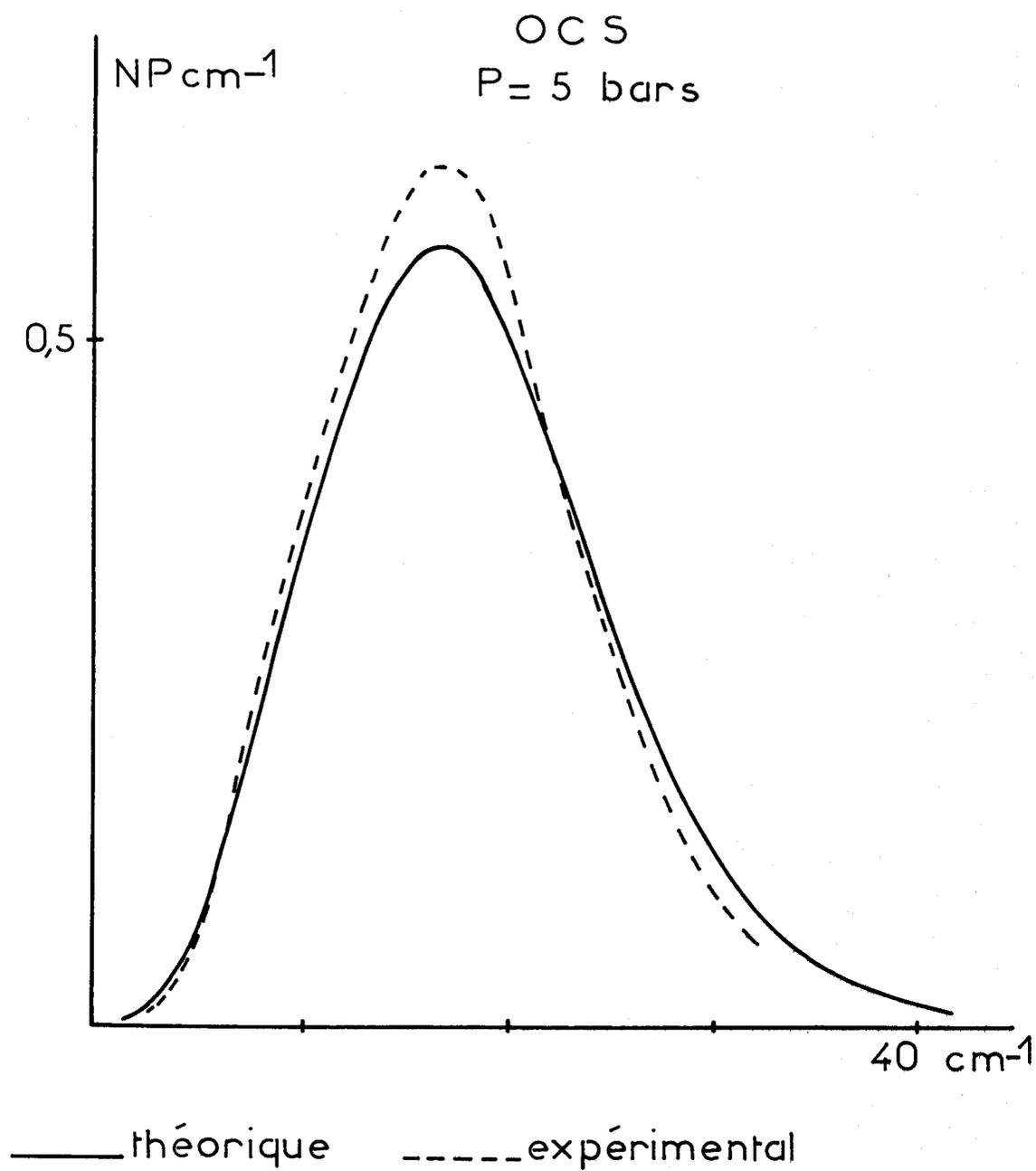


Fig.4-19



Remarquons que d'après la relation théorique (3-55), le temps moyen τ introduit dans la relation (4-7) est : $\tau_{\text{Mem}} = \frac{1}{2} \tau_{V.W}$, si $\tau_{V.W}$ est le temps moyen qu'il faut introduire dans la relation (4-3) de Van-Vleck.

Sur la Fig (4-18), on peut constater que les spectres théoriques ainsi calculés, restent quantitativement éloignés des spectres expérimentaux.

Par ailleurs, à partir de la même relation (4-7) et du même paramètre $\Delta\nu_M/P$, on peut également calculer l'absorption dans tout le domaine des fréquences explorées (10-6000 GHz), pour des pressions plus élevées.

Nous donnons Fig (4-19) le résultat obtenu pour OCS pur à la pression $P = 5$ bars.

Sur cette figure, on remarque que l'allure générale du spectre théorique est convenable ; en particulier, on obtient bien $\alpha(\omega) \rightarrow 0$ pour $\omega \rightarrow \infty$.

Il semble donc que l'introduction du facteur de forme défini par la relation (4-6), permette de décrire qualitativement ^{*} l'ensemble du spectre quelle que soit la pression utilisée.

Cependant, l'écart quantitatif étant encore important ^{**}, il faut chercher dans la relation (4-7) utilisée, l'origine de ce désaccord. En particulier, il semble important d'étudier l'évolution du paramètre τ , dont la signification doit changer avec la pression.

* Il n'en est évidemment pas de même lorsque l'on effectue les mêmes calculs à partir du facteur de forme de Van-Vleck [84] puisqu'alors la deuxième règle somme n'est pas vérifiée et $\alpha(\omega) \rightarrow \text{Cte}$ pour $\omega \rightarrow \infty$

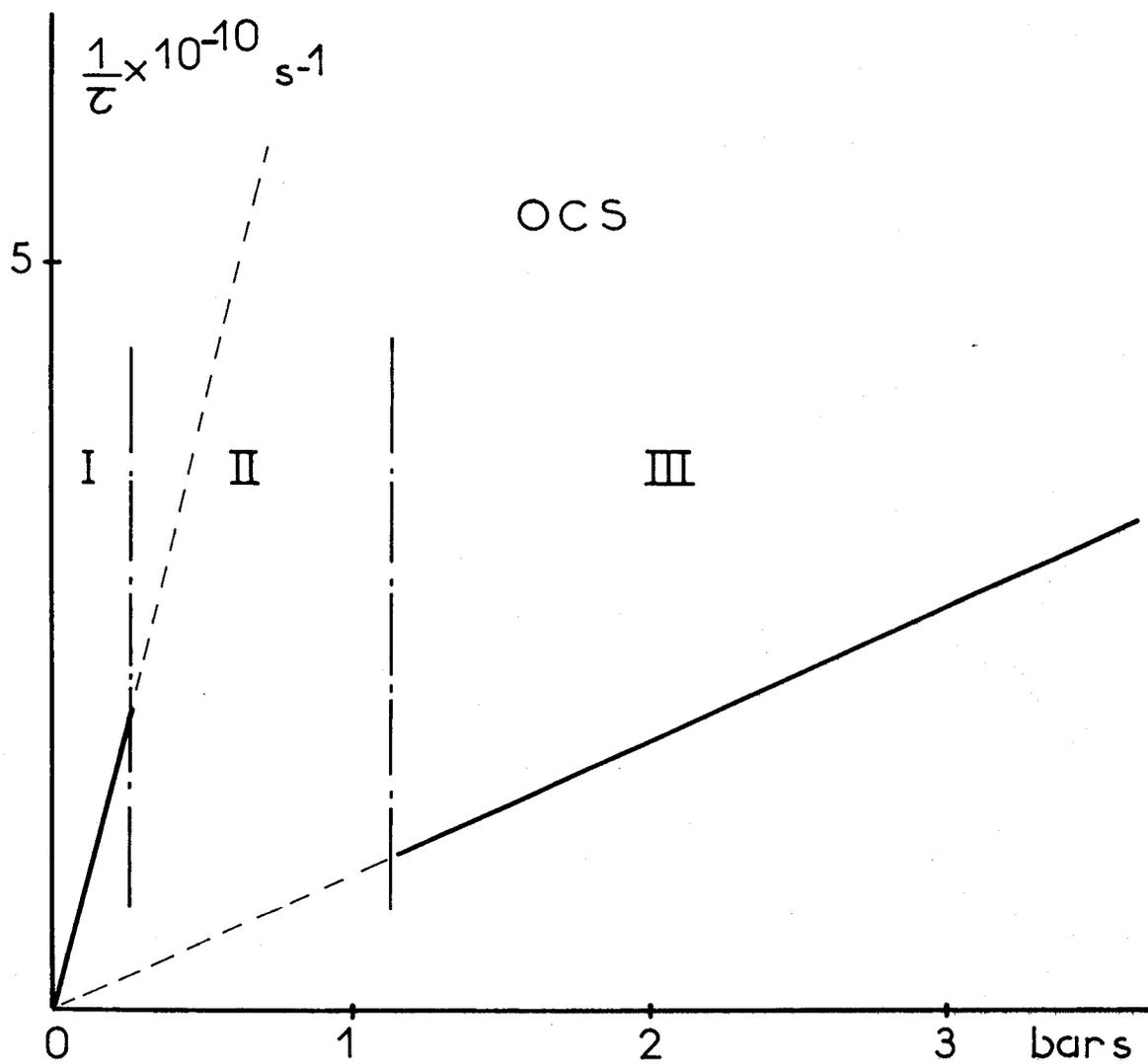
** Rappelons cependant que ces résultats ont été obtenus d'une part en supposant $1/\tau \sim P$ (hypothèse qui n'est certainement pas vérifiée) et d'autre part en supposant que τ est indépendant de la transition considérée.

4.3.2.2. Etude et essai d'interprétation du temps moyen effectif séparant les collisions moléculaires

Pour essayer d'obtenir la valeur la plus probable du temps moyen qu'il faut introduire dans la relation (4-7), il est intéressant de comparer les différentes valeurs possibles de ce paramètre (obtenues à partir de données expérimentales), suivant le modèle théorique utilisé, à la fois en mécanique quantique et en mécanique classique.

Pour les deux gaz étudiés, nous donnons dans le tableau ci-dessous les valeurs obtenues, ramenées à la pression de un bar, en supposant $1/\tau \sim P$.

		<u>QUANTIQUE</u>		<u>CLASSIQUE</u>		<u>CINETIQUE</u>
		τ_{VW} (Van-Vleck)	τ_{Mem} (3-53)	τ_{cl}	τ_D (Birnbaum)	τ_{cin}
OCS	$\tau \times 10^{12}$ s	24	12	110	-	
	σA	9	12,7	4,2	-	4,13
	$10^{12}/2\pi B$ s	26,8				
CHF ₃	$\tau \times 10^{12}$ s	12	8	60	100	150
	σA	16	19,5	6,9	5,3	4,33
	$10^{12}/2\pi B$ s	15,5				



Variation du temps moyen en fonction de la pression

Fig. 4-20



D'après ce tableau, il est clair que la valeur du paramètre peut varier dans de grandes limites, selon le modèle utilisé. Ce fait apparait nettement sur la Fig (4-20) où, dans le cas de OCS pur, nous avons tracé $1/\tau_{Mem}$ et $1/\tau_{cl}$ en fonction de P. Sur cette figure, on met en évidence :

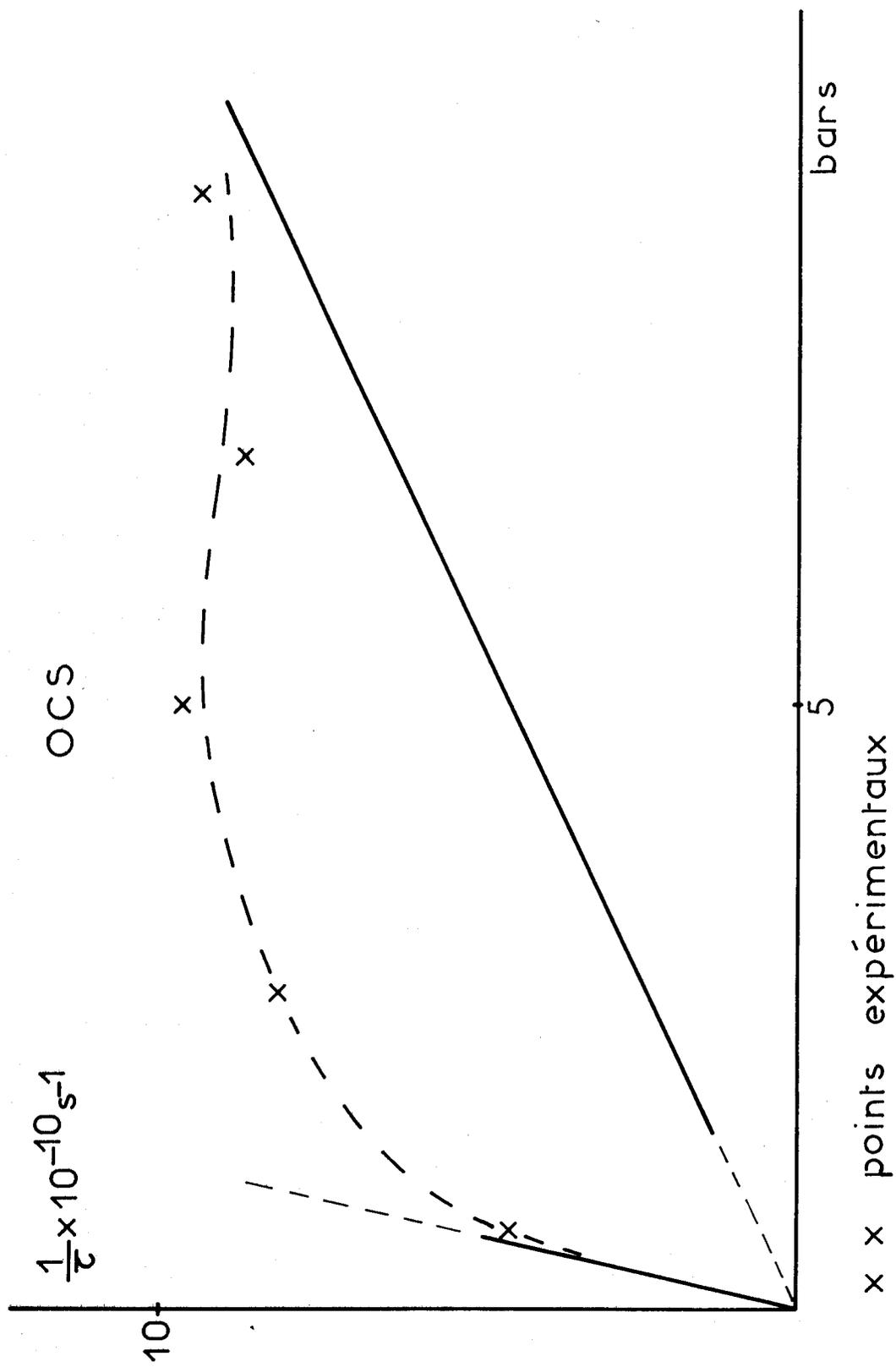
- la zone I, correspondant à la description quantique. Dans cette partie, τ peut être assimilé à la durée de vie d'un niveau quantique. La variation rapide observée en fonction de P, peut s'expliquer en invoquant la relative "fragilité" d'un niveau quantique.

- la zone III, correspond à la description classique. Dans cette partie, τ représente alors la durée de vie de la position du moment cinétique d'un rotateur classique et on sait que cette durée de vie est notablement plus grande ^{*} que la précédente.

- la zone II intermédiaire, où il est assez difficile de donner une signification précise à τ . Dans cette zone, la courbe $1/\tau = f(P)$ est inconnue, mais doit de toute façon (quel que soit le modèle théorique utilisé) effectuer la transition entre les courbes I et II.

Dans les zones I et III, les résultats expérimentaux montrent que les interactions peuvent être décrites par un processus de chocs binaires, de très faible durée, distribués dans le temps suivant une loi de Poisson. Il n'existe à priori aucune raison pour qu'il en soit autrement dans la zone II et il semble légitime, dans une certaine mesure, de conserver la relation (4-7) pour décrire les spectres dans le domaine de pression correspondant.

* Pour des pressions de l'ordre de un bar, nous avons vu que les spectres se confondent pratiquement avec ceux de la rotation libre ($\omega_M \tau \gg 1$) pour laquelle on admet que cette durée de vie est pratiquement infinie.



BUS
LILLE

Temps moyen expérimental

Fig. 4-21

x x points expérimentaux

Dans ces conditions, il nous a semblé intéressant d'essayer d'obtenir l'évolution de la grandeur $1/\tau$, le paramètre τ étant défini de telle sorte que, porté dans la relation (4-7), il donne le meilleur accord possible entre spectres théoriques et expérimentaux.

A partir des valeurs expérimentales de l'absorption, nous avons donc déterminé ces valeurs $\tau(P)$, qui ont été reportées sur la Fig (4-21).

Cette courbe est relativement intéressante, puisqu'elle effectue bien, de façon très qualitative, la transition entre les courbes I (quantique) et II (classique). En particulier, on peut remarquer que :

- $1/\tau_{(P)}$ croît moins vite que la pression. Cela revient à dire que le temps τ , qui est la durée de vie de l'évènement considéré, tend à se rapprocher de la valeur τ_{cin} quand la pression augmente. Un tel résultat semblerait indiquer qu'en mécanique quantique, un choc doit plutôt être considéré comme une perturbation (potentiel) dont la section de collision est importante.

- $1/\tau_{(P)}$ se rapproche également de la grandeur $1/\tau_{cl}$, ce qui semble indiquer que la description donnée par la relation (4-7) est cohérente. En effet, pour une même valeur de τ , les relations (4-7) et (3-41) donnent à la limite une même valeur pour l'absorption. En conséquence, la relation (4-7), à condition de choisir des valeurs de τ convenables, semble être utilisable aussi bien dans le domaine quantique, que dans le domaine classique.

- dans une large gamme de pressions, $1/\tau_{(P)}$ garde une valeur presque constante, ce qui est à rapprocher du fait que, dans la même gamme de pressions, le spectre expérimental (en valeur réduite) est aussi quasiment invariant.

Néanmoins, les valeurs de τ qu'il faut introduire pour décrire le domaine des pressions supérieures à un bar, sont trop faibles * et ne redonnent pas les valeurs τ_{cl} obtenues à partir du modèle classique (diffusion M ou J).

Ces différentes remarques, montrent que le problème de la signification physique du temps moyen τ , intervenant dans l'interprétation des profils spectraux, est difficile à résoudre et que ce n'est que dans des cas extrêmes, que ce temps peut être assimilé à celui défini à partir de la section efficace des chocs cinétiques (sphères rigides). Ceci montre l'intérêt des théories telles que celle d'Anderson, pour lesquelles ce temps se calcule à partir de l'évaluation du potentiel intermoléculaire.

Le résultat essentiel de ce paragraphe, nous semble être la mise en évidence de l'importance du facteur de forme, qui doit être choisi convenablement, surtout à partir du moment où il y a recouvrement des absorptions relatives aux diverses transitions possibles, phénomène qui intervient souvent en phase gazeuse condensée **.

En particulier, ce n'est qu'à partir d'un choix convenable du facteur de forme, que les relations de la mécanique quantique, permettent de retrouver les résultats de la mécanique classique.

* Un tel écart n'est pas à priori surprenant, car dans la relation (4-7), le terme $\rho_i |\langle f | \mu | i \rangle|^2$ introduit, est celui de la molécule isolée. Or, il est certain que pour des pressions de l'ordre de un bar, le potentiel intermoléculaire moyen devient suffisant pour modifier sensiblement les probabilités de transition [48, 50, 106]. Pour obtenir une description moins qualitative, il faudrait envisager de modifier la relation (4-7) dans ce sens.

** Notons que nous nous sommes intéressé à des molécules telles que $hB \ll kT$ (molécules lourdes). Pour des molécules légères (HCl, HBr), même aux pressions élevées, les raies restent encore quasi isolées [71, 72, 73]. Dans ce cas, le potentiel intermoléculaire est sûrement le terme prépondérant et il faut en tenir compte dans l'expression de $\rho_i |\langle f | \mu | i \rangle|^2$.

CONCLUSION

Les confrontations envisagées dans ce chapitre entre théorie et expérience, nous ont permis d'obtenir des informations qui semblent intéressantes sur le comportement de la phase gazeuse, dans un domaine étendu de pressions et de fréquences.

Domaine des faibles pressions

Dans le domaine des faibles pressions, l'étude expérimentale entreprise, met clairement en évidence le passage d'un spectre quantique à un spectre classique quand la pression varie.

Il est certain que d'un point de vue théorique, l'étude d'un tel massif d'absorption pose de nombreuses difficultés [44, 45, 48, 50, 71]. L'interprétation que nous en avons donnée, est dans ce domaine relativement qualitative, le but poursuivi étant non pas de calculer les éléments de matrice du moment dipolaire et les probabilités de transition en présence d'un potentiel intermoléculaire, mais plutôt de mettre en évidence l'influence du facteur de forme et du temps moyen d'interaction, pour la détermination du profil spectral global. Nous pensons que le formalisme de la fonction mémoire, ainsi que nous l'avons introduit dans cette étude, pourrait apporter des solutions intéressantes, les résultats obtenus en opérant ainsi étant semblent-il encourageants.

Domaine des fortes pressions

Dans le domaine des pressions élevées, les renseignements obtenus sont plus quantitatifs. D'un point de vue expérimental, l'aspect le plus marquant des spectres d'absorption est qu'ils restent, pour les deux corps étudiés, relativement peu perturbés, même pour des pressions aussi élevées que 150 bars, dans le cas d'un mélange avec une matrice inerte. Il en résulte d'ailleurs une certaine difficulté pour mettre en évidence les modifications du spectre.

D'un point de vue théorique, les relations que nous avons calculées (chap. III) et qui généralisent les modèles de diffusion J et M, décrivent avec une bonne précision ces spectres expérimentaux.

Un tel résultat tend à montrer que l'absorption est ici uniquement due aux mouvements des moments permanents et que le mécanisme des interactions moléculaires, se réduit à un processus de chocs, dont la répartition statistique temporelle est bien décrite par une loi de Poisson. La seule connaissance du paramètre τ , temps moyen séparant deux chocs suffit alors, en dehors des constantes géométriques de la molécule considérée, pour calculer les spectres d'absorption.

Les deux modèles théoriques utilisés, aboutissent à des résultats quasi identiques pour toutes les pressions utilisées ; ce n'est qu'à partir de 150 bars que le modèle M semble mieux décrire l'expérience.

On peut donc penser que c'est à partir de cette pression, que les interactions deviennent suffisamment nombreuses pour perdre une partie de leur efficacité. Le passage graduel d'un spectre significatif du gaz à un spectre significatif d'un liquide doit certainement se situer dans la gamme des pressions immédiatement supérieures.

Ce point de vue, peut qualitativement se justifier par un calcul de densité. Ainsi, en phase gazeuse, pour une pression de 150 bars (à 300°K) d'azote, $N = 3,710^{21} \text{ cm}^{-3}$ alors que pour le liquide CCl_4 (solvant très souvent utilisé) $N = 6,25 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. On peut ainsi penser que pour la gamme des pressions s'étendant de 200 à 10^3 bars, les spectres devraient se modifier très sensiblement, pour se rapprocher des spectres observés en phase liquide.

Ces différentes remarques indiquent qu'il sera, d'un point de vue expérimental, particulièrement intéressant de continuer dans cette voie, puisque par ailleurs, ce travail a permis d'obtenir les bases théoriques nécessaires à l'étude des spectres dans cette gamme de pressions.



Des améliorations seront certainement nécessaires pour adapter le modèle théorique et aboutir à une description qui devrait, à la limite, être proche de celle utilisée par Desplanques [12, 115] en phase liquide. Signalons qu'une étude préliminaire actuellement en cours, effectuée à partir d'une meilleure estimation du couple moyen exercé sur les molécules, ainsi que de ses dérivées successives, donne des résultats qui semblent encourageants.

CHAPITRE V

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

INTRODUCTION

Le travail que nous nous étions fixé, nécessitait un appareillage permettant de mesurer : la permittivité statique et le coefficient d'absorption présenté dans la gamme hertzienne et infra-rouge lointain, par des molécules polaires en phase gazeuse portée à des pressions variables.

Les techniques de mesure existant dans notre laboratoire lorsque nous avons commencé cette étude, avaient été conçues et mises au point pour la caractérisation de la phase liquide [16, 68, 116, 117, 118]. Dans ce cas, les grandeurs expérimentales mesurées (coefficient d'absorption ou permittivité complexe), varient de façon continue dans tout le spectre.

D'autre part la manipulation de ces fluides est relativement aisée et permet d'utiliser certaines méthodes particulières : méthode de mesure à hauteur variable par exemple [2, 16, 68]. Or dans le cas de la phase gazeuse, la situation est tout à fait différente car :

- la variation du coefficient d'absorption en fonction de la fréquence est quelque fois très rapide [17, 82, 83, 84] et nécessite une grande résolution en fréquence (cas des raies d'absorption)

- la nature même du fluide étudié rend nécessaire l'utilisation de cellules étanches (et par conséquent de hauteur fixe) et d'un ensemble d'appareils permettant le remplissage et la mesure des pressions.

Dans une première partie nous décrivons donc les différentes méthodes de mesure utilisées entre 1 MHz et 6000 GHz.

Dans une deuxième partie, nous présentons l'appareillage réalisé pour la mise en oeuvre des gaz comprimés, ainsi que les différentes cellules utilisées.

5.1. TECHNIQUES DE MESURES

5.1.1. Mesure de la permittivité statique (1 MHz)

Initialement, nous avons mis au point un capacimètre différentiel [118], permettant de mettre en évidence des variations relatives de la permittivité statique ϵ_0 d'un diélectrique, avec une précision de 10^{-6} .

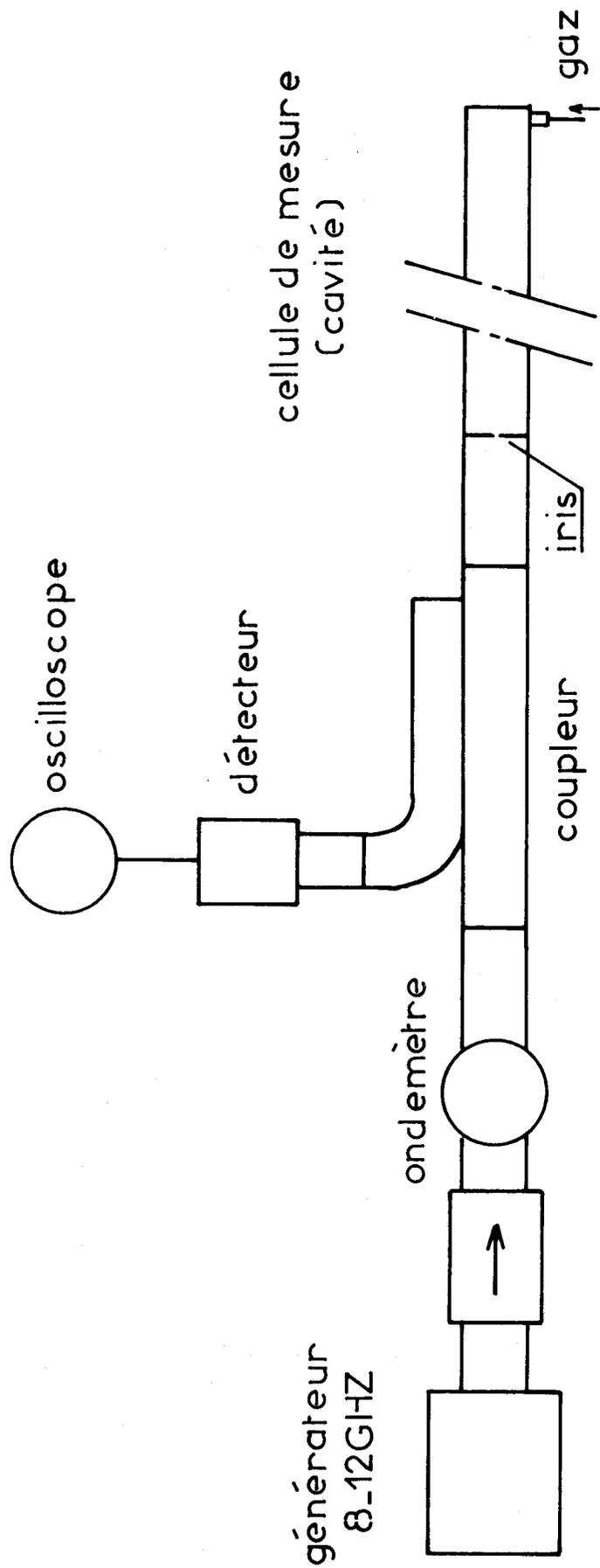
Néanmoins, cet appareil avait surtout été conçu pour l'étude des liquides. Son utilisation pour la mesure en phase gazeuse aurait nécessité des transformations importantes. Aussi nous avons préféré opérer, avec une précision moindre, avec l'appareil réalisé par R. LIEBAERT [119].

En utilisant une cellule de capacité active 50 pF, la stabilité et la sensibilité de l'ensemble permettent de détecter des variations de la permittivité aussi faibles que $5 \cdot 10^{-5}$ en valeur relative.

5.1.2. Mesures en gamme hertzienne (8-300 GHz)

En gamme hertzienne, différentes techniques sont possibles pour déterminer soit la permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$, soit le coefficient d'absorption $\alpha = \omega \epsilon'' / nc$ où n est la partie réelle de l'indice [2, 16, 68].

Si on utilise la propagation guidée, il convient d'introduire les corrections nécessaires, en utilisant la notion de permittivité fictive [2].



Ensemble de mesure en bande X

Fig. 5-1

Par contre aux fréquences élevées (> 18 GHz), il est possible de travailler avec des structures surdimensionnées, où la propagation est quasi libre (mode T.E.M.). On évite ainsi [2, 16] :

- les corrections, ce qui facilite le dépouillement
- les pertes dans les parois, qui pour une propagation selon un mode TE, seraient prohibitives avec des cellules qui peuvent atteindre 4 mètres de longueur.

- les réflexions parasites au niveau des différentes transitions rencontrées sur les montages.

Dans tous les cas, les sources utilisées délivrent un rayonnement monochromatique ; parfois la fréquence est ajustable (klystron, diode à avalanche), parfois on peut la varier dans une grande bande de fréquences (carcinotron).

5.1.2.1. *Bandes centimétriques (8-26 GHz)*

Dans cette gamme de fréquence, l'atténuation apportée par les corps étudiés est toujours relativement faible. De ce fait, les mesures sont facilement perturbées par les discontinuités dues à l'insertion d'une cellule de mesure dans un montage [84]. Les déphasages dus au coefficient de réflexion parasite introduit sont par exemple suffisants pour interdire une méthode interférométrique à priori séduisante [84].

- Dans la bande X (8,2-12 GHz), la cellule de mesure constitue une cavité résonante (longueur 1 mètre), couplée à la source par l'intermédiaire d'un iris, dont la dimension fixe la valeur du coefficient de couplage.

Le montage utilisé Fig (5-1) est classique. Il permet de déterminer le coefficient de réflexion présenté par la cavité, au niveau de son plan d'entrée.

La cellule ayant des dimensions fixes, les mesures se font à fréquence variable. Le générateur utilisé est à large bande (Hewlett Packard HP 8690A) et sa fréquence continuellement variable.

La cavité, réalisée à partir d'un guide standard, est excitée selon un mode TE_{0ln} . Les grandeurs mesurées sont donc fictives :

- la fréquence de résonance permet de connaître la partie réelle ϵ'_f de la permittivité ; la permittivité propre au milieu remplissant la cavité est alors donnée par la relation [2] :

$$\epsilon' = \epsilon'_f (1 - d) + d \text{ où : } d = \frac{\lambda^2}{\lambda_c^2}$$

- le coefficient de surtension permet de connaître le coefficient d'absorption fictif α_f , relié au coefficient d'absorption du milieu par la relation :

$$\alpha = \alpha_f (1 - d)$$

Il faut remarquer qu'une telle méthode ne permet d'effectuer des mesures que pour des valeurs discrètes de la fréquence (autour des fréquences de résonance).

- dans la bande K (18-26 GHz), le coefficient d'absorption est plus élevé et nous effectuons une mesure directe du coefficient d'absorption : la cellule est utilisée en transmission.

Cette cellule est ici un guide d'onde surdimensionné : guide standard utilisé normalement en bande X. Le générateur est encore à large bande (Hewlett Packard). La détermination de l'atténuation se fait directement :

- soit à partir d'un étalonnage préalable de l'ensemble détecteur ; cette méthode permet de travailler rapidement, la tension détectée pouvant être enregistrée en fonction de la pression.

- soit par lecture directe sur un atténuateur étalonné de précision, la tension détectée étant dans ce cas maintenue constante.

Remarque

La valeur de l'absorption étant relativement faible, les mesures sont facilement perturbées par les réflexions qui se produisent au niveau des fenêtres (aller et retour multiples à l'intérieur de la cellule). De ce fait, nous avons dû placer au niveau de la fenêtre d'entrée, un matériau absorbant qui élimine pratiquement ce système d'ondes stationnaires.

5.1.2.2. Bande millimétrique (72-330 GHz)

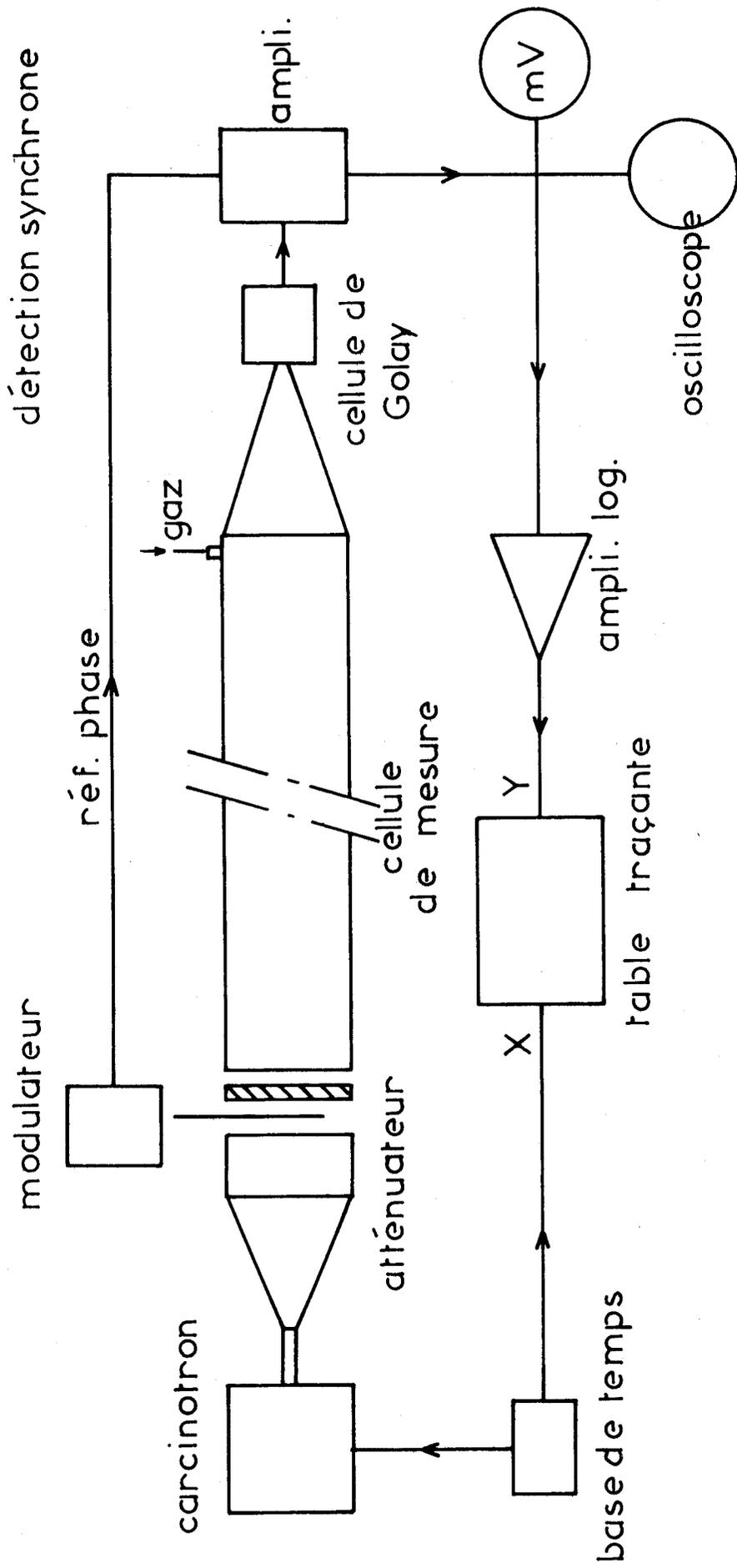
En gamme millimétrique, le coefficient d'absorption devient relativement important. Une mesure directe (mesure en transmission) est alors possible avec des cellules de faible dimension (longueur inférieure à 1 mètre), d'autant plus que les détecteurs utilisés sont sensibles (cellule de Golay associée à un amplificateur synchrone dès 168 GHz).

- A 72 GHz, nous avons utilisé un montage interférométrique [16] dont la source est un klystron (YK 1010 PHILIPS). En plaçant la cellule dans le bras de la source, on mesure le coefficient d'absorption, alors qu'en la plaçant dans un bras latéral, on mesure l'indice en repérant le défilement des franges d'interférence.

A 168 GHz, la source est une diode à avalanche convenablement polarisée et excitée par des impulsions de courant. Ce genre de générateur, développé dans notre laboratoire [120, 121], offre l'avantage de pouvoir être mis en oeuvre de façon simple et de permettre d'opérer à des fréquences inhabituelles, mais particulièrement intéressantes pour la détermination des spectres continus.

- Dans la bande 290-330 GHz, la source est un carci-notron millimétrique CSF (COE-10), dont la fréquence d'oscillation est pratiquement proportionnelle à la tension ligne.

La stabilité à court terme de cet oscillateur est suffisante pour que l'on puisse effectuer des mesures avec une grande résolution en fréquence. En effet, la tension ligne est stabilisée, avec un coeffi-



Ensemble de mesure en gamme millimétrique (290-330 GHz)

Fig. 5-2



cient de régulation de 10^{-5} . La valeur maximum de la fluctuation résultante de fréquence est alors de l'ordre de 0,7 MHz. Dans ces conditions, il est possible d'ajuster très finement la fréquence et d'utiliser toute la plage de variation de la tension ligne : 1500 à 5000 volts, par bonds de 1 volt. On peut ainsi régler la fréquence par valeurs discrètes de 290 à 330 GHz, l'intervalle séparant chaque fréquence affichée étant de l'ordre de 17 MHz.

On peut aussi faire varier la tension ligne de façon continue et enregistrer la tension détectée en fonction de la tension de modulation. Si on place un amplificateur logarithmique à la suite du détecteur, la grandeur enregistrée en fonction de la fréquence de travail, est directement proportionnelle au coefficient d'absorption et le dépouillement des mesures est grandement facilité. Le schéma synoptique de l'ensemble utilisé est donné Fig (5-2).

5.1.3. Mesures en infra-rouge lointain

Dans le domaine de l'infra-rouge lointain (500-6000 GHz) nous avons utilisé deux spectromètres commerciaux à source polychromatique.

- un spectromètre à réseaux Caméca SI 36 *
- un spectromètre à transformée de Fourier Beckman.

Le spectromètre Caméca comporte un réseau monochromateur et permet d'effectuer des mesures à fréquence fixe. Les possibilités de cet appareil sont bien connues [16, 84, 117, 122] ; elles nous ont permis d'effectuer des mesures rapides et assez précises. L'inconvénient majeur constaté est l'exiguïté de l'espace réservé à la cellule.

* Depuis lors notre laboratoire s'est enrichi d'un spectromètre Caméca SI36B dont la cuve à échantillon est nettement plus spacieuse.

Le spectromètre à transformée de Fourier est de conception plus récente. En plus d'un espace disponible plus important, cet appareil offre l'avantage de permettre des mesures rapides : une seule mesure suffit pour déterminer l'absorption dans toute la bande de fréquence explorée. Néanmoins le dépouillement est relativement complexe puisqu'il faut calculer la transformée de Fourier de l'interférogramme enregistré [14, 117].

Deux solutions sont alors possibles :

a) l'interférogramme est enregistré sur bande perforée et l'exploitation se fait sur ordinateur. Cette solution est toujours longue et aléatoire, car il suffit d'une seule erreur de perforation pour rendre la bande inutilisable.

b) l'interférogramme est enregistré sous forme digitale dans une mémoire électronique : registre à décalage réalisé en circuits intégrés selon la technologie M.O.S..

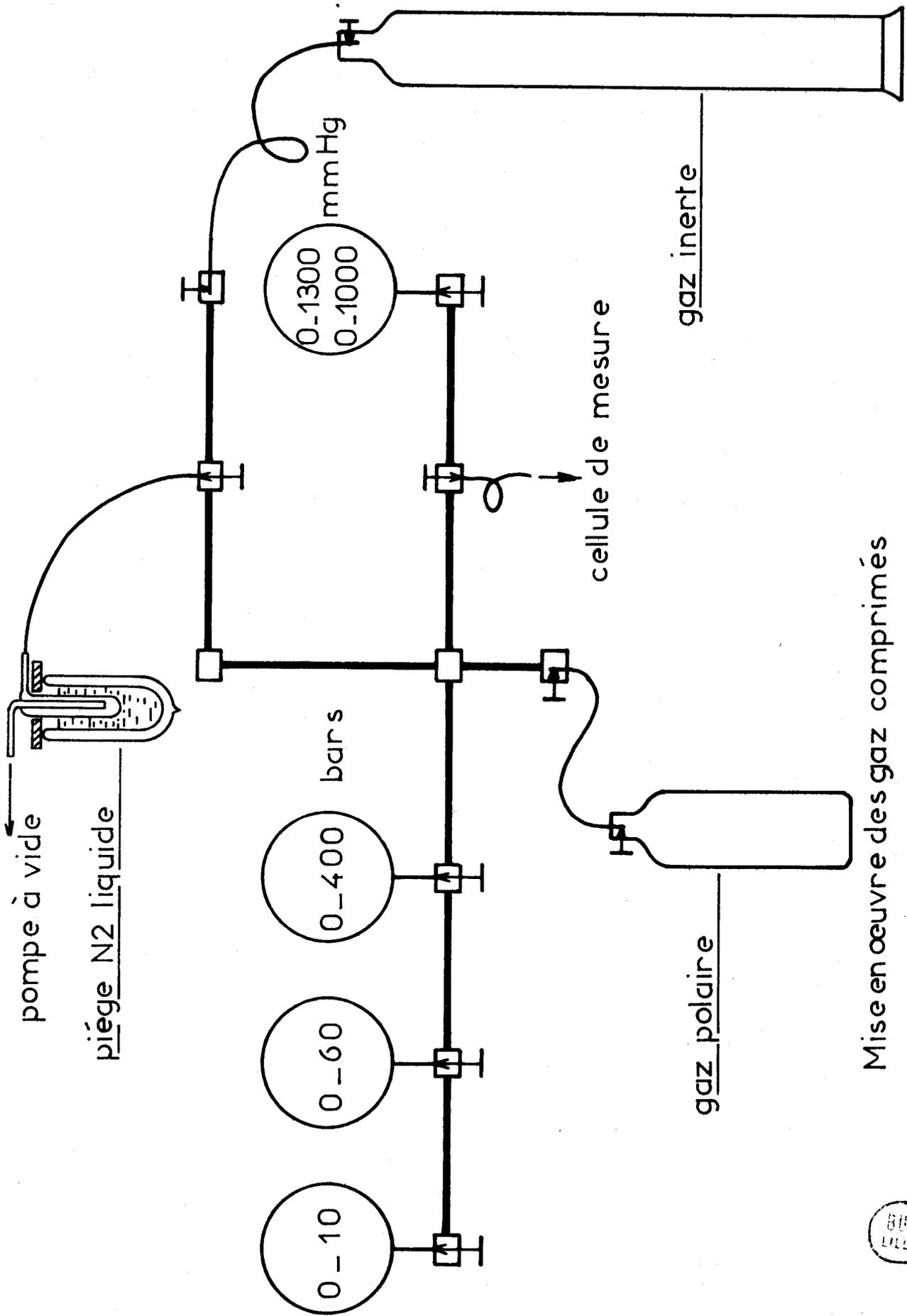
Ensuite cet interférogramme est injecté périodiquement dans un convertisseur digital-analogique. Il suffit alors de faire l'analyse harmonique du signal disponible en sortie de ce convertisseur, pour obtenir une tension proportionnelle à la grandeur cherchée. Cet appareillage, réalisé dans notre laboratoire [123] est d'une utilisation particulièrement simple et rapide.

Notons pour terminer que la sensibilité ($0,05$ à $0,01 \text{ NP cm}^{-1}$) et la résolution en fréquence obtenues (1 cm^{-1}) sont identiques pour les deux spectromètres.

5.2. APPAREILLAGE ET CELLULES DE MESURE

5.2.1. *Mise en oeuvre des gaz comprimés*

La manipulation des gaz comprimés nécessite un appareillage permettant d'amener les différents gaz dans la cellule de mesure



Mise en œuvre des gaz comprimés

Fig.5-3



et d'en déterminer la pression.

Il est bien évident que ces opérations sont en général délicates et de plus exigent un appareillage relativement complexe si on désire connaître les densités relatives des constituants, dans le cas d'un mélange.

Pour simplifier la réalisation et limiter les investissements, nous nous sommes d'ailleurs limité à la mesure des pressions des différents gaz introduits dans la cellule.

L'ensemble du banc utilisé est donné Fig(5-3).

Les différents raccords, vannes et accessoires divers sont en acier inoxydable 18-8 (matériel Prolabo).

Le montage de l'ensemble a été réalisé avec les précautions habituelles [124], bien que la gamme des pressions utilisées soit relativement modeste (< 200 bars). Ainsi, en dehors des cellules de mesure, ce banc est susceptible de résister à une pression de 1 k bar, ce qui offre une marge de sécurité suffisante.

Pour la mesure des pressions, nous utilisons cinq manomètres différents :

- entre 1 et 400 bars, nous avons choisi des manomètres de type "pétrole" (Sté Bourdon) à mouvement interne en acier inoxydable 18-8, gradués en pression relative.

- entre 10 et 1300 mmHg, nous avons choisi des manomètres différentiels de précision, réalisé également en acier inoxydable 18-8, gradués en pression absolue.

Pour une gamme de pression s'étendant de 10 mmHg à 400 bars, la précision obtenue est alors de l'ordre de 1 à 5%.

Le montage ainsi réalisé permet :

- d'une part, d'obtenir préalablement dans tout le circuit un vide primaire à partir d'une pompe à palette associée à un piège à azote liquide. L'étanchéité a été vérifiée au moyen d'une jauge de Pirani. Dans tous les cas, le vide obtenu est compris entre 10^{-2} et 10^{-3} mmHg.

- d'autre part d'injecter facilement dans la cellule de mesure les fractions désirées de gaz polaire ou de gaz inerte et d'en contrôler la pression.

Dans la mesure du possible, l'ensemble reste monté en permanence de façon à éviter un contact prolongé des parois internes avec l'air ambiant (adsorption d'eau).

D'autre part, tout changement de gaz polaire doit être précédé de plusieurs rinçages à l'azote, suivis d'une mise sous vide prolongée. On élimine ainsi au maximum les molécules piégées par adsorption sur les parois.

5.2.2. Cellules de mesure

Les différentes cellules utilisées, sont déterminées essentiellement par des critères relatifs à la gamme de fréquence où les mesures sont effectuées. Dans la mesure du possible, la section des cellules est identique à celle du guide d'onde utilisé. On évite ainsi l'utilisation de transitions qui sont souvent sources de réflexions parasites.

Dans les bandes X et K, nous avons utilisé directement le guide d'onde standard (bande X). Dans ce cas, à cause de la faible épaisseur des parois du guide, la pression maximum est limitée à 10 bars.

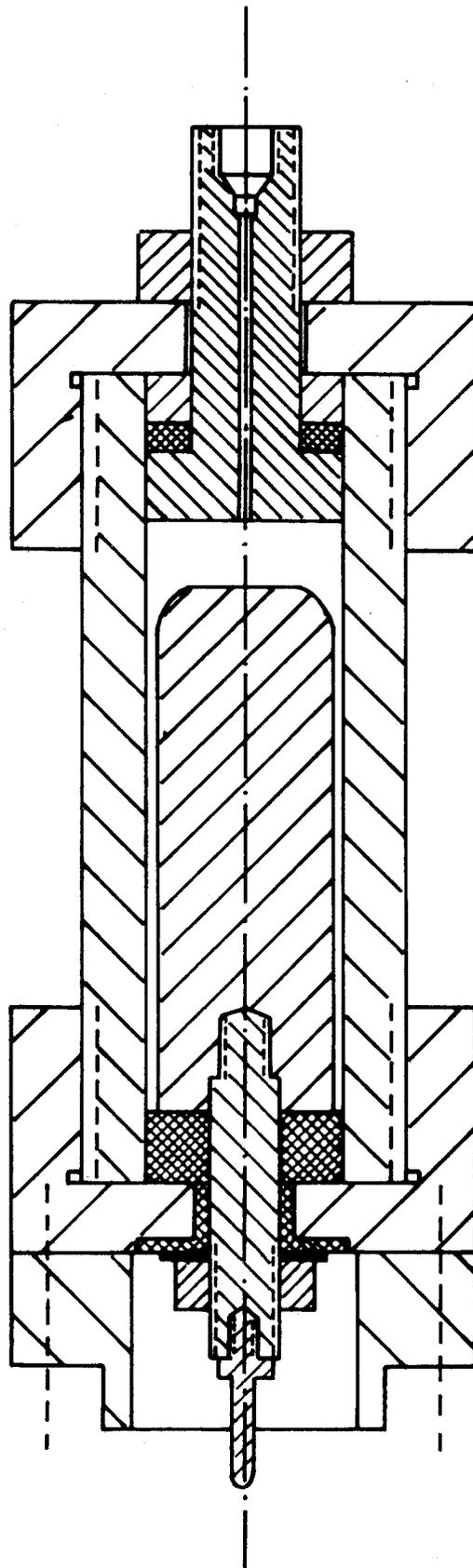
En gamme millimétrique, les cellules sont généralement réalisées aux dimensions des structures surdimensionnées (guide circulaire \emptyset 35 mm), utilisées couramment dans notre laboratoire.

Fréquence GHz	10^{-3}	8-12	18-26	72	168	290 - 330	500 - 6000
Grandeur mesurée	ϵ_0	$\epsilon' \epsilon''$	α	$\epsilon' \alpha$	α	α	α
Méthode de mesure		cavité	Transmission	Interféromè tre	Transmission	Transmission	Transmission
Longueur de cellule mm		10^3	$4 \cdot 10^3$	5 à 250	10 à 80	$10 \text{ à } 10^3$	3 à 80
Fenêtres	T	T	T	T	T-P-Q	T	T-P-Q

T téflon P polythène Q quartz

TABLEAU V-1



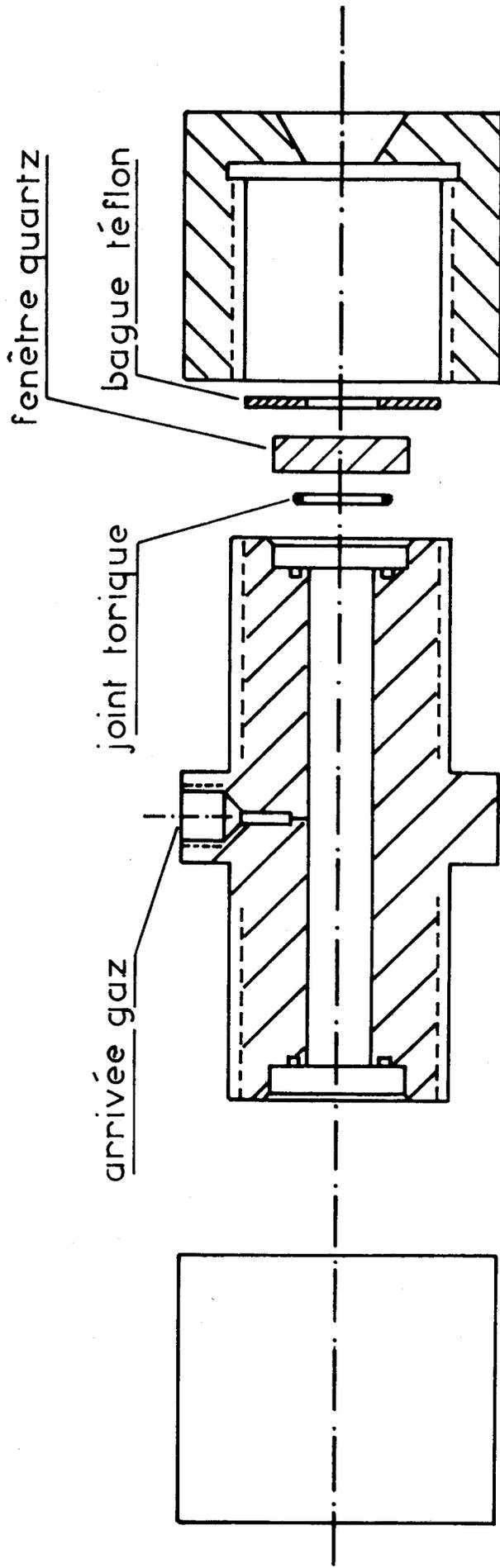


ECHELLE : 1

Cellule de mesure de la permittivité statique

Fig.5-4



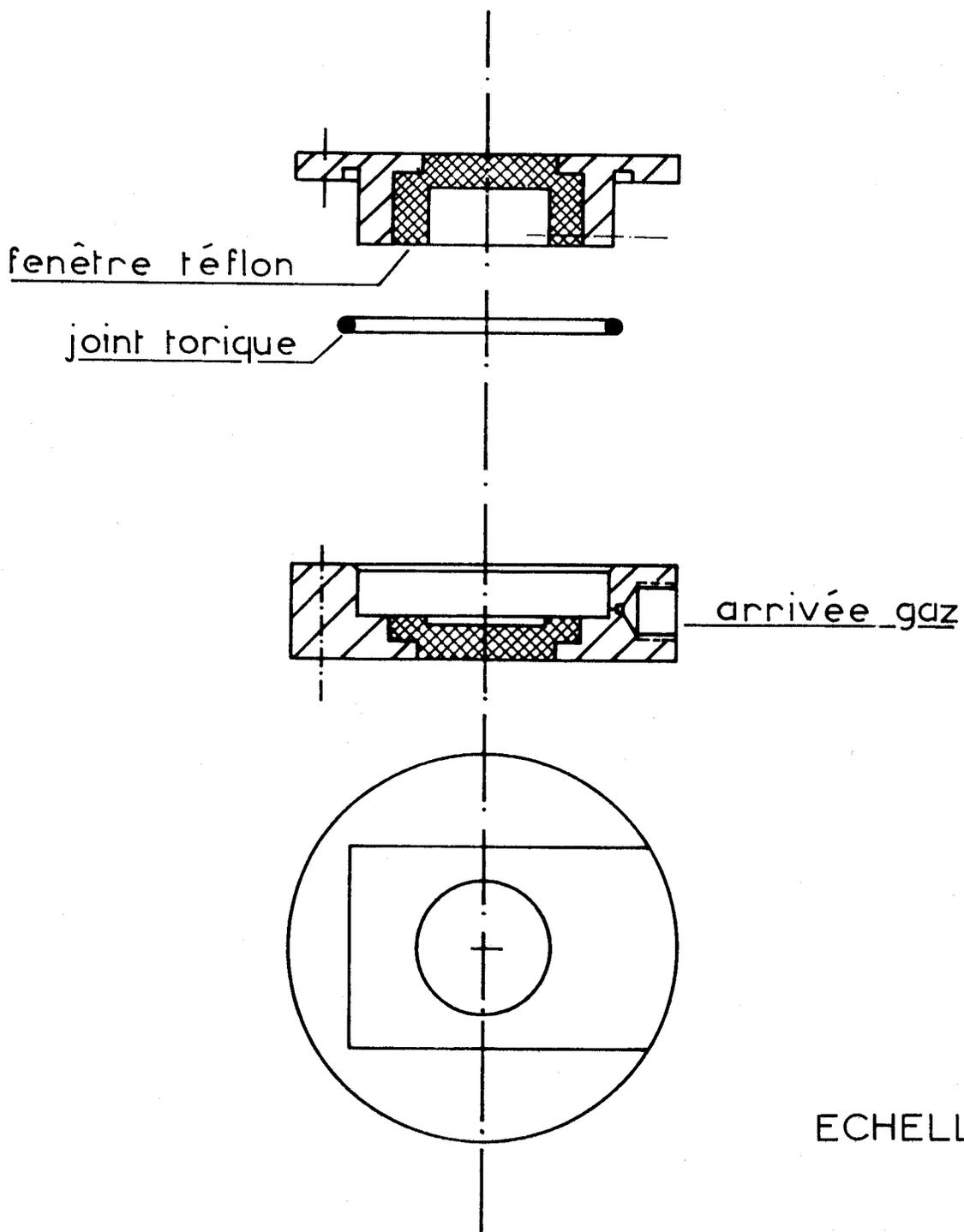


Cellule infra-rouge lointain (Beckman)

Fig.5-5

ECHELLE : 1





ECHELLE : 1

Cellule infra_rouge lointain (Cameca)

Fig.5_6



En gamme infra-rouge lointain, l'ouverture des cellules est choisie suffisamment importante ($\phi > 10$ mm) pour utiliser au mieux l'intensité du faisceau émis par la source.

Il reste ensuite à résoudre les problèmes purement mécaniques, pour obtenir une tenue correcte en fonction des pressions utilisées.

Les gaz utilisés étant non corrosifs (sauf quelques traces de H_2S dans OCS), le matériau utilisé est le laiton qui possède de bonnes qualités d'usinage et permet par ailleurs d'obtenir peu de pertes dans les parois.

Nous avons réalisé 13 cellules différentes, de longueurs comprises entre 3 et 410^3 mm (tableau V.1).

A titre d'exemple, nous donnons Fig(5-4), (5-5) et (5-6) :

- la cellule utilisée à 1 MHz (mesure de ϵ_0)
- deux types de cellules utilisées en infra-rouge lointain.

Remarquons que l'étanchéité peut être obtenue soit par des joints toriques, soit par des joints auto-serrant [124] ou directement par les fenêtres quand celles-ci sont réalisées en téflon ou en polythène.

Une attention toute particulière a été donnée aux fenêtres utilisées, surtout en infra-rouge lointain où le signal disponible est toujours relativement faible. Nous avons utilisé trois matériaux différents : téflon, polythène et quartz.

Le téflon et le polythène possèdent des propriétés mécaniques qui facilitent l'obtention de l'étanchéité des cellules et de plus sont pratiquement transparents au rayonnement électromagnétique jusque 100 cm^{-1} .

Néanmoins ces matériaux présentent deux défauts :

- d'une part d'un point de vue purement mécanique leur résistance est relativement faible. Ainsi il faut prendre 10 mm d'épaisseur sous

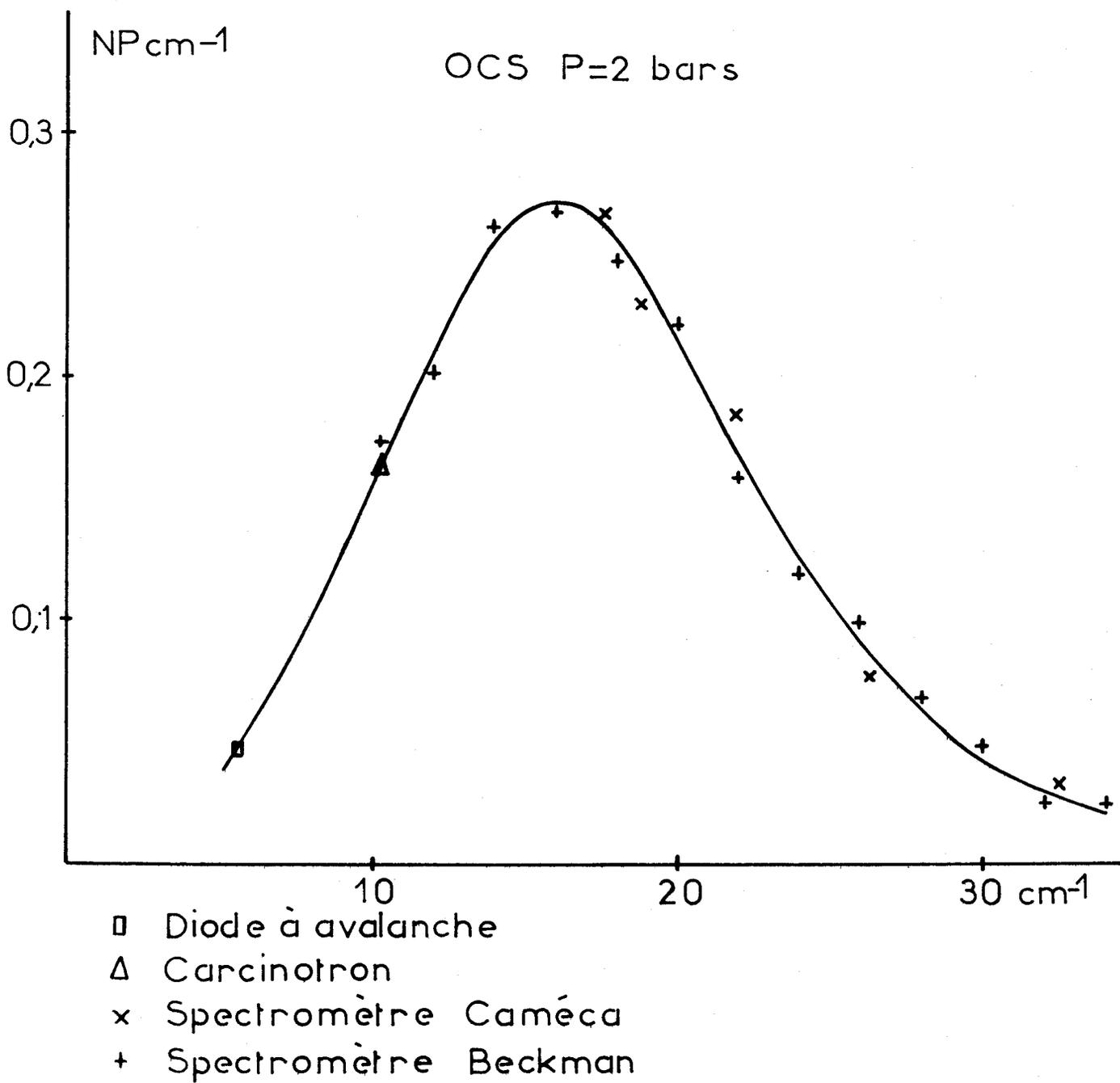


Fig.5_7



un diamètre de 10 mm pour résister à une pression de 150 bars, sinon les déformations sont prohibitives.

- d'autre part nous avons constaté une adsorption sélective (essentiellement marquée dans le cas de OCS) au niveau de ces fenêtres, en particulier pour le polythène. Ce phénomène est très gênant quand on opère sur un mélange, car la concentration varie au cours de la manipulation.

Le quartz par contre, en dépit d'une raie d'absorption centrée sur 70 cm^{-1} , est beaucoup plus intéressant. Il n'adsorbe pratiquement aucun des gaz utilisés et est très résistant : une fenêtre d'épaisseur 5 mm sous un diamètre de 10 mm résiste à une pression de 150 bars.

CONCLUSION

L'adaptation des différentes techniques de mesure, associée à la réalisation d'un ensemble de mise en oeuvre des gaz comprimés, nous a permis d'obtenir le coefficient d'absorption dans tout le spectre, pour une gamme de pression étendue. En particulier en gamme millimétrique et infra-rouge lointain, l'ensemble des résultats obtenus est particulièrement cohérent ainsi que le montre la Fig(5-7) où nous avons reporté les points expérimentaux obtenus par quatre techniques différentes, dans le cas de 2 bars d'OCS.

Cet aspect est particulièrement intéressant car il nous a permis dès 1970 [82, 83] de préciser les parties mal connues des spectres.

Enfin, l'expérience ainsi acquise, pourrait être précieuse pour des études à des pressions plus élevées : de 200 à 1000 bars.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous nous sommes efforcés d'obtenir une description satisfaisante des profils d'absorption dipolaire, présentés en phase gazeuse par des molécules polaires de structure simple, possédant de faibles constantes de rotation, à partir de nombreuses mesures effectuées dans une large gamme de fréquences, couvrant le domaine hertzien et infra-rouge lointain.

En opérant sur des mélanges avec des matrices inertes et même sur les corps purs, nous avons pu ainsi caractériser le comportement moléculaire, dans un milieu où la détermination du mouvement d'une molécule en interaction avec son entourage, peut s'obtenir à partir d'un nombre réduit d'hypothèses.

Dans le domaine des faibles pressions, le comportement quantique des spectres est relativement bien décrit par plusieurs modèles qui deviennent quasi identiques quand la pression tend vers zéro. Par contre, dans le domaine des pressions où s'effectue la transition entre la mécanique quantique et la mécanique classique, l'interprétation des profils spectraux reste toujours d'un abord délicat, bien que de nombreux auteurs se soient intéressés à ce problème.

La description que nous avons obtenue dans ce cas est relativement qualitative; elle n'en constitue pas moins une approche nouvelle, qui par l'introduction de la fonction mémoire associée à la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire, a permis de montrer l'importance du facteur de forme qu'il faut affecter aux transitions rotationnelles. Un tel point de vue, associé à une meilleure estimation des probabilités de transition, tenant compte de la présence du potentiel intermoléculaire, devrait permettre d'aboutir à une meilleure description des spectres dans cette zone de pressions.

Dans le domaine des fortes pressions, où la description s'effectue en mécanique classique, les informations obtenues doivent aboutir à une meilleure connaissance des mécanismes fondamentaux de la dynamique moléculaire en phase condensée.

En effet, le milieu considéré permet, parmi les différents paramètres caractérisant l'évolution d'une molécule, d'isoler un mouvement de rotation pur, perturbé seulement par des interactions dont le caractère aléatoire peut se réduire à une loi de distribution (temporelle) de Poisson. L'étude théorique envisagée pour décrire les résultats expérimentaux, utilise des hypothèses physiques relativement simples, ce qui permet par l'intermédiaire du formalisme de la fonction mémoire :

- d'une part de calculer la fonction de corrélation du moment dipolaire et le profil spectral

- d'autre part de relier entre elles les théories de Gordon, Harp et Berne et Birnbaum.

L'accord obtenu entre théorie et expérience est généralement satisfaisant et un tel résultat permet d'envisager :

- d'un point de vue expérimental, l'étude de milieux plus condensés tels que la phase gazeuse comprimée à des pressions de l'ordre du kilobar ou la phase liquide, dans certaines conditions ; dans ce cas, les effets observés sur les profils spectraux doivent devenir plus importants,

- d'un point de vue théorique, une extension de la méthode utilisée, à la détermination d'harmoniques sphériques de rang plus élevé, ce qui permettrait une comparaison avec les résultats fournis par d'autres techniques expérimentales : effet Raman par exemple.

ANNEXES

ANNEXE 1

Calcul de $\phi_{RL}(t)$ (développement en série)

Dans l'approximation classique, on peut dans les expressions des carrés des éléments de matrice du moment dipolaire, et des fréquences de transition, confondre J et $J + 1$ [17, 53, 76].

Il faut donc calculer l'intégrale :

$$(1) \quad \phi_{RL}(t) = \int_0^{\infty} dJ \int_{-J}^{+J} f_{JK} \left[\frac{K^2}{J^2} + \frac{J^2 - K^2}{J^2} \cos 4\pi BJT \right] dK$$

où :

$$f_{JK} = 2J \sqrt{\frac{B^2 C h^3}{\Pi(kT)^3}} \exp \left[-\frac{h}{kT} \left[BJ^2 + (C - B) K^2 \right] \right]$$

1°) Cas $C > B$

On effectue les changements de variables :

a) $J' = J\sqrt{\alpha}$ $K' = K\sqrt{\beta}$ où : $\alpha = \frac{Bh}{kT}$, $\beta = \frac{C - B}{kT} h$

b) $K' = R \sin \theta$ $J' = R \cos \theta$ (coordonnées cylindriques)

L'intégrale (1) devient alors :

$$\phi_{RL}(t) = 4 \frac{\sqrt{\alpha + \beta}}{\beta\sqrt{\Pi\beta}} \int_0^{\infty} R^2 e^{-R^2} dR \int_0^{\text{Arctg}\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}} \left\{ \alpha \left[\frac{1}{\cos \theta} - \cos \theta \right] + \left[(\alpha + \beta) \cos \theta - \frac{\alpha}{\cos \theta} \right] \cos R\omega_M \cos \theta t \right\} d\theta$$

où :

$$\omega_M^2 = \frac{2kT}{I_B}$$

Cette expression n'étant pas intégrable, on développe $\cos(R\omega_M \cos \theta t)$ suivant les puissances de t . En permutant alors les signes \int et \sum , on est amené à calculer des intégrales de la forme :

$$I_n = \int_0^\infty R^{2n+2} e^{-R^2} dR \int_0^{\text{Arctg} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}} \cos^{2n+1} \theta d\theta$$

où les variables sont séparées.

On obtient alors :

$$\int_0^\infty R^{2n+2} e^{-R^2} dR = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n+1)}{2^{n+2}} \sqrt{\pi}$$

puis :

$$\int_0^{\text{Arctg} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}} \cos^{2n+1} \theta d\theta = \int_0^{\text{Arctg} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}} \cos \theta (1 - \sin^2 \theta)^n d\theta = \int_0^{\sqrt{\frac{C-B}{C}}} \sqrt{\frac{C-B}{C}} (1-x^2)^n dx$$

intégrale qui se calcule aisément (formule du binôme).

En tenant compte des différentes constantes et en regroupant les termes de même puissance, on obtient facilement les relations (3-7) et (3-8)

2°) Cas B > C

Le calcul se conduit de la même manière mais en posant :

$$K' = R \text{ sh} \theta \quad J' = R \text{ ch} \theta$$

Notons que les relations (3-7) et (3-8) que nous avons données, sont valables $\forall B/C$.

ANNEXE 2

Considérons la fonction $g(p) = \frac{f(p + \alpha)}{1 - \alpha f(p + \alpha)}$ (transformées de Laplace)

dans laquelle :

$$f(p) = \frac{a}{p + \alpha} + h(p) \quad a = C^{te} \quad (1)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} h(t) = 0 \quad (2)$$

On veut montrer qu'aux temps longs ($t \rightarrow \infty$), $g(t) \rightarrow a \exp[-(1-a)\alpha t]$

Pour celà, formons la différence :

$$y(p) = \frac{a}{p + \alpha(1-a)} - g(p) = \frac{N(p)}{D(p)} \quad (3)$$

Sachant que : $\lim_{t \rightarrow \infty} y(t) = \lim_{p \rightarrow 0} p y(p)$, il suffit de montrer que :

$$\lim_{p \rightarrow 0} p N(p) = 0 \text{ et } D(p) \neq 0$$

Or, à partir de la relation (3) on obtient immédiatement :

$$pN(p) = p \left[a + \frac{p - \alpha}{p + \alpha} + (p + \alpha) h(p) \right] \rightarrow 0 \quad (\text{cf relation (2)})$$

et $D(p) \neq 0$

pour $p \rightarrow 0$, à condition que l'on ait : $\alpha \neq 0$

Donc $y(t) \rightarrow 0$ pour $t \rightarrow \infty$ (C.Q.F.D)

La propriété démontrée ci-dessus, peut s'appliquer aux fonctions :

$$\left[\begin{array}{l} \phi_{\Omega}(p) = \frac{\phi_{\Omega RL}(p + \alpha)}{1 - \alpha \phi_{RL}(p + \alpha)} \\ \phi_{\Omega RL}(p + \alpha) = \frac{a(\Omega)}{p + \alpha} + b(\Omega) \frac{(p + \alpha)}{(p + \alpha)^2 + \Omega^2} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} \phi(p) = \frac{\phi_{RL}(p + \alpha)}{1 - \alpha \phi_{RL}(p + \alpha)} \\ \phi_{RL}(p + \alpha) = \frac{\phi_{NR}}{p + \alpha} + \phi_{RR}(p + \alpha) \end{array} \right.$$

on obtient alors immédiatement :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \phi_{\Omega}(t) = a(\Omega) e^{-\alpha b(\Omega) t} \quad \text{soit :} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \phi_M(t) = \int_0^{\infty} f(\Omega) a(\Omega) e^{-\alpha b(\Omega) t} d\Omega$$

et en remarquant que $1 - \phi_{NR} = \langle b(\Omega) \rangle_{\Omega}$ et $\phi_{NR} = \langle a(\Omega) \rangle_{\Omega}$:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \phi_J(t) = \int_0^{\infty} f(\Omega) a(\Omega) e^{-\alpha \langle b(\Omega) \rangle_{\Omega} t} d\Omega$$

ANNEXE 3

Bien des relations théoriques (Chap. III) n'ont pas de solutions analytiques simples et pour obtenir des informations quantitatives compatibles avec les résultats expérimentaux ^{*}, seule une analyse numérique est possible.

Nous avons donc été amené à utiliser largement de telles méthodes, les calculs étant effectués sur ordinateur :

- soit par l'auteur, sur un périphérique individuel, l'accès à l'unité centrale se faisant en temps partagé (système dit "time sharing" ^{**}),

- soit au centre de calcul numérique ^{***} de l'unité I.E.E.A. de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I

Il ne peut évidemment être question d'aborder les différents problèmes qui ont dû être résolus pour mener à bien ce travail. Nous donnons simplement, à titre d'exemple, l'organisation d'un des nombreux programmes (Algol 60) utilisés.

Calcul de la fonction de corrélation $\phi_M(t)$

Dans le cas du modèle de diffusion M, la fonction $K_\Omega(t)$ étant connue analytiquement, nous avons tout d'abord calculé la fonction $\phi_\Omega(t)$ à partir de

* Dans certains cas, il s'agit au contraire de traiter numériquement des résultats expérimentaux : Chap. IV § 4.2.1. (Calcul de fonctions de corrélation expérimentales)

** Ordinateur Bull-G.E, devenu depuis lors Honeywell Bull

*** Nous tenons à remercier ici Mr TREMOUILLE, technicien, qui depuis un an nous a apporté une aide matérielle efficace.

la résolution de l'équation intégrale différentielle :

$$(1) \dot{\phi}_{\Omega}(t) = - \int_0^t \phi_{\Omega}(u) K_{\Omega}(t-u) du \quad \text{où} \quad K_{\Omega}(t-u) = K_{\Omega RL}(t-u) e^{-\frac{t-u}{\tau}}$$

On obtient ensuite $\phi_M(t)$ en calculant $\langle \phi_{\Omega}(t) \rangle_{\Omega}$ (intégration)

Calcul de $\langle \phi_{\Omega}(t) \rangle_{\Omega}$

La grandeur $\phi_{\Omega}(t)$ étant supposée connue, le problème est simple puisqu'il s'agit de calculer * une intégrale. En utilisant la méthode des trapèzes on a :

$$(2) \phi_M(t) = \frac{f(0) \phi_0(t) + f(N\Delta\Omega) \phi_{N\Delta\Omega}(t)}{2} + \sum_{n=1}^{N-1} f(n\Delta\Omega) \phi_{n\Delta\Omega}(t)$$

Le calcul préalable des grandeurs $f(\Omega)$, $a(\Omega)$ et $b(\Omega)$, montre qu'il suffit d'envisager l'intégration de la relation (2) en choisissant les bornes de telle sorte que :

$$0 < n < N \quad N = 50 \quad \Delta\Omega = 0,1$$

Pour obtenir la relation (2), il faut donc :

- calculer préalablement $f(n\Delta\Omega)$, grandeur mise en mémoire dans un tableau linéaire

- disposer des grandeurs $\phi_{n\Delta\Omega}(t)$

* Tous les calculs sont effectués avec des variables réduites (nombres sans dimensions) : Ω/ω_M , t/τ_M , τ/τ_M etc...

Calcul de $\phi_{n\Delta\Omega}(t)$

Numériquement, l'équation (1) se résoud facilement ^{*}, en effectuant les calculs de proche en proche. On obtient ainsi :

$$(3) \quad \phi_{n\Delta\Omega}(k\Delta t) = \left[1 - \frac{1}{4} (\Delta t)^2 \right] \left\{ 1 + \frac{(\Delta t)^2}{4} - (\Delta t)^2 \left[\frac{S_k}{2} + \phi_{n\Delta\Omega}(\Delta t) S_{k-1} + \dots + \dots + \phi_{n\Delta\Omega}[(k-1)\Delta t] S_1 \right] \right\}$$

où :

$$S_k = \frac{K_{n\Delta\Omega}(0) + K_{n\Delta\Omega}(k\Delta t)}{2} + \sum_{p=1}^{k-1} K_{n\Delta\Omega}(p\Delta t)$$

Ces calculs étant à effectuer pour $0 < t/\tau_M < 5$, on a alors :

$$0 < k < M \quad M = 50 \quad \Delta t = 0,1$$

Dans son principe, le problème est donc résolu. Néanmoins, il faut s'inquiéter du nombre de points de calcul à effectuer. Pour une valeur de τ et pour une valeur de $t = k\Delta t$, en se limitant à l'ordre de grandeur, le nombre de points calcul pour obtenir la relation (3) est donné par :

$$Y(k) \sim 1 + 2 + \dots + k = \frac{k}{2} (1 + k)$$

On obtient ainsi en tenant compte de toutes les valeurs de t :

* Voir Berne [14] et Desplanques [12].

$$\begin{array}{l} \Delta t \qquad Y(1) = \frac{1}{2} (1 + 1) \\ \\ 2\Delta t \qquad Y(2) = \frac{2}{2} (1 + 2) \\ \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ M\Delta t \qquad Y(M) = \frac{M}{2} (1 + M) \end{array}$$

$$Y(n\Delta\Omega) = \sum_1^M Y(k) = \frac{M}{4} (1 + M) + \frac{M}{12} (M + 1) (2M + 1)$$

soit :
$$Y(n\Delta\Omega) = \frac{M}{4} (1 + M) \left[1 + \frac{2M+1}{3} \right]$$

Après intégration dans la relation (2), le nombre total de points doit encore être multiplié par N. On obtient alors :

$$(4) \qquad Y = NY (n\Delta\Omega) \sim 10^6$$

Compte tenu du temps nécessaire pour effectuer chaque calcul élémentaire, cette valeur est prohibitive, d'autant plus que l'estimation donnée par la relation (4) est optimiste, puisqu'elle suppose une mise en mémoire possible pour $\phi_{n\Delta\Omega}(k\Delta t)$, $K_{n\Delta\Omega}(k\Delta t)$ et S_k , ce qui n'est pas le cas (nombre limite de positions mémoire).

La solution consiste à utiliser comme mémoire annexe, deux bandes ^{*} magnétiques D_1 et D_2 sur lesquelles on peut inscrire ou lire (à tour de rôle) les résultats partiels $K_{n\Delta\Omega}(k\Delta t)$ et S_k , qui interviennent dans le calcul des quantités $K_{n\Delta\Omega}(q\Delta t)$, et S_q où : $q > k$.

Avec le programme ainsi structuré le temps calcul est de l'ordre de 1H15' pour une valeur de τ (50 valeurs de t).

* L'utilisation de disques magnétiques permettrait d'effectuer plus rapidement les calculs (diminution du temps d'accès).

BIBLIOGRAPHIE

B I B L I O G R A P H I E

- 1 WERTHEIMER, R., 1972, Cours D.E.A. d'Optique, Lille I
- 2 LEBRUN, A., 1967, Cours D.E.A. Hyperfréquences, Lille I
- 3 DEBYE, P., 1929, Polar Molécules, Dover Publications (N.Y)
- 4 FONTAINE, J., 1971, Thèse Doctorat d'Etat, Lille I
- 5 CHAPOTON, A., Thèse Doctorat d'Etat, Lille I (à paraitre)
- 6 CHAPOTON, A., VANDORPE, B., WACRENIER, J.M., 1969, CR Acad. Sc. Paris 268 C, 4729
- 7 CONSTANT, E., LEROY, Y., RACZY, L., 1965, CR Acad. Sc. Paris 261 B, 4687
- 8 LASSIER, B., BROT, C., 1968, Chem. Phys. Lett., 1, 581
- 9 KUBO, R., 1959, Lectures in Theoretical Phys. (Interscience Pub)
- 10 KUBO, R., 1966, Report on Prog. in Phys., 29, 255
- 11 BROT, C., 1972, Ecole d'Eté, Menton
- 12 DESPLANQUES, P., Thèse Doctorat d'Etat, Lille I (à paraitre)
- 13 WILLIAMS, G., 1972, Chem. Rev., 72, 55

- 14 BERNE, B.J., HARP, G.D., 1970, Adv. in Chem. Phys., 17, 63
- 15 BIRNBAUM, G., COHEN, E.R., 1970, J. Chem. Phys., 53, 2885
- 16 LEROY, Y., 1967, Thèse Doctorat d'Etat, Lille I
- 17 TOWNES, C.H., SCHAWLOW, A.L., 1955, Microwave Spect. (Mc Graw Hill)
- 18 GORDY, W., SMITH, W.V., TRAMBARULO, R.F., 1953, Microwave Spect.
(J. Wiley)
- 19 GLARUM, S.H., 1960, J. Chem. Phys., 33, 639 et 1377
- 20 COLE, R.H., 1965, J. Chem. Phys., 42, 637
- 21 RIVAIL, J.L., 1969, J. Chem. Phys. (F), 66, 981
- 22 GOULON, J., 1972, Thèse Doctorat d'Etat, Nancy I
- 23 LEROY, Y., CONSTANT, E., 1966, CR Acad. Sc. Paris, 262 B, 1391
- 24 LEROY, Y., CONSTANT, E., ABBAR, C., DESPLANQUES, P., 1967-68,
Adv. in Mol. Relax. Proc., 1, 273
- 25 CONSTANT, E., GALATRY, L., LEROY, Y., ROBERT, D., 1968, J. Chim. Phys.
(F), 65, 1022
- 26 FAUQUEMBERGUE, R., LEROY, Y., DESPLANQUES, P., 1969, CR Acad. Sc.
Paris, 269 C, 509
- 27 STEELE, W., 1963, J. Chem. Phys., 38, 2404
- 28 SHIMIZU, H., 1965, J. Chem. Phys., 43, 24 53

- 29 LE MEN, 1967, Thèse Doctorat d'Etat, Besançon
- 30 DESPLANQUES, P., 1969, Thèse de 3^e cycle, Lille I
- 31 BROT, C., DARMON, I., 1971, Mol. Phys., 5, 785
- 32 BELLEMANS, A., KÖHLER, M., GRANCBERG, M., 1969, J. Chem. Phys.,
51, 2578
- 33 HARP, G.D., BERNE, B.J., 1970, Phys. Rev., 2, 975
- 34 DESPLANQUES, P., CONSTANT, E., 1971, CR Acad. Sc. Paris, 272 B, 1354
- 35 GORDON, R.G., Adv. in Magn. Res., 3, 1
- 36 VAN-VLECK, J.H., WEISSKOPF, V.F., Rev. Mod. Phys., 17, 227
- 37 ANDERSON, P.W., 1949, Phys. Rev., 76, 647
- 38 ANDERSON, P.W., 1950, Phys. Rev., 80, 511
- 39 TSAO, C.J., CURNUTTE, B., 1962, J.Q.S.R.T., 2, 41
- 40 BARANGER, M., 1958, Phys. Rev., 111, 481
- 41 BARANGER, M., 1958, Phys. Rev., 111, 494
- 42 BARANGER, M., 1958, Phys. Rev., 112, 855
- 43 KOLB, A.C., GRIEM, H., 1958, Phys. Rev., 111, 514
- 44 FANO, U., 1963, Phys. Rev., 131, 259
- 45 BEN RENVEN, A., 1965, Phys. Rev. Lett., 14, 349

- 46 BEN RENVEN, A., 1966, Phys. Rev., 141, 34
- 47 BEN RENVEN, A., 1966, Phys. Rev., 145, 7
- 48 ROBERT, D., 1967, Thèse Doctorat d'Etat, Besançon
- 49 ROBERT, D., GIRAUD, M., GALATRY, L., 1969, J. Chem. Phys., 51, 2192
- 50 GIRAUD, M., ROBERT, D., GALATRY, L., 1970, J. Chem. Phys., 53, 352
- 51 LEROY, Y., 1967, 2ème sujet Thèse Doctorat d'Etat, Lille I
- 52 BOUDOURIS, G., 1968, Scuola Nazionale Di Struttura Della Materia,
Perugia (Italia)
- 53 BIRNBAUM, G., 1957, J. Chem. Phys., 27, 360
- 54 MARYOTT, A.A., ESTIN, A., BIRNBAUM, G., 1960, J. Chem. Phys., 32, 1501
- 55 BIRNBAUM, G., MARYOTT, A.A., 1964, J. Chem. Phys., 41, 154
- 56 BIRNBAUM, G., 1966, Phys. Rev., 150, 101
- 57 FRENKEL, L., KRYDER, S.J., MARYOTT, A.A., 1966, J. Chem. Phys.,
44, 2610
- 58 GORDON, R.G., 1966, J. Chem. Phys., 45, 1635
- 59 GORDON, R.G., 1963, J. Chem. Phys., 38, 1724
- 60 GORDON, R.G., 1966, J. Chem. Phys., 44, 1830
- 61 MC CLUNG, R.E.D., 1969, J. Chem. Phys., 51, 3842
- 62 MC CLUNG, R.E.D., 1970, J. Chem. Phys., 55, 3459

- 63 LEGAY, D., 1970, Thèse 3° cycle, Paris
- 64 CALOINE, P.B., 1972, Thèse Doct. Ing., Bordeaux I
- 65 FIXMAN, M., RIDER, K., 1969, J. Chem. Phys., 51, 2425
- 66 RACZY, L., 1966, Thèse Doctorat d'Etat, Lille I
- 67 FAUQUEMBERGUE, R., 1968, Thèse 3° cycle, Lille I
- 68 CONSTANT, E., 1962, Thèse Doctorat d'Etat, Lille I
- 69 RISBOURG, A., LIEBAERT, R., 1967, CR Acad. Sc. Paris, 264 C, 237
- 70 FAUQUEMBERGUE, R., RACZY, L., 1967, CR Acad. Sc. Paris, 264 C, 1213
- 71 VAN KREVELD, M.E., 1969, Thèse, Amsterdam
- 72 POURCIN, J., BACHET, G., COULON, R., 1967, CR Acad. Sc. Paris, 264 B, 975
- 73 BACHET, G., 1966, Thèse 3° cycle, Marseille
- 74 DARMON, I., GERSCHEL, A., BROT, C., 1970, Chem. Phys Lett., 7, 53
- 75 DARMON, I., GERSCHEL, A., BROT, C., 1971, Chem. Phys. Lett., 8, 454
- 76 BIRNBAUM, G., COHEN, E.R., RUSK, J.R., 1968, J. Chem. Phys., 49, 5150
- 77 BIRNBAUM, G., 1966, Mic. Pressure Broadening, North Am. Aviation Science Center Report, Thousand Oaks (California)
- 78 LINNIMA, F.A., BUSHWOVITH, A.V., ROUSE, A.G., 1954, Phys. Rev., 96, 434

- 79 KRISHNAJI, SHYAM Lal Srivastava, 1967, J. Chem. Phys., 47, 1885
- 80 MURPHY, J.S., BOGGS, J.E., 1967, J. Chem. Phys., 47, 4152
- 81 TETENBAUM, S.J., 1952, Phys. Rev., 88, 772
- 82 BLIOT, F., CANTEGRIT, B., LEROY, Y., 1970, Colloque d'Optique
Ultra Hertzienne, Bordeaux
- 83 BLIOT, F., CANTEGRIT, B., CONSTANT, E., 1970, CR Acad. Sc. Paris,
271 B, 1174
- 84 CANTEGRIT, B., 1972, Thèse 3° cycle, Lille I
- 85 BIRNBAUM, G., HO, W., ROSENBERG, A., 1971, J. Chem. Phys., 55, 1039
- 86 HO, W., BIRNBAUM, G., ROSENBERG, A., 1971, J. Chem. Phys., 55, 1028
- 87 ROSENERG, A., BIRNBAUM, G., 1968, J. Chem. Phys. Lett., 48, 1396
- 88 BAISE, A.I., 1971, Chem. Phys. Lett., 9, 627
- 89 GERSCHEL, A., BROT, C., 1972, Mol. Phys., 23, 317
- 90 DEFAUW, P., 1972, Rapport D.E.A., Lille I
- 91 BLIOT, F., ABBAR, C., CONSTANT, E., 1972, Mol. Phys., 24, 241
- 92 GORDON, R.G., 1969, Adv. in. Chem. Phys., 15, 79
- 93 BLIOT, F., ABBAR, C., CONSTANT, E., 1971, CR Acad. Sc. Paris
272 B, 1248
- 94 ST PIERRE, A.G., STEELE, W.A., 1969, Phys. Rev., 184, 172

- 95 BLIOT, F., CONSTANT, E., Chem. Phys. Lett. (à paraître)
- 96 BERNE, B.J., BOOM, J.P., RICE, S.A., 1966, J. Chem. Phys., 45, 1086
- 97 MORI, H., 1965, Prog. in Theoretical Phys. (Kyoto), 33, 423
- 98 BERNE, B.J., JORTNER, J., GORDON, R.G., 1967, J. Chem. Phys., 47, 1600
- 99 HIRSCHFELDER, J.O., CURTISS, C.F., BIRD, R.B., 1954, Mol. The. of Gases and Liquids, J. Wiley (N.Y).
- 100 LANDAU, L., LIFCHITZ, E., 1967, Mécanique, Ed. Moscou.
- 101 CONSTANT, M., 1972, Thèse 3^e cycle, Lille I
- 102 CONSTANT, M., FAUQUEMBERGUE, R., J. Chem. Phys. Lett. (à paraître)
- 103 CONSTANT, M., FAUQUEMBERGUE, R., J. Chem. Phys. Lett. (à paraître)
- 104 KARPLUS, R., SCHWINGER, J., 1948, Phys. Rev., 73, 1020
- 105 BROT, C., 1967, J. Phys. (F), 28, 789
- 106 GALATRY, L., 1965, Colloque du C.N.R.S., Bordeaux
- 107 ANDERSON, ROY S., 1955, Phys. Rev., 97, 1654
- 108 BATTAGLIA, A., CATTANI, M., TARRINI, 1969, Nuovo Cimento, 61, 193
- 109 TOWNES, C.H., HOLDEN, A.N., MERRITT, F.R., 1948, Phys. Rev., 74, 1113
- 110 GILLIAM, O.R., EDWARDS, M.D., GORDY, W., 1949, Phys. Rev., 75, 1014
- 111 BOUDOURIS, G., 1963, J. Of Research of the N.B.S., 67 D, 631

- 112 BIRNBAUM, G., MARYOTT, A.A., 1953, Phys. Rev., 92, 270
- 113 POURPRIX, B., ABBAR, C., CONSTANT, E., 1970, CR Acad. Sc. Paris, 270 B, 828
- 114 BOITTIAUX, B., FAUQUEMBERGUE, R., DESPLANQUES, P., 1970, CR Acad. Sc. Paris, 271 C, 1409
- 115 DESPLANQUES, P., CONSTANT, E., 1972, CR Acad. Sc. Paris, 274 B, 611
- 116 LEROY, Y., BAROIS, J.L., CONSTANT, E., 1966, CR Acad. Sc. Paris, 262 B, 1160
- 117 BAROIS, J.L., 1967, Thèse Doct. Ing. Lille I
- 118 BLIOT, F., LIEBAERT, R., RACZY, L., 1966, CR Acad. Sc. Paris, 263 C, 969
- 119 LIEBAERT, R., 1962, Thèse Doct. d'Etat, Lille I
- 120 DESCHEERDER, P., 1971, Rapport D.E.A., Lille I
- 121 LEROY, Y., CHIVE, M., 1970, Coll. Opt. Ultra Hertz., Bordeaux
- 122 HADNI, A., 1964, Ann. Phys., 9, 9
- 123 VANBREMEERSCH, J., Mémoire. Ing. C.N.A.M. à paraître
- 124 COULON, R., 1958, J. des Rech. du C.N.R.S., 45, 305

T A B L E D E S M A T I E R E S

<u>INTRODUCTION</u>	6
---------------------------	---

CHAPITRE I - RAPPEL DES THEORIES DE L'ABSORPTION DIPOLAIRE

<i>Introduction</i>	10
<i>1.1. Relations théoriques essentielles</i>	11
<i>1.2. Absorption dipolaire en phase gazeuse</i>	15

CHAPITRE 2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

<i>Introduction</i>	18
<i>2.1. Molécules étudiées</i>	18
<i>2.2. Analyse des résultats expérimentaux</i>	20
<i>2.2.1. Spectres de raies</i>	22
<i>2.2.2. Spectres continus</i>	23
<i>Conclusion</i>	25

CHAPITRE 3 - ETUDE THEORIQUE DE LA FONCTION DE CORRELATION D'ORIENTATION DU MOMENT DIPOLAIRE ET DU PROFIL SPECTRAL CORRESPONDANT

<i>Introduction</i>	26
<i>3.1. Dynamique moléculaire en rotation libre</i>	
<i>3.1.1. Fonction de corrélation du moment dipolaire</i>	27
<i>3.1.2. Fonction mémoire du moment dipolaire</i>	35
<i>3.1.3. Profils spectraux</i>	39
<i>3.2. Dynamique moléculaire en rotation perturbée</i>	
<i>3.2.1. Hypothèses générales</i>	41
<i>3.2.2. Fonction de corrélation du moment dipolaire</i>	42
<i>3.2.2.1. Cas des interactions dans le sous-ensemble des ..</i> <i>molécules ayant un moment cinétique donné (Modèle M)</i>	44
<i>3.2.2.2. Cas des interactions dans l'ensemble des</i> <i>molécules considérées</i>	47

3.2.3. Propriétés et particularités des fonctions de corrélation obtenues	
3.2.3.1. Comportement aux temps courts	48
3.2.3.2. Comportement aux temps longs	50
3.2.3.3. Comportement aux temps moyens	52
3.2.4. Profils spectraux	53
3.3. Essai d'extension des modèles classiques. Liaison avec les théories des largeurs de raies	
3.3.1. Hypothèses initiales	57
3.3.2. Recherche d'un facteur de forme à partir d'une équivalence en mécanique quantique du modèle M	59
3.3.3. Spectre d'absorption global	64
Conclusion	65

CHAPITRE 4 - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Introduction	67
4.1. Domaine des pressions faibles. Essai d'interprétation en mécanique quantique à partir des théories des largeurs de raies	69
4.2. Domaine des fortes pressions. Interprétation en mécanique classique à partir du formalisme de la fonction mémoire	
4.2.1. Analyse préliminaire	76
4.2.2. Analyse complète des résultats expérimentaux	
4.2.2.1. Mélanges	80
4.2.2.1.1. Mélanges N_2-CHF_3	81
4.2.2.1.2. Autres mélanges	85
4.2.2.2. Corps purs	86
4.2.2.2.1. CHF_3	
4.2.2.2.2. OCS	88
4.3. Recherche d'une interprétation globale. Essai de synthèse	
4.3.1. Introduction	90
4.3.2. Comparaison entre les descriptions quantiques et classique. Essai de synthèse	91

4.3.2.1. Influence du facteur de forme associé aux transitions rotationnelles	91
4.3.2.2. Etude et essai d'interprétation du temps moyen effectif séparant les collisions moléculaires	94
Conclusion	98

CHAPITRE 5 - TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

Introduction	101
5.1. Techniques de mesures	
5.1.1. Mesure de la permittivité statique	102
5.1.2. Mesures en gamme hertzienne (8-300 GHz)	102
5.1.2.1. Bandes centimétriques (8-26 GHz)	103
5.1.2.2. Bande millimétrique (72-330 GHz)	105
5.1.3. Mesures en infra-rouge lointain	106
5.2. Appareillage et cellules de mesure	
5.2.1. Mise en oeuvre des gaz comprimés	107
5.2.2. Cellules de mesure	109
Conclusion	111
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	112
<u>ANNEXES</u>	114
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	122

