

50376
1974 N° d'ordre : 303
158

50376
1974
158

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre DESPLANQUES



ABSORPTION DIPOLAIRE
ET DYNAMIQUE MOLECULAIRE
EN PHASE LIQUIDE

Soutenue le 5 Juin 1974, devant la Commission d'Examen

M. WERTHEIMER	Président
M. CONSTANT	Examineur
M. LEROY	Examineur
M. GALATRY	Invité
M. LASCOMBE	Invité

*La nature de la science n'est pas de simplifier les problèmes,
mais au contraire de les porter à un niveau de réflexion plus élevé.*

Friedrich HACKER

A MES PARENTS

A MA FEMME

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 1, dirigé par Monsieur le Professeur CONSTANT.

Celui-ci m'a accueilli dans son laboratoire en Octobre 1966, et dès le début m'a dirigé vers un sujet de recherche en plein essor. Il n'a cessé de m'aider dans la réalisation de ce travail et m'a permis de le mener jusqu'à son terme. Tout au long de ces huit années passées, j'ai recueilli les fruits de son imagination fertile et j'ai reconnu la clairvoyance de son sens physique. De tout cela, je lui exprime ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur WERTHEIMER a contribué dans le passé à ma formation scientifique et me fait aujourd'hui l'honneur de présider mon jury de thèse. Je lui en suis très vivement reconnaissant.

Je rends un hommage particulier à Monsieur le Professeur LEROY dont les recherches ont fécondé ce travail ; il en a suivi la gestation avec attention et intérêt. Je l'en remercie cordialement.

J'ai eu le plaisir de rencontrer maintes fois Messieurs les Professeurs GALATRY et LASCOTTE, tant dans leur laboratoire à Besançon et à Bordeaux, que lors de congrès scientifiques, de réunions R.C.P., ou des écoles d'été de Menton. Ils m'ont toujours témoigné sympathie et estime et leurs recherches ont inspiré une partie de ce travail. Je les remercie très sincèrement d'avoir accepté de se déplacer pour faire partie de mon jury.

Je suis heureux de pouvoir exprimer à Renaud FAUQUEMBERGUE ma reconnaissance pour la contribution qui est la sienne dans la partie expérimentale de ce travail, et pour le plaisir que j'ai eu à partager durant toutes ces années mes idées et mes découvertes avec un ami.

Ma sympathie s'adresse également à tous les membres du laboratoire et en particulier à François BLIOT et à Pierre DESCHEERDER pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues.

Enfin je remercie ceux qui sont les maîtres d'oeuvre de ce travail, Madame BLONDEL qui l'a dactylographié, Monsieur BRUGGEMAN qui a réalisé une bonne part des croquis, et Messieurs DEHORTER, LEMAIRE et PLUQUET pour qui le procédé de reproduction offset n'a plus de secret.

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

-=0000000=-

L'étude de la dynamique moléculaire en phase liquide a connu ces dernières années une extension considérable que l'on peut apprécier à la fréquence des publications ainsi qu'au nombre des colloques, séminaires, écoles d'été, etc... qui lui sont consacrés. Les causes de cet engouement sont multiples, et on peut citer les progrès réalisés dans l'étude thermodynamique des phénomènes irréversibles et dans la connaissance des potentiels intermoléculaires, le développement du calcul numérique sur ordinateur, l'avènement de nouvelles techniques expérimentales, l'amélioration et le raffinement progressifs apportés aux anciennes méthodes de mesure.

Parmi ces méthodes, la mesure de l'absorption dipolaire est la plus ancienne utilisée. Si cependant ses enseignements restaient limités jusque naguère, c'est que le domaine de fréquence explorable ne permettait d'étudier que des phénomènes d'association par liaison hydrogène dans les alcools et acides, et aussi des phénomènes de dynamique présentés par les très grosses molécules, beaucoup trop complexes pour autoriser des interprétations quantitatives.

Le développement des techniques en infrarouge lointain, jointes aux techniques hertziennes, permet maintenant d'explorer de façon pratiquement continue une gamme de fréquence comprise entre 0 et 400 cm^{-1} , et donc de décrire la dynamique moléculaire dans un domaine de temps compris entre 1 et 10^{-14} s ; on peut ainsi aborder l'étude de molécules légères, suffisamment simples pour pouvoir être interprétées théoriquement.

C'est dans cette direction que s'est orienté notre laboratoire depuis une dizaine d'années, en étudiant particulièrement les molécules polaires toupies symétriques, rigides, non associées, en solutions diluées dans différents solvants non polaires. Vers les années 1965 LEROY [1-4] fut l'un des premiers à effectuer l'étude expérimentale du spectre d'absorption en infrarouge lointain, ce qui lui a permis de présenter dans sa thèse en Novembre 1967 une interprétation qualitative des phénomènes essentiels observés dans cette gamme de fréquences. Entré au laboratoire en Octobre 1966, nous avons été associé aux travaux de LEROY et réalisé l'exploitation numérique des spectres pour déterminer les fonctions de corrélation correspondantes.

Ce travail s'inscrit dans la continuité des recherches de LEROY et peut se concevoir comme un prolongement de sa thèse. En collaboration avec FAUQUEMBERGUE qui pour sa part se préoccupait davantage de la mise au point des techniques de mesure, de l'obtention des résultats expérimentaux et de leur comparaison avec ceux issus d'autres techniques, nous avons personnellement développé les méthodes d'exploitation numérique des résultats expérimentaux et recherché une interprétation quantitative de ces résultats en terme de dynamique moléculaire.

Depuis DEBYE [5] qui proposa en 1929 la première interprétation théorique de l'absorption dipolaire, bien des auteurs ont apporté leur contribution à la compréhension de ce phénomène. L'apport décisif fut le fait de KUBO [6, 7] dont les recherches sur la théorie statistique des phénomènes de relaxation ont abouti à une généralisation du théorème de fluctuation-dissipation, montrant que, à partir des variations des grandeurs macroscopiques avec la fréquence, il était possible d'accéder à la microdynamique de la matière. Ces résultats ont été à l'origine de nombreux travaux (par GLARUM [8], COLE [9], etc...) dont le but était de relier la permittivité complexe des liquides polaires à la fonction de corrélation des moments dipolaires, qui traduit le mouvement d'orientation de ces moments. Lorsque ce premier point est acquis, l'étude de l'absorption dipolaire se poursuit donc par l'étude de la dynamique moléculaire.

On peut aborder cette étude par deux voies différentes, et l'une consiste à exprimer les actions au sein du liquide par un potentiel intermoléculaire et à calculer les mouvements d'énergie des molécules soumises à ce potentiel. Parmi les auteurs qui ont choisi cette méthode, nous citerons en premier lieu le groupe de Besançon (GALATRY, ROBERT, LE MEN et al), qui a beaucoup développé l'étude des potentiels intermoléculaires et leur champ d'application : c'est ainsi que ROBERT [10, 11] a proposé une interprétation du spectre d'absorption orientationnel (et aussi du spectre de vibration-rotation) de HCl dissous dans CCl_4 , en utilisant le formalisme quantique ; ce formalisme est certainement le plus satisfaisant d'un point de vue théorique mais difficilement applicable dans le cas de molécules plus complexes [12]. On peut alors traiter le problème par la mécanique classique en représentant le liquide par une structure temporairement figée et en exprimant par un potentiel d'interaction l'influence du milieu environnant sur chaque molécule polaire ; ce procédé a été utilisé par LE MEN [13] et par nous-même [14] et nous en reparlerons dans ce travail. Au lieu d'utiliser le potentiel réel agissant sur la molécule polaire, on peut employer un modèle mathématique de potentiel, convenablement paramétré, et l'appliquer aux calculs de dynamique moléculaire. Le précurseur en ce domaine a été FROHLICH [15] qui a retrouvé les équations de DEBYE avec un modèle de potentiel d'orientation de la molécule à deux minima. Plus récemment, BROT et DARMON [16] ont utilisé un modèle plus élaboré, mais leur méthode nous semble valable davantage en phase plastique que liquide.

On peut également aborder l'étude de la dynamique moléculaire sans se référer au potentiel intermoléculaire, mais en introduisant de façon stochastique une ou plusieurs grandeurs phénoménologiques caractérisant les interactions à l'état liquide. Ainsi VAN VLECK et WEISSKOPF [17], utilisant la notion de chocs intermoléculaires, ont-ils pu retrouver les équations de DEBYE. Dans cette direction, on doit mentionner la contribution appréciable de GORDON [18] qui a proposé les modèles J et M de rotation perturbée, généralisés au cas des molécules toupies symétriques par MAC CLUNG [19] et dans notre laboratoire par BLIOT [20 - 22], mais qui sont surtout applicables en phase gazeuse. Citons KUBO [23] encore dont la théorie des cumulants fait intervenir les vitesses de rotation et a trouvé des applications dans le cas de l'absorption dipolaire et d'autres phénomènes physiques.

Notre travail doit évidemment beaucoup aux auteurs que nous avons cités précédemment. En particulier nous avons choisi initialement d'exprimer les forces agissant sur une molécule au sein du liquide par un potentiel emprunté aux travaux de GALATRY et al. A partir de ce potentiel, nous avons pu effectuer le calcul d'une fonction de corrélation typique de la cinétique moléculaire, puis nous avons pu relier cette fonction à la fonction de corrélation orientationnelle de la molécule, et par suite au spectre, par la théorie des cumulants. Nous avons ainsi un modèle théorique qui nous a permis de présenter une première interprétation des spectres d'absorption dipolaire [14]. Nous rappellerons dans ce travail (§ 5.2) les principaux points de cette méthode.

Cependant, alors même que nous constatons certaines insuffisances du modèle précédent, BERNE et HARP [24, 25] développaient les travaux de MORI [26] concernant la fonction mémoire : cette fonction permet d'introduire les interactions moléculaires sans expliciter le potentiel, mais en faisant appel à des paramètres dont la signification physique est claire et précise. A notre connaissance, nous avons été le premier à appliquer le formalisme de la fonction mémoire à l'étude de l'absorption dipolaire [27] ; en poursuivant dans cette direction, nous avons pu établir une théorie relativement simple de l'absorption dipolaire qui constitue une part importante de notre travail.

Nous avons structuré l'ensemble de notre exposé en trois parties : dans une première partie, nous étudions le problème fondamental qui consiste à relier les spectres expérimentaux à la dynamique moléculaire. Nous montrons que sous certaines conditions on peut déterminer la fonction de corrélation orientationnelle monomoléculaire $\phi(t)$. Des caractéristiques de cette fonction, nous pouvons déduire les propriétés intrinsèques du spectre. Enfin nous présentons les procédés de calculs numériques utilisés pour exploiter les spectres, et nous effectuons une description détaillée des caractéristiques des spectres obtenus.

Dans une seconde partie nous étudions la dynamique moléculaire en nous situant dans l'approximation de modulation rapide qui, dans le cas des liquides, est le plus souvent largement justifiée. Nous montrons qu'il est

alors possible d'une part de relier la fonction $\phi(t)$ à une fonction de corrélation cinétique rotationnelle, d'autre part de calculer cette dernière en fonction des interactions moléculaires au sein du liquide ; nous exposons, pour l'un et l'autre de ces problèmes, deux manières de les résoudre, et nous donnons enfin les raisons qui nous ont fait choisir dans les deux cas d'utiliser le formalisme de la fonction mémoire.

Enfin dans une troisième partie nous exposons la théorie générale proposée, faisant appel au formalisme de la fonction mémoire, et valable pour les différents types de mouvements moléculaires. Cette théorie repose sur la connaissance de deux paramètres caractéristiques de la dynamique moléculaire, la moyenne quadratique du moment des forces agissant sur l'orientation moléculaire, et la moyenne quadratique de sa dérivée. Nous effectuons une comparaison qualitative entre théorie et expérience portant sur l'évolution des grandeurs caractéristiques de l'absorption dipolaire. Enfin nous effectuons une comparaison quantitative dans deux cas précis, représentatifs des solutions étudiées, et nous constatons que la théorie proposée permet de reproduire de façon satisfaisante les spectres expérimentaux.

Première partie

ABSORPTION LIEE AUX DIPOLES PERMANENTS

ORIGINE, PROPRIETES INTRINSEQUES ET ETUDE PHENOMENOLOGIQUE

CHAPITRE I

RELATIONS FONDAMENTALES ENTRE PERMITTIVITE DIELECTRIQUE

ET MICRODYNAMIQUE DE LA MATIERE

Dans ce chapitre, nous nous proposons de montrer comment, à partir des variations de la permittivité complexe ϵ^* d'un matériau diélectrique, il est possible d'accéder à la microdynamique de la matière, et plus spécifiquement en ce qui nous concerne à la dynamique moléculaire orientationnelle en phase liquide. Dans ce but nous étudions tout d'abord, par la méthode du théorème de fluctuation-dissipation, la réponse du système lorsqu'on lui applique un champ électrique, et nous relierons ϵ^* à la fonction de corrélation du moment dipolaire global du système à l'équilibre. Cette fonction dépend généralement des fluctuations de tous les degrés de liberté (translation et orientation) du système, et nous cherchons à déterminer plus particulièrement les variations liées au mouvement d'orientation de molécules possédant un moment dipolaire permanent.

Nous montrons que cette détermination se trouve grandement facilitée si les substances polaires étudiées sont en solutions diluées dans des solvants non polaires. On peut alors relier permittivité ϵ^* et corrélation orientationnelle de chaque molécule polaire, et accéder ainsi à la dynamique moléculaire des substances polaires.

Il est bien évident que l'étude effectuée dans ce premier chapitre n'est pas à proprement parler originale, puisque de nombreux auteurs ont exploré ces problèmes auparavant. Mais la plupart des théories négligent les interactions moléculaires à courte distance et les moments dipolaires induits qui en résultent ; on ne saurait pourtant les passer sous silence car l'absorption correspondante s'observe dans une gamme de fréquences relativement élevées (infrarouge lointain) et se superpose à l'absorption liée à la dynamique des molécules polaires aux temps courts.

§ 1.1. Polarisation et permittivité d'un matériau diélectrique

L'action d'un champ électrique uniforme dans un matériau diélectrique confère à ce dernier une polarisation \vec{P} qui représente le moment dipolaire résultant non nul qui apparaît dans un volume unité.

Lorsque le champ est suffisamment faible pour éviter les phénomènes de saturation, \vec{P} est liée à \vec{E} , champ de MAXWELL à l'intérieur de l'échantillon, par l'expression :

$$\vec{P} = \epsilon_v (\vec{\epsilon} - 1) \vec{E} \quad (101)$$

où ϵ_v est la permittivité du vide et $\vec{\epsilon}$ le tenseur permittivité relative du matériau.

Pour des matériaux isotropes, le tenseur $\vec{\epsilon}$ se réduit à un scalaire : les vecteurs \vec{P} et \vec{E} sont alors colinéaires. En prenant pour axe de référence celui de \vec{E} , on peut remplacer \vec{P} et \vec{E} dans (101) par leurs mesures algébriques P et E :

$$P = \epsilon_v (\epsilon - 1) E \quad (102)$$

Lorsque le champ appliqué est statique E_0 , (102) s'écrit :

$$P_0 = \epsilon_v (\epsilon_0 - 1) E_0 \quad (103)$$

ϵ_0 étant la permittivité relative statique du matériau.

Lorsque le champ appliqué est variable en module et en sens, le vecteur \vec{P} a toujours la même direction que \vec{E} , mais sa mesure algébrique P "suit" les variations de E avec un certain retard. En particulier, dans le cas d'un champ électrique sinusoïdal de pulsation ω :

$$E = \text{Re} (\hat{E}) = \text{Re} (E_1 e^{i\omega t}) \quad (104)$$

(Re ayant la signification de *partie réelle de*), on peut exprimer l'évolution de P sous la forme :

$$P = \operatorname{Re}(\tilde{P}) \quad (105)$$

avec

$$\tilde{P} = \epsilon_v (\epsilon^{\#} - 1) \tilde{E} \quad (106)$$

On introduit ainsi la notion de permittivité relative complexe $\epsilon^{\#}(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ du matériau. Cette permittivité se détermine généralement en mesurant la constante de propagation libre $\gamma^{\#}$ d'une onde électromagnétique dans le matériau. En effet, par intégration des équations de MAXWELL, on obtient pour un matériau non conducteur et non magnétique :

$$\gamma^{\#} = i \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon^{\#}} = \frac{\alpha}{2} + i\beta \quad (107)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide, α le facteur d'atténuation (ou coefficient d'absorption) en puissance, et $\beta = 2\pi/\lambda$ le facteur de phase. On définit également l'indice du matériau :

$$n^{\#} = \sqrt{\epsilon^{\#}} = n - ik \quad (108)$$

En comparant (107) et (108), on obtient comme il se doit $n = \lambda_v/\lambda$ (λ_v longueur d'onde dans le vide), et α est relié à ϵ'' par :

$$\alpha = \frac{\epsilon''\omega}{nc} \quad (109)$$

Des techniques de mesures appropriées permettent de déterminer α , β , n selon la fréquence, d'où on peut déduire les valeurs expérimentales de $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$ (Cf. Chap. 3).

§ 1.2. Relation entre permittivité et fonction de corrélation du moment dipolaire macroscopique

Considérons un échantillon d'un matériau diélectrique de volume V : le mouvement naturel de ce système est gouverné par son hamiltonien H . Connaissant H , on peut en effet déterminer par l'équation de LIOUVILLE la fonc-

tion de distribution (en mécanique classique) ou l'opérateur densité (en mécanique quantique) du système, et accéder ainsi à toute grandeur macroscopique telle la permittivité ϵ^* [28, 29].

Lorsque le système est non perturbé, c'est-à-dire à l'équilibre, l'hamiltonien est H_e et la fonction de distribution notée ρ_e est bien connue (distribution canonique) ; mais pour déterminer ϵ^* , on étudiera les propriétés du système (en particulier la fonction de distribution $\rho(t)$) en présence d'un champ électrique $\vec{E}(t)$ uniforme et de direction fixe à l'intérieur du système. Ce champ crée au niveau des molécules un champ "microscopique" $\vec{E}_m(t)$ dont on supposera qu'il est également uniforme et de même direction que $\vec{E}(t)$. Dans ce cas, l'hamiltonien d'interaction s'écrit (si le champ est suffisamment faible pour pouvoir négliger le terme en E_m^2) :

$$\Delta H = - \sum \vec{\mu}_m(t) \cdot \vec{E}_m(t) \quad (110)$$

où $\sum \vec{\mu}_m = \vec{M}$ est la somme de tous les moments dipolaires microscopiques du système (en l'absence de champ appliqué) et dépend dans le cas général de tous les degrés de liberté de ce système. En écrivant la fonction de distribution du système sous la forme :

$$\rho(t) = \rho_e + \Delta\rho(t) \quad (111)$$

on peut décomposer puis intégrer l'équation de LIOUVILLE, et on obtient au premier ordre :

$$\Delta\rho(t) = \int_{-\infty}^t e^{i(t-t')L} iL_p(t') \rho_e dt' \quad (112)$$

iL et iL_p étant les opérateurs de LIOUVILLE correspondant à H_e et ΔH respectivement.

A partir de (112), il est possible de calculer la valeur moyenne d'une grandeur physique quelconque $B(t)$ du système perturbé par $\vec{E}(t)$. Cette

valeur moyenne est définie par :

$$\langle B(t) \rangle = \text{Tr } \rho(t) B(t) \quad (113)$$

où Tr signifie l'intégration dans l'espace des phases en mécanique classique, et l'opération trace bien connue en mécanique quantique. L'expression (113) peut se décomposer ainsi :

$$\langle B(t) \rangle = \langle B(t) \rangle_e + \langle \Delta B(t) \rangle \quad (114)$$

où

$$\langle B(t) \rangle_e = \text{Tr } \rho_e B(t) \quad (115)$$

est la valeur moyenne de B(t) à l'équilibre (c'est-à-dire en absence de champ appliqué), et

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \text{Tr } \Delta \rho(t) B(t) \quad (116)$$

est la variation moyenne de B qui traduit la réponse du système au champ appliqué. D'autre part, quand le système est en équilibre, B(t) vérifie la condition de stationnarité :

$$\frac{d}{dt} \langle B(t) B(t + \tau) \rangle_e = 0 \quad (117)$$

Pour déterminer la permittivité $\epsilon^{\mathbf{x}}$ qui est liée à la polarisation du diélectrique, on applique l'opération (113) à $\vec{M}(t)$, ou plus précisément à ses composantes dans un repère cartésien Oxyz (Ox porté par \vec{E}) : à l'équilibre on trouve naturellement $\langle \vec{M}(t) \rangle_e = 0$, tandis qu'en présence du champ, seule $\langle M_x(t) \rangle$ n'est pas nulle :

$$\langle M_x(t) \rangle = \text{Tr } \Delta \rho(t) M_x(t)$$

En y reportant (112) et tenant compte de la distribution canonique à l'équilibre, on obtient [28, 29] :

$$M_x(t) = \frac{1}{kT} \int_{-\infty}^t E_m(t') dt' \langle \dot{M}_x(o) \dot{M}_x(t-t') \rangle_e$$

soit en utilisant la condition (117) :

$$\langle M_x(t) \rangle = - \frac{1}{kT} \int_{-\infty}^t E_m(t') dt' \langle M_x(o) \dot{M}_x(t-t') \rangle_e \quad (118)$$

Il est important de remarquer que $\langle M_x(o) \dot{M}_x(t-t') \rangle_e$ est une moyenne effectuée sur le système à l'équilibre, c'est-à-dire en l'absence de champ appliqué ; de ce fait la direction Ox n'est pas privilégiée, et compte tenu de l'isotropie du matériau étudié on peut écrire :

$$\langle M_x(o) \dot{M}_x(t-t') \rangle_e = \frac{1}{3} \langle \vec{M}(o) \cdot \dot{\vec{M}}(t-t') \rangle_e$$

et la relation (118) devient :

$$\langle M_x(t) \rangle = - \frac{1}{3kT} \int_{-\infty}^t E_m(t') dt' \langle \vec{M}(o) \cdot \dot{\vec{M}}(t-t') \rangle_e \quad (119)$$

Dans le cas où le champ appliqué est sinusoïdal, on peut écrire (119) en utilisant la notation complexe (Cf. 104) :

$$\hat{M}(t) = - \frac{1}{3kT} \int_{-\infty}^t \hat{E}_m(t') \langle \vec{M}(o) \cdot \dot{\vec{M}}(t-t') \rangle_e dt'$$

soit en posant $t' = t - \tau$:

$$\hat{M} = - \frac{1}{3kT} \hat{E}_m \int_0^{\infty} e^{-i\omega\tau} \langle \vec{M}(o) \cdot \dot{\vec{M}}(\tau) \rangle_e d\tau$$

Par comparaison avec (106), on peut exprimer la permittivité ϵ^{κ} du matériau :

$$\epsilon_v(\epsilon^{\kappa} - 1) = - \frac{1}{3kTV} \frac{\hat{E}_m(\omega)}{\hat{E}(\omega)} \int_0^{\infty} \langle \vec{M}(o) \cdot \dot{\vec{M}}(\tau) \rangle_e e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (120)$$

Ce type d'équation reliant un terme de dissipation à l'intensité spectrale d'une fonction de corrélation est une des formes du théorème de fluctuation-dissipation. Si on tient compte de l'effet quantique pour établir cette relation, le second membre (120) se trouve multiplié par le facteur $F(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2kT} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}$ qui provient d'une description plus exacte du phénomène d'émission induite [29]. Mais dans notre domaine de fréquences, on a généralement $\hbar\omega \ll kT$ d'où $F(\omega) \approx 1$, et nous pouvons donc le plus souvent négliger ce facteur correctif (il est d'ailleurs aisé d'en tenir compte lorsqu'on travaille à fréquences très élevées où l'approximation $F(\omega) \approx 1$ n'est plus vérifiée).

Lorsqu'on fait $\omega = 0$ dans (120), on obtient l'expression de la dispersion totale du matériau :

$$\epsilon_v (\epsilon_0 - 1) = \frac{\langle M^2(0) \rangle_e}{3kTV} \frac{E_{mo}}{E_0} \quad (121)$$

La relation (120) est la relation fondamentale de notre travail : elle montre que le spectre est déterminé uniquement par les fluctuations du moment dipolaire global $\vec{M}(q(t))$ du système à l'équilibre. Comme ce moment dépend des degrés de liberté du système, on peut dire que la connaissance du spectre permet d'étudier les fluctuations temporelles de tous les degrés de liberté du système à l'équilibre (au moins dans la mesure où ces degrés de liberté sont "actifs" c'est-à-dire où $\frac{\partial \vec{M}}{\partial q_i} \neq 0$). Dans ce travail nous nous intéressons essentiellement aux mouvements d'orientation des molécules polaires, et c'est pourquoi nous étudions particulièrement l'absorption et la dispersion liées aux dipôles permanents portés par ces molécules.

§ 1.3. Absorption et dispersion liées aux dipôles permanents

Nous nous proposons maintenant de montrer qu'on peut obtenir isolément le spectre d'orientation des molécules polaires, à condition de travailler sur des solutions diluées dans des solvants non polaires. Dans ce cas l'échantillon considéré de volume V contient N molécules : N_A molécules polaires identiques A, et N_B molécules non polaires identiques B ($N_A \ll N_B$).

Le moment dipolaire global $\vec{m}(t)$ d'une molécule est la somme de diverses contributions. Il y a d'abord le moment permanent $\vec{\mu}_p$ de la molécule isolée, de module indépendant de t (μ_p est nul pour les molécules B). Il y a ensuite, également pour la molécule isolée, le moment de déformation $\vec{\mu}_d$ lié aux fluctuations (agitation thermique) des positions des atomes et des électrons dans la molécule. Enfin dans un milieu condensé, l'action des molécules voisines se traduit par un champ intermoléculaire provoquant en chaque molécule une déformation supplémentaire qui engendre un moment induit $\vec{\mu}_i$. On a donc :

$$\vec{m}(t) = \vec{\mu}_p(t) + \vec{\mu}_d(t) + \vec{\mu}_i(t)$$

Chacun de ces dipôles contribue au spectre d'absorption global, mais ils n'interviennent pas tous dans la même gamme de fréquences : l'absorption liée aux dipôles permanents et induits s'observe à des fréquences voisines des fréquences de rotation et de translation de la molécule, c'est-à-dire en gammeshertzienne et infrarouge lointain ; l'absorption liée à $\vec{\mu}_d$ apparaît pour des fréquences supérieures (infrarouge proche pour les mouvements atomiques et ultraviolet pour les mouvements électroniques).

Les spectres d'absorption étant situés dans des gammes totalement distinctes, cela signifie que les moments électriques correspondants ne sont pas corrélés. Si donc on pose :

$$\vec{M}(t) = \sum_1^N \vec{m}(t) = \vec{M}(t) + \vec{M}_d(t)$$

avec

$$\vec{M}(t) = \sum_1^N \vec{\mu}_p(t) + \vec{\mu}_i(t)$$

le terme $\langle M(o)^2 \rangle$ figurant dans (121) peut se décomposer comme suit :

$$\langle M(o)^2 \rangle = \langle M(o)^2 \rangle + \langle M_d(o)^2 \rangle$$

Ainsi la dispersion totale ϵ_v ($\epsilon_o - 1$) est la somme des dispersions correspondant à l'absorption dans les gammes hertzienne et infrarouge lointain d'une part, dans la gamme des fréquences supérieures d'autre part.

Comme nous nous intéressons désormais au domaine de fréquences recouvrant les gammes hertziennes et infrarouge lointain, nous noterons $\epsilon_v (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ la dispersion dans ce domaine qui a pour valeur (cf. 121)

$$\epsilon_v (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) = \frac{\langle M(0)^2 \rangle}{3kTV} \frac{E_{m0}}{E_0} \quad (122)$$

tandis que $\epsilon_v (\epsilon_\infty - 1)$ est la dispersion correspondant à la polarisation atomique et électronique. Par cette relation (122), on définit la valeur (réelle) ϵ_∞ de la permittivité relative pour les fréquences supérieures de notre domaine d'étude (ϵ_∞ est souvent nommée permittivité à fréquence "infinie"). Pour toutes les fréquences inférieures, on exprime $\epsilon^*(\omega)$ en transposant l'équation (120) sous la forme suivante :

$$\epsilon_v (\epsilon^* - \epsilon_\infty) = - \frac{1}{3kTV} \frac{\int_0^\infty \tilde{E}_m}{\tilde{E}} \int_0^\infty \langle \vec{M}(0) \cdot \vec{M}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (123)$$

Pour pouvoir décomposer cette relation, il est nécessaire d'étudier plus en détail l'origine des moments dipolaires induits. Ceux-ci résultent de la présence au sein du diélectrique d'un champ intermoléculaire existant même en l'absence de champ appliqué : ce champ créé par les multipôles des molécules et par les collisions intermoléculaires varie temporellement au rythme du mouvement de rotation et translation.

Pour une molécule polaire, la valeur moyenne de ce moment induit n'est pas nulle. En effet, le champ créé par son dipôle permanent polarise son milieu avoisinant, qui en retour crée un champ dit "de réaction" à l'emplacement de la molécule polaire. Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire en solution diluée, les molécules voisines de chaque molécule polaire sont des molécules non polaires ; la polarisation produite par $\vec{\mu}_p$ n'est donc pas une polarisation d'orientation, mais une polarisation induite (atomique ou électronique), qui de ce fait s'opère de façon instantanée dans le domaine de fréquences étudié (qui correspond à la dispersion $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$). En conséquence le champ de réaction est en moyenne dirigé selon $\vec{\mu}_p$ (par raison de symétrie) et suit instantanément les variations orientationnelles de $\vec{\mu}_p$; il en

est de même du moment $\vec{\mu}_L$ induit dans la molécule polaire par son champ de réaction, et on peut écrire :

$$\vec{\mu}_L = a\vec{\mu}_P \quad (124)$$

a étant un coefficient que nous supposons indépendant du temps et de la fréquence. Le moment $\vec{\mu}_L$ peut être considéré comme résultant d'interactions "longue distance" entre la molécule polaire et son milieu ⁸⁸.

En outre chaque molécule de la solution est soumise à des interactions "courte-distance" (par exemple de type collisionnel) qui provoquent également l'apparition d'un moment induit noté $\vec{\mu}_c$. Les fluctuations de $\vec{\mu}_c$ résultent des mouvements de la molécule et de ses voisines, et comme ces mouvements sont désordonnés, la valeur moyenne de $\vec{\mu}_c$ est nulle. Dans une certaine mesure, on peut dire que $\vec{\mu}_L$ est lié à l'ordre de la structure interne du liquide, tandis que $\vec{\mu}_c$ est le produit des fluctuations désordonnées de cette structure. Remarquons que $\vec{\mu}_c$ existe aussi bien dans les molécules polaires A que non polaires B, tandis que $\vec{\mu}_L$ n'existe que dans les molécules polaires.

Ainsi le moment $\vec{M}(t)$ intervenant dans (122) et (123) se décompose comme suit :

$$\begin{aligned} \vec{M}(t) &= \sum_1^{N_A} \left[\vec{\mu}_P(t) + \vec{\mu}_L(t) + \vec{\mu}_{CA}(t) \right] + \sum_1^{N_B} \vec{\mu}_{CB}(t) \\ &= \sum_1^{N_A} (1 + a) \vec{\mu}_P(t) + \sum_1^{N_A} \vec{\mu}_{CA}(t) + \sum_1^{N_B} \vec{\mu}_{CB}(t) \end{aligned}$$

⁸⁸ Nous traiterons au Chap. 8 le cas où le coefficient a est fonction du temps. Par ailleurs, la direction instantanée du champ de réaction $\vec{R}(t)$ peut ne pas coïncider avec celle de $\vec{\mu}_P$: le moment induit créé par la composante de \vec{R} perpendiculaire à $\vec{\mu}_P$ est supposé en première approximation figurer dans $\vec{\mu}_c$.

Les moments $\vec{\mu}_{CA}$ et $\vec{\mu}_{CB}$ ont une valeur moyenne nulle : leur valeur instantanée ne dépend pas du sens d'orientation des moments $\vec{\mu}_P$ et n'est donc pas corrélée avec $\vec{\mu}_P$. En posant :

$$\begin{aligned}\vec{M}_P(t) &= \sum_1^{N_A} (1 + a) \vec{\mu}_P(t) \\ \vec{M}_i(t) &= \sum_1^{N_A} \vec{\mu}_{CA}(t) + \sum_1^{N_B} \vec{\mu}_{CB}(t)\end{aligned}\quad (125)$$

nous pouvons donc exprimer ainsi la fonction de corrélation de $\vec{M}(t)$:

$$\langle \vec{M}(0) \cdot \vec{M}(t) \rangle = \langle \vec{M}_P(0) \cdot \vec{M}_P(t) \rangle + \langle \vec{M}_i(0) \cdot \vec{M}_i(t) \rangle \quad (126)$$

Cette relation nous montre clairement qu'on observera deux types d'absorption qui se superposeront :

- la première est l'absorption d'orientation déterminée par les dipôles permanents des molécules A : elle est liée aux degrés de liberté d'orientation de $\vec{\mu}_P$ et s'observe dans tout notre domaine d'étude.

- la deuxième est l'absorption induite, déterminée par les dipôles induits fluctuants des molécules A et B : ses caractéristiques dépendent des fluctuations du champ intermoléculaire lié aux mouvements de rotation et translation des molécules, et elle se situe essentiellement en infrarouge lointain (comme le montre l'étude expérimentale des liquides non polaires où seuls ces dipôles induits interviennent).

Comme on désire étudier la corrélation orientationnelle des molécules polaires, il est important de pouvoir déterminer uniquement l'absorption "d'orientation". En pratique, opérant sur des solutions diluées, on retranche de la permittivité de la solution ϵ^* la permittivité du solvant ϵ_s^* : en procédant ainsi non seulement on élimine l'absorption du solvant (liée à $\vec{\mu}_{CB}$), mais encore on élimine en première approximation la part d'absorption induite du soluté liée à $\vec{\mu}_{CA}$, dans la mesure où les "dipôles volumiques" $\vec{\mu}_{CA}/V_A$ et $\vec{\mu}_{CB}/V_B$ (V_A et V_B étant les volumes moléculaires de A et B) sont de

modules voisins et d'évolution temporelle analogue (ceci est d'autant plus plausible que molécules A et B sont comparables, par exemple halogénure de méthyle et CCl_4). Nous verrons (Chap. 2) comment on peut vérifier expérimentalement la validité de cette approximation.

S'il en est ainsi, on peut écrire, compte tenu de (123) et (126) :

$$\epsilon_V(\epsilon^{\#} - \epsilon_{\infty}) - \epsilon_V(\epsilon^{\#}_S - \epsilon_{\infty_S}) = - \frac{1}{3kTV} \frac{\frac{\nu}{E} m}{\frac{\nu}{E}} \int_0^{\infty} \langle \vec{M}_P(0) \cdot \dot{\vec{M}}_P(t) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

En solutions diluées, on a très souvent $\epsilon_{\infty} \approx \epsilon_{\infty_S}$ et il n'est pas nécessaire de tenir compte de la différence $\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty_S}$; la relation précédente devient alors :

$$\epsilon_V(\epsilon^{\#} - \epsilon^{\#}_S) = - \frac{1}{3kTV} \frac{\frac{\nu}{E} m}{\frac{\nu}{E}} \int_0^{\infty} \langle \vec{M}_P(0) \cdot \dot{\vec{M}}_P(t) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

Ainsi la permittivité "retranchée" $\epsilon^{\#}_P$, définie par

$$\epsilon^{\#}_P - \epsilon_{\infty} = \epsilon^{\#} - \epsilon^{\#}_S$$

est liée aux variations orientationnelles des moments $\vec{\mu}_P$ par l'équation :

$$\epsilon_V(\epsilon^{\#}_P - \epsilon_{\infty}) = - \frac{1}{3kTV} \frac{\frac{\nu}{E} m}{\frac{\nu}{E}} \int_0^{\infty} \langle \vec{M}_P(0) \cdot \dot{\vec{M}}_P(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (127)$$

Comme dans la suite de ce travail la permittivité considérée sera toujours $\epsilon^{\#}_P$, nous convenons de la noter désormais $\epsilon^{\#}$, l'indice P étant sous-entendu.

Lorsqu'on fait $\omega = 0$ dans (127), on obtient l'expression de la dispersion correspondante :

$$\epsilon_V(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) = \frac{\langle M_P^2(0) \rangle}{3kTV} \frac{E_{m0}}{E_0} \quad (128)$$

A partir de la relation (127), on peut accéder à la dynamique monomoléculaire. En effet, les N_A molécules polaires étant statistiquement

équivalentes, on peut écrire :

$$\langle \vec{M}_P(o) \cdot \vec{M}_P(t) \rangle = N_A (1 + a)^2 \langle \vec{\mu}_P(o) \cdot \sum \vec{\mu}_P(t) \rangle \quad (129)$$

Dans le cas de solutions suffisamment diluées (cf. § 1.4.1) pour qu'on puisse négliger la corrélation entre dipôles permanents voisins, la relation (129) se simplifie :

$$\langle \vec{M}_P(o) \cdot \vec{M}_P(t) \rangle = N_A (1 + a)^2 \langle \vec{\mu}_P(o) \cdot \vec{\mu}_P(t) \rangle \quad (130)$$

Enfin, les molécules polaires étudiées étant rigides, le vecteur $\vec{\mu}_P$ est constant dans un repère lié à la molécule. On peut donc écrire $\vec{\mu}_P(t) = \mu_P \vec{u}(t)$ ce qui entraîne :

$$\langle \vec{M}_P(o) \cdot \vec{M}_P(t) \rangle = N_A (1 + a)^2 \mu_P^2 \langle \vec{u}(o) \cdot \vec{u}(t) \rangle \quad (131)$$

L'expression (128) devient alors :

$$\varepsilon_v(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty) = \frac{N_A \mu_P^2}{3kTV} (1 + a)^2 \frac{E_{mo}}{E_o}$$

et en reportant (131) dans (127) on obtient :

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty} = - \frac{\tilde{E}_m}{\tilde{E}} \frac{E_o}{E_{mo}} \int_0^\infty \langle \vec{u}(o) \cdot \dot{\vec{u}}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (132)$$

Dans le cadre d'articles consacrés à la relaxation diélectrique, de nombreux auteurs ont cherché à déterminer le rapport \tilde{E}_m/\tilde{E} , mais le plus souvent pour les liquides polaires purs. Le problème est différent dans le cas de solutions diluées : le champ appliqué polarise les molécules ; cette polarisation s'établit de façon instantanée chez les molécules de solvant (tant que la fréquence du champ demeure dans la gamme étudiée) ; comme ces dernières sont très largement majoritaires, nous pouvons faire l'approximation que le rapport \tilde{E}_m/\tilde{E} est indépendant de la fréquence (dans notre domaine

d'étude), c'est-à-dire que :

$$\frac{\tilde{E}_m}{\tilde{E}} \cdot \frac{E_0}{E_{m0}} \approx 1 \quad (133)$$

Compte tenu de (133), et en notant

$$\phi(t) = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle \quad (134)$$

la fonction de corrélation orientationnelle de la molécule polaire, l'équation (132) devient :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = - \int_0^\infty \dot{\phi}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (135)$$

Cette expression est à la base de tout notre travail : elle relie une grandeur mesurable $\epsilon^*(\omega)$ à $\phi(t)$ qui traduit la dynamique moléculaire des substances polaires. On peut déduire de (135) les expressions de ϵ' et ϵ'' :

$$\frac{\epsilon_0 - \epsilon'(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \omega \int_0^\infty \sin \omega t \phi(t) dt \quad (136)$$

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \omega \int_0^\infty \cos \omega t \phi(t) dt \quad (137)$$

ainsi que le coefficient d'absorption (cf. 109) :

$$\alpha(\omega) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{nc} \omega^2 \int_0^\infty \cos \omega t \phi(t) dt \quad (138)$$

En éliminant $\phi(t)$ entre (136) et (137) on peut relier directement ϵ' et ϵ'' et on retrouve ainsi les relations de Kramers-Kronig :

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (139)$$

$$\epsilon''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon'(\omega') - \epsilon_\infty}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (140)$$

La dispersion de la substance s'obtient en faisant tendre ω vers zéro dans (139):

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(\omega)}{\omega} d\omega \quad (141)$$

On détermine $\phi(t)$ par transformée inverse de (137) le plus souvent :

$$\phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \cos \omega t \frac{d\omega}{\omega} \quad (142)$$

Dans ces quatre dernières expressions, la borne supérieure de l'intégrale correspond aux fréquences supérieures de notre domaine (de 200 à 300 cm^{-1}) : $\epsilon''(\omega)$ est alors quasiment nul, et $\epsilon'(\omega)$ tend vers une valeur constante qui est bien entendu ϵ_∞ . La relation (142) montre clairement que, pour calculer $\phi(t)$, il est nécessaire de connaître $\epsilon''(\omega)$ dans tout notre domaine de fréquences et donc de disposer d'un appareillage couvrant l'ensemble du domaine (cf. Chap. 3)

§ 1.4. Remarques

1.4.1. Liquides Polaires Purs

Lorsqu'on étudie l'absorption de liquides polaires purs, certaines approximations que nous avons faites ne sont plus valables, et il faut s'attendre à ce que la relation entre ϵ'' et $\phi(t)$ soit plus complexe que (135). De nombreux auteurs, négligeant la fluctuation des moments induits liés aux mouvements de translation et aux collisions, se sont penchés sur cette question, et, selon les modèles et les méthodes utilisés, ont obtenu des résultats différents. Nous nous bornons à signaler les deux résultats les plus connus :

- la relation de COLE [9] :

$$\frac{\epsilon^{\kappa} - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = \left[1 + \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_{\infty}} \left[\frac{1}{L(-\dot{\phi})} - 1 \right] \right]^{-1} \quad (143)$$

avec

$$L(-\dot{\phi}) = - \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \dot{\phi}(t) dt$$

Cette relation est équivalente à la suivante :

$$L(-\dot{\phi}) = \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon^{\kappa}} \frac{\epsilon^{\kappa} - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}$$

- la relation déterminée par RIVAAIL [30] , KLUG et al [31] , NEE et ZWANZIG [32] :

$$L(-\dot{\phi}) = \frac{\epsilon_0}{\epsilon^{\kappa}} \frac{\epsilon^{\kappa} - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} \frac{2\epsilon^{\kappa} + \epsilon_{\infty}}{2\epsilon_0 + \epsilon_{\infty}} \quad (144)$$

Dans ces expressions, la dispersion est donnée par la formule d'ONSAGER [33] :

$$\epsilon_0 - \epsilon_{\infty} = \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_{\infty}} \left[\frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3} \right]^2 \frac{N_A \mu_P^2}{3kTV}$$

Il est à noter que ces deux relations (143) et (144) se réduisent à (135) dans l'hypothèse de solutions diluées que nous avons envisagée (c'est-à-dire lorsque $\epsilon_0 - \epsilon_{\infty} \ll \epsilon_0$).

1.4.2. Solutions Diluées

On peut se demander précisément à partir de quelle dilution se trouvent légitimées les approximations que nous avons faites dans le cas de "solutions diluées".

D'un point de vue expérimental, il est possible de calculer les fonctions de corrélation $\phi(t)$ pour différentes dilutions d'une molécule donnée dans un même solvant. Or on constate que pour des concentrations molaires inférieures à 20%, les fonctions $\phi(t)$ ne diffèrent pas de façon significative [34]. A de telles concentrations, l'interaction dipole-dipole n'est certes pas négligeable, mais elle ne semble pas déterminer de façon notable les résultats obtenus, ni par conséquent les corrélations orientationnelles[⊗]. Ce point de vue s'est trouvé confirmé par BELLEMANS et al [35] dans les conclusions d'une étude d'un système de dipôles, effectuée par la méthode de la dynamique moléculaire numérique.

Enfin si on utilise la théorie de COLE (qui tient compte il est vrai de façon très approchée des interactions dipole-dipole), on constate dans la relation (142) que la fonction $\phi(t)$ n'est différente de " $\phi(t)$ solution diluée" que si le coefficient $3\epsilon_0/(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)$ s'écarte nettement de l'unité de ce qui nécessite des valeurs importantes de la permittivité ϵ_0 . A titre indicatif, pour une solution $\text{CHBr}_3/\text{CCl}_4$ à 20% et à $T = 25^\circ\text{C}$, on a $\epsilon_0 = 2,64$, $\epsilon_\infty = 2,396$ et le facteur $3\epsilon_0/(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)$ est égal à 1,032, donc très voisin de 1.

§ 1.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons établi la relation fondamentale qui sert de base à l'ensemble de notre travail :

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

[⊗] Autres cas, autres lois : par exemple GIRARDET [36], étudiant des solutions d'hydracides dans une matrice solide, a montré qu'il y avait début de formation de dimères lorsque la concentration dépassait 1/1000 ; il s'agit là, bien sur, de conditions expérimentales très différentes des nôtres.

Cette expression relie la permittivité $\epsilon^*(\omega)$ à la fonction de corrélation normalisée $\phi(t)$ des dipôles permanents ; ainsi, à partir de phénomènes accessibles à l'expérience, on peut étudier la dynamique moléculaire des substances polaires.

Certes la relation ci-dessus repose sur des approximations que nous avons mentionnées, et qu'il nous paraît intéressant de rappeler :

1. Le champ appliqué est supposé pas trop intense pour que la perturbation qu'il apporte au système puisse se traiter selon la théorie de la réponse linéaire.
2. Le rapport entre champ agissant au niveau des molécules et champ de MAXWELL à l'intérieur de l'échantillon est supposé indépendant de la fréquence.
3. Le mouvement de chaque molécule polaire est supposé indépendant de la position des autres molécules polaires (pas d'"interaction dipole-dipole").
4. Les dipôles induits "courte-distance" des molécules polaires et les dipôles induits des molécules de solvant sont supposés de modules voisins (par unité de volume moléculaire) et d'évolution temporelle analogue.

Cependant nous avons montré aussi que ces approximations pouvaient se justifier par un choix de conditions expérimentales favorables. Tout d'abord en pratique, le champ appliqué est toujours suffisamment faible pour vérifier l'approximation 1. Les approximations 2 et 3 sont justifiées dès lors que l'on travaille sur des solutions diluées de molécules polaires dans un solvant non polaire. Enfin, il est difficile de se prononcer sur le degré de validité de l'approximation 4 qui dépend évidemment du type de molécules soluté-solvant en présence : elle nous semble cependant la plus réaliste, compte tenu de notre peu de connaissances sur l'absorption induite ; nous aurons par la suite l'occasion d'en discuter la validité.

CHAPITRE II

PROPRIETES INTRINSEQUES DE $\phi(t)$

ET DE L'ABSORPTION LIEE AUX DIPOLES PERMANENTS

Nous allons établir dans ce chapitre un certain nombre de propriétés et de résultats importants concernant la fonction $\phi(t)$ et les grandeurs spectrales ϵ' , ϵ'' et α . Ces propriétés sont qualifiées d'intrinsèques parce qu'elles découlent directement soit de la mécanique statistique, soit des résultats que nous avons obtenus au chapitre précédent à partir du théorème de fluctuation-dissipation ; mais en revanche elles sont tout à fait indépendantes du type de modèle utilisé pour représenter la dynamique moléculaire au sein de la matière.

Nous montrons d'abord que la fonction $\phi(t)$ est paire, simplement parce que l'opérateur moyenne agit sur un système à l'équilibre ; cette propriété permet de prévoir le comportement des grandeurs spectrales aux fréquences élevées du domaine. Nous établissons ensuite deux équations connues sous le nom de *règles de somme*, que les grandeurs spectrales sont assujetties à vérifier.

Enfin, nous calculons l'expression des premiers moments de $\phi(t)$ dans le cas de la rotation libre, puis de la rotation perturbée ; dans ce dernier cas nous mettons en évidence le rôle du couple créé par les forces intermoléculaires agissant sur la molécule polaire.

§ 2.1. Définition des moments de $\phi(t)$

Dans le premier chapitre, nous avons défini la fonction $\phi(t)$ par la relation :

$$\phi(t) = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle \quad (201)$$

où $\vec{u}(t)$ est un vecteur unitaire porté par le moment dipolaire permanent de la molécule polaire.

Le système de molécules sur lequel s'applique l'opérateur moyenne étant en équilibre thermodynamique, la variable $\vec{u}(t)$, ainsi toutes ses dérivées temporelles, vérifient la condition de stationnarité (cf. 117) :

$$\frac{d}{d\tau} \langle \vec{u}(\tau) \cdot \vec{u}(\tau + t) \rangle = 0 \quad (202)$$

Ceci signifie donc que la fonction de corrélation $\langle \vec{u}(\tau) \cdot \vec{u}(\tau + t) \rangle$ est indépendante de τ : elle ne dépend que de t , et nous l'avons notée $\phi(t)$. On dit également que $\vec{u}(\tau)$ est une variable stationnaire et que $\phi(t)$ est invariant par translation de l'origine des temps.

Cette propriété de $\vec{u}(t)$ permet de démontrer aisément que $\phi(t)$ est, en mécanique classique, une fonction paire. Toutes les dérivées impaires de $\phi(t)$ à l'origine sont donc nulles et en particulier :

$$\dot{\phi}(0) = \langle \vec{u}(0) \cdot \frac{d\vec{u}(0)}{dt} \rangle = 0$$

ce qui montre que position et vitesse de la molécule ne sont pas corrélées. Les dérivées paires de $\phi(t)$ ont pour expression :

$$\frac{d^{2n}\phi}{dt^{2n}} = \langle \vec{u}(0) \cdot \frac{d^{2n}\vec{u}(t)}{dt^{2n}} \rangle$$

ou encore, en utilisant la propriété de stationnarité de $\vec{u}(t)$:

$$\frac{d^{2n}\phi}{dt^{2n}} = (-1)^n \left\langle \frac{d^{n\vec{u}}(0)}{dt^n} \cdot \frac{d^{n\vec{u}}(t)}{dt^n} \right\rangle$$

En définissant son moment d'ordre $2n$ (toujours positif) par :

$$m_{2n} = \left\langle \left[\frac{d^{n\vec{u}}}{dt^n} \right]^2 \right\rangle \quad (203)$$

$\phi(t)$ peut s'exprimer par son développement en série sous la forme :

$$\phi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n m_{2n} \frac{t^{2n}}{(2n)!} \quad (204)$$

Nous pouvons donner une expression de m_{2n} qui le relie au spectre, à partir de l'expression (142) de $\phi(t)$:

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

En décomposant en série $\phi(t)$ et $\cos \omega t$ et identifiant terme à terme on obtient :

$$m_{2n} = - \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} \omega^{2n-1} d\omega \quad (205)$$

ϵ'' étant une grandeur toujours positive, il en est de même pour m_{2n} .

§ 2.2. Propriétés intrinsèques du spectre et règles de somme

En utilisant la parité de $\phi(t)$, il est possible de déterminer, sans la moindre hypothèse, le comportement des grandeurs spectrales aux fréquences élevées. Pour ce faire, on remplace $\phi(t)$ dans la relation (201) par son développement à l'origine (204) et en permutant intégrale et \int on obtient :

$$\frac{\epsilon^{\infty} - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{m_{2n}}{\omega^{2n}} \quad (206)$$

qui est le développement asymptotique de ϵ^* lorsque $\omega \rightarrow \infty$. Tous les termes du second membre de (206) étant réels et négatifs, on peut en déduire les caractéristiques du spectre en hautes fréquences :

1°) ϵ' tend vers ϵ_∞ par valeurs inférieures

2°) Il n'existe pas de développement en ω^{-n} pour ϵ'' , ce qui laisse supposer que la décroissance de ϵ'' (et aussi α) est d'ordre exponentiel (de ce fait tous les moments m_{2n} existent cf. 205).

Ces deux caractéristiques, que nous avons établies et vérifiées expérimentalement dès 1966, en collaboration avec LEROY, sont des propriétés intrinsèques de l'absorption considérée [37] : en effet on n'a utilisé pour les établir que des éléments de thermodynamique statistique classique, sans aucune référence à la dynamique réelle de la molécule au sein du liquide.

Ces propriétés sont donc très importantes bien que purement descriptives : elles fixent le comportement en hautes fréquences de ϵ' , ϵ'' et α . Mais ces grandeurs spectrales sont en outre soumises à des conditions quantitatives : nous allons montrer qu'elles vérifient deux équations qu'on appelle *règles de somme* en raison des intégrales qui y figurent ; ces deux règles sont également intrinsèques, au sens où nous l'entendons. Demeurant dans le cadre de ce travail, nous les établirons pour des solutions diluées : on peut alors, comme au chapitre précédent, négliger l'interaction dipole-dipole (cf. 130) et supposer le rapport \tilde{E}_m/\tilde{E} indépendant de la fréquence (cf. 133).

La première de ces deux règles de somme concerne la dispersion. Nous avons établi en (128) qu'elle avait pour valeur :

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{\langle M_P^2(0) \rangle}{3kTV\epsilon_v} \frac{E_{m0}}{E_0} \quad (207)$$

et nous avons montré en (141) qu'elle pouvait s'exprimer sous la forme :

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(\omega) d\omega}{\omega} \quad (208)$$

A partir de $\epsilon''(\omega)$ on a donc un moyen d'obtenir $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$, et éventuellement $\langle M_p^2(0) \rangle$ si on connaît le rapport E_{mo}/E_0 .

La deuxième règle de somme a été établie par GORDON [38] et fait intervenir le moment m_2 ; elle s'exprime par l'équation (209) :

$$m_2 = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \omega d\omega \quad (209)$$

Nous montrons plus loin (cf. 224) que $m_2 = 2kT/I$ pour des molécules linéaires ou toupies symétriques; l'expression précédente devient donc :

$$-\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \omega d\omega = \frac{2kT}{I} \quad (210)$$

On exprime souvent aussi la seconde règle de somme en faisant intervenir le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$. L'équation (209) prend alors la forme :

$$\frac{2c}{\pi(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)} \int_0^\infty n(\omega) \alpha(\omega) d\omega = m_2 \quad (211)$$

Pour évaluer cette intégrale, il importe de considérer le point suivant : toutes les valeurs notables de $\alpha(\omega)$ se situent en infrarouge lointain; de ce fait, les hautes fréquences de notre domaine sont lourdement pondérées dans l'intégrale. C'est pourquoi l'indice $n(\omega)$, dont l'expression exacte est :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}}{2}}$$

peut être approché par $\sqrt{\epsilon_\infty}$ car, à ces fréquences, ϵ' est voisin de ϵ_∞ et ϵ'' est petit (bien que α soit grand). Ainsi, l'équation (211) s'écrit finalement :

$$\int_0^\infty \alpha(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\sqrt{\epsilon_\infty} c} m_2 \quad (212)$$

Cette seconde règle de somme est d'un intérêt particulier en ce qu'elle concerne surtout les spectres relevés en infrarouge lointain, puisque c'est la zone d'importance de α . Or, c'est justement dans ce domaine qu'il y a superposition de l'absorption "permanente" et l'absorption induite. Lorsqu'on calcule l'intégrale figurant dans (212), si on en déduit pour m_2 un résultat voisin de $2kT/I$, c'est qu'on a effectivement réussi à retrancher l'absorption induite [⊗]; si au contraire le résultat est sensiblement supérieur à $2kT/I$, c'est qu'il subsiste dans le spectre étudié une part d'absorption induite dont on peut ainsi mesurer l'importance : nous proposons au Chapitre 8 une interprétation de ce phénomène.

§ 2.3. Calcul des moments de $\phi(t)$

Pour établir l'expression des moments de $\phi(t)$ définis en (203) il faut calculer les dérivées de $\vec{u}(t)$, vecteur unitaire porté par $\vec{u}_p(t)$. Pour ce faire, on définit $\vec{\omega}_{||}$ et $\vec{\omega}_{\perp}$ comme les composantes respectivement parallèle et perpendiculaire à \vec{u} du vecteur rotation $\vec{\omega}$ de la molécule ; $\vec{\omega}_{\perp}$ est donc le vecteur rotation de \vec{u} , défini vectoriellement par $\vec{\omega}_{\perp} = \vec{u} \wedge \dot{\vec{u}}$.

A l'aide des relations vectorielles classiques, on peut calculer :

$$\dot{\vec{u}} = \frac{d\vec{u}}{dt} = \vec{\omega}_{\perp} \wedge \vec{u}$$

$$\ddot{\vec{u}} = \frac{d^2\vec{u}}{dt^2} = \frac{d\vec{\omega}_{\perp}}{dt} \wedge \vec{u} - \omega_{\perp}^2 \vec{u}$$

$$\dddot{\vec{u}} = \frac{d^3\vec{u}}{dt^3} = \frac{d^2\vec{\omega}_{\perp}}{dt^2} \wedge \vec{u} - \frac{3}{2} \frac{d(\omega_{\perp}^2)}{dt} \vec{u} - \omega_{\perp}^2 \vec{\omega}_{\perp} \wedge \vec{u}$$

[⊗] Les relations (209) et (212) ont effectivement été obtenues en considérant ϵ''_p c'est-à-dire en supposant retranchée la contribution liée aux moments induits résultant d'interactions "courte-distance".

et en déduire les trois premiers moments de $\phi(t)$ (cf. Annexe A) :

$$m_2 = \langle \omega_{\perp}^2 \rangle \quad (215)$$

$$m_4 = \langle \omega_{\perp}^4 \rangle + \left\langle \left[\frac{d\vec{\omega}_{\perp}}{dt} \right]^2 \right\rangle \quad (216)$$

$$m_6 = \langle \omega_{\perp}^6 \rangle + \frac{5}{2} \left\langle \left[\frac{d(\omega_{\perp}^2)}{dt} \right]^2 \right\rangle - \langle \omega_{\perp}^2 \frac{d^2(\omega_{\perp}^2)}{dt^2} \rangle + \langle \omega_{\perp}^2 \left[\frac{d\vec{\omega}_{\perp}}{dt} \right]^2 \rangle + \left\langle \left[\frac{d^2\vec{\omega}_{\perp}}{dt^2} \right]^2 \right\rangle \quad (217)$$

Il nous faut maintenant calculer la valeur moyenne pour un ensemble de molécules des quantités intervenant dans les expressions des moments. Nous ferons d'abord ce calcul en rotation libre, puis nous généraliserons au cas quelconque.

2.3.1. Cas de rotation libre

Pour une molécule toupie symétrique on a les expressions suivantes :

du vecteur rotation $\vec{\omega} = \vec{\omega}_{\parallel} + \vec{\omega}_{\perp}$

du moment cinétique $\vec{J} = I' \vec{\omega}_{\parallel} + I \vec{\omega}_{\perp}$

de l'énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2} \vec{J} \cdot \vec{\omega} = \frac{1}{2} I' \omega_{\parallel}^2 + \frac{1}{2} I \omega_{\perp}^2$

où I' est le moment d'inertie par rapport à l'axe de symétrie (correspondant à la constante de rotation C) et I par rapport à un axe perpendiculaire (correspondant aux constantes de rotation A et B).

En rotation libre \vec{J} et E_c sont constants pour une molécule donnée, d'où $|\vec{\omega}_{\parallel}|$ et $|\vec{\omega}_{\perp}|$ le sont aussi, et le mouvement de la molécule est bien connu [39] : c'est la composition d'un mouvement de rotation autour de son axe (de vitesse angulaire $|\vec{\omega}_{\parallel}|$) et d'un mouvement de précession autour de \vec{J} (de vitesse angulaire $\Omega = |\vec{J}|/I$).

On peut calculer les expressions des moments de $\phi(t)$ à l'aide des considérations suivantes :

a) Les dérivées de $|\vec{\omega}_\perp|$ sont nulles.

Les expressions générales (215) (216) (217) se simplifient et deviennent :

$$m_2 = \langle \omega_\perp^2 \rangle \quad (218)$$

$$m_4 = \langle \omega_\perp^4 \rangle + \left\langle \left[\frac{d\vec{\omega}_\perp}{dt} \right]^2 \right\rangle \quad (219)$$

$$m_6 = \langle \omega_\perp^6 \rangle + \langle \omega_\perp^2 \left[\frac{d\vec{\omega}_\perp}{dt} \right]^2 \rangle + \left\langle \left[\frac{d^2\vec{\omega}_\perp}{dt^2} \right]^2 \right\rangle \quad (220)$$

b) On exprime les dérivées de $\vec{\omega}_\perp$ en dérivant le vecteur \vec{J} constant

$$I \frac{d\vec{\omega}_\perp}{dt} + I' \frac{d\vec{\omega}_\parallel}{dt} = 0$$

Or

$$\vec{\omega}_\parallel = \pm |\omega_\parallel| \vec{u}$$

d'où

$$\left[\frac{d^n \vec{\omega}_\perp}{dt^n} \right]^2 = \frac{I'^2}{I^2} \omega_\parallel^2 \left[\frac{d^n \vec{u}}{dt^n} \right]^2$$

Les expressions (218) (219) (220) se simplifient encore :

$$m_2 = \langle \omega_\perp^2 \rangle$$

$$m_4 = \langle \omega_\perp^4 \rangle + \frac{I'^2}{I^2} \langle \omega_\parallel^2 \omega_\perp^2 \rangle$$

$$m_6 = \langle \omega_\perp^6 \rangle + \frac{I'^2}{I^2} \langle \omega_\perp^4 \omega_\parallel^2 \rangle + \frac{I'^2}{I^2} \langle \omega_\parallel^2 \left(\omega_\perp^4 + \frac{I'^2}{I^2} \omega_\parallel^2 \omega_\perp^2 \right) \rangle$$

c) Les vitesses de rotation des molécules sont régies par la distribution de MAXWELL [42a]. On peut ainsi calculer (cf. Annexe B) :

$$\langle \omega_{\perp}^{2n} \rangle = n! \left\{ \frac{2kT}{I} \right\}^n$$

$$\langle \omega_{\parallel}^{2n} \rangle = \frac{(2n)!}{2^n n!} \left\{ \frac{kT}{I'} \right\}^n$$

et on obtient l'expression finale de premiers moments de $\phi(t)$:

$$m_2 = \frac{2kT}{I} \tag{221}$$

$$m_4 = 2 \left\{ \frac{2kT}{I} \right\}^2 \left[1 + \frac{I'}{4I} \right] \tag{222}$$

$$m_6 = 6 \left\{ \frac{2kT}{I} \right\}^3 \left[1 + \frac{I'}{3I} + \frac{I'^2}{8I^2} \right] \tag{223}$$

Ce procédé de calcul ne saurait convenir pour déterminer l'ensemble des moments m_{2n} : on ne peut les obtenir de façon systématique qu'à partir de la fonction $\phi(t)$ elle-même. Or, en connaissant le mouvement de la molécule en rotation libre, on peut exprimer le produit $\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t)$ en fonction de ω_{\parallel}^2 et ω_{\perp}^2 , et calculer $\phi(t)$ en utilisant la distribution de MAXWELL. Nous avons détaillé ce calcul en annexe B.

2.3.2. Cas de la rotation perturbée

Dans le cas général d'une rotation perturbée, le moment cinétique de la molécule n'est plus constant, et sa dérivée vérifie l'équation classique :

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{N}(t) = I \frac{d\vec{\omega}_{\perp}}{dt} + I' \frac{d\vec{\omega}_{\parallel}}{dt}$$

où $\vec{N}(t)$ est le moment des forces intermoléculaires agissant sur la rotation de la molécule polaire. $\vec{N}(t)$ agit donc sur les vitesses $\vec{\omega}_{\parallel}$ et $\vec{\omega}_{\perp}$ et leur module n'est plus constant au cours du temps ; cependant la distribution de $|\vec{\omega}_{\parallel}|$ et $|\vec{\omega}_{\perp}|$ n'est pas modifiée [42a]. En conséquence, les quantités telles que $\langle \omega_{\parallel}^{2n} \rangle$ et $\langle \omega_{\perp}^{2n} \rangle$ ont la même valeur en rotation perturbée qu'en rotation libre, et en particulier :

$$\langle \omega_{\perp}^2 \rangle = \frac{2kT}{I}$$

Nous noterons $\langle \omega_{\perp}^2 \rangle = \omega_m^2$ cette quantité constante et nous dirons que $\omega_m = \sqrt{2kT/I}$ est la fréquence naturelle de rotation de la molécule.

Par contre, l'expression de $\left\langle \left[\frac{d\vec{\omega}_{\perp}}{dt} \right]^2 \right\rangle$ est plus complexe qu'en rotation libre et fait intervenir les forces intermoléculaires. Le vecteur \vec{N} peut se décomposer tout comme $\vec{\omega}$ en deux composantes respectivement perpendiculaire et parallèle à \vec{u} :

$$\vec{N} = \vec{N}_{\perp} + \vec{N}_{\parallel}$$

et on obtient (cf. Annexe C) :

$$\left\langle \left[\frac{d\vec{\omega}_{\perp}}{dt} \right]^2 \right\rangle = \frac{I'}{2I} \left\{ \frac{2kT}{I} \right\}^2 + \frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I^2} \quad (225)$$

le développement à l'origine de $\phi(t)$ s'écrit donc :

$$\phi(t) = 1 - \frac{kT}{I} t^2 + 8 \left\{ \frac{kT}{I} \right\}^2 \left[\left(1 + \frac{I'}{4I} \right) + \frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I^2} \right] \frac{t^4}{24} + o(t^6) \quad (226)$$

On constate que la variation de $\phi(t)$ au voisinage de zéro, déterminée par m_2 , ne dépend que de T et I , à l'exclusion des forces intermoléculaires. Les effets de celles-ci n'interviennent, en mécanique classique, qu'à partir des termes en t^4 , et accroissent m_4 d'un terme $\langle N_{\perp}^2 \rangle / I^2$ toujours positif. On peut en déduire que la décroissance de $\phi(t)$ aux temps courts est toujours moins rapide pour des molécules en mouvement perturbé que pour des molécules libres.

Enfin la signification physique des composantes de \vec{N} se découvre lorsqu'on calcule l'expression (225) (cf. Ann. C). Il apparaît que \vec{N}_{\parallel} est égale à la dérivée de $\vec{\omega}_{\parallel}$ dans un repère lié à la molécule : en conséquence \vec{N}_{\parallel} représente les forces intermoléculaires qui modifient la vitesse de rotation propre (autour de \vec{u}) de la molécule. Par contre \vec{N}_{\perp} représente les forces qui agissent sur la rotation de \vec{u} , c'est-à-dire qui modifient l'orientation de l'axe de symétrie de la molécule.

Comme l'absorption dipolaire est essentiellement liée aux variations d'orientation du moment porté par cet axe, il est logique que la fonction de corrélation correspondante puisse fournir des informations sur la composante \vec{N}_{\perp} et pas sur \vec{N}_{\parallel} (cf. 226).

CHAPITRE III

OBTENTION, EXPLOITATION NUMERIQUE ET DESCRIPTION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre nous présentons de façon sommaire l'ensemble du matériel dont dispose notre laboratoire pour les mesures d'absorption dipolaire. Nous montrons comment les résultats expérimentaux permettent de déterminer ϵ'' dans tout le domaine de fréquence et d'en déduire la fonction de corrélation $\phi(t)$. Enfin nous donnons une première description des spectres obtenus en dégagant les principales caractéristiques.

§ 3.1. Méthodes et appareils de mesure

Nous disposons au laboratoire d'un ensemble d'appareils utilisant des techniques diverses selon les fréquences, qui permettent de mesurer les grandeurs caractéristiques de l'absorption dipolaire dans tout le domaine de fréquence. Notre propos n'est pas de présenter de façon détaillée les méthodes ni les appareils de mesure, mais simplement d'en dresser un bref inventaire.

Nous effectuons la mesure de ϵ_0 à 1 MHz avec un capacimètre de fabrication locale [43]. Cette mesure est très précise (environ 1/10 000), et peut constituer éventuellement un point de repère très sélectif des substances polaires en solution dans différents solvants à différentes concentrations et températures.

En gamme hertzienne nous déterminons ϵ' et ϵ'' à fréquences fixes, par des techniques classiques :

- entre 2 et 8 GHz Mesureur de TOS en structure coaxiale
- entre 8 et 12 GHz Analyseur de réseau Hewlett Packard
- entre 18 et 26 GHz Réflectomètre

(dans ces différentes gammes, on utilise comme sources des wobulateurs)

- à 35 GHz Mesureur de TOS ou réflectomètre (source : klystron 8 mm)

En gamme millimétrique, nous déterminons directement ϵ' et α à fréquences fixes par des techniques interférométriques ou réflectométriques, en utilisant des guides d'onde surdimensionnés (en propagation quasi-libre) ; les bancs de mesures ne diffèrent que par les sources et les détecteurs utilisés :

- à 70 GHz (source : klystron 4 mm ; détecteur à cristal)
- à 165 GHz (source : diode polarisée en zone d'avalanche ;
détecteur : cellule de Golay)
- à 300 GHz (source : carcinotron CSF ; détecteur : cellule de Golay)

En infrarouge lointain, nous disposons de trois appareils permettant d'obtenir le spectre complet $\alpha = f(\nu)$ dans toute la gamme de fréquences :

- de 15 à 200 cm^{-1} : spectromètre à réseau CAMECA S 136 et S 136 B.
- de 15 à 400 cm^{-1} : spectromètre à transformée de Fourier BECKMAN.

§ 3.2. Détermination de ϵ''

Pour calculer $\phi(t)$ définie en (134), il est nécessaire de connaître $\epsilon''(\omega)$ dans tout le domaine de fréquences étudiées. Or on ne mesure directement cette grandeur qu'en gamme hertzienne ; il faut donc, dans les autres gammes, la déduire des mesures effectuées.

En gamme millimétrique, connaissant ϵ' et α , on détermine aisément ϵ'' . En effet ϵ'' est lié à α par la relation :

$$\epsilon'' = \frac{n\alpha}{\omega} \quad (301)$$

où n , partie réelle de l'indice n^* , peut s'exprimer à partir de (108) par :

$$n = \sqrt{\epsilon' + \left[\frac{\alpha c}{2\omega} \right]^2} \quad (302)$$

En infrarouge lointain, par contre, on ne connaît que α , et la détermination exacte de ϵ est un problème de calcul assez compliqué. Nous proposons une méthode par approximations successives utilisant les relations de KRAMERS-KRONIG, représentée par le schéma ci-dessous :

$$\begin{array}{ccc}
 \epsilon' = \epsilon_{\infty} \text{ initial} & & \\
 \downarrow & & \\
 n(\omega) = \sqrt{\epsilon' + \left[\frac{\alpha c}{2\omega} \right]^2} & & \\
 \swarrow \text{d} & & \nwarrow \text{c} \\
 \epsilon''(\omega) = \frac{n\alpha c}{\omega} & & \epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon''(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \\
 \searrow \text{a} & & \nearrow \text{b} \\
 & &
 \end{array} \quad (303)$$

$$\epsilon_{\infty} = \epsilon_0 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon''(\omega)}{\omega} d\omega \quad (304)$$

On obtient une première série de valeurs de ϵ'' en donnant à ϵ' la valeur ϵ_{∞} (le résultat confirmera que en infrarouge lointain ϵ' est effectivement peu différent de ϵ_{∞}) ; on s'arrange pour choisir une valeur initiale de ϵ_{∞} assez proche de sa valeur exacte : on peut soit prendre la valeur de ϵ' pour 300 GHz, soit prendre $\epsilon_{\infty} = 1,05 n_D^2$ **, où n_D est l'indice optique dans le visible (raie D du sodium). Par la suite, il suffit de parcourir le cycle itératif abcd jusqu'à obtenir les valeurs de ϵ' et ϵ'' avec la précision souhaitée.

** Comme le font GERSHEL et BROT [44], et PRICE [45] confirme : " ϵ_{∞} est généralement supérieur à n_D^2 d'environ 5 à 10%". La dispersion $\epsilon_{\infty} - n_D^2$ correspond à la polarisation atomique (cf. Chap. 1).

Il est à noter que la seule connaissance de α en infrarouge lointain ne suffit pas pour y déterminer ϵ' et ϵ'' . Certes la méthode présentée permet d'éviter les mesures d'indice dans cette gamme, mais elle nécessite néanmoins la connaissance de ϵ'' aux fréquences inférieures c'est-à-dire en gammes hertzienne et millimétrique, car les intégrales figurant dans (303) et (304) portent sur tout le domaine de fréquences considéré. Ce fait souligne l'importance de disposer d'un appareillage couvrant non seulement l'infrarouge lointain mais aussi les gammes de fréquences inférieures.

Dans de nombreux cas (en particulier pour les solutions diluées) il n'est pas nécessaire d'opérer comme nous l'avons décrit précédemment, et on peut se contenter, pour déterminer ϵ'' en infrarouge lointain, d'une méthode simplifiée représentée par le schéma suivant :

$$\begin{array}{ccc}
 \epsilon_{\infty} \text{ initial} \rightarrow n(\omega) \approx \sqrt{\epsilon_{\infty}} & \longrightarrow & \epsilon''(\omega) = \frac{n\alpha}{\omega} \\
 & \swarrow \quad \searrow & \\
 \epsilon_{\infty} = \epsilon_0 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon''(\omega)}{\omega} d\omega & & (304)
 \end{array}$$

En effet, étant donné qu'en infrarouge lointain ϵ' est proche de ϵ_{∞} et ϵ'' petit (bien que α soit grand), on peut faire l'approximation $n \approx \sqrt{\epsilon_{\infty}}$: l'erreur ainsi commise sur $n(\omega)$ est bien souvent inférieure à l'incertitude de mesure de $\alpha(\omega)$. La valeur initiale de ϵ_{∞} est choisie comme précédemment ; le procédé est très rapidement convergent car les ajustements successifs de ϵ'' en infrarouge lointain influent fort peu sur le calcul de ϵ_{∞} , étant donné que c'est la région des basses fréquences qui est lourdement pondérée dans l'intégrale de (304) : pratiquement on peut souvent adopter pour $\epsilon''(\omega)$, la valeur obtenue après la première itération.

§ 3.3. Problèmes de calcul numérique pour déterminer ϵ'' et $\phi(t)$

Dans ce travail nous avons fréquemment utilisé le calcul numérique pour exploiter les résultats expérimentaux ou les relations théoriques. Les programmes réalisés comportent essentiellement des calculs d'intégrales. Nous avons systématiquement testé la validité de chaque programme utilisé en comparant, dans un cas simple où l'intégration est possible mathématiquement, valeurs théoriques et valeurs obtenues numériquement. Nous avons ainsi pu constater que dans tous les cas la méthode d'intégration par les trapèzes suffisait pour obtenir une précision de 1% et souvent mieux, selon le nombre de points utilisés.

Dans cette détermination de ϵ'' en infrarouge lointain, le calcul numérique de l'intégrale dans (304) ne pose aucune difficulté. Il est plus délicat pour l'intégrale dans (303) qui présente une discontinuité pour $\omega' = \omega$. Nous avons tourné cette difficulté en adoptant la méthode suivante : connaissant $\epsilon''(\omega')$ pour $\omega' = I.\Delta\omega$, I variant de 0 à N, on calcule $\epsilon'(\omega)$ pour $\omega = (J + 1/2)\Delta\omega$, J variant de 0 à N - 1 et on en déduit $\epsilon'(\omega')$ par interpolations linéaires ou par une méthode de moindres carrés ; un choix judicieux de $\Delta\omega$ permet d'obtenir la précision désirable.

Pour déterminer $\phi(t)$, une première méthode est de l'exprimer sous sa forme intégrale :

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

Le calcul numérique de cette intégrale nécessite d'introduire un pas variable pour ω . En effet, il est nécessaire pour la justesse du calcul que la variation de l'arc ωt du cosinus n'excède pas quelques degrés entre deux valeurs consécutives de ϵ'' . Si on impose à cette variation la condition d'être inférieure à un arc donné $\Theta(\pi/50$ par exemple) et si on connaît $\epsilon''(I\Delta\omega)$, I variant de 0 à N, il est clair que cette condition ne sera pas remplie pour $t > \Theta/\Delta\omega$. Dans ce cas, on divise $\Delta\omega$ en K sous-intervalles égaux, K étant égal à partie entière de $(1 + t\Delta\omega/\Theta)$, et on détermine par interpolation linéaire entre $\epsilon''(I\Delta\omega)$ et $\epsilon''(I\Delta\omega + \Delta\omega)$ les valeurs intermédiaires $\epsilon''(I\Delta\omega + J\Delta\omega/K)$, J variant

de 1 à $K - 1$. En introduisant dans le programme de calcul les opérations précédentes, on peut déterminer $\phi(t)$ avec quatre décimales exactes.

Une seconde méthode est d'exprimer $\phi(t)$ par son développement en moments :

$$\phi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{m_{2n}}{(2n)!} t^{2n}$$

dans lequel :

$$m_{2n} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} \omega^{2n-1} d\omega$$

Il suffit donc de calculer les moments m_{2n} , qui sont tous positifs. On limite le développement à $n = k$ lorsque

$$\frac{m_{2k}}{(2k)!} t^{2k} < \varepsilon$$

ε étant la précision souhaitée.

Cependant, la valeur de m_{2n} croît très rapidement avec n , et les possibilités de calcul de l'ordinateur n'étant pas illimitées, la suite des moments calculés est forcément finie : soit m_{2r} le dernier terme. t_0 étant solution de l'égalité

$$\frac{m_{2r}}{(2r)!} t_0^{2r} = \varepsilon$$

pour $t > t_0$ le développement de $\phi(t)$ ne sera pas convergent à la précision ε . On ne pourra donc calculer $\phi(t)$ que pour $t < t_0$; t_0 dépend de ε et surtout de l'ordinateur dont on dispose. Cette méthode de calcul est beaucoup plus rapide que la précédente mais, comme on l'a montré, elle n'est utilisable que pour des valeurs de t pas trop élevées.

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont rigoureusement identiques jusqu'à la quatrième ou la cinquième décimale, ce qui est tout à fait normal puisque les informations fournies à l'ordinateur sont les mêmes.

§ 3.4. Description générale des résultats expérimentaux

3.4.1. Choix des molécules étudiées

Grâce à l'appareillage diversifié dont dispose notre laboratoire, on peut y étudier l'ensemble des phénomènes d'absorption dans une large bande de fréquences (de 0 à 400 cm^{-1}) et ceci pour les trois états de la matière. Ces dispositions favorables ouvrent un vaste champ de recherches qui se trouve exploité par BLIOT [20-22] dans le domaine des gaz comprimés, POURPRIX [46] et DECOSTER [47] dans celui des cristaux plastiques, FAUQUEMBERGUE [48-50] et nous-même [27, 51, 52] dans le domaine des liquides.

Nous avons étudié essentiellement les liquides polaires en solution diluée dans des solvants non polaires, ceci afin d'accéder plus facilement à la dynamique des molécules polaires (cf. Chap. 1). Auparavant, l'étude de certains liquides polaires purs avait été réalisée [1]. En outre, plusieurs solutions ont été traitées à température et concentration variables afin d'en déceler les lois d'évolution [35, 53].

Pour ne pas compliquer inutilement l'interprétation des spectres obtenus, nous avons choisi des molécules polaires assez simples, rigides, non susceptibles de s'associer ou de se complexer avec le solvant. On pense tout d'abord aux molécules linéaires, mais les substances correspondantes sont rarement liquides à température ordinaire ; en outre leur trop grande simplicité les rend finalement peu représentatives de l'ensemble des molécules polaires. Ces deux objections s'effacent si on étudie des molécules toupies symétriques : ce type de molécules constitue un moyen terme entre la molécule linéaire (un seul moment d'inertie non nul) et la molécule asymétrique (trois moments d'inertie distincts), et possède néanmoins comme la molécule linéaire un axe de symétrie cylindrique.

Nous avons ainsi étudié :

Acétonitrile	CH_3CN
Iodure de méthyle	CH_3I
Chloroforme	CH Cl_3
Bromoforme	CH Br_3
Trichlorethane	$\text{CH}_3 \text{CCl}_3$
Chlorure de tertiobutyle	$(\text{CH}_3)_3 \text{CCl}$
Bromure de tertiobutyle	$(\text{CH}_3)_3 \text{CBr}$

Les solvants utilisés sont liquides et non polaires ; on peut les classer par ordre d'activité décroissante suivant la classification infrarouge :

Tétrachlorure de carbone	CCl_4	
Sulfure de carbone	CS_2	
Cyclohexane	$\text{C}_6 \text{H}_{12}$	
Hexane	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 \text{CH}_3$	

3.4.2. Mode de présentation des résultats expérimentaux

Pour examiner et comparer les résultats expérimentaux, on a coutume de tracer les graphes suivants :

- coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$
- diagramme de Cole et Cole $\epsilon'' = f(\epsilon')$
- fonction de corrélation $\phi(t)$

Nous avons représenté Fig. 3A ces trois graphes pour deux liquides polaires typiques, et nous avons également tracé en pointillé les courbes de référence de la théorie de DEBYE [5].

On connaît bien maintenant les limites d'application et les lacunes de cette théorie, mais de ce fait on lui compare fréquemment les graphes expérimentaux comme pour mieux en marquer les différences. C'est pourquoi il est important d'abord de rappeler les principaux résultats obtenus par DEBYE.

Dans cette théorie, la fonction de corrélation $\phi(t)$ est une exponentielle décroissante e^{-t/τ_D} , et τ_D , temps de corrélation de $\phi(t)$, est nommé temps de relaxation ou temps DEBYE ; les grandeurs ϵ'_D et ϵ''_D ont alors pour expression :

$$\frac{\epsilon'_D - \epsilon_{\infty D}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \quad (305)$$

$$\frac{\epsilon''_D}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}} = \frac{\omega \tau_D}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \quad (306)$$

et par conséquent le diagramme de Cole et Cole est un demi-cercle ; le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ a pour expression :

$$\alpha_D = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}}{nc} \frac{\omega^2 \tau_D}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \quad (307)$$

et tend asymptotiquement, lorsque $\omega \rightarrow \infty$, vers sa valeur maximum :

$$\alpha_{MD} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}}{c \tau_D \sqrt{\epsilon_{\infty D}}} \quad (308)$$

3.4.3. Comportement spectral en basses fréquences

Pour tous les liquides polaires, la théorie de DEBYE se trouve bien vérifiée en basses fréquences (gamme hertzienne), comme on le constate par exemple sur les diagrammes de Cole et Cole de la figure 3A.

En extrapolant le demi-cercle à partir de son tracé en basses fréquences, on détermine $\epsilon_{\infty D}$ qui serait la valeur de ϵ_{∞} si la théorie de DEBYE était également vérifiée aux fréquences supérieures. Ceci n'est pas le cas, mais on peut néanmoins définir, pour chaque substance étudiée, outre $\epsilon_{\infty D}$, un temps τ_D : ces grandeurs sont telles que l'expression (306) de DEBYE :

$$\epsilon''_D = (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}) \frac{\omega \tau_D}{1 + \omega^2 \tau_D^2}$$

représente identiquement la variation de la grandeur réelle ϵ'' en basses fréquences.

Or, la quantité ϵ'' est liée à $\phi(t)$ par :

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

En basses fréquences, on peut remplacer $\cos \omega t$ par son développement limité, et on obtient :

$$\frac{\epsilon''_{BF}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = \omega \int_0^{\infty} \phi(t) dt - \omega^3 \int_0^{\infty} \frac{t^2}{2} \phi(t) dt + O(\omega^5)$$

En définissant :

$$\tau_1 = \int_0^{\infty} \phi(t) dt \quad (309)$$

temps de corrélation de $\phi(t)$, et :

$$\theta^3 = \int_0^{\infty} \frac{t^2}{2} \phi(t) dt \quad (310)$$

on obtient :

$$\epsilon''_{BF} = \omega \tau_1 (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) - \omega^3 \theta^3 (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) + O(\omega^5)$$

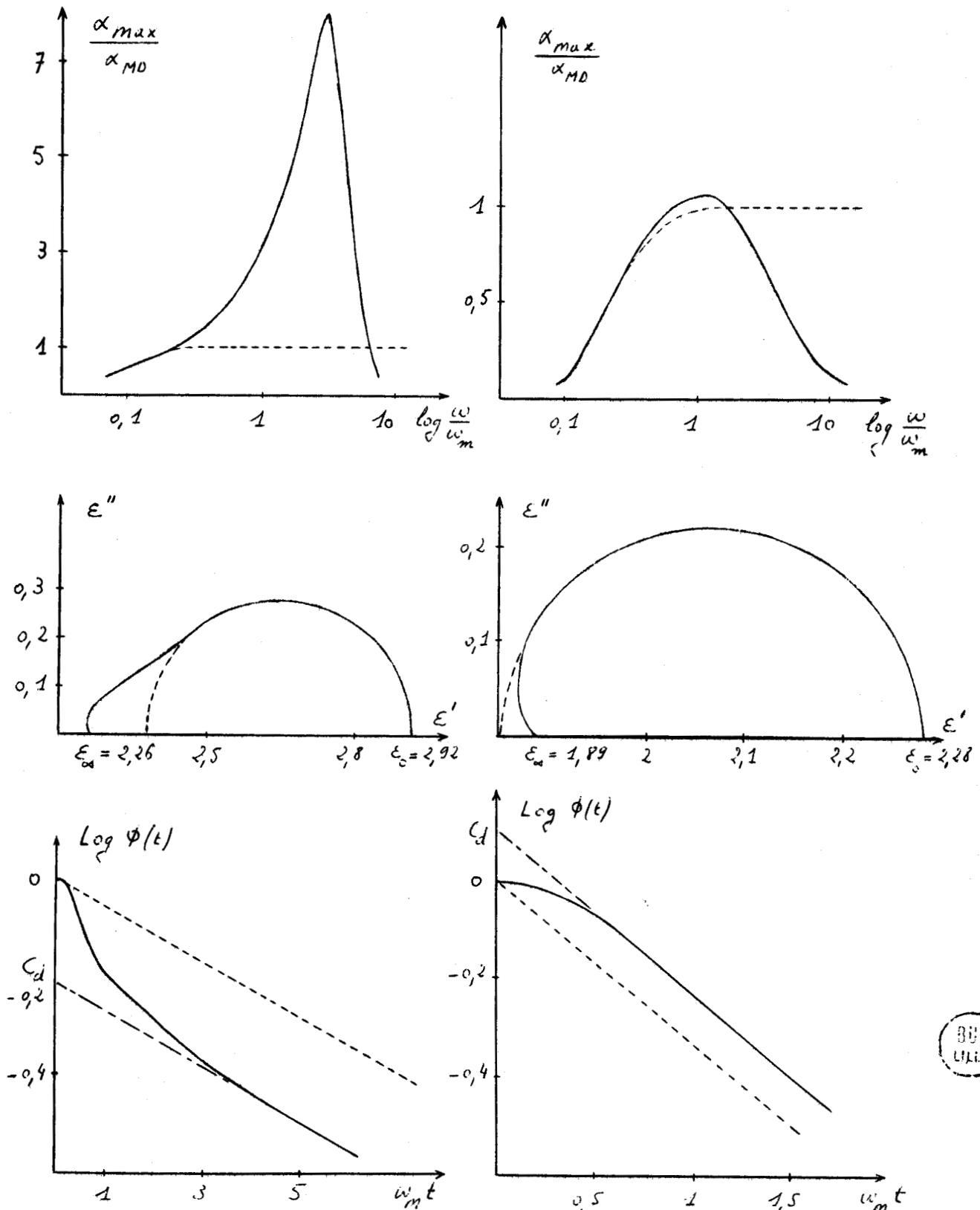
FIGURE 3A - Comparaison des courbes expérimentales obtenues dans deux cas typiques, l'un présentant une absorption excédentaire prépondérante (solution d'Acetonitrile dans Tetrachlorure de Carbone), l'autre présentant un effet inertiel prépondérant (solution de Chlorure de Tertibutyle dans Hexane) (en trait pointillé : courbes présentées par la théorie de DEBYE).

$\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$ $T = 25^\circ\text{C}$

$\text{CCl}(\text{CH}_3)_3/\text{Hexane}$ $T = 25^\circ\text{C}$

Concentration molaire 5%

Concentration molaire 20%



BUS
LILLE

On peut exprimer, en basses fréquences, ϵ''_D sous une forme analogue :

$$\epsilon''_D = \omega \tau_D (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}) - \omega^3 \tau_D^3 (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}) + O(\omega^5)$$

Comme $\epsilon''_D = \epsilon''_{BF}$, on peut identifier ces deux développements ; on en tire :

$$\tau_1 (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) = \tau_D (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}) \quad (311)$$

et

$$\tau_D = \sqrt{\frac{\theta^3}{\tau_1}} \quad (312)$$

Ainsi avec (311), on obtient une relation supplémentaire permettant de mieux préciser les grandeurs caractéristiques des spectres, tandis que (312) permet de calculer τ_D à partir de $\phi(t)$.

La validité de la théorie de DEBYE en basses fréquences se trouve également confirmée par le comportement exponentiel de la fonction de corrélation $\phi(t)$ aux temps longs : on met ce fait en évidence en traçant $\text{Log } \phi(t)$, qui décroît linéairement aux temps longs (cf. Fig. 3A). On peut alors définir les paramètres de décroissance τ_d et C_d tels que l'équation linéaire $-\frac{t}{\tau_d} + C_d$ représente cette décroissance de $\text{Log } \phi(t)$. Le temps de décroissance τ_d n'est pas rigoureusement identique au temps DEBYE τ_D , mais on constate que plus $\omega_m \tau_D$ est grand, plus τ_d est proche de τ_D .

3.4.4. Comportement spectral en hautes fréquences

Au contraire de ce qu'on a observé en basses fréquences, on constate sans ambiguïté un désaccord fondamental entre le comportement spectral en hautes fréquences et les résultats prévus par la théorie de DEBYE. On observe en effet que toutes les substances polaires vérifient bien les propriétés intrinsèques de l'absorption en hautes fréquences c'est-à-dire, lorsque $\omega \rightarrow \infty$, d'une part $\alpha \rightarrow 0$, d'autre part $\epsilon' \rightarrow \epsilon_{\infty}$ par valeurs inférieures. De ce fait, leur fonction de corrélation $\phi(t)$ n'est pas exponentielle aux temps courts : elle présente un palier à l'origine lié au fait que $\phi(0) = 0$.

On observe en outre, pour la plupart des substances étudiées, une absorption excédentaire en infrarouge lointain, c'est-à-dire que le maximum d'absorption α_{\max} est supérieur à α_{MD} définie en (308) (le rapport $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$ peut atteindre 10). La recherche des mécanismes responsables de ce phénomène sera effectuée dans la suite de ce travail : ce que nous observons expérimentalement c'est que ce phénomène est plus ou moins exalté selon les constituants de l'expérience. Ainsi la forme de la molécule polaire, la nature du solvant, la température sont des facteurs qui influent sur l'absorption excédentaire : on constate que celle-ci est d'autant moins importante que :

- la forme de la molécule polaire se rapproche d'une forme sphérique
- le solvant est inerte ou peu actif
- la température est élevée

Lorsque plusieurs de ces conditions sont réunies, il peut se faire qu'il n'y ait pas d'absorption excédentaire c'est-à-dire que α_{\max} soit très voisin de α_{MD} . C'est le cas en particulier pour le Chlorure de Tertibutyle dans l'Hexane que nous avons représenté Fig. 3A. On remarque que la dispersion réelle est inférieure à $\epsilon_0 - \epsilon_{\infty\text{D}}$ et que $\phi(t)$ est toujours supérieure à $e^{-t/\tau_{\text{D}}}$ (le paramètre C_{d} est positif) ; de plus, on constate que le rapport $\omega_{\text{m}} \tau_{\text{D}}$ est faible (de 3 à 5). Nous avons coutume de dire que ces substances présentent un effet inertiel prépondérant (car le retour à la transparence, liée à l'inertie de la molécule, est dans ce cas le seul phénomène marquant en hautes fréquences).

Mais en réalité ce comportement relève de l'exception et, dans presque tous les cas, les substances polaires présentent en infrarouge lointain une absorption excédentaire plus ou moins importante. La dispersion réelle est alors souvent supérieure à $\epsilon_0 - \epsilon_{\infty\text{D}}$ et $\phi(t)$ est inférieure à $e^{-t/\tau_{\text{D}}}$ sauf aux temps très courts (le paramètre C_{d} est négatif). Il en est ainsi dans le cas de l'Acétonitrile dans CCl_4 que nous avons représenté Fig. 3A. Si on étudie une substance polaire avec différents solvants, concentrations ou températures on vérifie que, lorsque $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$ augmente, il en est de même pour $\omega_{\text{m}} \tau_{\text{D}}$, $\epsilon_{\infty\text{D}} - \epsilon_{\infty}$ et $|C_{\text{d}}|$. Nous avons visualisé dans le tableau 3B les comportements que nous venons de décrire : on y a indiqué le sens d'évolution de τ_{D} , $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$ et C_{d} lorsque la température de la solution, la forme de la molécule

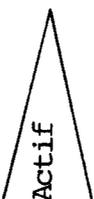
EVOLUTION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES					
Sens d'évolution des grandeurs physiques	Activité solvant	Forme molécule polaire	Température		
					
					
					
					
	τ_D (idem τ_1, τ_d)				
	$\frac{\alpha_{max}}{\alpha_{MD}}$				
	$ C_d $ (cas avec absorption excédentaire prépondérante)				
	C_d (cas avec effet inertiel prépondérant)				



TABLEAU 3B

polaire ou l'activité du solvant varient. Bien entendu tel ou tel cas particulier peut infirmer ce schéma directeur ; il n'en exprime pas moins les lois qualitatives générales de l'absorption que nous étudions.

Ainsi toute tentative d'explication de cette absorption doit au minimum rendre compte des caractéristiques générales connues des résultats expérimentaux, et de préférence permettre des comparaisons cas par cas entre théorie et expérience. Ce sont les deux objectifs que nous nous proposons d'atteindre dans la suite de ce travail.

Deuxième partie

DETERMINATION DE $\phi(t)$

DANS LE CAS DE MODULATION RAPIDE

PREAMBULE

--=00000000=-

La dynamique d'un système de molécules à l'état gazeux sous faible pression est relativement simple : les interactions moléculaires se réduisent à des "chocs" forts mais rares qui généralement modifient complètement à la fois l'orientation et la vitesse de rotation des molécules[⊗]. Lorsque les chocs sont quasiment inexistantes (cas de la rotation libre), la fonction de corrélation d'orientation $\phi(\tau)$ ^{⊗⊗} est déterminée uniquement par la perte de cohérence due à la distribution des vitesses de rotation, et son temps de corrélation τ_1 ^{⊗⊗⊗} est égal à zéro pour une molécule linéaire. Au contraire le temps de corrélation de la vitesse est alors caractérisé par une valeur très élevée représentant l'intervalle de temps moyen séparant deux chocs d'une même molécule.

Lorsque la pression augmente, ces chocs deviennent plus fréquents, modifiant à chaque fois la vitesse de rotation de la molécule en module et en direction, ce qui entraîne une diminution du temps de corrélation de la vitesse. Cet accroissement du nombre des interactions au sein de la substance ne permet plus à la molécule d'effectuer librement des changements d'orientation importants, et en conséquence le temps de corrélation d'orientation va augmenter. Ainsi lorsque le temps de corrélation des vitesses τ_2 diminue, le temps de corrélation d'orientation τ_1 augmente, et ces deux temps deviennent rapidement du même ordre de grandeur.

[⊗] Nous employons ici le langage de la mécanique classique bien que celle-ci ne soit pas toujours applicable à l'état gazeux ; nous pourrions ainsi étendre commodément ce mode de raisonnement à la phase liquide où la mécanique classique est applicable.

^{⊗⊗} $\phi(t)$, fonction de corrélation d'orientation (par rapport à l'orientation à l'instant zéro) de l'axe de symétrie de la molécule toupie symétrique, définie par $\phi(t) = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle$, $\vec{u}(t)$ étant un vecteur unitaire colinéaire à l'axe de symétrie.

^{⊗⊗⊗} τ_1 , temps de corrélation de $\phi(t)$, défini par l'équation : $\tau_1 = \int_0^{\infty} \phi(t) dt$

On conçoit donc que si l'on augmente encore soit la pression, soit la densité suffisamment pour passer en phase liquide, le temps de corrélation τ_2 va devenir à la limite beaucoup plus petit que τ_1 et nous nous trouverons alors dans le cas de ce qu'il est convenu d'appeler la modulation rapide : la variation d'orientation de la molécule ne peut s'effectuer que par rotations d'angles petits étant donné la courte durée de vie de la vitesse de rotation. La modulation sera d'autant plus rapide que les interactions seront plus nombreuses et importantes c'est-à-dire que la solution étudiée aura une densité plus élevée et que le solvant sera plus actif. Nous vérifierons expérimentalement ces affirmations dans la troisième partie.

Dans le cadre de cette hypothèse fondamentale de modulation rapide que nous utiliserons dans la deuxième partie de ce travail, l'étude de la dynamique moléculaire se trouve notablement simplifiée. D'une part, il est possible de relier par des expressions analytiques simples les fonctions de corrélation de l'orientation et de la vitesse : ce problème sera débattu au Chapitre IV ; ainsi il suffira de déterminer la fonction de corrélation de la vitesse $\psi(t)$ et non plus directement $\phi(t)$ pour pouvoir relier le spectre aux grandeurs moléculaires. D'autre part la détermination de cette fonction $\psi(t)$ est facilitée en modulation rapide par le fait que τ_2 est très petit, et que durant ce temps on peut utiliser pour représenter la substance, bien qu'à l'état liquide, un modèle relativement ordonné dont la durée de vie est également très petite ; une pareille hypothèse est exclue durant un temps τ_1 , et on ne peut donc espérer calculer directement $\phi(t)$ de cette manière.

Ces considérations vont nous permettre d'entreprendre au chapitre V le calcul de la fonction de corrélation des vitesses selon différentes méthodes que nous présenterons. Les résultats obtenus pourront ainsi être utilisés dans le cadre de la modulation rapide pour le calcul de $\phi(t)$ et du spectre, et constituer une première approximation dans le cadre d'une théorie plus générale qui sera exposée dans la troisième partie.

CHAPITRE IV

RECHERCHE D'UNE EXPRESSION DE $\phi(t)$ EN FONCTION DES VITESSES DE ROTATION

§ 4.1. Utilisation de la théorie des cumulants

4.1.1. Application à la rotation des molécules

toupies symétriques

La théorie des cumulants a été utilisée avec profit par KUBO et TOMITA [6] dans l'étude par RMN des systèmes moléculaires, puis par SHIMIZU [54], BRATOS et al [55, 56], ROBERT et GALATRY [57] pour l'interprétation des formes de raies en spectroscopie infrarouge et Raman.

Dans l'étude de l'absorption dipolaire, LEROY et nous-même [3, 4, 14] avons introduit cette méthode dès 1967 en vue d'obtenir une expression de $\phi(t)$ reliée à la vitesse de rotation de la molécule. L'utilisation de cette théorie dans le cas de molécules toupies symétriques, au lieu de molécules linéaires habituellement, amène quelques difficultés que nous exposons en premier lieu.

Nous avons déjà plusieurs fois défini la fonction de corrélation $\phi(t)$. Nous l'écrivons cette fois :

$$\phi(t) = \langle \vec{u}(\tau) \cdot \vec{u}(\tau + t) \rangle = \langle \cos B(t) \rangle \quad (401)$$

en utilisant l'angle $B(t)$ entre deux positions du vecteur axial \vec{u} à deux instants différents séparés par un intervalle t . La dérivée de $B(t)$, qu'on peut définir par l'expression suivante :

$$\dot{B}(t) = \vec{\omega}_{\perp}(\tau + t) \cdot \frac{\vec{u}(\tau) \wedge \vec{u}(\tau + t)}{|\vec{u}(\tau) \wedge \vec{u}(\tau + t)|} \quad (402)$$

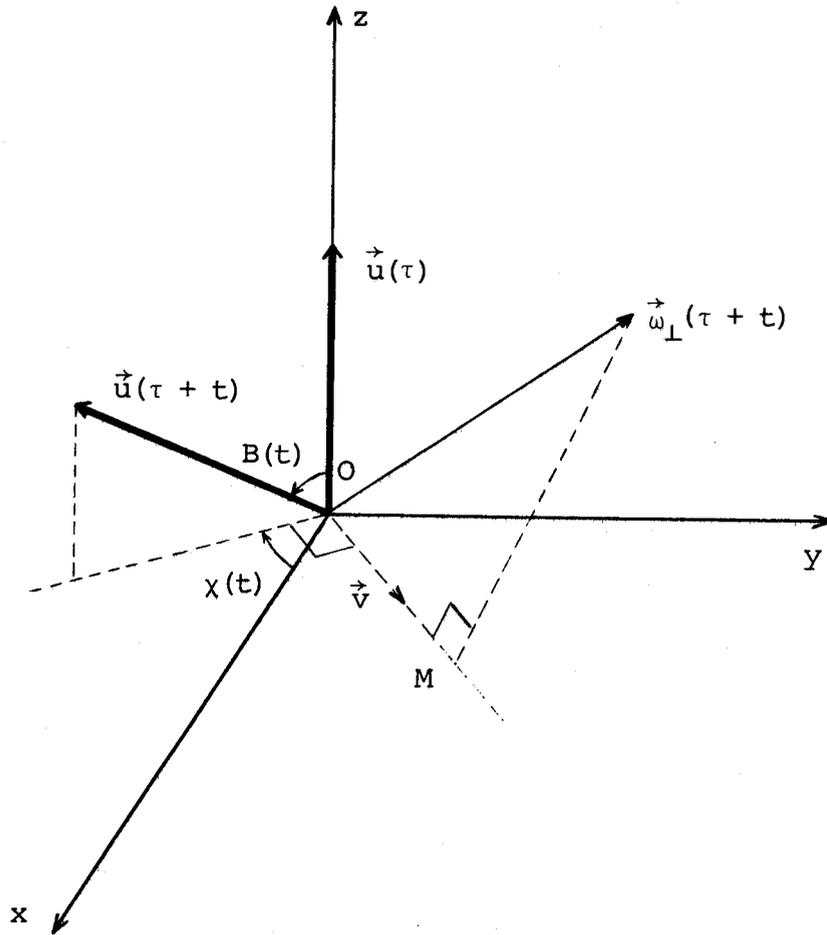
est la mesure algébrique de la projection du vecteur vitesse de rotation $\vec{\omega}_{\perp}$ de $\vec{u}(\tau + t)$ sur un axe perpendiculaire aux deux vecteurs $\vec{u}(\tau)$, $\vec{u}(\tau + t)$ (Fig.4A). Il est clair que $\dot{B}(t)$ ne coïncide pas avec la valeur algébrique $\omega_{\perp}(\tau + t)$ du vecteur vitesse de rotation, sauf pour des rotations planes, c'est-à-dire dans le cas de molécules linéaires. Cependant, que la rotation soit plane ou non, on a toujours :

$$\lim_{t \rightarrow 0} \dot{B}(t) = \omega_{\perp}(\tau) \quad (403)$$

Pour les mêmes raisons que nous avons citées en § 2.1, $\dot{B}(t)$ est une variable stationnaire, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas de l'instant τ choisi comme origine. Néanmoins, sans que notre propos ait la moindre prétention mathématique, nous dirons que $\dot{B}(t)$ n'est pas de la même classe des variables stationnaires que le vecteur $\vec{\omega}_{\perp}(t)$. On s'en convaincra en remarquant que $\langle \omega_{\perp}^2(\tau + t) \rangle$ est indépendant à la fois de τ et t , tandis que $\langle \dot{B}^2(t) \rangle$ est indépendant de τ mais pas de t (dans le cas de molécules non linéaires). C'est ce que nous exprimons en disant que $\dot{B}(t)$ n'est pas stationnaire par rapport à t .

Un autre changement qui apparaît lorsqu'on passe des molécules linéaires aux toupies symétriques est que l'angle $B(t)$ n'est plus une variable aléatoire centrée. Mais en raison de l'isotropie des solutions étudiées, on peut remplacer $B(t)$ par une autre variable aléatoire $\Theta(t)$, centrée, en utilisant l'artifice de calcul suivant : l'ensemble des molécules considérées est divisé en deux sous-ensembles égaux A et B, et on définit $\Theta(t)$ ainsi :

$$\begin{aligned} \Theta(t) &= B(t) \text{ dans le sous-ensemble A} \\ \Theta(t) &= -B(t) \text{ dans le sous-ensemble B} \end{aligned}$$



$$\vec{v} = \frac{\vec{u}(\tau) \wedge \vec{u}(\tau + t)}{|\vec{u}(\tau) \wedge \vec{u}(\tau + t)|}$$

$$\overline{OM} = \dot{B}(t) = \vec{\omega}_{\perp}(\tau + t) \cdot \vec{v}(t)$$

FIGURE 4A

L'expression (401) de $\phi(t)$ peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \langle \cos \theta(t) \rangle = \langle e^{i\theta(t)} \rangle \\ &= \langle \exp \int_0^t i\dot{\theta}(\tau) d\tau \rangle \end{aligned}$$

KUBO [23] et FREED [58] ont montré que pour une variable stochastique $X(t)$, fonction d'un paramètre continu t , on a :

$$\langle \exp \int_a^b X(t) dt \rangle = e^{D(t)} = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} D_n(t) \right]$$

où

$$D_n(t) = \int_a^b dt_1 \int_a^{t_1} dt_2 \int_a^{t_2} dt_3 \dots \int_a^{t_{n-1}} C_n dt$$

avec

$$b > t_1 > t_2 > t_3 \dots > t_{n-1} > t_n > a$$

La fonction $D(t)$ est appelée fonction cumulante de $X(t)$, $D_n(t)$ moment cumulante d'ordre n , et C_n moyenne cumulante, ou simplement cumulante noté

$$C_n = \langle X(t_1) X(t_2) X(t_3) \dots X(t_{n-1}) X(t_n) \rangle_c$$

ou sous forme abrégée :

$$C_n = \langle X_1 X_2 X_3 \dots X_{n-1} X_n \rangle_c$$

C_n est une combinaison des moments généralisés de $X(t)$ d'ordre égal ou inférieur à n , dont l'expression détaillée est donnée par KUBO [23] et FREED [58].

Dans notre cas $X(t) = i \Theta(t)$ et l'expression de $\phi(t)$ s'écrit :

$$\phi(t) = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} i^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} C_n dt_n \right]$$

Le calcul des termes cumulants se simplifie par le fait que $\Theta(t)$ est une variable aléatoire centrée. De ce fait, les cumulants d'ordre impair sont nuls, et ceux d'ordre pair ont une expression simplifiée (qu'on peut alors écrire en fonction de $\dot{B}(t)$) ; nous donnons les deux premiers :

$$C_2 = \langle \dot{B}(t_1) \cdot \dot{B}(t_2) \rangle$$

$$C_4 = \langle \dot{B}(t_1) \dot{B}(t_2) \dot{B}(t_3) \dot{B}(t_4) \rangle - \langle \dot{B}(t_1) \dot{B}(t_2) \rangle \langle \dot{B}(t_3) \dot{B}(t_4) \rangle \\ - \langle \dot{B}(t_1) \dot{B}(t_3) \rangle \langle \dot{B}(t_2) \dot{B}(t_4) \rangle - \langle \dot{B}(t_1) \dot{B}(t_4) \rangle \langle \dot{B}(t_2) \dot{B}(t_3) \rangle$$

Dans le cas où $\dot{B}(t)$ peut être considérée comme stationnaire par rapport à t (cf. § 4.1.2), on peut écrire :

$$\langle \dot{B}(t_1) \cdot \dot{B}(t_2) \rangle = \langle \dot{B}(0) \dot{B}(t_1 - t_2) \rangle \quad (404)$$

Le moment cumulant D_2 s'exprime alors :

$$D_2 = - \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} C_2 dt_2 = - \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} \langle \dot{B}(0) \cdot \dot{B}(t_1 - t_2) \rangle dt_2$$

et se calcule aisément en posant $t_2 = t - t'$, puis en intégrant par parties :

$$D_2 = - \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} \langle \dot{B}(0) \cdot \dot{B}(t') \rangle dt' = - \int_0^t (t-t') \langle \dot{B}(0) \cdot \dot{B}(t') \rangle dt' \quad (405)$$

On définit alors $\zeta(t)$, fonction de corrélation normalisée de $\dot{B}(t)$:

$$\zeta(t) = \frac{\langle \dot{B}(0) \cdot \dot{B}(t) \rangle}{\langle \dot{B}^2(0) \rangle} \quad (406)$$

dont le temps de corrélation est :

$$\tau_{2C} = \int_0^{\infty} \zeta(t) dt \quad (407)$$

Compte tenu de (403) et (224), on a

$$\langle \dot{B}(0)^2 \rangle = \langle \omega_{\perp}^2 \rangle = \frac{2kT}{I} = \omega_m^2 \quad (408)$$

On peut estimer la contribution des moments cumulants $D_4 \dots D_{2n}$; en effet, aux temps courts ($t < \tau_{2c}$) D_n est de l'ordre de $\omega_m^n t^n$, tandis qu'aux temps longs ($t \gg \tau_{2c}$) D_n a pour décroissance asymptotique $K_n \omega_m^n \tau_{2c}^{n-1} t$ [59]. En interpolant aux temps intermédiaires, on a donc la propriété :

$$\frac{D_{2n+2}}{D_{2n}} \sim \omega_m^2 \tau_{2c}^2 \quad (409)$$

4.1.2. Cas de la modulation rapide

Le système de molécules étudié est dit en modulation rapide si la condition $\omega_m \tau_{2c} \ll 1$ est vérifiée [59]. Cela signifie que la rotation de la molécule est en moyenne complètement perturbée avant d'avoir effectué une petite partie d'un cycle complet [60].

Dans ce cas l'approximation que nous avons faite en écrivant (404) peut se justifier. Si on fait $t_2 = t_1$ dans (404), on obtient

$$\langle \dot{B}^2(t_1) \rangle = \langle \dot{B}^2(t_2) \rangle \quad (410)$$

Les deux égalités (404) et (410) sont des conditions équivalentes de stationnarité de $\dot{B}(t)$ par rapport à t . Or, avec les notations de la figure 4A, on peut calculer

$$\dot{B}^2(t) = \omega_{\perp}^2 (\tau + t) - \dot{\chi}^2(t) \sin^2 B(t)$$

d'où

$$\langle \dot{B}^2(t) \rangle = \omega_m^2 - \langle \dot{\chi}^2(t) \sin^2 B(t) \rangle$$

On pourra écrire $\langle \dot{B}^2(t) \rangle \approx \omega_m^2$ si $\sin B(t) \ll 1$, c'est-à-dire si $B(t) \ll \frac{\pi}{2}$. Or, en modulation rapide, cette condition est réalisée si $t < \tau_{2c}$: on peut donc considérer que $\dot{B}(t)$ est approximativement stationnaire par rapport à t dans l'intervalle de temps où sa fonction de corrélation $\zeta(t)$ a des valeurs non nulles.

Par ailleurs, la condition $\omega_m \tau_{2c} \ll 1$ introduite dans (409) entraîne que les moments cumulants d'ordre supérieur à 2 sont négligeables devant D_2 .

Compte tenu de ces résultats, la fonction $\phi(t)$ a pour expression :

$$\phi(t) = \exp \left[- \omega_m^2 \int_0^t (t - t') \zeta(t') dt' \right] \quad (411)$$

La variable $\dot{B}(t)$ étant considérée comme stationnaire par rapport à t , $\zeta(t)$ est une fonction paire (cf. § 2.1). Son développement en moments est alors de la forme :

$$\zeta(t) = \sum_{n=0}^{\infty} P_{2n} \frac{t^{2n}}{(2n)!}$$

d'où en reportant dans (411)

$$\phi(t) = \exp \left[- \omega_m^2 \sum_{n=0}^{\infty} p_{2n} \frac{t^{2n+2}}{(2n+2)!} \right]$$

Aux temps courts ($t < \tau_{2c}$)

$$\phi(t) \approx \exp \left[- \frac{\omega_m^2 t^2}{2} \right] = 1 - \frac{kT}{I} t^2 + O(t^4)$$

développement conforme à son expression théorique (cf. § 2.3).

Aux temps longs ($t \gg \tau_{2c}$), $\zeta(t) \approx 0$; on peut donc confondre la borne t avec l'infini dans l'intégrale de (411) :

$$\phi(t) \approx \exp \left[- \omega_m^2 \int_0^{\infty} (t - \tau) \zeta(\tau) d\tau \right] = e^{C_d} e^{-t/\tau_d} \quad (412)$$

en posant

$$\tau_d = \frac{1}{\omega_m^2 \tau_{2c}} \quad \text{et} \quad C_d = \int_0^{\infty} \tau \zeta(\tau) d\tau \quad (413)$$

Cette équation (412) qui décrit l'allure de $\phi(t)$ aux temps longs est bien vérifiée expérimentalement comme nous l'avons montré en § 3.4.

4.1.3. Critique des hypothèses effectuées

Comme nous venons de le montrer, le comportement aux temps courts et aux temps longs de l'équation (411) de $\phi(t)$, obtenue dans le cas de la modulation rapide, est conforme à ce qu'il doit être, ce qui est une condition nécessaire de validité de cette équation.

Il reste à savoir maintenant dans quelle mesure on se trouve en modulation rapide pour les substances que nous étudions. Or on peut effectuer facilement ce contrôle : à partir du spectre mesuré, on sait

calculer $\phi(t)$ d'où on tire le temps de décroissance τ_d , et on en déduit $\omega_m \tau_{2c} = 1/\omega_m \tau_d$ (cf. 413). Nous avons noté cette valeur dans le tableau 4B pour de nombreuses solutions étudiées : le produit $\omega_m \tau_{2c}$ est généralement de l'ordre de 0,1 et l'hypothèse de modulation rapide se trouve donc justifiée dans la plupart des cas.

Cependant on peut remarquer que l'équation (411) de $\phi(t)$ est *doublement* tributaire de l'hypothèse de modulation rapide par les simplifications que cette hypothèse a permis d'y apporter : d'une part l'élimination des moments cumulants d'ordre supérieur à 2, d'autre part la stationnarité de $\dot{B}(t)$ par rapport à t . Cette dernière approximation suppose $B(\tau_{2c}) \ll \pi/2$, et il est à craindre que pour certains liquides polaires, cette condition soit mal vérifiée, et par suite que l'expression (411) de $\phi(t)$ ne soit plus suffisamment exacte. Pour pallier à cet inconvénient, nous avons cherché à obtenir une expression liant $\phi(t)$ non plus à $\dot{B}(t)$ mais au vecteur $\vec{\omega}_\perp$ pour lequel il n'y a aucun problème de stationnarité, et nous avons trouvé une solution qui se rattache à la théorie de la fonction mémoire.

§ 4.2. Utilisation de la théorie de la fonction mémoire

4.2.1. Nouvelle expression de $\phi(t)$

La fonction mémoire apparaît dans l'extension de l'équation dynamique de LANGEVIN utilisée par MORI [26] dans sa théorie du mouvement brownien. Mais elle doit sa notoriété à BERNE et HARP [24, 25] qui l'ont étudiée de façon approfondie et ont étendu le champ de ses applications. Ce sont leurs résultats qui nous ont incité à donner un prolongement à un calcul original que nous avons effectué [27] pour obtenir une expression nouvelle de $\phi(t)$, où on pouvait identifier la fonction mémoire de $\vec{u}(t)$.

Le point de départ du calcul est la relation qui définit le vecteur rotation $\vec{\omega}_\perp(t)$ du vecteur unitaire $\vec{u}(t)$:

$$\dot{\vec{u}}(t) = \vec{\omega}_\perp(t) \wedge \vec{u}(t)$$

Solutions étudiées	Concentration molaire	T°	$\omega_m^T D$	$\frac{1}{\omega_m^T D} \approx \omega_m^T 2c$
CH ₃ I/CCl ₄	20%	-20°C	12,02	0,083
/CCl ₄	"	0°C	10,08	0,099
/CCl ₄	"	20°C	8,39	0,119
Bromoforme/CCl ₄	"	25°C	9,72	0,103
/Cyclohexane	"	"	8,6	0,116
/Hexane	"	"	5,83	0,171
Chloroforme/CCl ₄	"	"	9,83	0,102
/Cyclohexane	"	"	7,7	0,130
/Hexane	"	"	6	0,166
Trichlorethane/CCl ₄	"	"	6,5	0,154
/Tetradecane	"	"	5,5	0,182
/Hexane	"	"	3,2	0,312
Chlorure de Tertiobutyle	/Hexane	"	2,96	0,338

TABLEAU 4B



En intégrant $\dot{\vec{u}}$ entre 0 et t, soit :

$$\vec{u}(t) = \vec{u}(0) + \int_0^t \vec{\omega}_\perp(\tau) \wedge \vec{u}(\tau) d\tau$$

et en reportant cette équation dans la suivante :

$$\dot{\phi}(t) = \langle \vec{u}(0) \cdot \dot{\vec{u}}(t) \rangle = \langle \vec{\omega}_\perp(t) \cdot [\vec{u}(t) \wedge \vec{u}(0)] \rangle$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \dot{\phi}(t) &= \langle \vec{\omega}_\perp(t) \cdot \int_0^t [\vec{\omega}_\perp(\tau) \wedge \vec{u}(\tau)] \wedge \vec{u}(0) d\tau \\ &= \int_0^t \langle [\vec{u}(0) \cdot \vec{\omega}_\perp(\tau)] [\vec{u}(\tau) \cdot \vec{\omega}_\perp(t)] \rangle d\tau - \int_0^t \langle [\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(\tau)] [\vec{\omega}_\perp(\tau) \cdot \vec{\omega}_\perp(t)] \rangle d\tau \end{aligned} \quad (414)$$

Dans l'hypothèse de modulation rapide, l'évolution de $\vec{\omega}_\perp(t)$ est beaucoup plus rapide que celle de $\vec{u}(t)$. Dans ces conditions, on peut séparer les moyennes dans (414) et on obtient :

$$\dot{\phi}(t) \approx \int_0^t d\tau \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{\omega}_\perp(\tau) \rangle \langle \vec{u}(\tau) \cdot \vec{\omega}_\perp(t) \rangle - \int_0^t \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(\tau) \rangle \langle \vec{\omega}_\perp(\tau) \cdot \vec{\omega}_\perp(t) \rangle d\tau \quad (415)$$

La première intégrale de (415) est nulle car les produits scalaires sont positifs ou négatifs de façon équiprobable ; pour exprimer la seconde intégrale on définit :

$$\psi(t) = \frac{\langle \vec{\omega}_\perp(\tau) \cdot \vec{\omega}_\perp(\tau + t) \rangle}{\langle \omega_\perp^2(\tau) \rangle} \quad (416)$$

fonction de corrélation normalisée de $\vec{\omega}_\perp$. Comme $\langle \omega_\perp^2(\tau) \rangle = \omega_m^2$ quel que soit τ , la variable aléatoire $\vec{\omega}_\perp$ est stationnaire, donc sa fonction de corrélation $\psi(t)$ est indépendante de τ . Dans ces conditions, l'équation (415) s'écrit :

$$\dot{\phi}(t) = - \omega_m^2 \int_0^t \phi(\tau) \psi(t - \tau) d\tau \quad (417)$$

Cette équation est une équation intégral-différentielle de VOLTERRA ; elle est formellement identique à celle qu'on peut déduire directement de l'équation de LANGEVIN généralisée appliquée à la variable $\vec{u}(t)$. Par suite, et dans la limite des hypothèses qui ont permis d'obtenir (417), $\omega_m^2 \psi(t)$ est égale à la *fonction mémoire* de $\vec{u}(t)$.

Avant d'exploiter davantage l'équation (417), il nous paraît nécessaire de préciser l'origine et la signification physique de cette fonction mémoire qui jouera un rôle important dans la suite de ce travail.

4.2.2. Introduction de la fonction mémoire

L'équation de LANGEVIN

$$m \dot{\vec{V}} = - \gamma \vec{V}(t) + \vec{F}(t) \quad (418)$$

est d'une importance primordiale dans la théorie du mouvement brownien. Dans cette équation \vec{V} est la vitesse de la particule, m sa masse, γ le coefficient de friction et $\vec{F}(t)$ la force aléatoire. On attribue généralement à $\vec{F}(t)$ les propriétés suivantes [24] :

- a) le processus stochastique $\vec{F}(t)$ est gaussien et stationnaire
- b) il a un temps de corrélation infiniment court de telle sorte que sa fonction d'autocorrélation est :

$$\langle \vec{F}(0) \cdot \vec{F}(t) \rangle = G \delta(t) \quad (419)$$

où G est une constante de proportionnalité.

c) le mouvement de la particule est dû à l'agitation thermique du système dans lequel elle se déplace, et $\langle \vec{V}(0) \cdot \vec{F}(t) \rangle = 0$.

L'hypothèse (a) implique que $\vec{V}(t)$ est également un processus gaussien et stationnaire. L'équation de LANGEVIN, résolue en tenant compte de (c), conduit à la fonction d'autocorrélation de la vitesse:

$$\langle \vec{V}(0) \cdot \vec{V}(t) \rangle = \langle V^2 \rangle e^{-\frac{\gamma t}{m}} \quad (420)$$

Le théorème de DOOB [61] précise qu'un processus gaussien est markovien si, et seulement si sa fonction de corrélation temporelle est exponentielle. Il s'ensuit donc que dans ce cas $\vec{V}(t)$ est régie par un processus de GAUSS-MARKOV.

Cependant l'équation (418) apparaît trop simpliste pour décrire des processus plus complexes, associés au mouvement atomique ou moléculaire dans un liquide. En particulier, dans le cas de l'absorption dipolaire, l'équation de LANGEVIN appliquée à la variable $\vec{u}(t)$ conduit à $\phi(t) = e^{-t/\tau_D}$ c'est-à-dire à la théorie de DEBYE, dont nous avons montré l'inaptitude à rendre compte des phénomènes observés. C'est pourquoi MORI [26] et KUBO [29] ont généralisés l'équation de LANGEVIN sous la forme suivante :

$$m\dot{\vec{V}}(t) = - \int_0^t K(t - \tau) \vec{V}(\tau) d\tau + \vec{F}(t)$$

en supposant que le coefficient de friction est fonction du temps ($K(t)$ est différente de $\gamma\delta(t)$ sinon on retrouve (418)).

Sous cette forme, l'équation de LANGEVIN peut s'appliquer à toute grandeur physique aléatoire stationnaire $A(t)$:

$$\dot{A}(t) = - \int_0^t K(t - \tau) A(\tau) d\tau + F(t) \quad (421)$$

La fonction de corrélation de $F(t)$ (qui n'a généralement plus la dimension d'une force) ne vérifie plus (419). Pour obtenir sa nouvelle expression,

on peut procéder ainsi :

- d'une part, en multipliant l'équation (421) par $A(o)$ puis appliquant l'opérateur moyenne, on obtient (en introduisant $C(t) = \langle A(o).A(t) \rangle$) :

$$\dot{C}(t) = - \int_0^t K(t - \tau) C(\tau) d\tau \quad (422)$$

- d'autre part, en opérant de même mais cette fois multipliant par $\dot{A}(o) = F(o)$, on obtient :

$$-\ddot{C}(t) = \langle F(o) . F(t) \rangle + \int_0^t K(t - \tau) \dot{C}(\tau) d\tau \quad (423)$$

A cette dernière équation on compare l'expression de $\ddot{C}(t)$ obtenue en dérivant (422) (après avoir fait dans l'intégrale le changement de variable $t - \tau = u$) :

$$\ddot{C}(t) = - K(t) C(o) - \int_0^t K(u) \dot{C}(t - u) du$$

soit, en revenant à la variable τ :

$$\ddot{C}(t) = - K(t) C(o) - \int_0^t K(t - \tau) \dot{C}(\tau) d\tau \quad (424)$$

En identifiant les équations (423) et (424), on obtient

$$K(t) = \frac{1}{C(o)} \langle F(o) F(t) \rangle \quad (425)$$

Cette façon de calculer $K(t)$ est plus directe que celle employée par BERNE et HARP [24] utilisant la transformation de LAPLACE.

Ainsi $K(t)$ est proportionnelle à la fonction de corrélation de la grandeur aléatoire $F(t)$, et de ce fait traduit la rémanence du système considéré, selon son degré de cohérence dynamique : nous nommerons donc $K(t)$ "fonction mémoire" de la variable $A(t)$. Signalons que $K(t)$ peut également être définie à l'aide du formalisme de la mécanique quantique en utilisant

l'opérateur projecteur [25].

Nous cherchons maintenant à établir la relation qui existe entre les moments de $K(t)$ et $C(t)$. Par transformation de LAPLACE de l'équation (422) on obtient :

$$P \hat{C}(P) - C(o) = - \hat{K}(P) \hat{C}(P) \quad (426)$$

relation biunivoque entre $\hat{C}(P)$ et $\hat{K}(P)$; ainsi toute fonction de corrélation ayant une transformée de LAPLACE peut être caractérisée par une fonction mémoire, et donc par une équation de LANGEVIN généralisée. Par ailleurs, si $A(t)$ est stationnaire, $C(t)$ est une fonction paire, donc $K(t)$ également ; nous noterons γ_{2n} les moments de $C(t)$ et μ_{2n} les moments de $K(t)$ définis par :

$$K(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\mu_{2n}}{(2n)!} t^{2n} \quad C(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\gamma_{2n}}{(2n)!} t^{2n}$$

Par transformation de LAPLACE, on a :

$$\hat{K}(P) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\mu_{2n}}{P^{2n+1}} \quad \hat{C}(P) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\gamma_{2n}}{P^{2n+1}}$$

soit en reportant dans (426) :

$$\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\gamma_{2n}}{P^{2n}} + \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{m+n} \frac{\gamma_{2n} \mu_{2m}}{P^{2n+2m+2}} - C(o) = 0$$

En identifiant à zéro les coefficients des termes en P^{-2k} , on retrouve bien $C(o) = \gamma_0$, et on obtient pour les autres moments :

$$\gamma_{2n+2} - \sum_{m=0}^n \gamma_{2m} \mu_{2(n-m)} = 0 \quad n \text{ entier } \geq 0 \quad (427)$$

Enfin, il existe une relation simple entre les temps de corrélation de $C(t)$ et $K(t)$ définis par :

$$\tau_C = \frac{1}{\gamma_0} \int_0^{\infty} C(t) dt \quad \tau_K = \frac{1}{\mu_0} \int_0^{\infty} K(t) dt$$

On a en effet :

$$\int_0^{\infty} C(t) dt = \hat{C}(o) \quad \int_0^{\infty} K(t) dt = \hat{K}(o)$$

or, d'après (426) $\hat{K}(o) = \gamma_o / \hat{C}(o)$:

d'où

$$\tau_K \tau_C = \frac{1}{\mu_o} = \frac{\gamma_o}{\gamma_2} \quad (428)$$

Ayant ainsi présenté les principales propriétés de toute fonction mémoire, nous nous proposons maintenant d'étudier plus directement la fonction mémoire associée à $\phi(t)$ et d'apprécier de façon plus précise dans quelle mesure elle peut s'identifier avec $\omega_m^2 \psi(t)$ en modulation rapide.

4.2.3. Fonction mémoire associée à $\phi(t)$

a) Propriétés générales

Nous réserverons désormais la notation $K(t)$ à la fonction mémoire associée à $\phi(t)$. $K(t)$ peut se définir de trois façons :

- soit par sa transformée de LAPLACE

$$\hat{K}(p) = \frac{1}{\hat{\phi}(p)} - p \quad (429)$$

- soit par une équation intégrodifférentielle

$$\dot{\phi}(t) = - \int_0^t K(\tau) \phi(t - \tau) d\tau$$

qu'on peut écrire également

$$\dot{\phi}(t) = - \int_0^t K(t - \tau) \phi(\tau) d\tau \quad (430)$$

- soit encore par son développement en moments ($\phi(t)$ étant paire, $K(t)$ l'est aussi) :

$$K(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \mu_{2n} \frac{t^{2n}}{(2n)!} \quad (431)$$

les moments μ_{2n} étant reliés aux moments m_{2n} de $\phi(t)$ par les équations (427) :

$$m_{2n+2} - \sum_{q=0}^n m_{2q} \mu_{2(n-q)} = 0 \quad n \text{ entier } \geq 0 \quad (432)$$

Ayant calculé m_2 , m_4 et m_6 (cf. § 2.3) on peut déduire de (432) les trois premiers moments de $K(t)$:

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \omega_m^2 \\ \mu_2 &= \omega_m^4 + \langle (\dot{\omega}_\perp)^2 \rangle \\ \mu_4 &= 3\omega_m^6 - 2\omega_m^2 \langle (\dot{\omega}_\perp)^2 \rangle + \frac{5}{2} \left\langle \left[\frac{d(\omega_\perp^2)}{dt} \right]^2 \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \omega_\perp^2 \frac{d^2(\omega_\perp^2)}{dt^2} \right\rangle + \langle \omega_\perp^2 (\dot{\omega}_\perp)^2 \rangle + \langle (\ddot{\omega}_\perp)^2 \rangle \end{aligned} \quad (433)$$

La relation entre les temps de corrélation de $\phi(t)$ et de $K(t)$ s'obtient en appliquant (428). On a :

$$\tau_K = \frac{1}{\omega_m^2} \int_0^{\infty} K(t) dt = \frac{1}{\omega_m^2 \tau_1} \quad (434)$$

Il faut souligner que, contrairement à la relation (413) qui lui ressemble, celle-ci est valable en toute rigueur sans condition limitative.

La fonction mémoire présente également l'avantage d'être reliée directement au spectre d'absorption. En effet, sachant que la permittivité complexe ϵ^* est liée à $\phi(t)$ par l'expression (135) :

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

soit, avec $p = i\omega$,

$$\frac{\epsilon^{\infty} - \epsilon_0}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = 1 - p\hat{\phi}(p)$$

Par utilisation de (429) on obtient :

$$\frac{\epsilon^{\infty} - \epsilon_0}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = \frac{\hat{K}(i\omega)}{i\omega + \hat{K}(i\omega)} \quad (435)$$

On peut donc déterminer l'expression analytique du spectre si on connaît l'expression analytique de la transformée de LAPLACE $\hat{K}(p)$.

De l'équation (435) on peut déduire le comportement spectral en basses fréquences. A cet effet nous noterons :

$$C = \int_0^{\infty} t K(t) dt = -\hat{K}'(0)$$

$$D = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} t^2 K(t) dt = \frac{\hat{K}''(0)}{2}$$

et en développant $\hat{K}(p)$ à l'origine on obtient pour les fréquences basses (cf. Ann. D) :

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} \approx \frac{\omega\tau_1}{1 + \omega^2 \left[\tau_1^2 (1-C)^2 - D\tau_1 \right]} \quad (436)$$

On retrouve ainsi la propriété des spectres étudiés de se comporter en basses fréquences selon la théorie de DEBYE (cf. § 3.4.3) ; le temps de relaxation a pour expression :

$$\tau_D = \sqrt{\tau_1^2 (1-C)^2 - D\tau_1} \quad (437)$$

qui ne dépend que de $K(t)$ puisque $\tau_1 = 1/\omega_m^2 \tau_K$. Cette expression peut s'obtenir également à partir de la définition (312) de τ_D (cf. Ann.D).

b) Cas de la modulation rapide

Nous avons maintenant tous les éléments pour étudier dans quelle mesure la fonction mémoire peut être assimilée à $\omega_m^2 \psi(t)$, comme le suggère la démonstration effectuée en § 4.2.1. Il est possible en effet de déterminer avec précision la nature des hypothèses qui permettent l'approximation $\omega_m^2 \psi(t) \approx K(t)$ en comparant les moments de ces deux fonctions :

- d'une part :

$$\omega_m^2 \psi(t) = \langle \vec{\omega}_\perp(0) \cdot \vec{\omega}_\perp(t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \rho_{2n} \frac{t^{2n}}{(2n)!}$$

où

$$\rho_{2n} = \left\langle \left[\frac{d^n \vec{\omega}_\perp}{dt^n} \right]^2 \right\rangle$$

- d'autre part $K(t)$ dont nous récrivons les trois premiers moments μ_0, μ_2, μ_4 , ce dernier sous une forme légèrement différente de (433) :

$$\mu_0 = \omega_m^2$$

$$\mu_2 = \omega_m^4 + \langle (\dot{\vec{\omega}}_\perp)^2 \rangle \quad (438)$$

$$\mu_4 = 3\omega_m^6 - 2\omega_m^2 \langle (\dot{\vec{\omega}}_\perp)^2 \rangle + 10 \langle (\vec{\omega}_\perp \cdot \dot{\vec{\omega}}_\perp)^2 \rangle$$

$$- 2 \langle \omega_\perp^2 (\vec{\omega}_\perp \cdot \ddot{\vec{\omega}}_\perp) \rangle - \langle \omega_\perp^2 (\dot{\vec{\omega}}_\perp)^2 \rangle + \langle (\ddot{\vec{\omega}}_\perp)^2 \rangle$$

Si on veut que $\mu_{2n} \approx \rho_{2n}$ il est nécessaire et suffisant que :

$$n \text{ entier } \geq 1 \quad \left\langle \left[\frac{d^n \vec{\omega}_\perp}{dt^n} \right]^2 \right\rangle \gg \omega_m^2 \left\langle \left[\frac{d^{n-1} \vec{\omega}_\perp}{dt^{n-1}} \right]^2 \right\rangle \quad (439)$$

Pour $n = 1$, on obtient :

$$\left\langle (\dot{\vec{\omega}}_\perp)^2 \right\rangle \gg \omega_m^4 \quad (440)$$

soit :

$$\left\langle \left[\frac{d\vec{\omega}_\perp}{dt} \right]^2 \right\rangle \tau_m^2 \gg \omega_m^2$$

et cette condition peut s'interpréter physiquement. En effet ω_m est la vitesse de rotation moyenne de la molécule, et il y correspond un temps $\tau_m = 1/\omega_m$ pendant lequel la molécule tourne en moyenne de un radian ; durant le temps τ_m , la somme des variations successives de la vitesse $\vec{\omega}_\perp$ est très supérieure à la vitesse moyenne elle-même : cela signifie que les variations de $\vec{\omega}_\perp$ sont très fréquentes durant τ_m (et se compensent en grande partie) et par conséquent la durée de vie (c'est-à-dire le temps de corrélation) de $\vec{\omega}_\perp(t)$ est beaucoup plus petite que τ_m . C'est ce qu'on exprime dans l'hypothèse de modulation rapide en écrivant $\omega_m \tau_2 \ll 1$.

L'inégalité générale (439) est une extension de cette condition : non seulement la vitesse angulaire varie beaucoup plus vite que la position, mais encore l'accélération angulaire varie beaucoup plus vite que la vitesse, et ainsi de suite ... c'est pourquoi nous l'appellerons *condition de modulation rapide généralisée*. Lorsqu'elle est vérifiée, les deux fonctions $\omega_m^2 \psi(t)$ et $K(t)$ sont identiques.

4.2.4. Discussion critique

La condition de modulation rapide généralisée rend compte avec précision de la nature des approximations qui nous ont permis d'aboutir à la relation (417) :

$$\dot{\phi}(t) = -\omega_m^2 \int_0^t \phi(\tau) \psi(t - \tau) d\tau \quad (417)$$

Il est clair que cette condition est plus restrictive que la condition de modulation rapide utilisée pour limiter la fonction cumulée à l'ordre 2 et obtenir la relation (411) :

$$\phi(t) = \exp \left[-\omega_m^2 \int_0^t (t - \tau) \zeta(\tau) d\tau \right] \quad (411)$$

Par contre l'emploi de la relation (417) de préférence à (411) présente les avantages suivants :

- $\vec{\omega}_1(t)$ est une variable aléatoire stationnaire, définie sans ambiguïté, et il n'y a donc aucune difficulté à utiliser sa fonction de corrélation normalisée $\psi(t)$.

- les équations du spectre sont directement liées à la transformée de LAPLACE $\hat{\psi}(p)$.

Mais surtout nous avons introduit une grandeur physique nouvelle qui est la fonction mémoire $K(t)$ de $\phi(t)$: cette fonction est définie dans tous les cas par (429-431). Lorsque la condition (439) ne sera pas physiquement vérifiée, $K(t)$ sera différente de $\omega_m^2 \psi(t)$; mais nous pourrons continuer à utiliser le formalisme de la fonction mémoire et à bénéficier de ses avantages si nous savons calculer $K(t)$ en fonction des données moléculaires : c'est la voie que nous avons choisie pour établir la théorie générale que nous présentons en 3e partie.

Auparavant, nous poursuivons notre étude en modulation rapide en proposant dans le chapitre suivant différents modes d'obtention de $\psi(t)$ (ou $\zeta(t)$) selon la façon de considérer la dynamique moléculaire. On conçoit en effet que le fait d'avoir pu, en modulation rapide, relier $\phi(t)$ à $\psi(t)$ n'a d'intérêt que si on sait par ailleurs déterminer $\psi(t)$.

CHAPITRE V

DETERMINATION DE LA FONCTION DE CORRELATION DES VITESSES DE ROTATION

Dans le précédent chapitre nous avons montré que, dans le cas de la modulation rapide, il était possible de relier $\phi(t)$ à une fonction de corrélation cinétique de la molécule, soit $\zeta(t) = \langle \dot{B}(0) \cdot \dot{B}(t) \rangle / \langle \dot{B}^2(0) \rangle$ dans la théorie des cumulants, soit $\psi(t) = \langle \vec{\omega}_\perp(0) \cdot \vec{\omega}_\perp(t) \rangle / \langle \omega_\perp^2 \rangle$ dans la théorie de la fonction mémoire. Ainsi les grandeurs spectrales $\epsilon''(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ sont-elles reliées à l'évolution des vitesses de rotation des molécules caractérisée par la fonction de corrélation $\psi(t)$ (ou $\zeta(t)$). On est donc amené tout naturellement à poursuivre notre étude par la recherche d'une expression réaliste de cette fonction.

La première voie qui s'offre à nous est celle qui consiste à donner à $\psi(t)$ (ou $\zeta(t)$) une forme analytique "à priori" traduisant plus ou moins bien un cas souvent particulier de comportement moléculaire : l'intérêt que nous y voyons est de permettre de montrer la grande similitude qui existe, dans le cas de modulation rapide, entre les résultats obtenus d'après les deux théories des cumulants et de la fonction mémoire.

A l'opposé, on peut aborder le problème en tentant de décrire "de l'intérieur" le comportement de la molécule dans son milieu réel. Nous présenterons une méthode utilisant un modèle de cage pour représenter l'environnement moléculaire. Après avoir évalué les potentiels d'interactions qui agissent sur la molécule, on détermine son mouvement de rotation à l'aide de la mécanique statistique classique : l'exploitation des résultats obtenus permet d'obtenir $\psi(t)$.

Nous choisirons finalement une manière intermédiaire de traiter le problème. Cette manière s'inscrit dans la continuité du chapitre précédent, puisqu'elle consiste à déterminer $\psi(t)$ à partir de sa propre fonction mémoire associée. Nous montrerons qu'ainsi $\psi(t)$ peut s'exprimer en fonction de deux paramètres physiques liés aux interactions moléculaires.

§ 5.1. Expressions analytiques "à priori"

Nous nous proposons d'étudier sommairement deux cas particuliers où l'on peut attribuer à $\zeta(t)$ (ou $\psi(t)$) une forme analytique traduisant un comportement moléculaire simple.

Dans le premier cas, nous supposerons que les variables $\dot{B}(t)$ ou $\vec{\omega}_{\perp}(t)$ sont régies par un processus à la fois gaussien et markovien ; dans ces conditions leur fonction de corrélation est une exponentielle [61], et la dynamique moléculaire est alors une diffusion rotationnelle pure.

Dans le second cas, nous étudierons le cas de molécules dont l'axe de symétrie effectue un mouvement plan de libration, c'est-à-dire d'oscillation angulaire, à la fréquence ω_0 , ces librations étant complètement perturbées au bout d'un temps moyen τ_0 . La fonction de corrélation de $\dot{B}(t)$ ou $\vec{\omega}_{\perp}(t)$ peut alors s'exprimer par la forme $\cos \omega_0 t e^{-t/\tau_0}$.

On remarque que ces fonctions ne sont pas paires, ce qui montre qu'à trop simplifier la description des phénomènes on ne peut rendre compte entièrement des caractéristiques d'évolution des grandeurs physiques. Néanmoins, comme nous le verrons, ces deux fonctions redonnent bien pour $\phi(t)$ le développement à l'origine $1 - \frac{kT}{I} t^2$ et les propriétés intrinsèques du spectre sont vérifiées. En réalité, il faut considérer ces deux cas comme des cas limites permettant de mieux comprendre les phénomènes plus complexes existants.

5.1.1. Cas de la diffusion rotationnelle pure

a) Théorie des cumulants $\zeta(t) = e^{-t/\tau} 2c$

En faisant $\zeta(t) = e^{-t/\tau} 2c$ dans l'équation (414) de $\phi(t)$

on obtient :

$$\phi(t) = \exp \left[-\omega_m^2 \tau_{2c} t - \omega_m^2 \tau_{2c}^2 (1 - e^{-t/\tau_{2c}}) \right] \quad (501)$$

Cette expression a été obtenue par des voies différentes par divers auteurs [2, 6, 62]. Aux temps longs ($t \gg \tau_{2c}$), $\phi(t)$ présente une décroissance exponentielle de la forme (410) :

$$\phi(t) \approx e^{C_d} e^{-t/\tau_d} \quad (502)$$

dans laquelle τ_d et C_d ont pour valeur :

$$\tau_d = \frac{1}{\omega_m^2 \tau_{2c}}, \quad C_d = \omega_m^2 \tau_{2c}^2 \quad (503)$$

En portant le développement en moments de (501) dans (136-137) on détermine ε' et ε'' sous forme de série infinie, dont seuls les premiers termes sont significatifs en modulation rapide ($\omega_m \tau_{2c} \ll 1$). On obtient alors (cf. Annexe E) :

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \approx \frac{1 - \omega_m^2 \tau_{2c} \tau_d}{(1 + \omega_m^2 \tau_d^2)(1 + \omega_m^2 \tau_{2c}^2)} \quad (504)$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \approx \frac{\omega(\tau_d + \tau_{2c})}{(1 + \omega_m^2 \tau_d^2)(1 + \omega_m^2 \tau_{2c}^2)} \quad (505)$$

b) Théorie de la fonction mémoire $\psi(t) = e^{-t/\tau_2}$

Nous avons montré en § 4.2.1 que, dans l'hypothèse de modulation rapide, la fonction $\psi(t)$ était proportionnelle à la fonction mémoire $K(t)$ associée à $\phi(t)$. Cette fonction mémoire s'écrit donc :

$$K(t) = \omega_m^2 \psi(t) = \omega_m^2 e^{-t/\tau_2}$$

et la transformée de LAPLACE de $\phi(t)$ a pour expression :

$$\hat{\phi}(p) = \frac{p + 1/\tau_2}{p^2 + \frac{p}{\tau_2} + \frac{\omega_m^2}{\tau_2}} \quad (506)$$

$\phi(t)$ s'exprime à l'aide des fonctions trigonométriques ou hyperboliques suivant la nature réelle ou imaginaire des racines du dénominateur de $\hat{\phi}(p)$. Si $2\omega_m \tau_2 < 1$ (toujours réalisé en modulation rapide), on a :

$$\phi(t) = \left[\text{Ch} \frac{At}{2\tau_2} + \frac{1}{A} \text{Sh} \frac{At}{2\tau_2} \right] e^{-t/2\tau_2} \quad (507)$$

avec $A = \sqrt{1 - 4\omega_m^2 \tau_2^2}$. Aux temps longs ($At \gg \tau_2$), $\phi(t)$ présente une décroissance de même forme que (502) avec les valeurs :

$$\tau_d = \frac{2\tau_2}{1 - A} \quad C_d = \text{Log} \frac{1 + A}{2A} \quad (508)$$

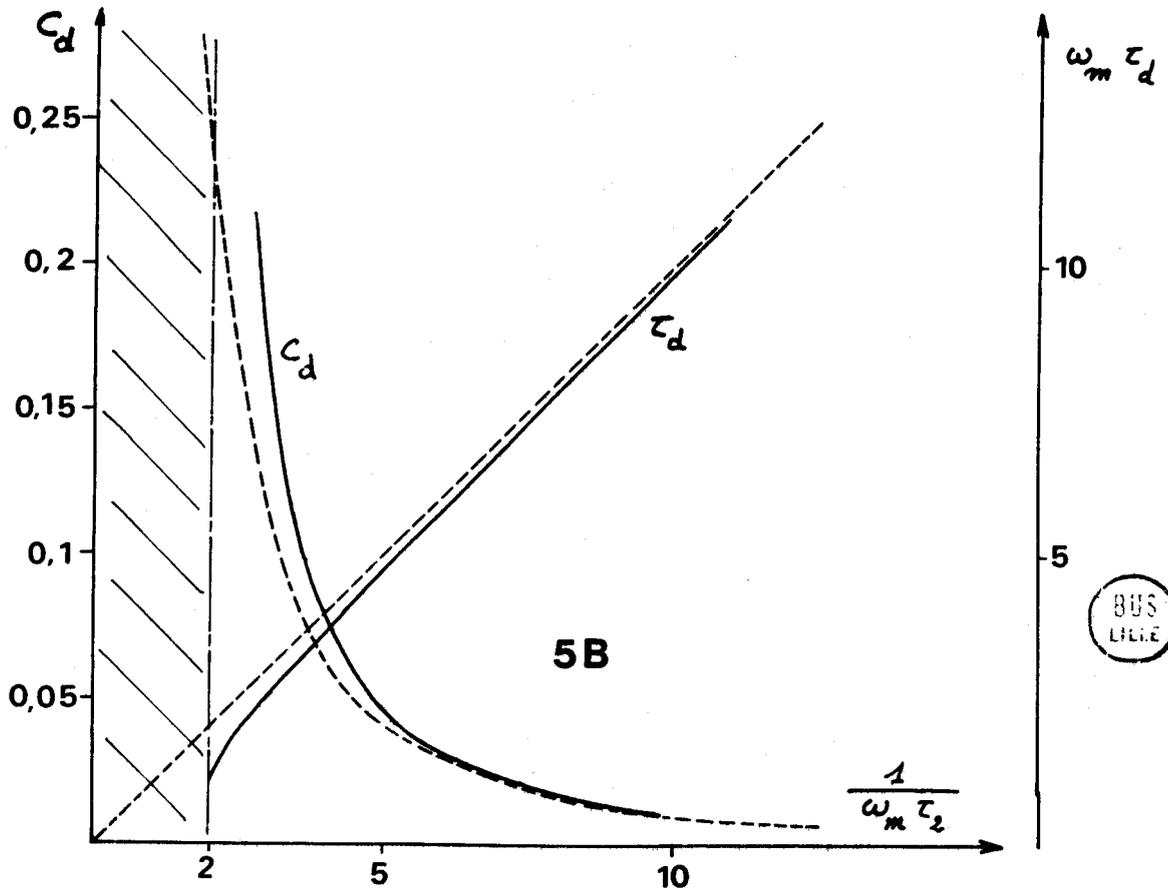
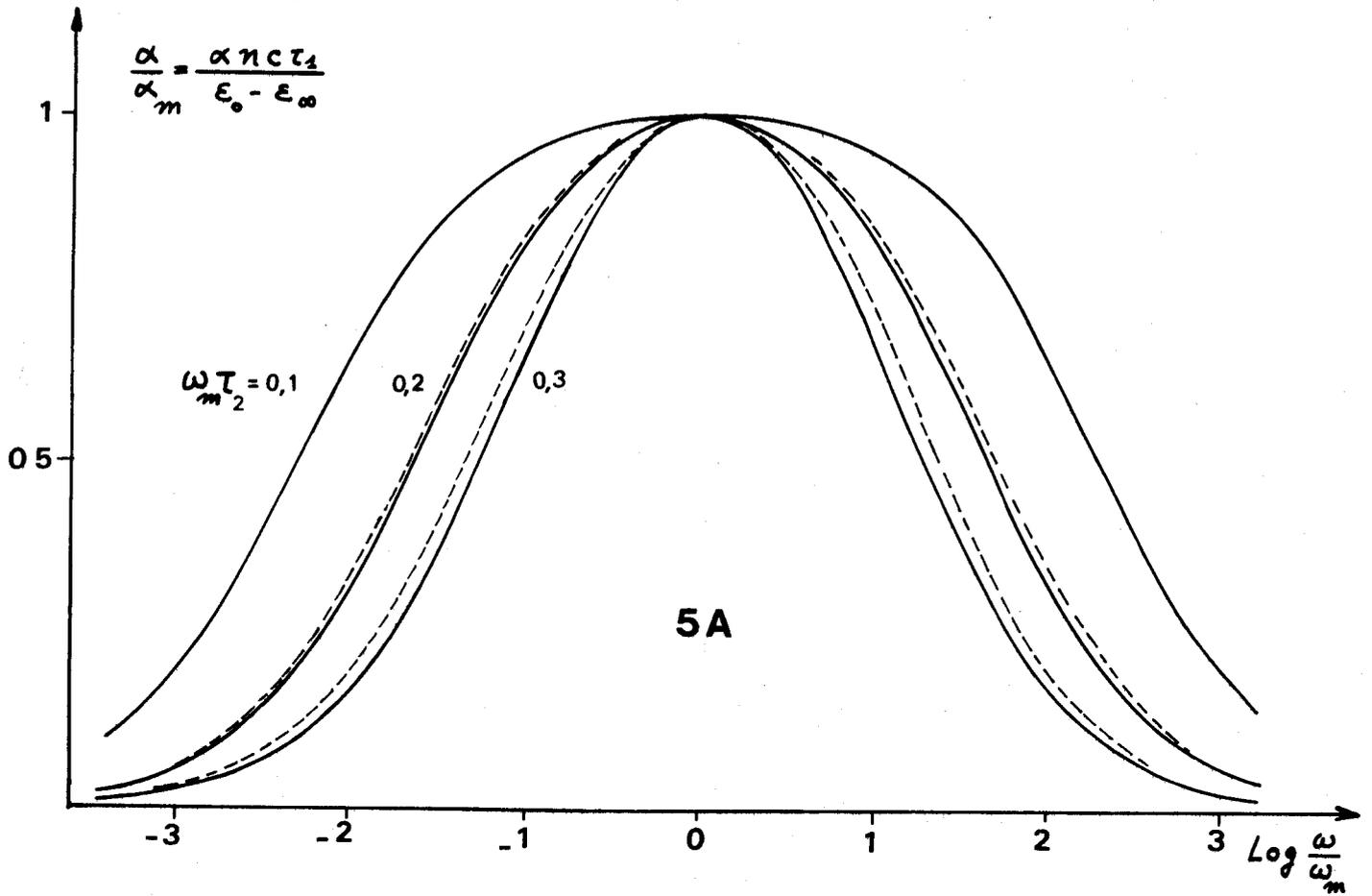
Les expressions exactes des grandeurs spectrales se déduisent très simplement de l'équation (434) :

$$\frac{\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1 - \omega^2 \tau_1 \tau_2}{\omega^2 \tau_1^2 + (1 - \omega^2 \tau_1 \tau_2)^2} \quad (509)$$

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\omega \tau_1}{\omega^2 \tau_1^2 + (1 - \omega^2 \tau_1 \tau_2)^2} \quad (510)$$

On retrouve ainsi les formules de SACK [63] qui, en modulation rapide sont très voisines des expressions (504) et (505).

FIGURES 5A et 5B - Comparaison des résultats obtenus par les deux théories cumulants (---) et fonction mémoire (—) dans le cas de la diffusion rotationnelle pure ($\zeta(t) = \psi(t) = e^{-t/\tau_2}$)



c) Comparaison entre les deux théories

Comme il serait trop long de passer en revue l'ensemble des résultats fournis, nous limiterons la comparaison à deux secteurs précis.

Nous comparons d'abord les coefficients d'absorption $\alpha(\omega)$ (Fig. 5A). Dans la théorie de la fonction mémoire, $\alpha(\omega)$ se déduit de (510) : il est maximum pour $\omega = \omega_m$, et sa valeur est alors $\alpha_m = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/n c \tau_1$. Dans la théorie des cumulants, on constate en effectuant les calculs numériques que le rapport α/α_m est également maximum et égal à 1 pour $\omega = \omega_m$. C'est pourquoi il est commode de représenter dans les deux cas, et pour différentes valeurs de $\tau_2 = \tau_{2c}$, le rapport α/α_m ; dans chaque cas le paramètre τ_1 figurant dans α_m est le temps de corrélation de la fonction $\phi(t)$ correspondant.

Ensuite nous avons profité du fait que les paramètres de décroissance τ_d et C_d ont des expressions analytiques dans les deux cas (cf. 503 et 508). Il est alors aisé de les calculer et de représenter graphiquement leur variation en fonction de τ_2 (Fig. 5B).

A l'examen des courbes que nous avons tracées, on constate sans ambiguïté la similitude de plus en plus grande des résultats lorsque $\omega_m \tau_2$ diminue. Alors que pour $\omega_m \tau_2 > 0,2$ la différence devient sensible, elle est négligeable pour $\omega_m \tau_2 \lesssim 0,1$, c'est-à-dire lorsqu'on se trouve réellement en modulation rapide.

5.1.2. Cas d'une libration plane amortie

a) Théorie des cumulants $\zeta(t) = \cos \omega_0 t e^{-t/\tau_0}$

En appliquant les relations (406), (411), et (409) on obtient :

$$\tau_{2c} = \frac{\tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} \quad C_d = \omega_m^2 \tau_{2c}^2 (1 - \omega_0^2 \tau_0^2) \quad (511)$$

$$\text{et } \phi(t) = \exp \left[-\omega_m^2 \tau_{2c} t + C_d - C_d \exp \left(-\frac{t}{\tau_o} \right) \left(\cos \omega_o t - \frac{2\omega_o \tau_o}{1 - \omega_o^2 \tau_o^2} \sin \omega_o t \right) \right] \quad (512)$$

Les grandeurs spectrales se déterminent numériquement à partir de $\phi(t)$.

On constate que τ_{2c} est maximum pour $\omega_o \tau_o = 1$ et a pour valeur dans ce cas $\tau_{2c} = \tau_o/2 = 1/2\omega_o$. Si $\omega_o \lesssim \omega_m$, $\tau_{2c} \approx \tau_o \ll \tau$ dans l'hypothèse de modulation rapide et donc $C \approx \omega_m^2 \tau_{2c}^2$: le facteur e^{-t/τ_o} est prépondérant dans l'expression de $\zeta(t)$ et on diffère peu du cas précédemment étudié ($\zeta(t) = e^{-t/\tau_{2c}}$). Par contre si $\omega_o \gtrsim 3\omega_m$, l'hypothèse de modulation rapide est toujours vérifiée car $\omega_m \tau_{2c} < 1/6$.

b) Théorie de la fonction mémoire $\psi(t) = \cos \omega_o t e^{-t/\tau_o}$

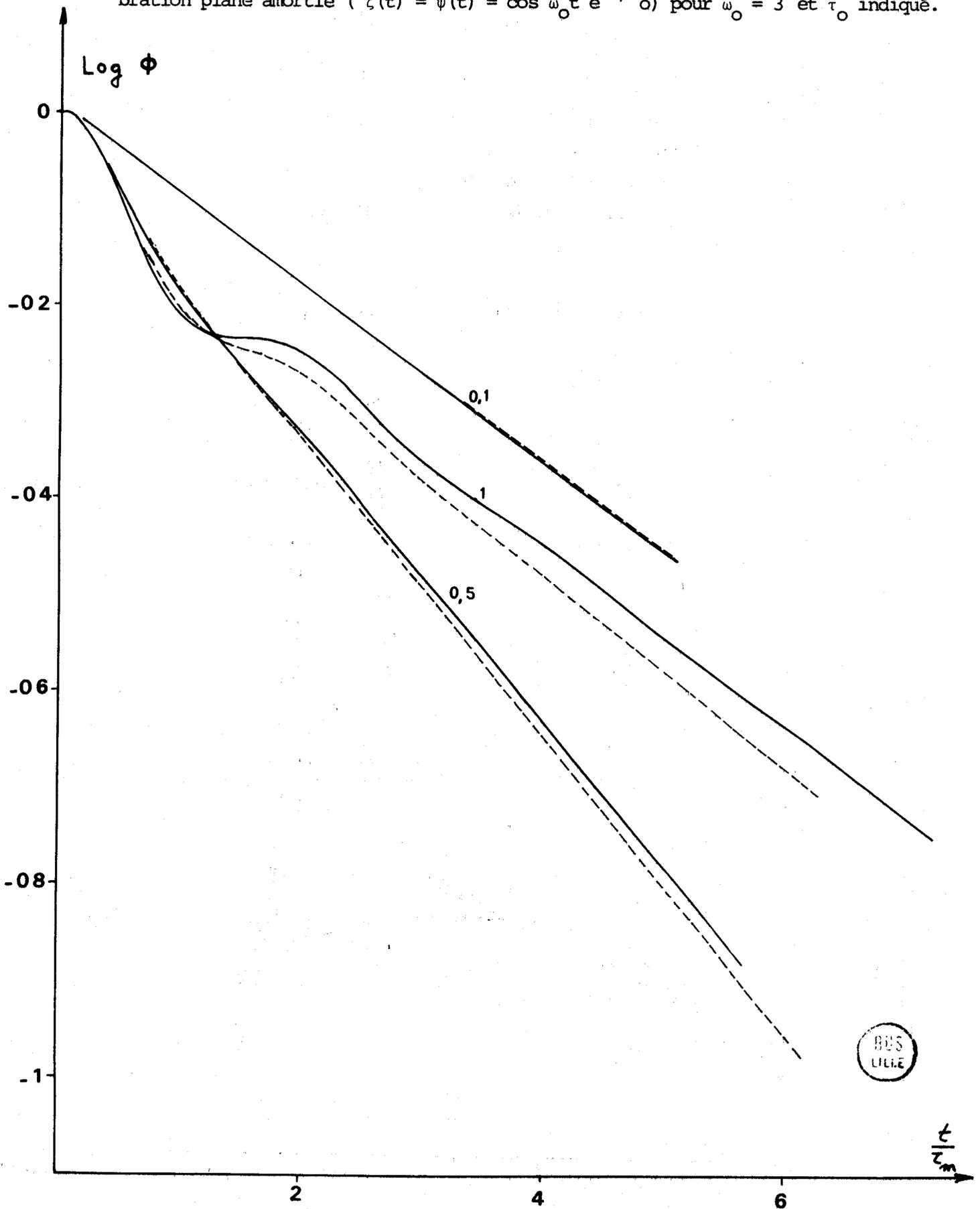
Cette fois, l'expression de $\phi(t)$ est assez complexe, et il est préférable de calculer $\phi(t)$ numériquement à partir de $K(t) = \omega_m^2 \psi(t)$ (cf. Ann. F). Par contre on peut aisément exprimer les grandeurs spectrales à partir de (435). On a $K(t) = \omega_m^2 \psi(t)$, d'où :

$$\hat{K}(p) = \frac{\omega_m^2 \left(p + \frac{1}{\tau_o} \right)}{\left(p + \frac{1}{\tau_o} \right)^2 + \omega_o^2} \quad (513)$$

et on en déduit :

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_o - \epsilon_\infty} = \frac{\omega_m^2 \tau_o^2 (\omega_m^2 - \omega_o^2) + \omega_m^2 \omega_o^2 \tau_o^4 (\omega_m^2 + \omega_o^2 - \omega^2)}{\omega^2 \left[1 + \tau_o^2 (\omega_m^2 + \omega_o^2 - \omega^2) \right]^2 + \tau_o^2 (\omega_m^2 - 2\omega^2)} \quad (514)$$

FIGURE 5C - Comparaison des fonctions de corrélation $\phi(t)$ calculées par les deux théories cumulants (---) et fonction mémoire (—) dans le cas de la libration plane amortie ($\zeta(t) = \psi(t) = \cos \omega_0 t e^{-t/\tau_0}$) pour $\omega_0 = 3$ et τ_0 indiqué.

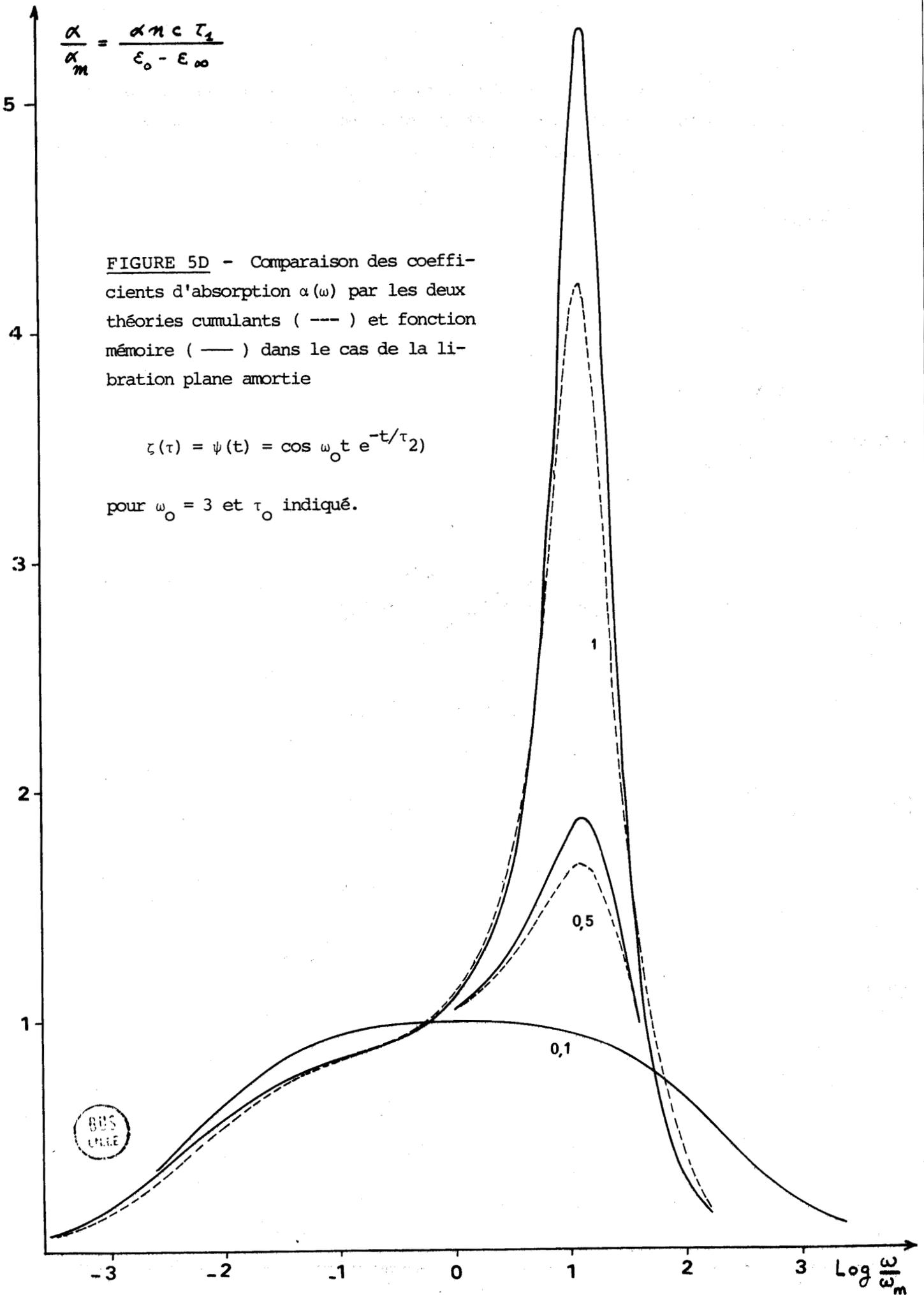


$$\frac{\alpha}{\alpha_m} = \frac{\alpha \pi c \tau_2}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}$$

FIGURE 5D - Comparaison des coefficients d'absorption $\alpha(\omega)$ par les deux théories cumulants (---) et fonction mémoire (—) dans le cas de la libration plane amortie

$$\zeta(\tau) = \psi(t) = \cos \omega_0 t e^{-t/\tau_2}$$

pour $\omega_0 = 3$ et τ_0 indiqué.



$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\omega_m^2 \omega \tau_0 + \omega_m^2 \omega \tau_0^3 (\omega_0^2 + \omega^2)}{\omega^2 \left[1 + \tau_0^2 (\omega_m^2 + \omega_0^2 - \omega^2) \right]^2 + \tau_0^2 (\omega_m^2 - 2\omega^2)} \quad (515)$$

c) Comparaison entre les deux théories

Nous avons choisi de comparer (Fig. 5C et 5D) les fonctions $\phi(t)$ et les coefficients d'absorption $\alpha(\omega)$ obtenus en fixant $\omega_0 = 3$: dans ce cas l'hypothèse de modulation rapide est toujours vérifiée. Malgré cela on observe des différences plus notables que pour la diffusion rotationnelle.

Mais surtout on constate que les spectres $\alpha(\omega)$ présentent le plus souvent une absorption excédentaire d'autant plus importante que τ_0 est grand. En effet on peut écrire aux temps courts :

$$\zeta(t) = \psi(t) \approx \left(1 - \frac{\omega_0^2 t^2}{2} \right) e^{-t/\tau_0}$$

Si $\omega_0^2 \tau_0^2 \ll 1$, ce développement se réduit à $\zeta(t) = \psi(t) \approx e^{-t/\tau_0}$ et on se trouve ramené au cas de la diffusion rotationnelle. Hormis dans ce cas marginal, le cosinus module l'exponentielle, et c'est alors qu'apparaît une absorption excédentaire centrée approximativement sur ω_0 . Cette constatation laisse présumer que l'absorption excédentaire est liée au mouvement de libration de la molécule.

§ 5.2. Utilisation d'un modèle représentatif du liquide

Plutôt que d'utiliser pour $\psi(t)$ des expressions analytiques qui constituent une forme d'approximation trop rigide de la dynamique moléculaire, on peut tenter une description de cette dynamique fondée sur l'étude du potentiel réel agissant sur la molécule. C'est une méthode que nous avons déjà employée dans un précédent travail [14]; nous pouvons donc cette fois nous contenter de présenter brièvement, mais avec souci de clarté les grandes lignes de cette mé-

thode et ses principaux résultats, en les complétant des corrections et des apports que nous avons effectués depuis.

5.2.1. Description du modèle et équation du mouvement ----- moléculaire -----

L'étude des potentiels intermoléculaires a été remarquablement développée par GALATRY et son équipe dans de nombreuses publications [13, 64-69]. L'idée de base est de représenter la structure géométrique du liquide par un modèle quasi-cristallin d'une durée de vie assez brève. En solutions diluées, chaque molécule polaire A se trouve alors dans une cage (Fig. 5E) formée de n molécules de solvant B les plus voisines (n = 12 si on suppose que les positions moyennes des molécules forment un réseau cubique à faces centrées); étant donné que le potentiel d'interaction binaire décroît très rapidement avec la distance, on pourra négliger l'action des molécules plus éloignées.

Nous avons utilisé ce modèle pour calculer le potentiel agissant sur la molécule polaire A [14] : il se compose d'une partie isotrope, et d'une partie anisotrope provenant du potentiel de dispersion, laquelle réduite à son terme prépondérant s'écrit :

$$V = h (1 - \cos \theta) = V(\theta) \quad (516)$$

où h est un paramètre dépendant des caractéristiques moléculaires et proportionnel à d (distance du centre d'inertie de A au centre O de la cage) et θ repère l'orientation de $\vec{\mu}$ par rapport à \vec{OA} (cf. Fig. 5E).

Dans le but de déterminer $\psi(t)$, nous nous intéressons essentiellement au mouvement de rotation de la molécule polaire A ; nous ferons l'hypothèse que A est piégée dans un site de la cage de durée de vie τ_0 : ce site constitue pour A une position d'équilibre temporaire, et h est alors constant. Nous avons donc à étudier la dynamique d'une molécule polaire soumise au potentiel $V(\theta)$ en l'absence de perturbations aléatoires durant un temps τ_0 .

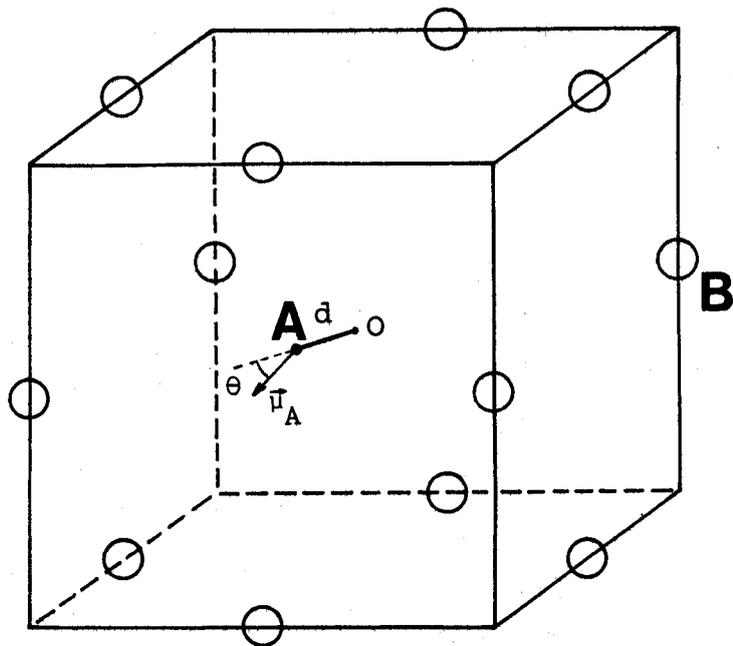


FIGURE 5E

Modèle de cage formée des molécules
de solvant B entourant une molécule polaire A



Si on désigne par M et K les composantes du moment cinétique \vec{J} respectivement selon \vec{OA} et \vec{u} , on obtient pour expression de l'énergie cinétique :

$$E_c = \frac{K^2}{2I'} + \frac{I\dot{\theta}^2}{2} + \frac{(M - K \cos \theta)^2}{2I \sin^2 \theta} \quad (517)$$

tandis que :

$$J^2 = 2IE_c + K^2 \left(1 - \frac{I}{I'}\right) \quad (518)$$

Le mouvement de rotation de la molécule polaire durant τ_0 est régi par l'hamiltonien classique :

$$E = E_c + V$$

Par application du théorème de l'énergie cinétique, M et K sont des constantes de mouvement durant τ_0 , tandis que E est également constant. Si on connaît ces trois constantes E, M et K pour une molécule donnée, on peut calculer son mouvement, c'est-à-dire la variation des angles déterminant son orientation et sa rotation propre (angles d'Euler). En particulier, $\theta(t)$ est solution de l'équation tirée de (517) :

$$\dot{\theta} = \frac{2}{I} \sqrt{E - \frac{K^2}{2I'} - U(\theta)} \quad (519)$$

en posant :

$$U(\theta) = \frac{(M - K \cos \theta)^2}{2I \sin^2 \theta} + h (1 - \cos \theta) \quad (520)$$

Pour que la rotation soit possible, il faut que soit remplie la condition :

$$U(\theta) \leq E - \frac{K^2}{2I'}$$

ce qui délimite pour θ un intervalle de variation $\theta_1 < \theta < \theta_2$. Nous allons montrer que lorsque h croît, l'intervalle de variation $\theta_2 - \theta_1$ décroît, et

que pour h suffisamment élevé, la variation de θ est une oscillation de faible amplitude autour d'une position moyenne θ_0 , ce qui correspond à un mouvement de libration de la molécule polaire.

5.2.2. Détermination de la fréquence de libration

Il est tout à fait possible de connaître l'évolution temporelle de θ déterminée par l'équation (519) : pour une molécule donnée et avec un potentiel h défini, il suffit de connaître les constantes de mouvement E , M et K . Afin d'effectuer ce calcul dans un cas statistiquement médian, nous étudierons le mouvement de la molécule "moyenne" : la molécule est ainsi dénommée lorsque les constantes de mouvement sont telles que la valeur de E , M^2 et K^2 est égale à leur valeur moyenne. Il est évident qu'il n'y aurait aucune difficulté à étendre ce calcul en choisissant d'autres ensembles de valeurs de E , M et K et en effectuant la moyenne des résultats.

Les valeurs de K^2 et M^2 se déterminent conformément à la distribution de MAXWELL (cf. Ann. B) :

$$\begin{aligned} \langle K^2 \rangle &= I' kT \\ \langle M^2 \rangle &= \frac{\langle J^2 \rangle}{3} = \frac{2I + I'}{3} kT \end{aligned} \quad (521)$$

Cette dernière expression s'obtient en utilisant (518) et en supposant que \vec{J} est équiprobablement dirigé dans l'espace, c'est-à-dire que la probabilité de $\beta = (\vec{J}, \vec{OA})$ est $p(\beta) = \sin \beta/2$.

L'énergie globale E , également constante du mouvement, est la somme des deux grandeurs E_c et V qui sont fonctions de θ ; mais on peut déterminer leur valeur moyenne \bar{E}_c et \bar{V} sur un cycle d'évolution de la molécule (intervalle entre deux passages successifs de θ par sa valeur minimale). En effet on peut supposer que :

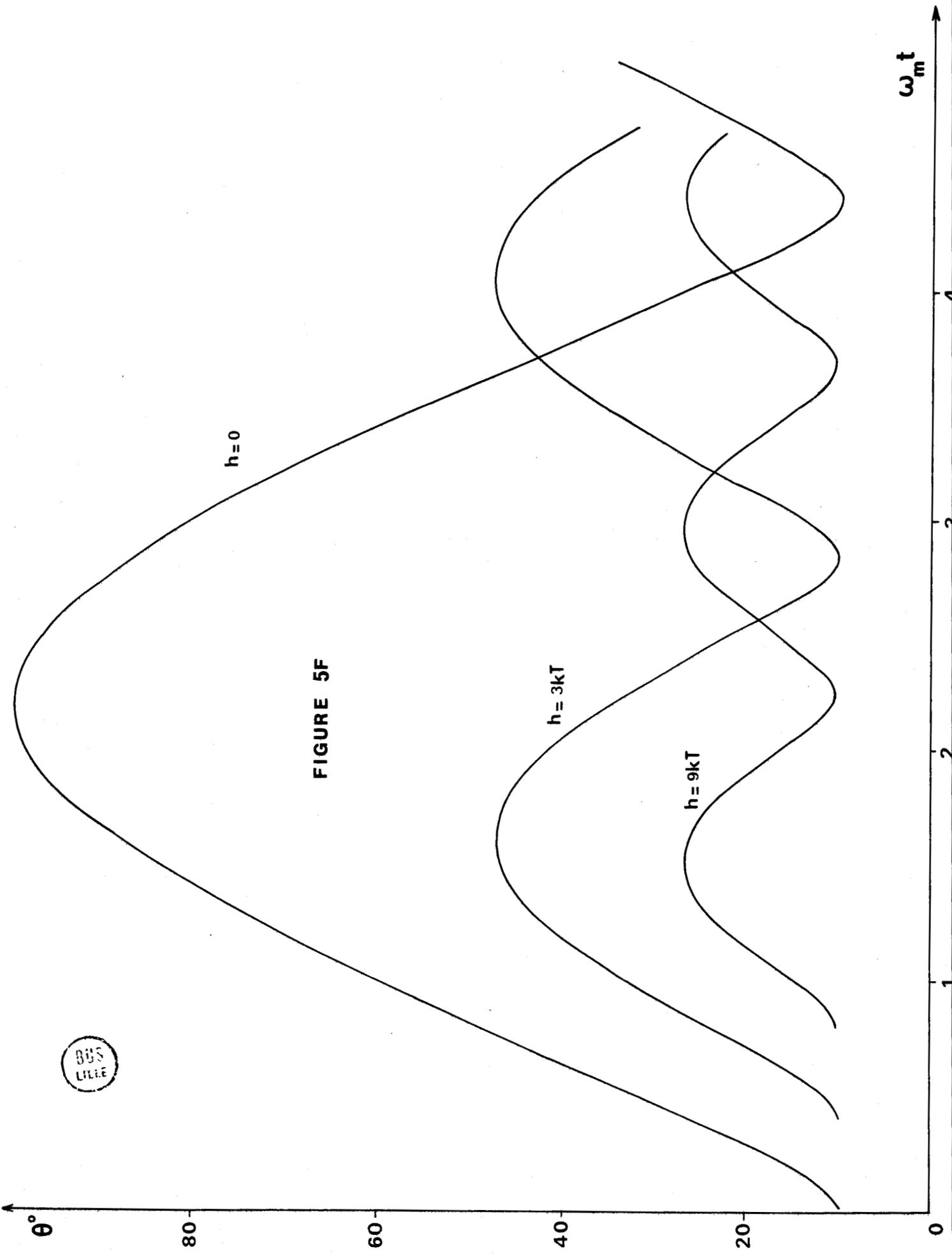


FIGURE 5F



$$\bar{E}_c = \langle E_c \rangle = \begin{cases} \frac{3kT}{2} & \text{(si molécule toupie symétrique)} \\ kT & \text{(si molécule linéaire)} \end{cases}$$

tandis qu'on peut calculer \bar{V} en utilisant la statistique de BOLTZMANN :

$$\bar{V} = \frac{\int_0^\pi V(\theta) \exp \left[-\frac{V(\theta)}{kT} \right] \frac{\sin\theta}{2} d\theta}{\int_0^\pi \exp \left[-\frac{V(\theta)}{kT} \right] \frac{\sin\theta}{2} d\theta}$$

ce qui donne :

$$\bar{V} = h (1 - L(h))$$

où $L(h) = \coth(h) - 1/h$ est la fonction de LANGEVIN. Ainsi on aura (pour une molécule toupie symétrique) :

$$E = \frac{3kT}{2} + h (1 - L(h))$$

Nous avons dès lors les éléments suffisants pour calculer numériquement l'évolution temporelle de θ . Nous avons représenté (Fig. 5F) le cycle de variation de θ pour différentes valeurs de h . On peut remarquer que, du moins pour les valeurs de h élevées, la variation de θ correspond à un mouvement de libration de la molécule dans un plan tournant, d'amplitude faible et de variation quasi-sinusoidale. Nous avons déterminé pour chaque valeur de h la fréquence ω de cette libration et tracé la courbe $\omega = f(\sqrt{h})$ (Fig. 5G trait pointillé).

Nous pouvons déterminer analytiquement la variation de ω en utilisant une théorie simplifiée déjà employée dans notre précédente étude [14] et dont nous redisons l'essentiel. Dans le cas où $h = 0$, la fréquence n'est

autre que la fréquence de precession Ω de \vec{u} autour de \vec{J} en rotation libre ; pour la molécule moyenne :

$$\Omega^2 = \frac{J^2}{I^2} = \omega_m^2 \left(1 + \frac{I'}{2I} \right) \quad (522)$$

Par contre, lorsque h est suffisamment grand, nous avons montré (Fig. 5F) que θ oscillait légèrement autour d'une position d'équilibre θ_0 , correspondant au minimum de $U(\theta)$. Si on pose $\theta(t) = \theta_0 + \alpha(t)$ et si on assimile $U(\theta)$ à son développement au second ordre autour de θ_0 (d'autant plus justifié que α est petit) la relation (517) devient :

$$I \ddot{\alpha}^2 + I \dot{\alpha}^2 = f(\theta_0) = \text{constante}$$

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

$$\alpha = \alpha_1 \cos \omega t \quad \text{avec} \quad \omega^2 = U''(\theta_0)/I \quad (523)$$

Ce résultat confirme théoriquement la constatation faite, en calculant numériquement $\theta(t)$, du mouvement de libration de la molécule. En calculant $U''(\theta_0)$, on obtient la relation :

$$\omega^2 = \frac{4h \cos \theta_0}{I} + \frac{(M - K \cos \theta_0)^2}{I^2 \sin^2 \theta_0} + \frac{K^2}{I^2} \quad (524)$$

dans laquelle le terme $\frac{4h \cos \theta_0}{I}$ est prépondérant lorsque h est grand. C'est pourquoi, par amalgame entre les deux expressions (522) et (524) on peut concevoir une relation unique entre ω et h :

$$\omega^2 \approx \frac{4h \cos \theta_0}{I} + \omega_m^2 \left(1 + \frac{I'}{I} \right) \quad (525)$$

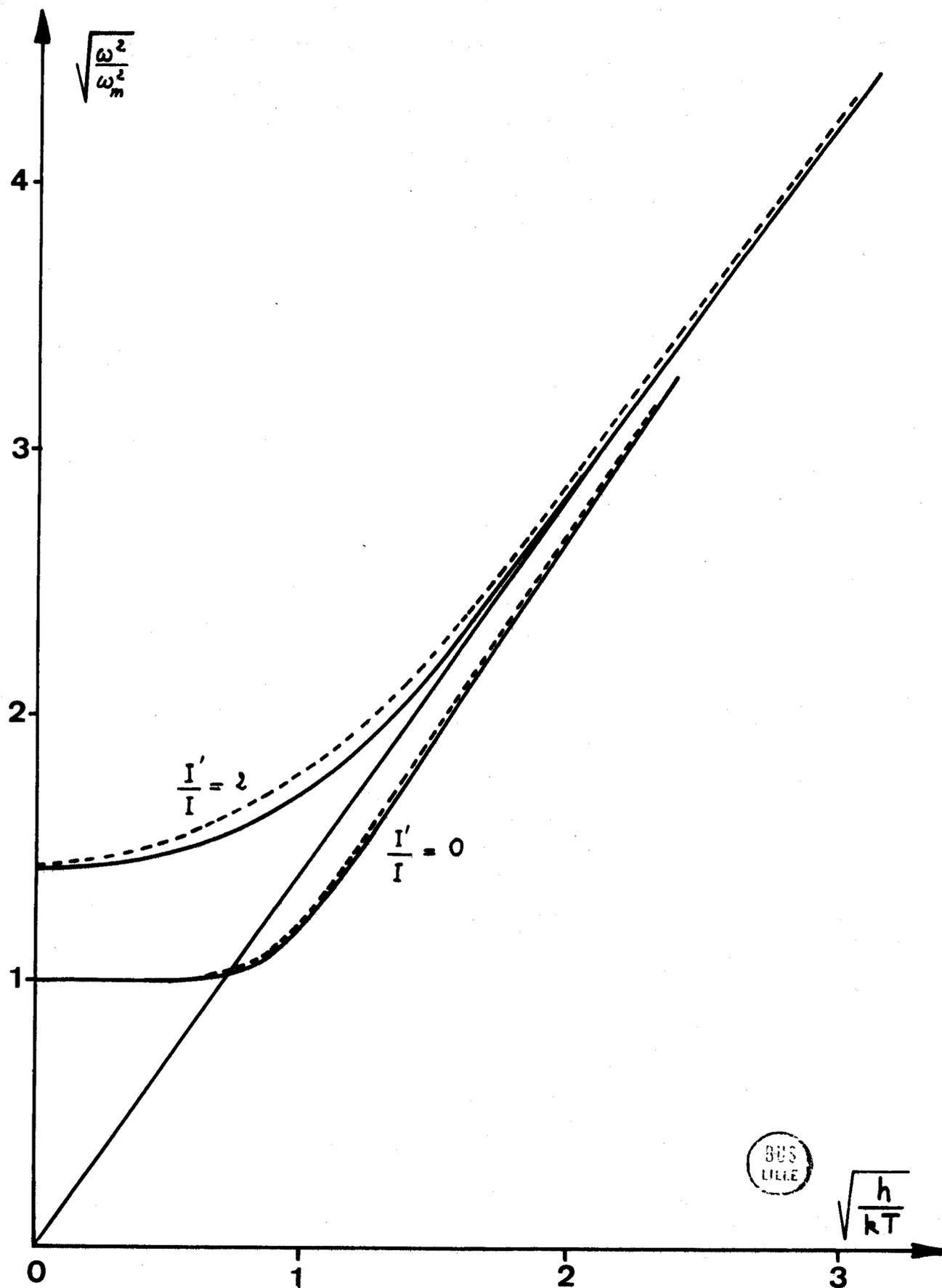


FIGURE 5G - Variation de la fréquence de libration moyenne déterminée numériquement (---) ou par l'équation (525) (—). On a tracé également la droite $\omega^2 = 4h/I$ (cf. 526).

Cette relation, valable dans le cas d'une molécule moyenne, est rigoureuse pour $h = 0$ et approchée pour $h \neq 0$; pour juger si l'approximation est raisonnable. Il suffit de tracer la courbe $\omega = f(\sqrt{h})$ (Fig. 5G trait plein) issue de cette équation, et de la comparer avec celle obtenue numériquement : on observe qu'il y a un très bon accord entre les deux courbes pour toute valeur de h , et donc que la relation (525) constitue une excellente approximation de la relation exacte entre ω et h .

5.2.3. Distribution des fréquences de libration

Il est bien évident que ces fréquences de libration, que nous avons calculées dans des cas bien particuliers, sont en réalité distribuées et deux facteurs y contribuent :

- la distribution des constantes du mouvement
- la distribution des potentiels h

On peut envisager d'étudier les deux types de distribution et leur influence sur la fréquence de libration. Notre objectif sera plus modeste et vise à montrer que la distribution liée à h , dans le cadre du modèle utilisé, est déjà fort importante.

Pour ce faire, nous nous proposons de déterminer de façon très approximative la fonction de distribution (liée à h) des fréquences de libration en simplifiant à l'extrême la relation (525) qui devient :

$$\omega^2 \approx 4h/I \quad (526)$$

Comme on se trouve évidemment dans le cas $h \gg kT$ (pour qu'il y ait libration), l'examen de la Fig. 5G montre que cette approximation radicale n'est pas absurde, et que dans le cas particulier où $I'/I \approx 2$ (molécules de chloroforme, de bromoforme par exemple) la relation (526) est très proche de la vérité.

Le paramètre h est proportionnel à d , distance entre le centre d'inertie, de la molécule et le centre de la cage, tandis que le potentiel isotrope

agissant sur la molécule dans sa cage est proportionnel à d^2 [14]. Ce potentiel détermine la distribution de d , c'est-à-dire la probabilité de position de la molécule et par conséquent la distribution de h . On obtient :

$$\rho(h) \sim h^2 \exp\left(-\frac{4h^2}{\pi\bar{h}^2}\right) \quad (527)$$

En utilisant la relation (527), on peut en déduire la distribution des fréquences de libration :

$$\rho(\omega) \sim \omega \exp\left(-\frac{4\omega^4}{\pi\bar{\omega}^2}\right) \quad (528)$$

Dans ces deux expressions, $\bar{\omega}^2 = 4\bar{h}/I$, et \bar{h} est la valeur de h pour $d = \bar{d}$ (\bar{d} est déterminé à l'aide du potentiel isotrope).

Pour une molécule donnée effectuant un mouvement de libration à la fréquence ω , on a simplement :

$$\psi(t) = \cos \omega t$$

Compte tenu de la distribution $\rho(\omega)$ de ces fréquences, on obtient pour l'ensemble des molécules :

$$\psi(t) = \int_0^{\infty} \rho(\omega) \cos \omega t \, d\omega$$

Enfin, si on suppose que la durée de vie moyenne entre deux perturbations de la vitesse est τ_0 , il est possible d'en tenir compte de façon approximative en introduisant un amortissement exponentiel :

$$\psi(t) = e^{-t/\tau_0} \int_0^{\infty} \rho(\omega) \cos \omega t \, d\omega \quad (529)$$

BUS
LILLE

$\frac{a}{a_{MD}}$

2

1

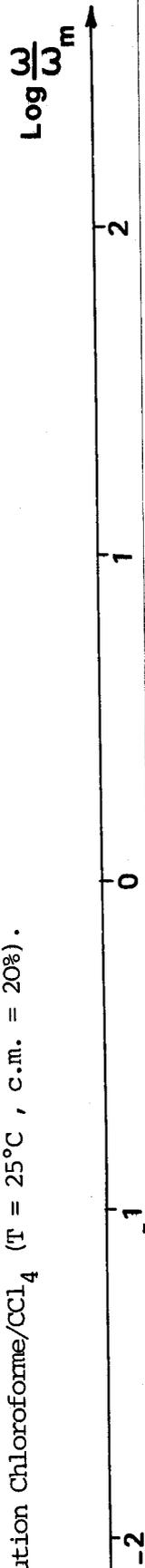


FIGURE 5H - Spectre d'absorption théorique (----) ($h = 6 \text{ kT}$, $n = 12$) et expérimental (—) pour la solution Chloroforme/ CCl_4 ($T = 25^\circ\text{C}$, c.m. = 20%).

-2

-1

0

1

2

Cette expression est identique à celle que LEROY [3, 4] a introduite dans l'étude de l'absorption dipolaire. Mais cette fois, au lieu d'utiliser pour $\rho(\omega)$ des formes arbitraires, nous proposons une détermination physique en fonction de h .

A partir de l'expression (529) de $\psi(t)$, on peut calculer $\phi(t)$ puis $\alpha(\omega)$, et effectuer la comparaison avec les courbes expérimentales ; pour ce faire, il faut préciser la valeur des paramètres τ_0 et h . Pour le premier, nous avons expliqué [14] le choix de $\tau_0 = \tau_D/n$, où τ_D est le temps de relaxation de la solution envisagée et n le nombre de plus proches voisins "actifs" de la molécule polaire (n est généralement compris entre 8 et 12). Pour le choix de h , on remarque dans les résultats de calculs numériques que la fréquence du maximum de $\rho(\omega)$ (quasiment égale à $\sqrt{\omega^2}$) est toujours voisine de la fréquence ω_{\max} du maximum de $\alpha(\omega)$; connaissant ω_{\max} de la solution étudiée, on en déduit $h \approx I\omega_{\max}^2/4$. Ainsi les paramètres τ_0 et h peuvent être déterminés sans "tatonnements", ce qui augmente l'intérêt de cette théorie.

Combinée avec la théorie des cumulants, cette théorie a permis des comparaisons quantitatives avec les spectres mesurés [70] : nous en donnons un exemple dans le cas d'une solution chloroforme/ CCl_4 (Fig. 5H). L'allure générale du spectre est conservée, mais il est clair que la distribution $\rho(\omega)$ n'est pas assez large, ce qui ne surprend guère étant donné les hypothèses simplificatrices. En effet :

a) pour une valeur de h , la relation $\omega^2 \approx 4h/I$ établie pour la molécule "moyenne" fixe une valeur de ω , alors qu'il y a également distribution de ω selon les valeurs des constantes E , M et K .

b) dans l'expression (529) de $\psi(t)$ on a tenu compte de la distribution de ω mais pas de celle de τ_0 .

Cependant, si nous les avons adoptées, c'est bien évidemment dans le dessin de construire une théorie qui puisse être exploitée, et il nous semble difficile de la compliquer davantage sans la rendre insoluble.

De toute façon, cette théorie ne doit être considérée que comme une première approximation, car outre les hypothèses déjà citées il faudrait

également tenir compte des points suivants :

- le potentiel $V(\theta)$ a des termes en $\cos^2\theta$, $\cos^3\theta$ etc... que nous avons négligés.

- dans l'expression du potentiel d'interaction binaire, figure un potentiel répulsif que nous avons considéré comme isotrope ; or celui-ci est difficile à estimer, et il se pourrait qu'il ait une partie anisotrope non négligeable.

- il existe probablement un couplage entre mouvements de rotation et de translation (nous avons supposé que les mouvements de translation s'effectuaient en des temps nettement supérieurs à τ_0).

Ces diverses considérations montrent toute la complexité qui entoure la résolution du problème, d'autant plus que notre connaissance des potentiels intermoléculaires reste relativement faible. En raison vraisemblablement de ces incertitudes et des approximations que nous n'avons pu éviter de faire, les résultats obtenus ne sont pas suffisamment positifs, nous semble-t-il, pour justifier l'emploi d'un formalisme aussi complexe ; c'est pourquoi nous avons préféré nous tourner vers une autre solution plus simple que nous présentons maintenant.

§ 5.3. Détermination de $\psi(t)$ par sa fonction mémoire associée

Nous avons effectué en 5.1 une étude de l'absorption dipolaire à partir de formes analytiques de $\psi(t)$ (ou $\zeta(t)$). Dès le départ, nous avons énoncé les limites de l'entreprise : d'une part ces formes ne peuvent qu'imparfaitement représenter la réalité des phénomènes ; d'autre part, les deux théories proposées ne s'appliquent que dans le cas de modulation très rapide.

Dans les autres cas la théorie des cumulants est inapplicable tandis qu'on peut toujours utiliser le formalisme de la fonction mémoire : $K(t)$ est alors différent de $\omega_m^2 \psi(t)$, mais il est intéressant de continuer à l'exprimer en fonction de $\psi(t)$.

C'est pourquoi le problème de la détermination de $\psi(t)$ continue de se poser et nous proposons une méthode intermédiaire entre la forme analytique "à priori" et le calcul complet dans le champ de potentiel intermoléculaire. Cette méthode consiste à utiliser de nouveau le formalisme de la fonction mémoire pour calculer $\psi(t)$.

5.3.1. Calcul d'une fonction mémoire associée à $\psi(t)$

Nous noterons $k(t)$ la fonction mémoire de $\vec{\omega}_I(t)$; $\psi(t)$ est alors reliée à $k(t)$ par l'équation :

$$\dot{\psi}(t) = - \int_0^t k(\tau) \psi(t - \tau) d\tau \quad (530)$$

Suivant une méthode utilisée par BERNE et al [71] il est possible de déterminer une forme mathématique de $k(t)$ reposant sur une hypothèse physique précise, et redonnant les valeurs exactes des moments de $\psi(t)$ jusqu'à un ordre choisi à priori ; $k(t)$ est alors fonction des moments de $\psi(t)$ jusqu'à cet ordre.

On associe à $k(t)$ (normalisée) sa fonction densité spectrale $P(\omega)$ définie par :

$$k(t) = k(0) \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega) \cos \omega t d\omega \quad (531)$$

Lorsqu'on maximise l'entropie $S[P(\omega)]$ correspondant à la distribution $P(\omega)$ on obtient (cf. Ann. G) :

$$P(\omega) = \exp (- a_0 - a_2 \omega^2 - a_4 \omega^4 \dots)$$

On remplace $P(\omega)$ dans (531), et on détermine les coefficients a_0, a_2, a_4, \dots de façon à redonner les moments de $k(t)$ jusqu'à l'ordre choisi.

Malheureusement, $k(t)$ ne s'exprime sous forme simple que si on se limite à ses premiers moments δ_0 et δ_2 . Alors :

$$P(\omega) = \exp(-a_0 - a_2 \omega^2) = A e^{-B\omega^2} \quad (532)$$

On calcule :

$$A = \sqrt{\frac{\delta_0}{2\pi\delta_2}} \quad B = \frac{\delta_0}{2\delta_2}$$

et on obtient :

$$k(t) = \delta_0 e^{-\delta_2 t^2/2\delta_0} \quad (533)$$

soit en fonction des moments ρ_{2n} de $\psi(t)$ (cf. Ann. G) :

$$k(t) = \rho_2 \exp \left[- \left\{ \frac{\rho_4}{\rho_2} - \rho_2 \right\} \frac{t^2}{2} \right] \quad (534)$$

En portant dans cette relation les valeurs :

$$\rho_2 = \frac{\langle \dot{\omega}_\perp^2 \rangle}{\omega_m^2} \quad \rho_4 = \frac{\langle \ddot{\omega}_\perp^2 \rangle}{\omega_m^2}$$

on obtient :

$$k(t) = \frac{\langle \dot{\omega}_\perp^2 \rangle}{\omega_m^2} \exp \left[- \left\{ \frac{\langle \ddot{\omega}_\perp^2 \rangle}{\langle \dot{\omega}_\perp^2 \rangle} - \frac{\langle \dot{\omega}_\perp^2 \rangle}{\omega_m^2} \right\} \frac{t^2}{2} \right] \quad (535)$$

5.3.2. Relation entre $k(t)$ et les forces intermoléculaires

L'expression ci-dessus de $k(t)$ n'est évidemment pas LA fonction mémoire associée à $\psi(t)$, mais une forme approchée de cette fonction. Par

contre on peut dire que c'est LA forme exponentielle gaussienne qui fournit pour $\psi(t)$ un développement à l'origine exact jusqu'à l'ordre cinq inclus :

$$\psi(t) = 1 - \frac{\langle \dot{\omega}_{\perp}^2 \rangle}{\omega_m^2} \frac{t^2}{2} + \frac{\langle \ddot{\omega}_{\perp}^2 \rangle}{\omega_m^2} \frac{t^4}{24} + O(t^6) \quad (536)$$

Si on adopte ce procédé de calcul, $k(t)$ dépend donc de deux grandeurs moyennes $\langle \dot{\omega}_{\perp}^2 \rangle$ et $\langle \ddot{\omega}_{\perp}^2 \rangle$, faisant intervenir des dérivées de la vitesse d'orientation moléculaire ; en général, ces deux grandeurs ne sont pas directement reliées aux forces intermoléculaires.

Cette dernière affirmation se trouve infirmée dans le cas particulier des molécules linéaires. En effet le vecteur $I\dot{\omega}_{\perp}$ est alors égal au moment \vec{N}_{\perp} des forces extérieures agissant sur l'orientation de la molécule. L'expression (535) de $k(t)$ devient donc :

$$k(t) = \frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I^2 \omega_m^2} \exp \left[- \left\{ \frac{\langle \dot{N}_{\perp}^2 \rangle}{\langle N_{\perp}^2 \rangle} - \frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I^2 \omega_m^2} \right\} \frac{t^2}{2} \right] \quad (537)$$

et s'exprime cette fois en fonction de deux paramètres $\langle N_{\perp}^2 \rangle$ et $\langle \dot{N}_{\perp}^2 \rangle$ dont la signification physique est claire : $\langle N_{\perp}^2 \rangle$ traduit l'intensité moyenne des forces agissant sur l'orientation de la molécule tandis que $\langle \dot{N}_{\perp}^2 \rangle$ exprime leur variabilité selon que leur durée de vie est plus ou moins brève. En conséquence, pour les molécules linéaires, le procédé qui consiste à calculer $\psi(t)$ à l'aide de sa fonction mémoire associée définie par (537) semble très intéressant car il fait intervenir deux paramètres caractéristiques de la dynamique moléculaire.

Il serait souhaitable de pouvoir généraliser d'une façon ou d'une autre cette façon de faire au cas des molécules toupies symétriques en faisant appel aux mêmes paramètres $\langle N_{\perp}^2 \rangle$ et $\langle \dot{N}_{\perp}^2 \rangle$. La solution la plus simple serait d'exprimer $\langle \dot{\omega}_{\perp}^2 \rangle$ et $\langle \ddot{\omega}_{\perp}^2 \rangle$ en fonction de ces deux paramètres : on pourrait ainsi utiliser l'expression (535) de $k(t)$ pour déterminer $\psi(t)$. Malheureusement, si l'égalité suivante :

$$\langle (\dot{\omega}_{\perp})^2 \rangle = \frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I^2} + \frac{I'}{2I} \omega_m^4$$

s'obtient assez facilement (cf. Ann. C) il ne nous semble pas possible de calculer $\langle \ddot{\omega}_{\perp}^2 \rangle$ en fonction de $\langle N_{\perp}^2 \rangle$, $\langle \dot{N}_{\perp}^2 \rangle$ et I'/I .

Devant cette difficulté, nous ne chercherons pas dans la théorie générale à déterminer $\psi(t)$, mais nous montrerons comment on peut cependant exprimer $K(t)$ en fonction des paramètres dynamiques $\langle N_{\perp}^2 \rangle$ et $\langle \dot{N}_{\perp}^2 \rangle$ d'une part, et du rapport I'/I d'autre part.

Troisième partie

DESCRIPTION D'UNE THEORIE GENERALE DE
L'ABSORPTION DIPOLAIRE UTILISANT LA FONCTION MEMOIRE

CHAPITRE VI

PRESENTATION DE LA THEORIE GENERALE PROPOSEE

Tirant le bilan de la deuxième partie, on peut dégager trois résultats principaux :

1°) Nous avons choisi de déterminer $\phi(t)$ par sa fonction mémoire associée $K(t)$ plutôt que par son développement en cumulants

2°) Nous avons montré que, dans l'hypothèse de modulation rapide généralisée, on pouvait assimiler $K(t)$ à $\omega_m^2 \psi(t)$

3°) Nous avons montré qu'on pouvait, pour des molécules linéaires, relier $\psi(t)$ aux grandeurs dynamiques moléculaires par l'intermédiaire de sa fonction mémoire associée $k(t)$.

Mais notre deuxième approximation est beaucoup trop grossière dans la plupart des cas, et dans le cadre d'une théorie générale de l'absorption dipolaire, il est nécessaire de proposer une expression plus raffinée de $K(t)$: il est également nécessaire de trouver une extension du troisième résultat aux molécules toupies symétriques.

Nous choisirons une expression de $K(t)$ encore liée à $\psi(t)$, mais en tenant compte cette fois de la distribution des vitesses de rotation que néglige l'hypothèse de modulation rapide généralisée ; puis nous montrerons comment on peut utiliser le formalisme de la fonction mémoire pour déterminer $K(t)$ à partir de deux paramètres caractéristiques de la dynamique moléculaire.

On pourra donc ainsi obtenir $\phi(t)$ et par suite les grandeurs spectrales à partir de ces deux seuls paramètres.

§ 6.1. Choix d'une expression de K(t)

6.1.1. Etude de la décroissance de K(t)

Afin de déterminer le choix de K(t), fonction mémoire associée à $\phi(t)$, il est important d'examiner les mécanismes qui régissent l'évolution (c'est-à-dire la décroissance en fonction du temps) de K(t). Cette évolution peut se caractériser par son développement en moments, et nous avons montré précédemment que les moments μ_{2n} de K(t) étaient reliés aux moments m_{2q} de $\phi(t)$ par les équations (431) :

$$m_{2n+2} - \sum_{q=0}^n m_{2q} \mu_{2(n-q)} = 0 \quad \text{pour } n \text{ entier } \geq 0$$

On peut en déduire en particulier la valeur de K(t) à l'instant origine : $K(0) = \mu_0 = \omega_m^2$, et l'expression de $\mu_2 = -K'(0)$ qui détermine le comportement de K(t) aux temps courts :

$$\mu_2 = m_4 - m_2^2 = \langle \omega_{\perp}^4 \rangle - \omega_m^4 + \langle (\dot{\omega}_{\perp})^2 \rangle \quad (601)$$

L'approximation $K(t) = \omega_m^2 \psi(t)$, justifiée dans le cas de la modulation rapide généralisée, est une approximation que nous qualifierons "d'ordre zéro" : en effet seul le moment μ_0 de K(t) est exact dans cette approximation. La voie qu'on emprunte naturellement pour obtenir une expression plus juste de K(t) est de chercher à la définir par une approximation d'ordre deux, c'est-à-dire par une expression où le moment μ_2 serait également exact.

Envisageons d'abord un cas simple, celui des molécules linéaires. Si nous étudions le mouvement d'une molécule en rotation libre à la vitesse moyenne $\omega_{\perp} = \omega_m$, la rotation s'effectue dans un plan fixe avec la pulsation ω_m , et $\vec{\omega}_{\perp}$ est un vecteur constant ; le moment μ_2 est alors nul. Si maintenant on considère non plus une seule, mais un ensemble de molécules en rotation libre, chacune effectuant une rotation dans un plan fixe avec une pulsation constante ω_{\perp} , cette fois ω_{\perp} est distribuée suivant la loi de probabilité (cf. Ann B) ;

$$f(\omega_{\perp}) = \frac{2\omega_{\perp}}{\omega_m^2} \exp\left(-\frac{\omega_{\perp}^2}{\omega_m^2}\right) \quad (602)$$

Dans ce cas μ_2 n'est pas nul puisque $\langle \omega_{\perp}^4 \rangle = 2\omega_m^4$. La comparaison de ces deux cas montre que, en rotation libre, la décroissance de $K(t)$ ⁸⁸ est déterminée par la distribution des vitesses de rotation et par elle-seule.

Cette dernière affirmation n'est rigoureusement vraie que pour des molécules linéaires ; pour un ensemble de molécules toupies symétriques en rotation libre, le terme $\langle (\dot{\omega}_{\perp})^2 \rangle$ n'est pas nul car le vecteur $\vec{\omega}_{\perp}$ "précessionne" autour du moment cinétique constant, et on a :

$$\langle (\dot{\omega}_{\perp})^2 \rangle = \frac{I'}{2I} \omega_m^4 \quad (603)$$

d'où :

$$\mu_2 = \omega_m^4 \left(1 + \frac{I'}{2I}\right) \quad (604)$$

Lorsque la rotation est perturbée, la distribution (602) est inchangée, mais un terme supplémentaire apparaît dans (603) (cf. 225), et μ_2 a pour expression :

$$\mu_2 = \omega_m^4 \left(1 + \frac{I'}{2I}\right) + \frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I^2} \quad (605)$$

\vec{N}_{\perp} étant le moment des forces extérieures agissant sur l'orientation de la molécule. On constate qu'un second mécanisme contribue à la décroissance de $K(t)$: c'est la variation au cours du temps des vitesses de rotation due aux

⁸⁸ En rotation libre, les fonctions $\phi(t)$, $K(t)$ et $\psi(t)$ sont notées $\phi_{RL}(t)$, $K_{RL}(t)$ et $\psi_{RL}(t)$; elles ne dépendent que de I et I' pour une molécule linéaire, de I , I' et T pour une toupie symétrique. Les expressions de $\phi_{RL}(t)$ et $\psi_{RL}(t)$ sont déterminées dans l'annexe B ; $K_{RL}(t)$ peut se calculer numériquement à partir de $\phi_{RL}(t)$.

intéactions moléculaires. Ainsi d'après (605), $K(t)$ sera toujours inférieure à $K_{RL}(t)$ aux temps courts (c'est le contraire pour $\phi(t)$).

Nous voyons donc que l'hypothèse de modulation rapide généralisée (440) consiste à ne tenir compte que du second mécanisme, soit à négliger la distribution des vitesses de rotation. C'est en considérant également cette distribution que nous parviendrons à une théorie plus générale permettant de traiter l'ensemble des cas en modulation rapide, et éventuellement aussi les cas de modulation lente et intermédiaire.

6.1.2. Expression de $K(t)$ tenant compte des deux mécanismes ----- de décroissance -----

Ayant étudié la décroissance de $K(t)$ aux temps courts et mis en évidence les deux mécanismes physiques qui en sont responsables, il est possible maintenant de définir une expression de $K(t)$ qui tienne compte de ces deux mécanismes et qui satisfasse les conditions nécessaires suivantes :

a) Constituer une approximation "d'ordre deux", c'est-à-dire donner la valeur exacte de μ_2

b) Etre compatible avec les cas limites

- rotation libre $K(t) = K_{RL}(t)$

- modulation rapide généralisée $K(t) = \omega_m^2 \psi(t)$

Nous avons d'abord considéré le cas de molécules linéaires ^{*} et fait l'hypothèse fondamentale suivante [51] :

^{*} Dans ce cas, $\vec{\omega}_\perp$ coïncide avec le vecteur rotation global $\vec{\omega}$ de la molécule et \vec{N}_\perp avec $\vec{N} = I\vec{\omega}$, puisqu'il n'y a pas de rotation propre (autour de son axe) de la molécule.

$$K(t) = K_{RL}(t) \cdot \psi(t) \quad (606)$$

Dans cette forme approchée $K_{RL}(t)$ rend compte de la distribution des vitesses de rotation, alors que $\psi(t)$ rend compte de la perturbation de ces vitesses due aux interactions moléculaires.

Cette expression de $K(t)$ vérifie les deux conditions nécessaires préalablement posées :

a) Donner la valeur exacte de μ_2

On a en effet :

$$K_{RL}(t) = \omega_m^2 - \omega_m^4 \frac{t^2}{2} + O(t^4) \quad (607)$$

$$\psi(t) = 1 - \frac{\langle N_I^2 \rangle}{I^2 \omega_m^2} \frac{t^2}{2} + O(t^4) \quad (608)$$

d'où

$$K(t) = \omega_m^2 - \left(\omega_m^4 + \frac{\langle N_I^2 \rangle}{I^2} \right) \frac{t^2}{2} + O(t^4) \quad (609)$$

b) Etre compatible avec les cas limites

- en rotation libre, $\psi(t) = 1$ et l'égalité (606) devient une identité.

- lorsque $\langle N_I^2 \rangle \gg I^2 \omega_m^4$, $\psi(t)$ décroît beaucoup plus vite que $K_{RL}(t)$, et si on fait l'approximation $K(t) \approx K_{RL}(0) \cdot \psi(t) = \omega_m^2 \psi(t)$ on retrouve l'hypothèse de modulation rapide généralisée.

A la différence de cette dernière hypothèse, le choix de l'expression (606) tient compte de la distribution des vitesses de rotation même lorsque les interactions moléculaires sont prépondérantes. Dans ce cas, il sera d'ailleurs plus simple de remplacer $K_{RL}(t)$ dans (606) par sa forme exponentielle équiva-

lente aux temps courts $\omega_m^2 \exp(-\omega_m^2 t^2/2)$, soit :

$$K(t) = \omega_m^2 \exp(-\omega_m^2 t^2/2) \cdot \psi(t) \quad (610)$$

Cette dernière expression vérifie également le développement (609), et les deux formes (608) et (610) donnent pour $\phi(t)$ un développement à l'origine exact jusqu'à l'ordre 5 inclusivement.

Dans le cas de molécules toupies symétriques qui ont un moment d'inertie transversal I' non nul, nous avons cherché à généraliser l'hypothèse fondamentale (606) et son expression équivalente en modulation rapide (610).

La fonction $\psi(t)$ a pour développement à l'origine :

$$\psi(t) = 1 - \left[\frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I'^2 \omega_m^2} + \frac{I'}{2I} \omega_m^2 \right] \frac{t^2}{2} + O(t^4) \quad (611)$$

En rotation libre, aucune force extérieure n'agit sur la molécule, \vec{N}_{\perp} est donc nul : $\psi_{RL}(t)$ n'est cependant pas égale à 1, les coefficients non nuls des termes en t^{2n} provenant de la précession du vecteur $\vec{\omega}_{\perp}$ autour du vecteur moment cinétique constant.

Pour tenir compte de ce fait tout en conservant pour $K(t)$ une expression analogue à (606), nous poserons ;

$$K(t) = K_{RL}(t) \cdot \psi_1(t) \quad (612)$$

avec :

$$\psi_1(t) = \frac{\psi(t)}{\psi_{RL}(t)}$$

De cette façon, en rotation libre, $\psi_1(t) = 1$ et l'équation (612) est vérifiée.

En modulation rapide, il semblerait logique de remplacer le quotient de fonctions K_{RL}/ψ_{RL} par sa forme exponentielle équivalente aux temps courts $\omega_m^2 \exp(-\omega_m^2 t^2/2)$ de façon à exprimer $K(t)$ par la même forme qu'en (610). Cette solution a le mérite de la simplicité et c'est pourquoi nous l'avons primitivement adoptée [52] mais elle s'est avérée en définitive peu fructueuse par suite de notre impossibilité d'exprimer $\psi(t)$ en fonction des paramètres physiques $\langle N_{\perp}^2 \rangle$ et $\langle \dot{N}_{\perp}^2 \rangle$ (cf. § 5.3.2).

Ces inconvénients n'apparaissent pas dans l'autre solution que nous avons finalement choisie : elle consiste d'une part à remplacer dans (612) $K_{RL}(t)$ par sa forme exponentielle équivalente aux temps courts, de telle façon que :

$$K(t) = \omega_m^2 \exp \left[-\omega_m^2 \left(1 + \frac{I'}{2I}\right) \frac{t^2}{2} \right] \cdot \psi_1(t) \quad (613)$$

D'autre part $\psi_1(t)$ a remplacé $\psi(t)$ dans l'hypothèse fondamentale (606), d'où l'idée de calculer la fonction $\psi_1(t)$ en considérant qu'elle a la même fonction mémoire que $\psi(t)$ dans (606), c'est-à-dire (cf. 537) :

$$k(t) = \frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I^2 \omega_m^2} \exp \left[- \left\{ \frac{\langle \dot{N}_{\perp}^2 \rangle}{\langle N_{\perp}^2 \rangle} - \frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I^2 \omega_m^2} \right\} \frac{t^2}{2} \right] \quad (614)$$

Cette approximation est une extension directe de la façon de calculer $\psi(t)$ dans le cas d'une molécule linéaire ; la fonction $k(t)$, prise comme fonction mémoire de $\psi_1(t)$, redonne pour l'essentiel le développement limité de $\psi_1(t)$, c'est-à-dire exactement le moment d'ordre deux :

$$\frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I^2 \omega_m^2}$$

et le terme prépondérant (en modulation rapide) $\frac{\langle \dot{N}_{\perp}^2 \rangle}{I^2 \omega_m^2}$ du moment d'ordre quatre (qui intervient dans le moment d'ordre six de $\phi(t)$).

Ainsi, dans le cas de molécules toupies symétriques, les deux expressions (612) et (613) donnent toutes deux un développement à l'origine de $\phi(t)$ exact jusqu'à l'ordre cinq inclusivement et le terme prépondérant (en modulation rapide) de son moment d'ordre six, et elles englobent les expressions (606) et (610) correspondant au cas particulier de molécules linéaires.

§ 6.2. Exposé de la théorie adoptée

La théorie que nous nous proposons d'utiliser pour parvenir à une explication globale des mécanismes moléculaires responsables des phénomènes observés est articulée sur trois points :

1°) L'existence d'une relation entre permittivité ϵ^* et fonction de corrélation orientationnelle monomoléculaire $\phi(t)$ (cf. Chap. 1).

2°) La détermination de $\phi(t)$ par sa fonction mémoire $K(t)$ (cf. § 4.2) et le choix de celle-ci (équation 612) faisant intervenir une fonction de corrélation cinétique $\psi_1(t)$.

3°) La détermination de cette fonction $\psi_1(t)$, utilisant de nouveau le formalisme de la fonction mémoire.

En ce qui concerne ce dernier point, nous avons par définition entre $\psi_1(t)$ et sa fonction mémoire associée $k(t)$, la relation :

$$\dot{\psi}_1(t) = - \int_0^t \psi_1(\tau) k(t - \tau) d\tau$$

et nous venons de montrer que $k(t)$ pouvait s'exprimer sous la forme (614), c'est-à-dire :

$$k(t) = \frac{N_{\perp}^2}{I^2 \omega_m^2} \exp \left[- \left\{ \frac{\dot{N}_{\perp}^2}{N_{\perp}^2} - \frac{N_{\perp}^2}{I^2 \omega_m^2} \right\} \frac{t^2}{2} \right] \quad (615)$$

en posant :

$$N_{\perp} = \sqrt{\langle N_{\perp}^2 \rangle} \quad \text{et} \quad \dot{N}_{\perp} = \sqrt{\langle \dot{N}_{\perp}^2 \rangle}$$

Données



$$\left. \begin{matrix} K\Gamma \\ I \\ N_{\perp} \\ \dot{N}_{\perp} \end{matrix} \right\} \longrightarrow$$

TABLEAU 6A - Formulaire de la théorie proposée

$$k(t) = \frac{N_{\perp}^2}{I^2 \omega_m^2} \exp \left[- \left\{ \frac{\dot{N}_{\perp}^2}{N_{\perp}^2} - \frac{N_{\perp}^2}{I^2 \omega_m^2} \right\} \frac{t^2}{2} \right]$$

$$\dot{\psi}_1(t) = - \int_0^t \psi_1(\tau) k(t - \tau) d\tau \longrightarrow \psi_1(t)$$

MODULATION LENTE

MODULATION RAPIDE

$$K(t) = \psi_1(t) \cdot K_{RL} \left(\frac{I'}{I}, \frac{K\Gamma}{I}, t \right)$$

$$K(t) = \omega_m^2 \exp \left[- \omega_m^2 \left(1 + \frac{I'}{2I} \right) \frac{t^2}{2} \right] \cdot \psi_1(t)$$

$$\dot{\phi}(t) = - \int_0^t K(\tau) \phi(t - \tau) d\tau \longrightarrow \phi(t)$$

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

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

Nous utiliserons désormais cette notation pour simplifier l'écriture.

Cette expression de $k(t)$ constitue le dernier maillon de la chaîne qui relie la dynamique moléculaire aux spectres d'absorption des substances étudiées. En effet, connaissant $k(t)$, on en déduit $\psi_1(t)$, puis $K(t)$, $\phi(t)$ et enfin le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (cf. Tableau 6A).

Comme $k(t)$ ne dépend que de ω_m et des deux paramètres N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} il est clair que les spectres théoriques obtenus seront fonctions de ces deux paramètres, des moments d'inerties I et I' et de la température T (par l'intermédiaire de la pulsation moyenne de rotation ω_m).

Rappelons (cf. § 2.3.2) que mathématiquement, N_{\perp} est la composante perpendiculaire à \vec{u} du moment \vec{N} des forces extérieures agissant sur la rotation de la molécule ; physiquement, \vec{N}_{\perp} représente le moment des forces qui agissent sur la rotation du vecteur \vec{u} , c'est-à-dire sur l'orientation de l'axe de symétrie de la molécule polaire.

§ 6.3. Etude de la signification physique des paramètres N_{\perp} et \dot{N}_{\perp}



Avant de mettre la théorie proposée à l'épreuve de la comparaison avec l'expérience, il est nécessaire de vérifier son aptitude à décrire les caractéristiques essentielles de la dynamique moléculaire, et des spectres d'absorption dipolaire qui en résultent ; ce faisant, nous préciserons la signification physique des paramètres N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} .

Déjà peut-on dire que ces deux paramètres reflètent et caractérisent la dynamique orientationnelle de la molécule. En effet N_{\perp} représente le moment des forces agissant sur l'orientation de la molécule : il sera donc en règle générale plus élevé dans un milieu dense que dans un environnement lointain (par exemple dans un liquide que dans un gaz) ; \dot{N}_{\perp} traduit les variations de ce moment N_{\perp} : dans un milieu dense, il sera d'autant plus élevé que le désordre sera grand.

Nous allons retrouver et compléter ces premières explications en étudiant et comparant les valeurs de N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} qu'on obtient lorsqu'on applique notre théorie à trois grands types de mouvements moléculaires, et ce pour des molécules linéaires afin de faciliter l'interprétation physique des résultats.

6.3.1. Cas de la libration pure et faiblement perturbée

L'interprétation de ce mouvement par notre théorie découle d'une remarque générale importante concernant les paramètres N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} . Quelle que soit la valeur du couple N_{\perp} , la vitesse quadratique moyenne de rotation ω_m est toujours la même ; on conçoit donc que, pour une valeur donnée de N_{\perp} de durée de vie bornée, il existe une valeur minimale de \dot{N}_{\perp} ; ceci se trouve confirmé par l'expression (615) de $k(t)$ qui n'a de sens que si :

$$\dot{N}_{\perp} \geq \frac{N_{\perp}^2}{I\omega_m} \quad (616)$$

Nous avons également démontré ce résultat de façon générale (cf. Annexe H).

A la valeur minimale de \dot{N}_{\perp} , correspond une fonction :

$$k(t) = \frac{N_{\perp}^2}{I^2 \omega_m^2} \quad (617)$$

qui donne une fonction $\psi_1(t)$ de la forme :

$$\psi_1(t) = \cos \frac{N_{\perp}}{I\omega_m} t \quad (618)$$

Cette fonction caractérise un mouvement de libration pure monochromatique de pulsation :

$$\omega_0 = \frac{N_{\perp}}{I\omega_m} \quad (619)$$

On ne peut bien entendu parler de libration que si ω_0 est nettement supérieure à la fréquence de rotation moyenne ω_m , c'est-à-dire si $N_{\perp} \gg kT$, ce qui suppose que la molécule considérée se trouve alors dans un milieu dense (liquide ou solide) où les interactions sont très importantes.

En général cependant la libration n'est pas monochromatique : les relations (617) et (618) ne sont plus alors vérifiées, et il est intéressant d'introduire le coefficient sans dimension K défini par :

$$K = \frac{1}{2} \left[I^2 \omega_m^2 \frac{\dot{N}_\perp^2}{N_\perp^4} - 1 \right] \quad (620)$$

tel que l'expression (615) de $k(t)$ s'écrive :

$$k(t) = \omega_0^2 e^{-K \omega_0^2 t^2} \quad (621)$$

Ce coefficient K est nul lorsque le mouvement de libration est pur, c'est-à-dire non perturbé, non "désordonné" ; la dérivée moyenne \dot{N}_\perp du couple est alors minimum. Lorsque le désordre du milieu augmente, \dot{N}_\perp va augmenter et K également : le coefficient K peut donc être considéré, dans le cas présent, comme le degré de perturbation du mouvement de libration.

6.3.2. Cas de la diffusion rotationnelle pure

Un mouvement de diffusion rotationnelle pure est caractérisé par une fonction de corrélation des vitesses $\psi_1(t)$ exponentielle de la forme $\psi_1(t) = e^{-t/\tau_2}$, dans laquelle τ_2 vérifie la condition de modulation rapide $\tau_2 \ll \tau_m$. Ces caractéristiques permettent de déterminer à quelles conditions portant sur N_\perp et \dot{N}_\perp on obtient un tel mouvement.

Le temps τ_2 a pour expression :

$$\tau_2 = \int_0^\infty \psi(t) dt = \frac{1}{\int_0^\infty k(t) dt}$$

$$= \frac{I^2 \omega_m^2}{N_\perp^2} \sqrt{\frac{2}{\pi} \left[\frac{\dot{N}_\perp^2}{N_\perp^2} - \frac{N_\perp^2}{I^2 \omega_m^2} \right]}$$

ou encore :

$$\tau_2 = \frac{2I\omega_m}{N_\perp} \sqrt{\frac{K}{\pi}} \quad (622)$$

La fonction $k(t)$ peut alors s'exprimer en fonction de τ_2 sous la forme :

$$k(t) = \frac{4K}{\pi\tau_2} \exp \left[-\frac{4K^2}{\pi\tau_2} t^2 \right] \quad (623)$$

Or la fonction mémoire de $\psi_1(t) = e^{-t/\tau_2}$ est proportionnelle à $\delta(t)$; pour que l'expression de $k(t)$ ci-dessus puisse être assimilée à une fonction de DIRAC, il est nécessaire que l'exposant soit nettement supérieur à 1 pour $t = \tau_2$: il faut donc que :

$$K^2 \gg 1 \text{ soit } \frac{\dot{N}_\perp}{N_\perp} \gg \frac{N_\perp}{I\omega_m} \quad (624)$$

C'est la première condition nécessaire de diffusion rotationnelle pure.

L'autre découle de la condition de modulation rapide $\tau_2 \ll \tau_m$, qui s'écrit :

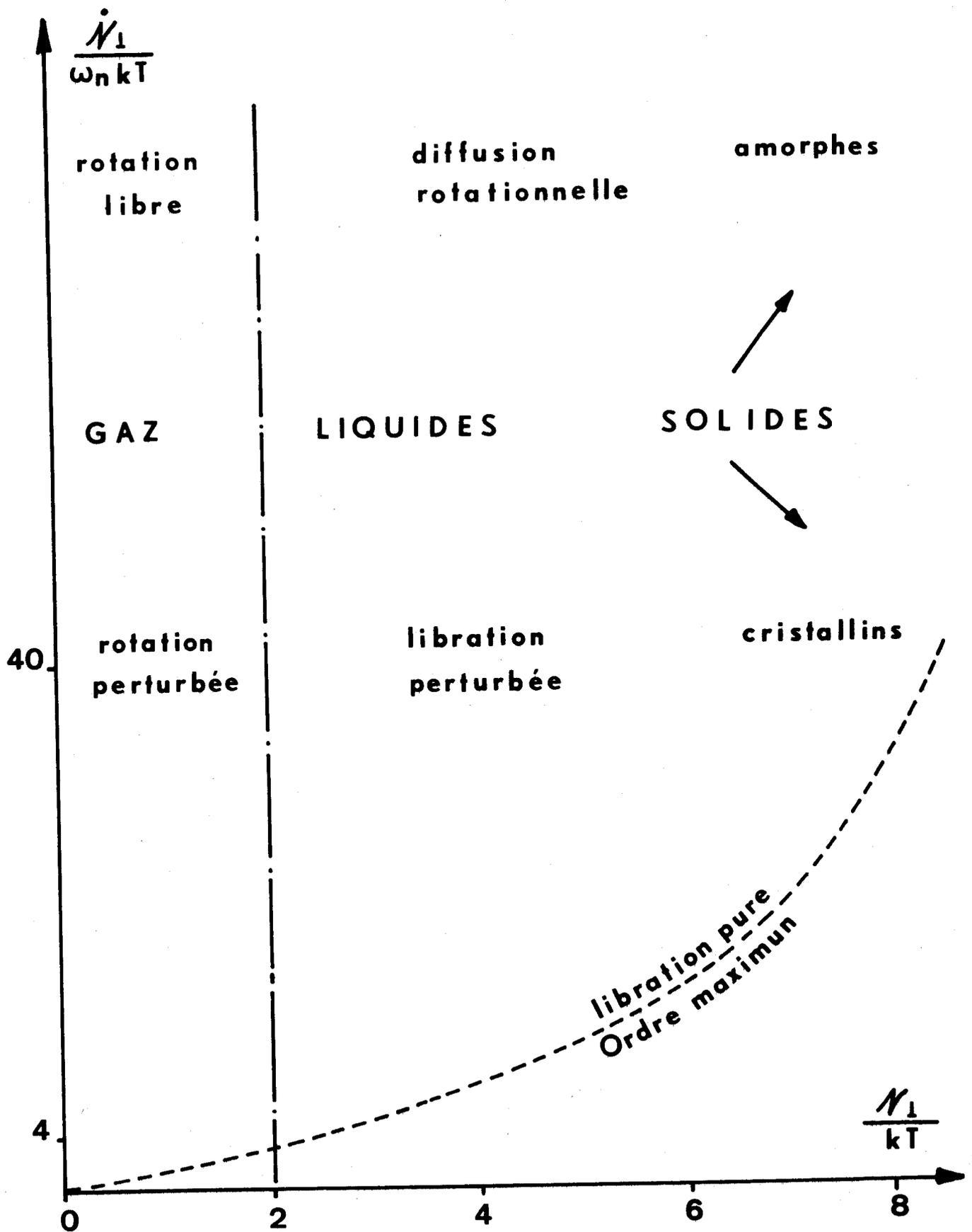
$$\frac{N_\perp^2}{I^2 \omega_M^2} \gg K\omega_m^2$$

et à fortiori, puisque $K^2 \gg 1$:

$$\frac{N_\perp^2}{I^2 \omega_m^2} \gg \omega_m^2 \text{ soit } N_\perp \gg kT \quad (625)$$

C'est la seconde condition nécessaire.

Ces deux conditions précisent le sens physique du mouvement de diffusion rotationnelle : un tel mouvement ne peut exister que dans un milieu dense (N_\perp élevé), et si ce milieu est fortement désordonné (\dot{N}_\perp très élevé). Le coefficient K est beaucoup plus grand que dans le cas de la libration perturbée, et nous pouvons lui donner une signification globale : dans un milieu dense K représente le degré de perturbation des mouvements moléculaires ; lorsque K est faible, la structure du milieu est relativement ordonnée et le



BUS
LILLE

TABLEAU 6B

mouvement de libration est prépondérant ; lorsque K est élevé, le milieu est très désordonné et la cinétique rotationnelle est régie par un processus à la fois gaussien et markovien (puisque la fonction de corrélation cinétique est exponentielle [61]).

6.3.3. Cas de la rotation faiblement perturbée

Si à l'inverse des deux cas précédents, on étudie la molécule dans un milieu dilué tel un gaz, on observe généralement que son mouvement prépondérant est un mouvement de rotation plus ou moins perturbé : dans ce cas le couple moyen N_{\perp} est inférieur ou peu supérieur à l'énergie moyenne de rotation kT , et le temps de corrélation τ_2 de $\psi_1(t)$, qui est infini en rotation libre, vérifie la condition $\tau_2 \gg \tau_m$.

De ces caractéristiques, nous pouvons déduire quelles conditions vérifient N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} dans le cas d'un mouvement de rotation perturbée :

- la première est naturellement $N_{\perp} \lesssim kT$
- la seconde découle de $\tau_2 \gg \tau_m$: en utilisant l'expression (622), on obtient $K \gg (N_{\perp}/kT)^2$, ou encore, N_{\perp} étant borné par kT , $K \gg 1$ (c'est une condition suffisante).

Si K tend vers l'infini, c'est-à-dire si \dot{N}_{\perp} tend vers l'infini, il en est de même pour τ_2 et on retrouve le cas limite de la rotation libre : on interprète physiquement ceci en considérant que lorsque \dot{N}_{\perp} tend vers l'infini, le couple "n'a pas le temps" d'agir effectivement sur la rotation de la molécule [51]. Ainsi lorsque la molécule étudiée se trouve en milieu dilué, le coefficient K se trouve chargé d'une autre signification que dans un milieu dense : K est cette fois d'autant moins grand que la rotation est davantage perturbée.

6.3.4. Illustration des résultats obtenus

L'étude des trois cas particuliers précédents nous a permis d'obtenir un certain nombre de résultats concernant les paramètres N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} . Nous avons rassemblé ces résultats sur un graphique (Fig. 6B) où les

zones correspondant à chaque mouvement apparaissent clairement.

Et puisque nous savons calculer les spectres d'absorption à partir des paramètres N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} (ou K), il était naturel de vouloir confirmer les observations précédentes en représentant l'évolution des spectres d'absorption théoriques dans les deux milieux considérés : milieu dilué et milieu dense. Pour cela nous avons donné à N_{\perp} une valeur particulière typique de chaque milieu, et nous avons fait varier \dot{N}_{\perp} (ou ce qui revient au même K) [51].

a) Evolution de $\alpha(\omega)$ pour $N_{\perp} = kT$

C'est une valeur du couple assez faible qui exprime que les interactions moléculaires sont réduites, c'est-à-dire qu'on est en milieu dilué. Les spectres d'absorption sont calculés comme indiqué en Tab. 6A, avec $K(t) = K_{RL}(t) \cdot \psi_1(t)$, et nous les avons représentés Fig. 6C pour différentes valeurs de K . On observe que l'amplitude du spectre de rotation décroît lorsque K diminue, c'est-à-dire que, comme prévu, la rotation est d'autant plus perturbée que K diminue (donc que \dot{N}_{\perp} diminue).

On pourrait donc utiliser notre théorie pour interpréter les spectres de rotation perturbée des gaz comprimés, mais cette étude est hors de notre propos, d'autant que dans notre laboratoire BLIOT et al ont récemment proposé une théorie très satisfaisante de ces phénomènes physiques [20-22].

b) Evolution de $\alpha(\omega)$ pour $N_{\perp} = 6 kT$

La valeur de N_{\perp} est nettement plus élevée que l'énergie moyenne de rotation, c'est-à-dire qu'on se trouve dans un milieu dense où les interactions moléculaires sont prépondérantes. Les spectres $\alpha(\omega)$ ont été calculés comme indiqué 6A avec $K(t) = \frac{\omega^2}{m} \psi_1(t) \exp(-\frac{\omega^2 t^2}{2})$, et représenté Fig 6D.

On y retrouve les caractéristiques des spectres d'absorption expérimentaux des liquides (cf. Chap. 3) : spectre de type DEBYE en basses fréquences, décroissance rapide de α aux fréquences élevées ; le comportement

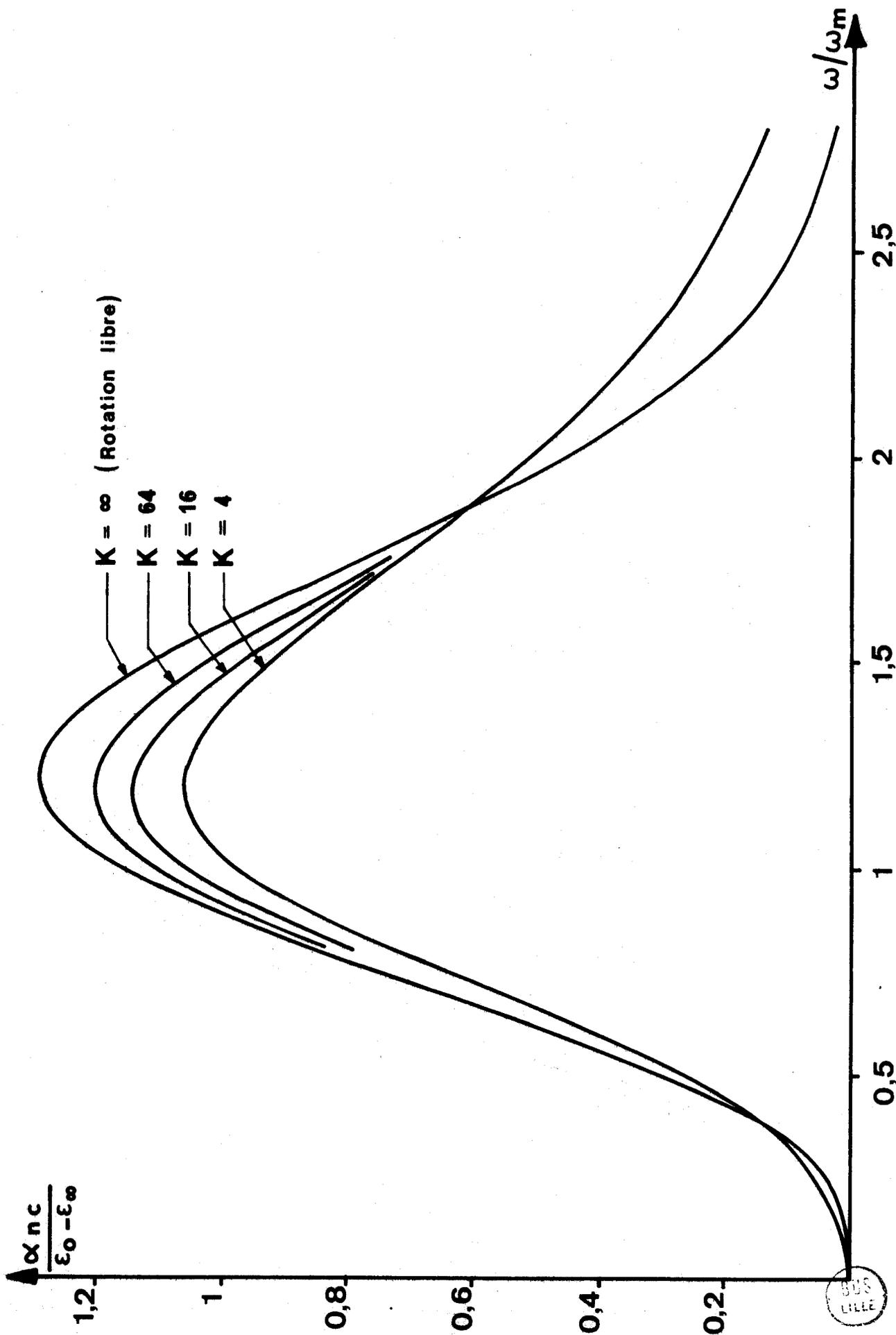


FIGURE 6C - Evolution du spectre d'absorption théorique lorsqu'on fait varier N_{\perp} (pour $N_{\perp} = kT$, molécule linéaire).

BUS
LILLE

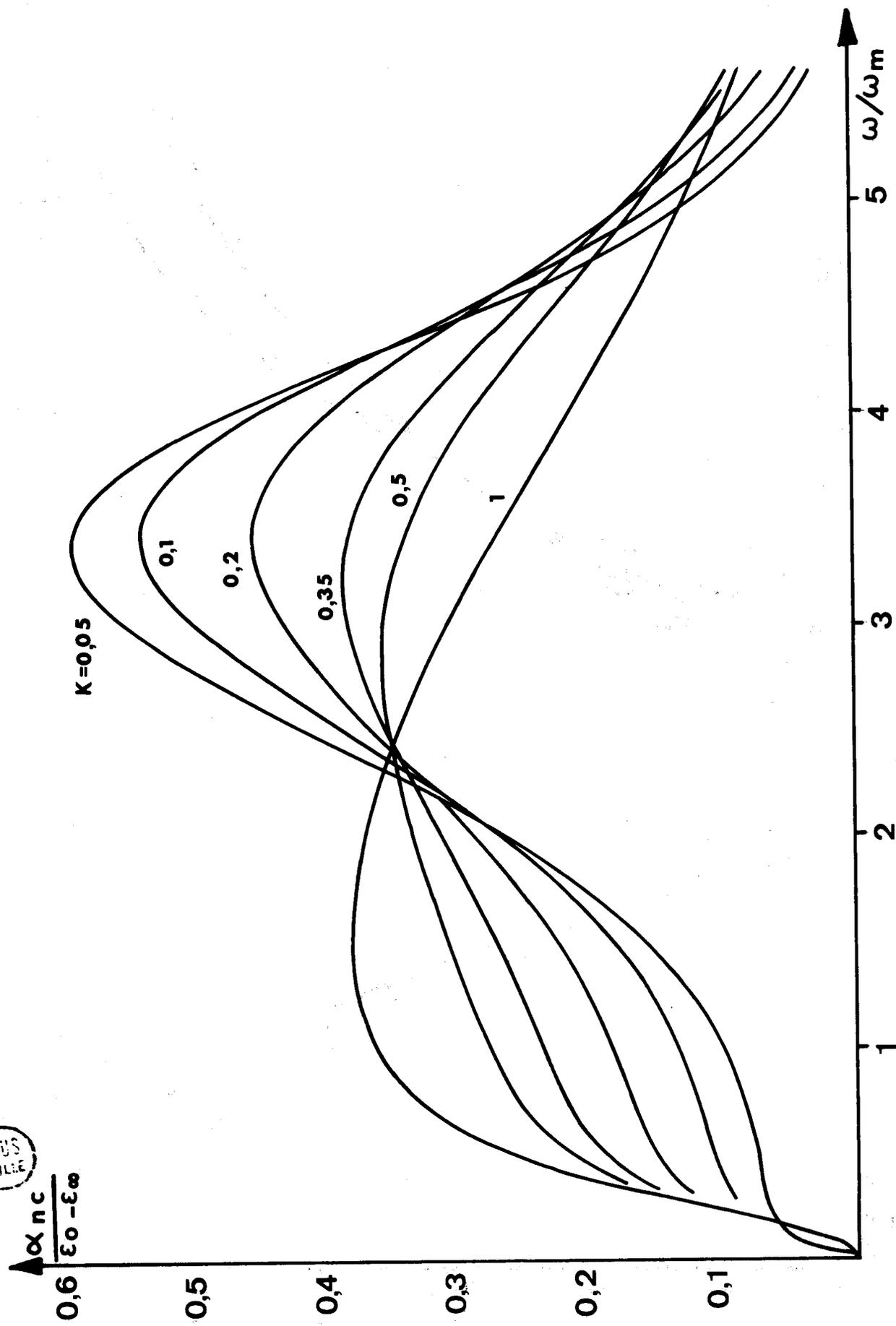


FIGURE 6D - Evolution du spectre d'absorption théorique lorsqu'on fait varier N_\perp (pour $N_\perp = 6 kT$, molécule linéaire).

spectral aux fréquences intermédiaires (infrarouge lointain) est conforme aux résultats obtenus en 6.3.1. et 6.3.2. En effet on observe que pour $K \ll 1$ l'absorption excédentaire est d'autant plus importante que \dot{N}_\perp diminue, et qu'elle est alors centrée sur une fréquence ω_{\max} voisine de $\omega_0 = N_\perp / I\omega_m$; or pour $K = 0$ on a $\psi_1(t) = \cos \omega_0 t$ qui est la fonction de corrélation des vitesses d'un mouvement de libration pure. C'est pourquoi nous interprétons l'absorption excédentaire comme un phénomène lié essentiellement à un mouvement de libration plus ou moins amorti.

Par contre lorsque $K \gtrsim 1$ l'absorption excédentaire disparaît, ω_{\max} tend à se rapprocher de ω_m , et la forme du spectre d'absorption traduit nettement un mouvement de diffusion rotationnelle.

Nous remarquons que la valeur de N_\perp semblant assez liée à la densité du milieu, c'est la valeur de \dot{N}_\perp qui conditionne en fait davantage la nature du mouvement moléculaire. Ceci est une constatation d'importance que nous aurons l'occasion de vérifier par la suite.

CHAPITRE VII

COMPARAISON QUALITATIVE ENTRE THEORIE ET EXPERIENCE

§ 7.1. Définition des grandeurs comparables

Dans le précédent chapitre nous avons proposé une théorie de l'absorption dipolaire ne nécessitant la connaissance que de deux grandeurs physiques N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} liées aux interactions moléculaires. Sur les graphes déjà présentés Fig. 6C et 6D et sur ceux que nous présenterons par la suite, ces grandeurs sont exprimées avec les notations et les unités ci-dessous :

		<u>Unités</u>
Moyenne quadratique du moment des forces agissant sur l'orientation de la molécule polaire	$N_{\perp} = \sqrt{\langle N_{\perp}^2 \rangle}$	kT
Moyenne quadratique de la dérivée de ce moment	$\dot{N}_{\perp} = \sqrt{\langle \dot{N}_{\perp}^2 \rangle}$	kT. ω_m
Coefficient K introduit en (620)	$K = \frac{1}{2} \left[I^2 \omega_m^2 \frac{\dot{N}_{\perp}^2}{N_{\perp}^4} - 1 \right]$	sans

Si on exprime N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} en unités réduites, c'est-à-dire respectivement par le nombre N_{\perp}/kT et $\dot{N}_{\perp}/kT\omega_m$, l'expression de K s'écrira sous forme réduite :

$$K = \frac{\dot{N}_{\perp}^2 - N_{\perp}^4}{2N_{\perp}^4}$$

d'où on peut tirer \dot{N}_{\perp} en fonction de N_{\perp} et K :

$$\dot{N}_{\perp} = N_{\perp}^2 \sqrt{2K + 1}$$

Les solutions liquides que nous étudions constituent pour chaque molécule polaire un milieu dense où on peut considérer que la modulation est toujours relativement rapide ; de ce fait nous ne considérerons que des valeurs de N_{\perp} suffisamment élevées ($\dot{N}_{\perp} \gg kT$). Le facteur K est alors un facteur de désordre moléculaire comme nous l'avons montré précédemment :

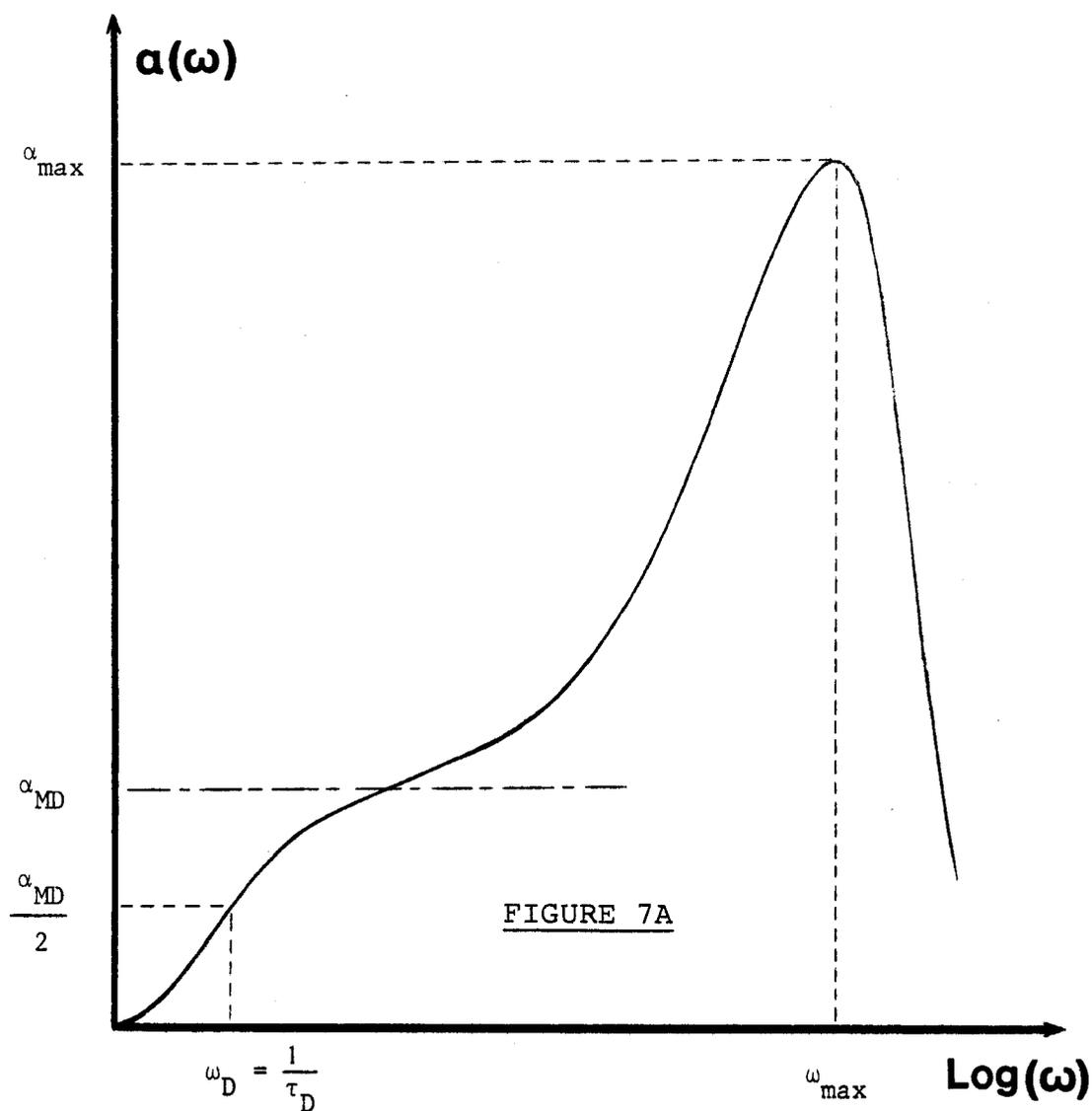
- dans le cas limite où K est nul (\dot{N}_{\perp} minimum), le mouvement moléculaire est une libration pure, non perturbée, dans un milieu par conséquent à structure très ordonnée, quasi-cristalline.
- si K augmente, la libration est de plus en plus perturbée.
- pour les valeurs de K supérieures à l'unité, toute structure ordonnée a pratiquement disparu : le mouvement moléculaire est alors une diffusion rotationnelle.

Nous avons vu (cf. Chap. 3) que dans tous les cas le spectre d'absorption théorique obtenu présente un comportement de type Debye en basses fréquences, et que son profil en hautes fréquences dépend essentiellement de la valeur de K, suivant que le mouvement moléculaire correspondant est une libration faiblement perturbée ou une diffusion rotationnelle.

Pour effectuer une comparaison qualitative entre théorie et expérience, il convient dans un premier temps de préciser cet aspect des choses, et pour cela d'étudier l'évolution en fonction de N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} des paramètres caractéristiques du spectre d'absorption qui sont :

		<u>Unités</u>
le temps de relaxation de DEBYE	τ_D	$\tau_m = \frac{1}{\omega_m}$
le taux d'absorption excédentaire	$\alpha_{\max} / \alpha_{MD}$	sans
la fréquence du maximum d'absorption	ω_{\max}	ω_m

Nous avons schématisé Fig. 7A comment ces trois paramètres se déterminent à partir du spectre d'absorption



En réalité la seule connaissance du spectre $\alpha(\omega)$ ne suffit pas car elle ne permet pas la connaissance précise de α_{MD} ; de plus $\alpha_{MD}/2$ est une valeur approchée de $\alpha(\omega_D)$, la valeur exacte étant :

$$\alpha(\omega_D) = \frac{n(\omega_D)}{\sqrt{\epsilon_{\infty D}}} \frac{\alpha_{MD}}{2}$$

En pratique (cf. Chap. 3) ω_D se détermine à partir des mesures de ϵ' et ϵ'' en basses fréquences (gamme hertzienne) ; le diagramme Cole-Cole demi-circulaire issu de ces mesures permet de calculer :

$$\alpha_{MD} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D}}{\sqrt{\epsilon_{\infty D}} c \tau_D}$$

§ 7.2. Evolution des paramètres τ_D , ω_{\max} , $\alpha_{\max}/\alpha_{MD}$
en fonction de N_{\perp} et \dot{N}_{\perp}

Nous effectuons cette étude d'une part à T et I constants, et pour cela il suffit d'exprimer N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} en notations réduites ; d'autre part à I' constant qu'on peut choisir arbitrairement : puisqu'on étudiera ultérieurement l'influence du rapport I'/I, prenons maintenant I' = 0.

7.2.1. Evolution de la fréquence du maximum d'absorption

$$\omega_{\max}$$

Nous avons représenté Fig. 7B l'évolution de ω_{\max} en fonction de N_{\perp} pour différentes valeurs de \dot{N}_{\perp} (ou ce qui est équivalent K). On observe deux comportements bien distincts suivant les valeurs de K.

Pour $k \lesssim 0,5$ (faibles valeurs correspondant au mouvement de libration faiblement perturbé) ω_{\max} croît quasi-linéairement avec N_{\perp} , et le rapport ω_{\max}/ω_0 est voisin de 1 [$\omega_0 = (N_{\perp}/2kT)\omega_m$ est la fréquence de libration pure introduite en (619)]. Ces propriétés généralisent les constatations faites au Chapitre 6, et on peut alors énoncer : dans le cas d'une libration peu perturbée, la fréquence du maximum d'absorption est voisine de la fréquence de libration et permet donc de déterminer N_{\perp} avec une bonne approximation.

Pour $k \gtrsim 1$, la fréquence ω_{\max} varie peu ou pas du tout avec N_{\perp} , et elle est d'autant plus proche de ω_m que K est élevé. Ainsi dans cette zone qui correspond à un mouvement moléculaire proche de la diffusion rotationnelle, la seule connaissance de ω_{\max} ne nous apprend rien sur la valeur de N_{\perp} ; il faudrait connaître une autre grandeur spectrale, τ_D par exemple.

Cette importante question de la détermination de N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} à partir des paramètres spectraux sera traitée dans le prochain chapitre.

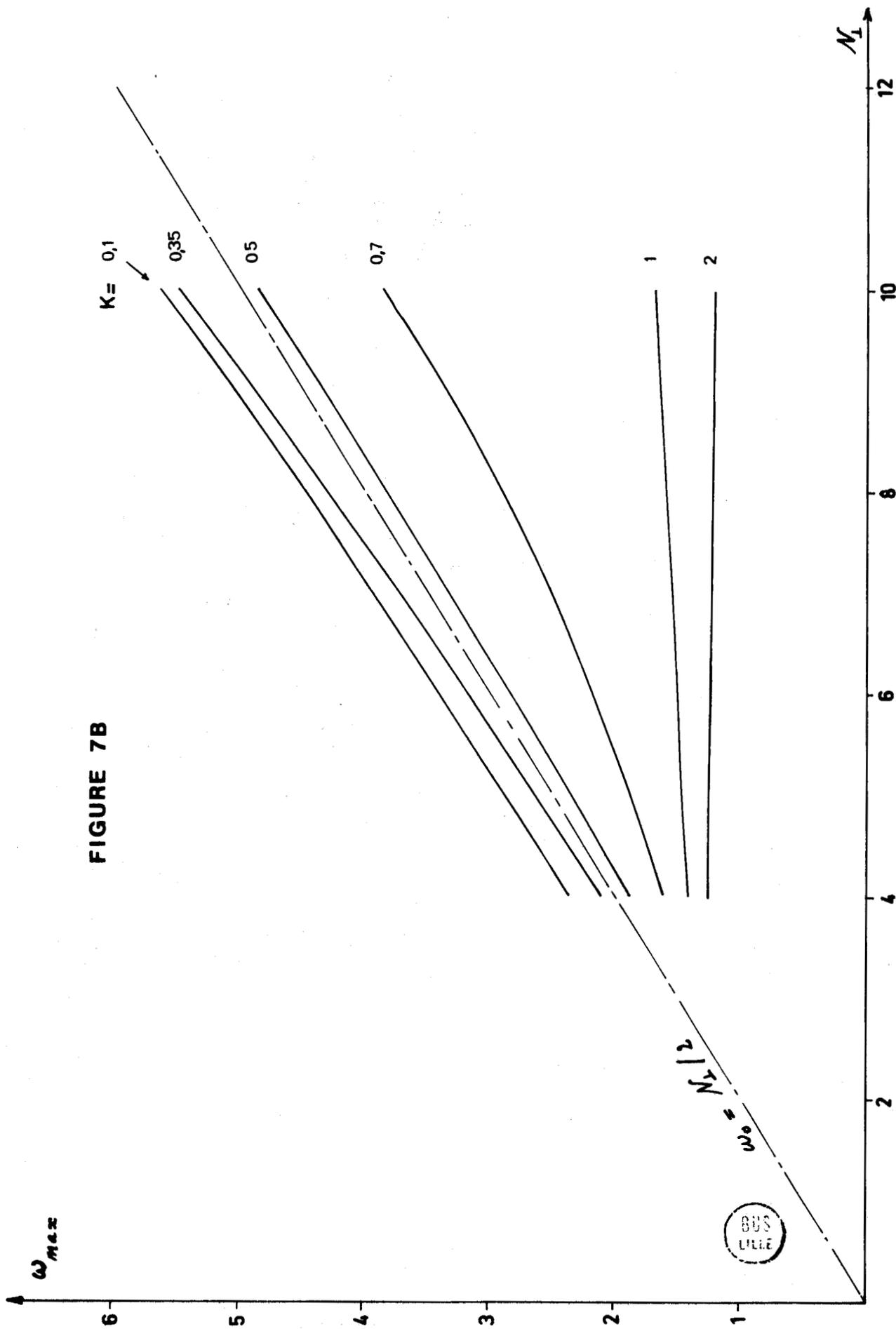


FIGURE 7B

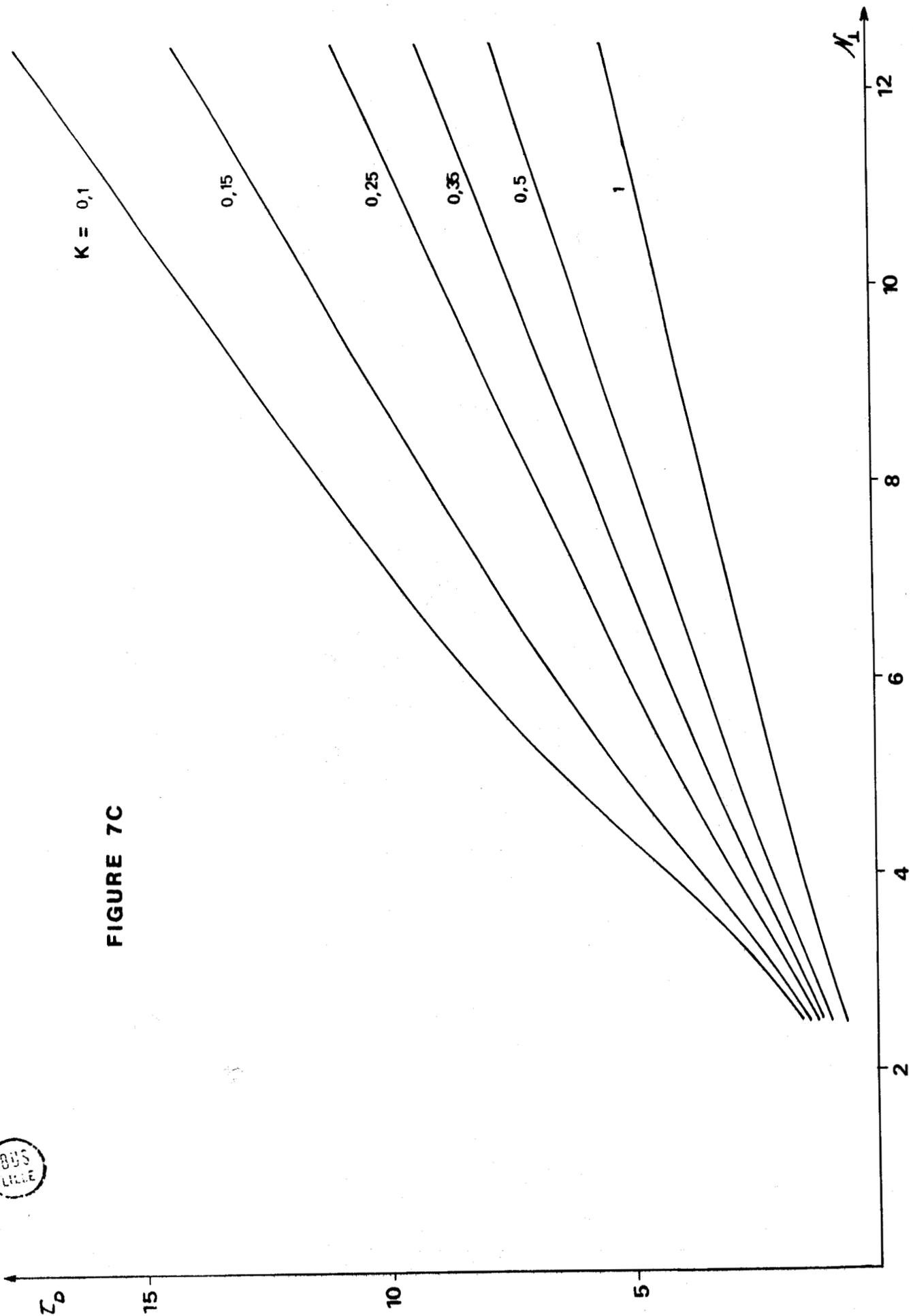
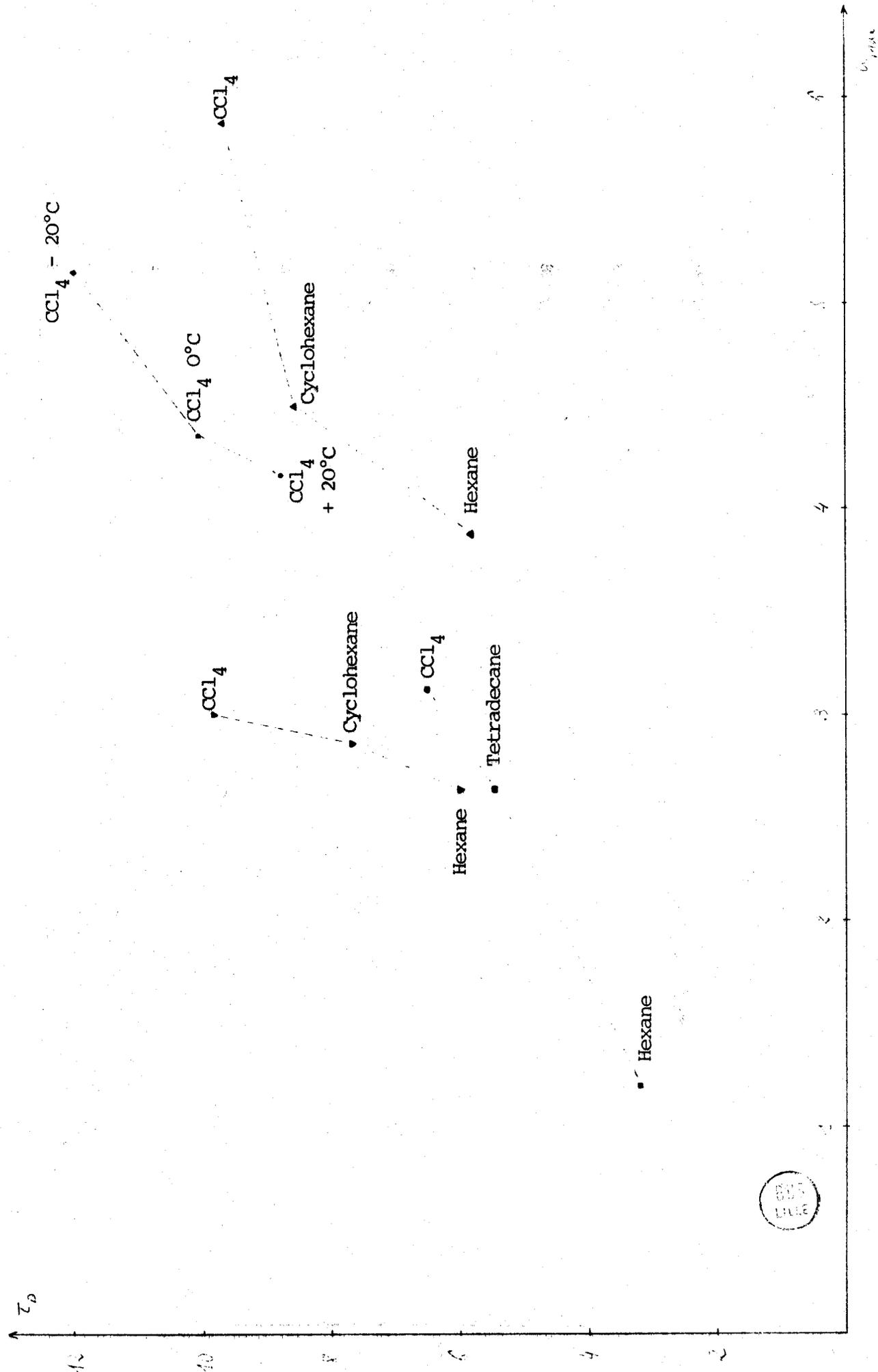


FIGURE 7D - Evolution comparée de τ_D et ω_{max} pour CH_3I ●, Bromoforme ▲, Chloroforme ▼, Trichlorethane ■, dans solvant indiqué. Température : 25°C sauf indications différentes. Concentration molaire : 20%.



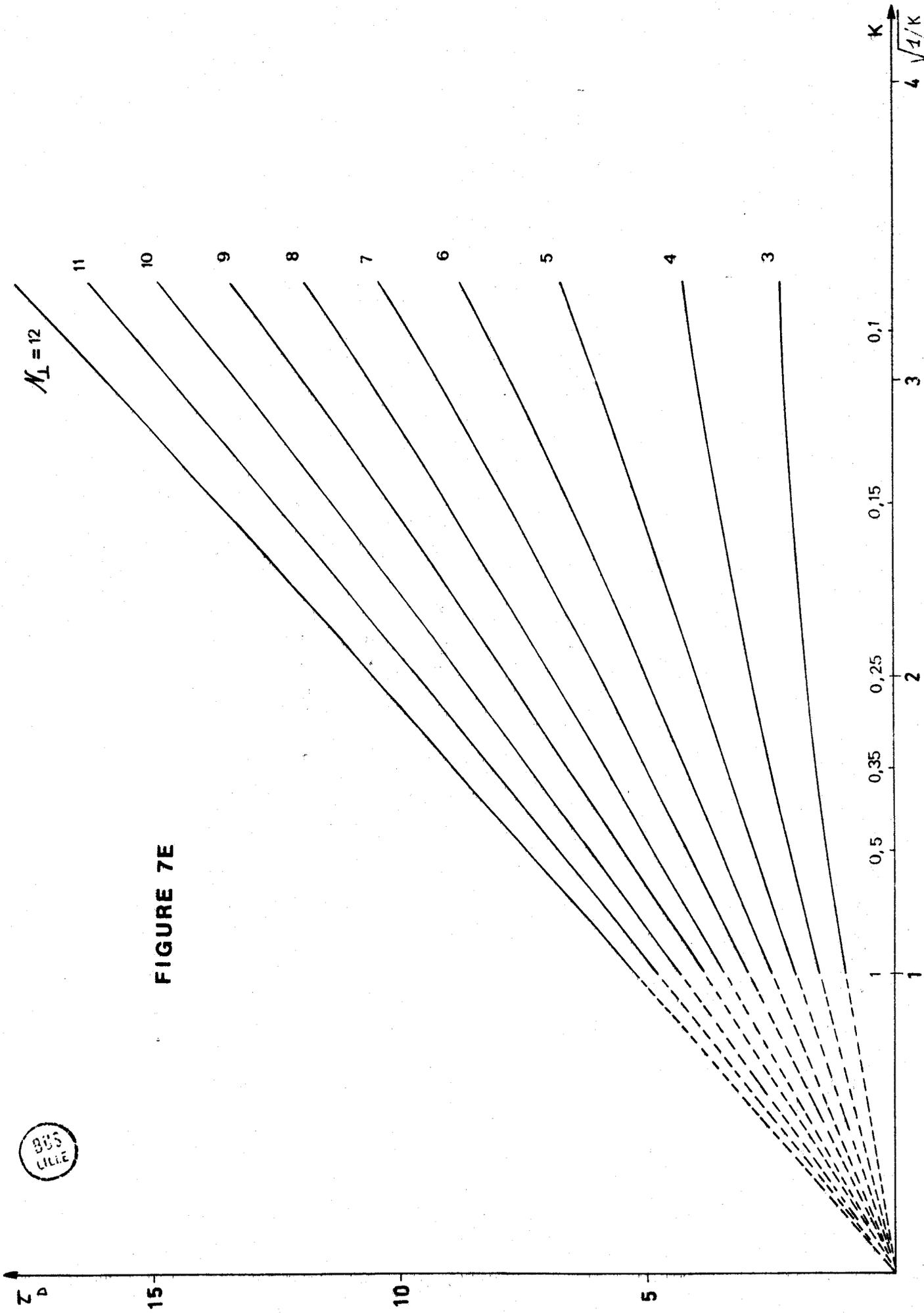


FIGURE 7E

7.2.2. Evolution du temps de relaxation τ_D

On constate sur la figure 7C que le temps de relaxation τ_D croît quasi-linéairement lorsque N_{\perp} croît, le facteur de perturbation K restant constant. Cette évolution se trouve confirmée expérimentalement de la façon suivante : soient différentes solutions d'une même molécule polaire dont les spectres présentent une absorption excédentaire non négligeable ; on peut alors supposer que ω_{\max} est voisin de $N_{\perp}/2$ (cf. 7.2.1.), et en déduire que τ_D et ω_{\max} doivent varier dans le même sens. Or ceci est une observation courante d'expérience que nous avons illustrée Fig. 7D par quelques exemples.

Nous avons également étudié l'évolution de τ_D en fonction de \dot{N}_{\perp} , et pour cela nous avons tracé sur la figure 7E un réseau de courbes τ_D fonction de $1/K$: on constate que τ_D est quasi-proportionnel à $1/K$, c'est-à-dire que, à N_{\perp} constant, τ_D diminue lorsque \dot{N}_{\perp} augmente.

Ces observations que nous pouvons faire d'après les figures 7C et 7E s'expliquent davantage si on considère le cas limite où on néglige la distribution des vitesses, c'est-à-dire où $K(t) = \omega_m^2 \psi(t)$. Dans ce cas on a en effet (cf. Ann. I) (en notations réduites) :

$$\tau_1 = \frac{N_{\perp}}{4} \sqrt{\frac{\pi}{K}} \quad (701)$$

Or en modulation rapide, d'une part τ_1 est voisin de τ_D , d'autre part le fait de tenir compte de la distribution des vitesses ne modifie pas notablement les valeurs de τ_1 et τ_D . Il n'est donc pas étonnant dans ces conditions de trouver des lois d'évolution où τ_D est sensiblement proportionnel à N_{\perp} et $1/K$. On peut d'ailleurs pousser l'étude de ce cas limite "sans distribution des vitesses" et exprimer analytiquement τ_D (cf. Ann. I), mais ceci ne nous apprend rien de plus.

Remarquons également que, d'après (701), si $K = 0$, le temps de corrélation τ_1 de $\phi(t)$ devient infini (τ_D également). Ce résultat est en accord avec le fait que lorsque le mouvement de libration est pur, non perturbé, sa durée de vie est infinie, et qu'alors la molécule ne relaxe pas.

7.2.3. Evolution du rapport $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$

On observe Fig. 7F que le rapport $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$ qui caractérise l'importance de l'absorption excédentaire croît quasi-linéairement lorsque N_{\perp} croît. Cette évolution est aussi en accord avec l'expérience, comme le montre la figure 7G : les paramètres spectraux $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$ et ω_{\max} varient dans le même sens lorsqu'il existe une absorption excédentaire (et dans ce cas ω_{\max} est voisin de $N_{\perp}/2$). Cette même figure 7F montre également que lorsque K augmente (c'est-à-dire lorsque la perturbation du mouvement moléculaire augmente) le rapport $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$ décroît et avoisine l'unité pour $K \gg 1$: on retrouve alors le cas de la diffusion rotationnelle.

Il en est donc de $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$ comme de τ_D : l'influence de N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} s'exerce en sens contraire. Un accroissement de N_{\perp} tend à accroître l'absorption excédentaire, tandis qu'un accroissement de \dot{N}_{\perp} tend à la réduire.

Enfin, puisque nous avons comparé pour différentes solutions les valeurs expérimentales des paramètres ω_{\max} et τ_D d'une part, ω_{\max} et $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$ d'autre part, il est naturel de compléter cet ensemble par la comparaison de $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$ et τ_D , ce que nous illustrons Fig. 7H. On y constate une variation dans le même sens de ces deux paramètres, ce qui est cohérent avec les observations précédentes.

§ 7.3. Influence des moments d'inertie et de la température

7.3.1. Influence du rapport I'/I

Nous avons noté en (605) l'expression de μ_2 qui figure dans le développement à l'origine de $K(t)$:

$$K(t) = \omega_m^2 - \left[\omega_m^4 \left(1 + \frac{I'}{2I} \right) + \frac{N_{\perp}^2}{I} \right] \frac{t^2}{2} + O(t^4)$$

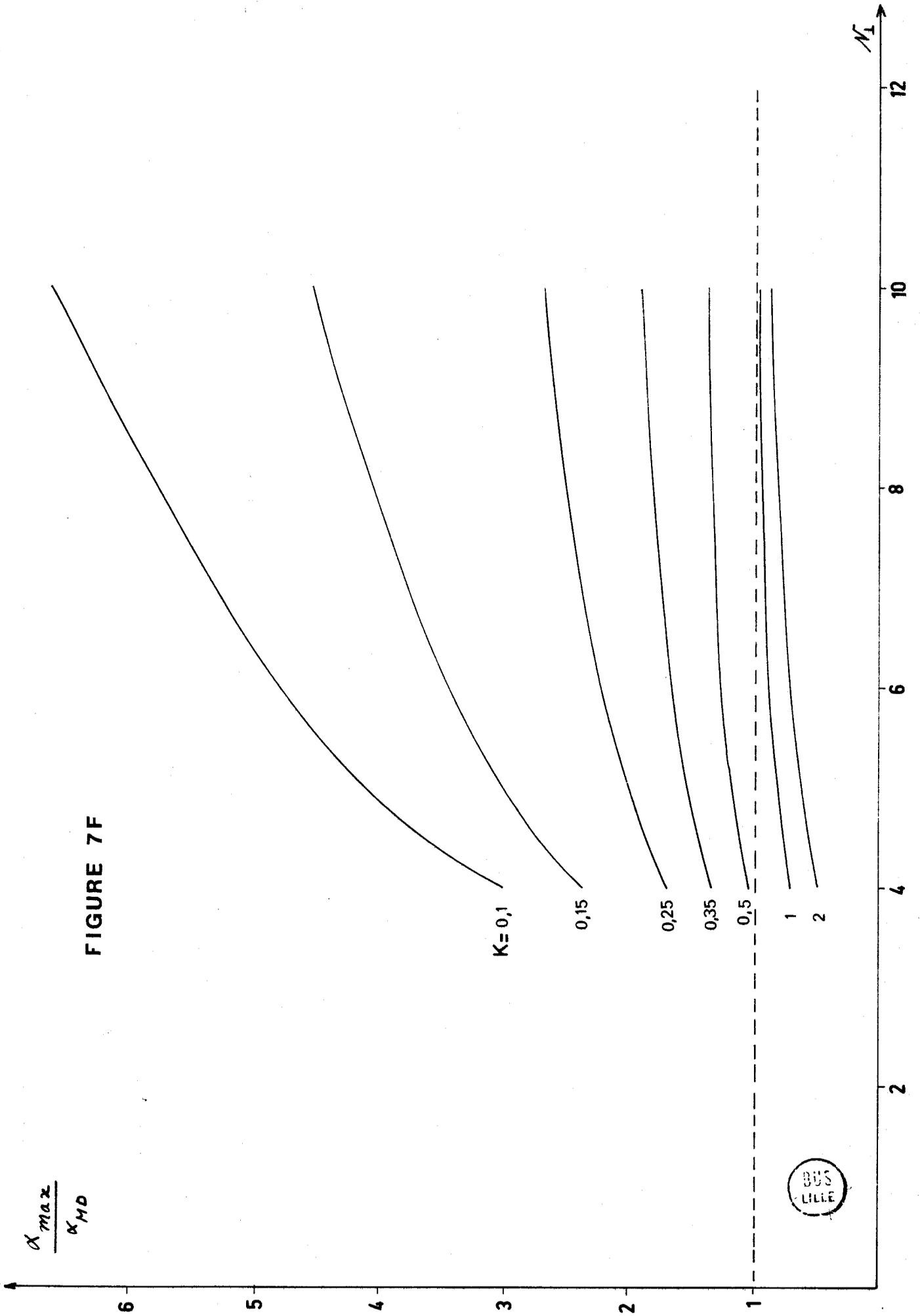


FIGURE 7F



FIGURE 7G - Evolution comparée de $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{MD}}$ et ω_{max} pour CH_3I ●, Bromoforme ▲, Chloroforme ▼, Trichlorethane ■, dans solvant indiqué. Température : 25°C sauf indications différentes. Concentration molaire : 20%.

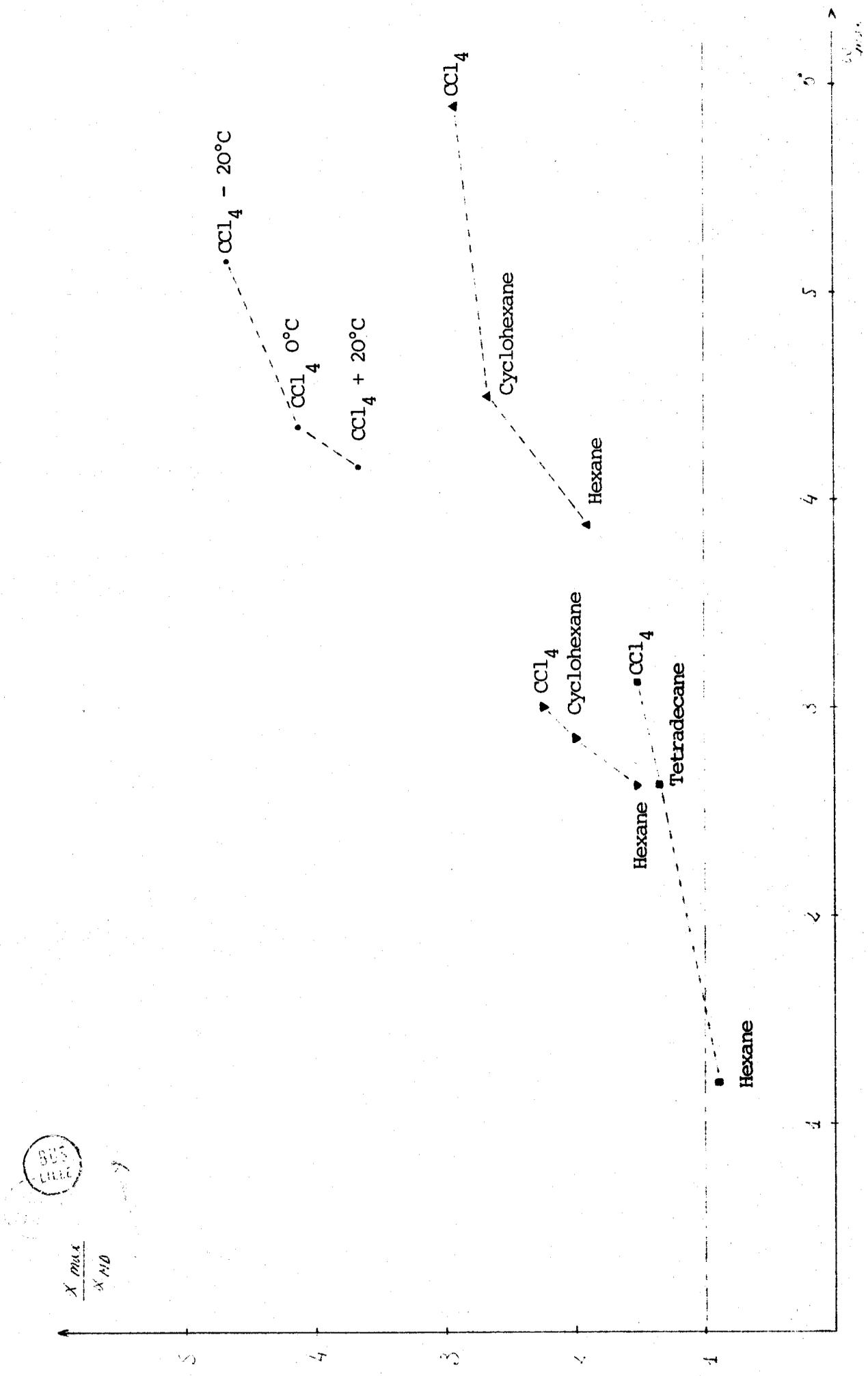


FIGURE 7H - Evolution comparée de α_{max}/α_{MO} et τ_D pour CH_3I ●, Bromoforme ▲, Chloroforme ▼, Trichlorethane ■, dans solvant indiqué. Température : 25°C sauf indications différentes. Concentration molaire : 20%.

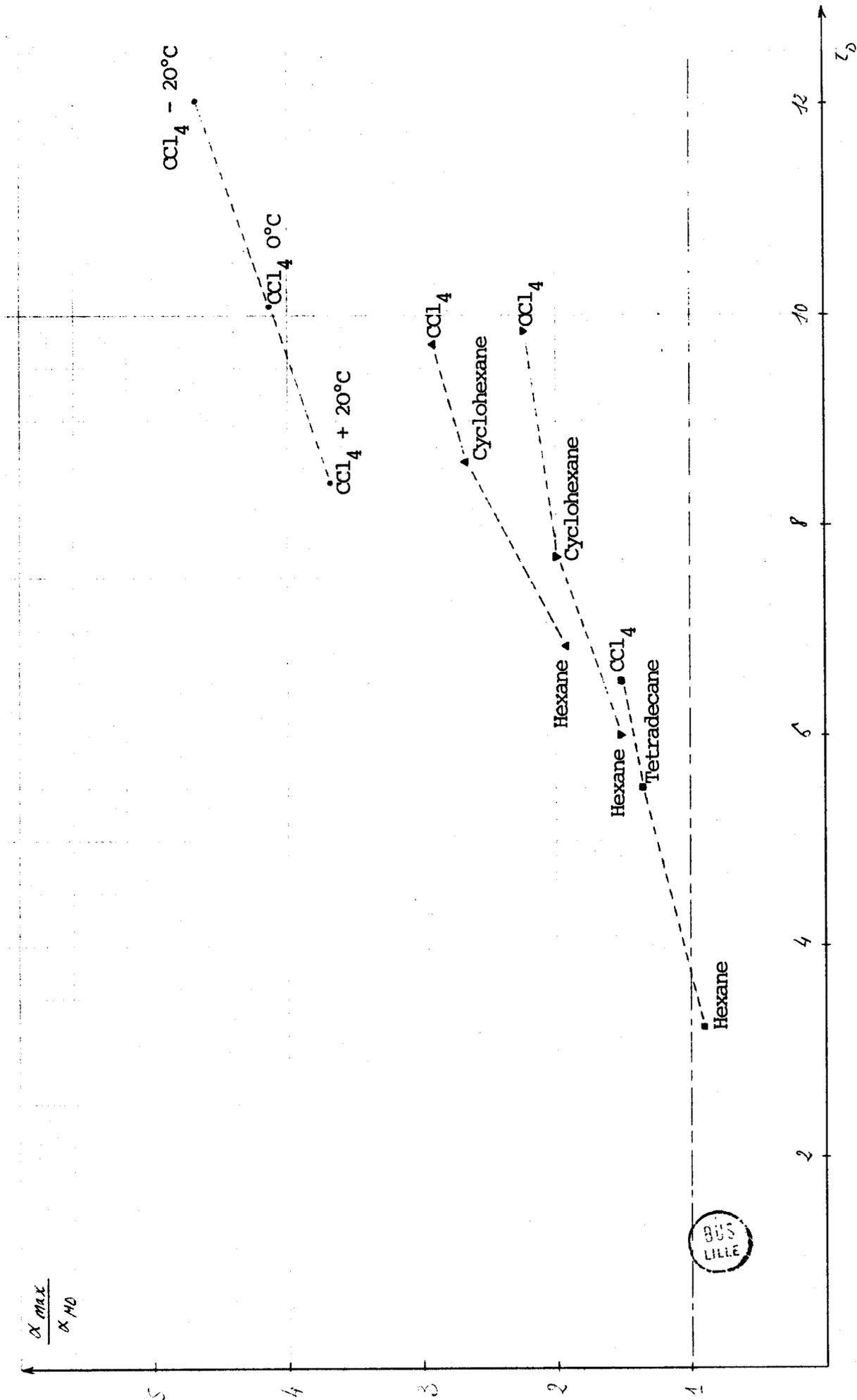
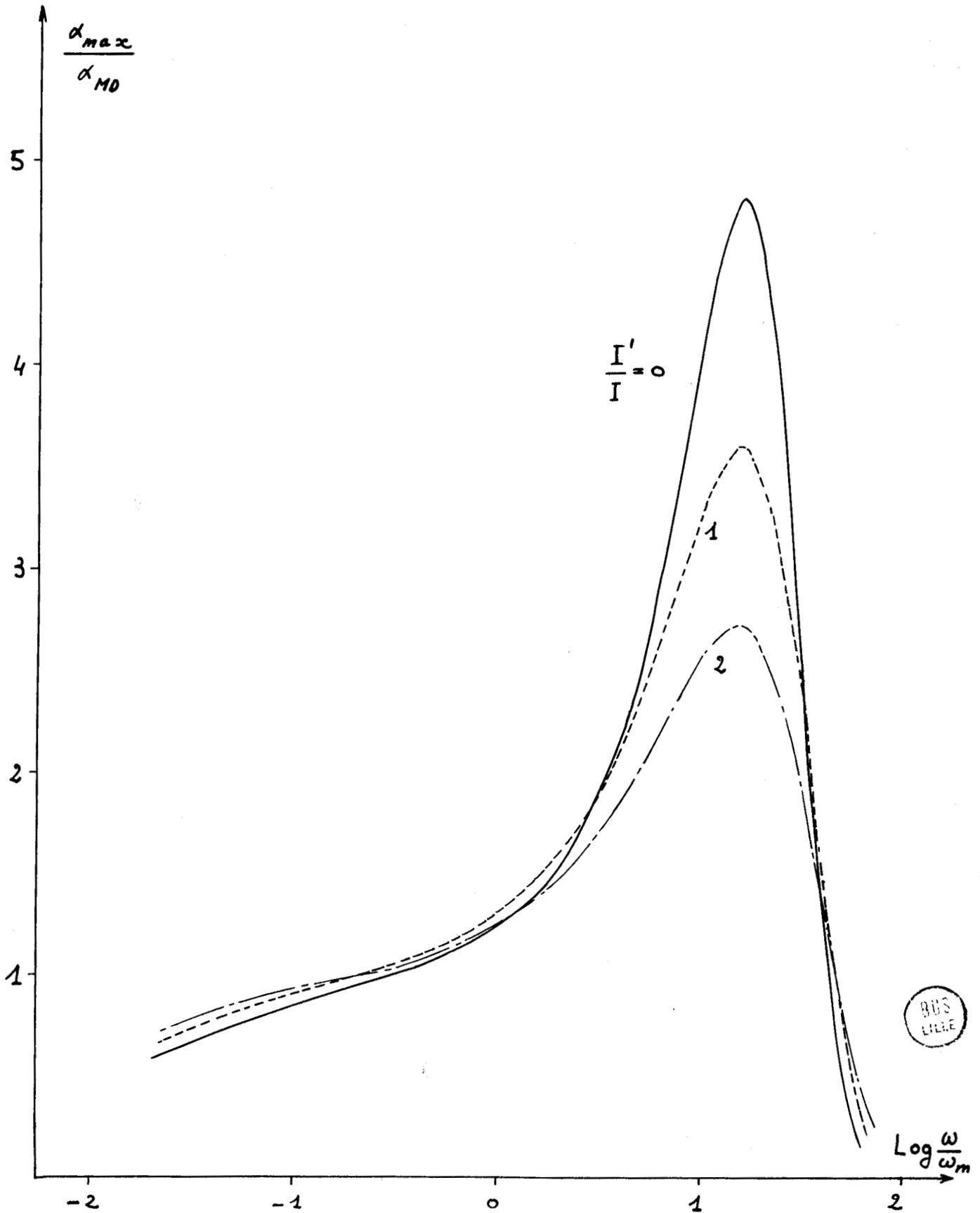


FIGURE 7I - Evolution du spectre d'absorption théorique selon le rapport Γ'/Γ dans un cas donné ($N_{\perp} = 6$, $K = 0,1$).



On constate que si le rapport I'/I croît, toutes choses égales par ailleurs, la décroissance de $K(t)$ est plus rapide : à l'amortissement causé par la distribution des vitesses se superpose un amortissement du à l'effet de précession de la molécule qui gêne le mouvement de libration. On n'est donc pas étonné lorsqu'on observe sur la figure 7I l'évolution du spectre d'absorption $\alpha(\omega)$ calculé dans un cas précis (N_{\perp} , \dot{N}_{\perp}) pour différentes valeurs de I'/I : plus grand est ce rapport, plus l'absorption excédentaire est atténuée ; cette diminution de $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$ s'accompagne très normalement d'une diminution de τ_D et de ω_{\max} .

Expérimentalement, on constate effectivement une moindre absorption excédentaire pour les molécules polaires de moment transversal I' élevé : sur la figure 7H, les deux corps pour lesquels $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$ est le plus élevé sont CH_3CN et CH_3I qui sont quasi-linéaires (I'/I très petit) tandis que les autres molécules, CHCl_3 , CHBr_3 , CH_3CCl_3 ont un rapport I'/I voisin de 2.

7.3.2. Influence de la température

Lorsque pour une solution donnée la température varie, quelle est l'évolution logique des grandeurs N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} ? Supposons une élévation de température. Elle provoque une dilatation de la solution étudiée, donc un accroissement des distances intermoléculaires : de ce fait une diminution de N_{\perp} est prévisible. Par contre cette élévation de température augmente l'agitation thermique, donc accroît la fréquence des interactions moléculaires, et ceci se traduira par un accroissement de \dot{N}_{\perp} .

Lors d'une variation de température, les deux grandeurs N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} vont donc évoluer en sens contraire, mais, étant donné leur influence sur les paramètres spectraux τ_D et $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$ (cf. 7.2.3.), l'effet sur ces derniers sera dans le même sens. Ainsi, lorsque la température augmente, on doit théoriquement observer une diminution de $\alpha_{\max}/\alpha_{\text{MD}}$ et de τ_D . C'est effectivement ce que l'expérience confirme : nous l'avons mentionné Tableau 3B et nous en avons un exemple Fig. 7H avec la solution $\text{CH}_3\text{I}/\text{CCl}_4$ étudiée à trois températures différentes.

§ 7.4. Tableau récapitulatif

Les enseignements que nous avons tirés de cette étude qualitative peuvent être groupés dans un tableau qui rassemble les évolutions comparées des paramètres

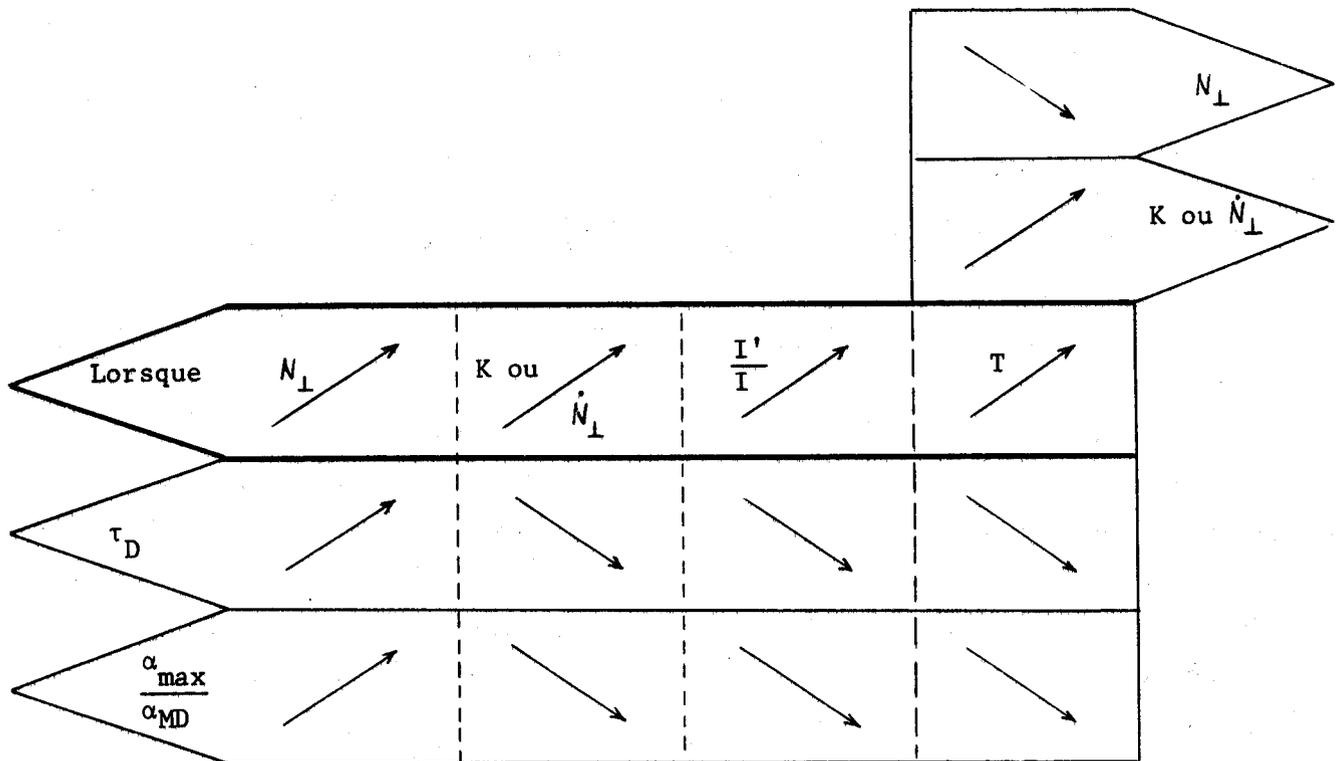


TABLEAU 7J



CHAPITRE VIII

COMPARAISON QUANTITATIVE ENTRE THEORIE ET EXPERIENCE

§ 8.1. Détermination de N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} pour les solutions étudiées

8.1.1. Méthode utilisée

Nous avons montré dans l'exposé de la théorie adoptée que le calcul du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ ne dépendait que de deux paramètres N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} (cf. § 6.2.). Inversement connaissant un spectre $\alpha(\omega)$ expérimental, il est possible de déterminer N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} en recherchant le meilleur accord possible entre spectres théorique et expérimental. Cette façon de procéder nous semble meilleure que celle basée sur la détermination des moments, bien souvent imprécise pour les moments d'ordre supérieur à deux.

En pratique, puisqu'il y a deux inconnues N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} à déterminer, il suffit de s'imposer deux contraintes à respecter, par exemple de retrouver par le calcul les valeurs exactes de deux grandeurs expérimentales caractéristiques du du spectre. En basses fréquences, tous les spectres présentent un comportement du type Debye qui ne dépend que du temps de relaxation τ_D : ce paramètre s'impose donc comme référence pour calculer N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} . Le second paramètre de référence est à choisir entre ω_{\max} et $\alpha_{\max}/\alpha_{MD}$ qui caractérisent tous deux le comportement en hautes fréquences.

De prime abord, ω_{\max} paraît un bon choix puisque, nous l'avons montré (cf. § 7.2.1), dans le cas d'un mouvement de libration peu perturbé, ω_{\max} est voisin de $\omega_0 = N_{\perp}/2$ et fournit donc une bonne approximation de N_{\perp} ; mais il en va différemment lorsque le mouvement moléculaire est davantage perturbé et se rapproche d'une diffusion rotationnelle : la notion de fréquence de libration disparaît et le paramètre ω_{\max} perd sa correspondance physique ; au demeurant il s'avère alors difficile à déterminer avec précision car la courbe $\alpha(\omega)$ présente

un maximum très aplati. Ces inconvénients disparaissent si on choisit comme paramètre de référence, outre τ_D , le taux d'absorption excédentaire $\alpha_{\max}/\alpha_{MD}$: relativement facile à mesurer expérimentalement, sa signification physique demeure sans ambiguïté ; en particulier lorsque $\alpha_{\max}/\alpha_{MD}$ est voisin de l'unité ou inférieur, nous savons qu'il n'y a pas d'absorption excédentaire et que le mouvement moléculaire prépondérant est une diffusion rotationnelle.

Il ne nous reste plus qu'à trouver une méthode pratique pour déterminer N_{\perp} et \dot{N}_{\perp} à partir des valeurs de τ_D et $\alpha_{\max}/\alpha_{MD}$. C'est alors que l'ordinateur se révèle un auxiliaire précieux, capable de calculer τ_D et $\alpha_{\max}/\alpha_{MD}$ pour un grand nombre de couples N_{\perp} , \dot{N}_{\perp} choisis à priori ; les résultats de cette étude systématique ont permis de dresser les abaques 8A et 8B : nous avons repéré sur les axes τ_D et $\alpha_{\max}/\alpha_{MD}$, tandis que N_{\perp} et K sont les paramètres du réseau de courbes.

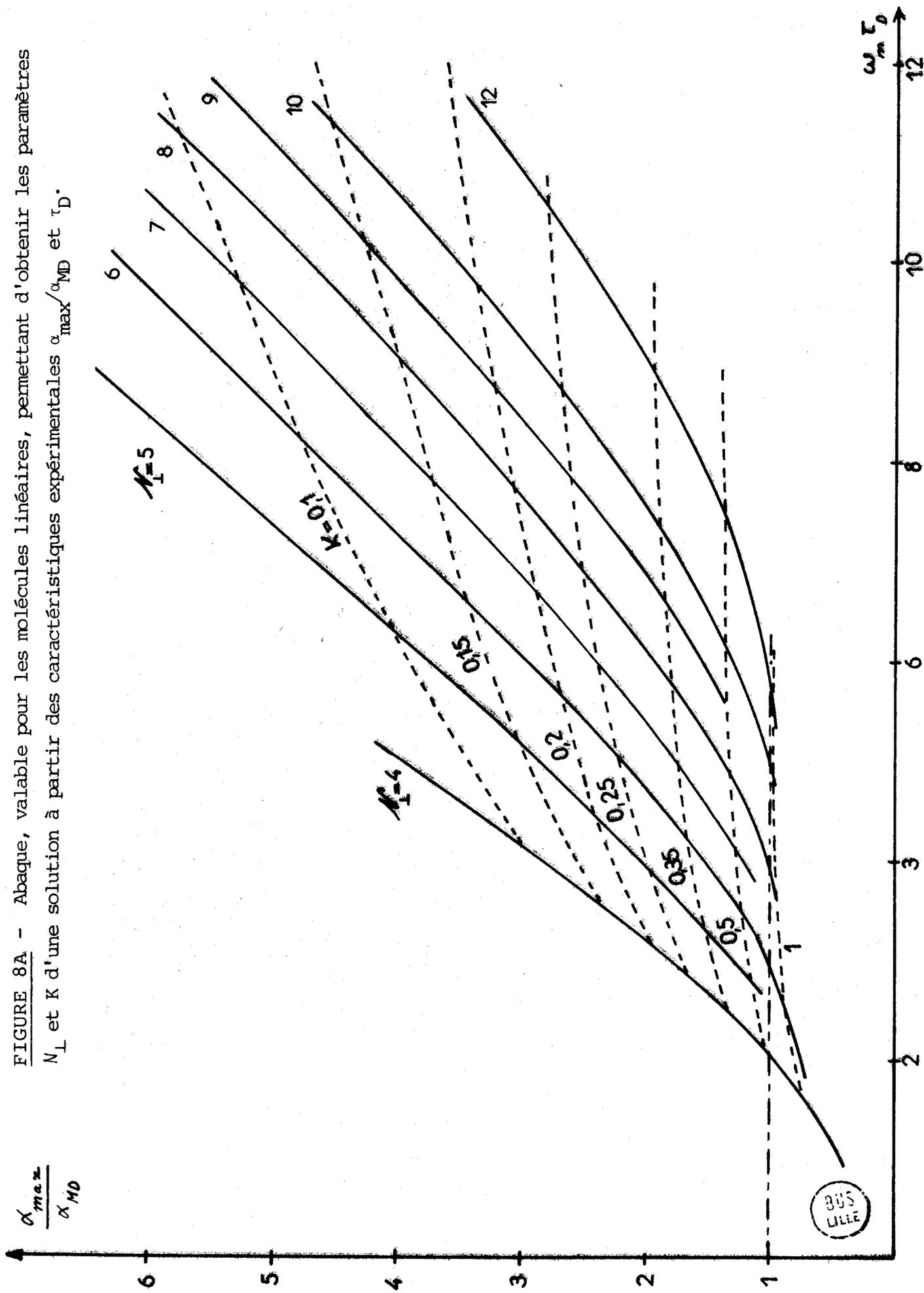
A chaque valeur du rapport I'/I correspond normalement un abaque différent, mais pour les liquides polaires étudiés, deux nous ont paru suffisants : l'un a été établi pour une molécule linéaire, l'autre pour un rapport $I'/I = 2$. Avec l'abaque 8A nous pourrions étudier la molécule CH_3I qui est quasi-linéaire, avec l'abaque 8B les autres molécules étudiées (CHCl_3 , CHBr_3 , etc...) dont le rapport I'/I est voisin de deux.

Ainsi chaque couple de valeurs τ_D , $\alpha_{\max}/\alpha_{MD}$ caractérisant une solution donnée est représenté par un point sur l'abaque correspondant : on peut en déduire, par interpolation entre les mailles du réseau, les valeurs de N_{\perp} et K (d'où \dot{N}_{\perp}).

8.1.2. Résultats et analyse

Nous présentons sur le tableau 8C les valeurs de N_{\perp} , K et \dot{N}_{\perp} déterminées pour chaque solution étudiée. Il est alors intéressant de rechercher l'évolution de ces paramètres en fonction des caractéristiques de la molécule et de son environnement. A cette fin, nous avons fait une sélection des résultats figurant dans 8C et les avons ordonnés dans un nouveau tableau 8D de manière à faire apparaître clairement l'évolution de N_{\perp} et K (ou \dot{N}_{\perp}).

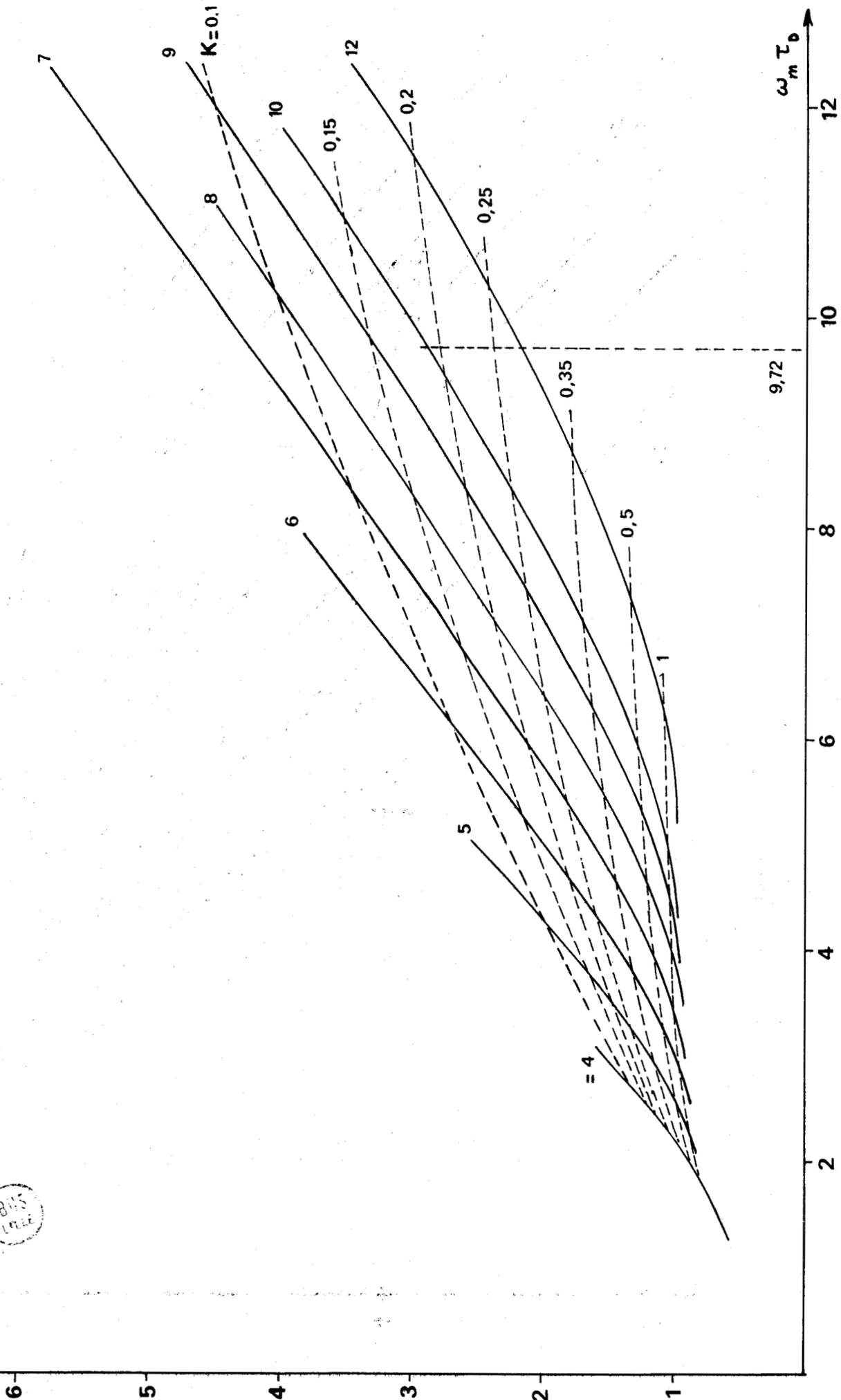
FIGURE 8A - Abaque, valable pour les molécules linéaires, permettant d'obtenir les paramètres N_I et K d'une solution à partir des caractéristiques expérimentales α_{max}/α_{MD} et τ_D .



$\frac{\alpha_{max}}{\alpha_{MD}}$

FIGURE 8B - Abaque, valable pour les molécules toupies symétriques de rapport $I'/I = 2$, permettant d'obtenir les paramètres N_1 et K d'une solution à partir des caractéristiques expérimentales α_{max}/α_{MD} et τ_D

BNS
1972



Solutions étudiées	Concentration molaire	T°	τ_D	$\frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{MD}}$	N_{\perp} (kT)	K	\dot{N}_{\perp} (ω_m kT)
CH ₃ I/CCl ₄	20%	-20°C	12,02	4,68	10,6	0,15	128
"	"	0°C	10,08	4,13	9,2	0,158	97
"	"	20°C	8,39	3,68	7,8	0,165	70
Bromoforme/CCl ₄	"	25°C	9,72	2,92	9,9	0,185	115
/Cyclohexane	"	"	8,6	2,68	9	0,195	113
/Hexane	"	"	5,83	1,91	7,4	0,25	82
Chloroforme/CCl ₄	"	"	9,83	2,3	11,8	0,265	172
/Cyclohexane	"	"	7,7	2	9,8	0,285	120
/Hexane	"	"	6	1,52	9	0,37	107
Trichlorethane/CCl ₄	"	"	6,5	1,53	9,8	0,4	129
/Tetradecane	"	"	5,5	1,36	8,8	0,44	106
/Hexane	"	"	3,2	0,90	8,2	1,3	128
Chlorure de Tertiobutyle /Hexane	"	"	2,96	1,05	5,4	0,5	41



TABLEAU 8C - Valeurs de N_{\perp} , K et \dot{N}_{\perp} tirées des abaques $\alpha_{\max}/\alpha_{MD} = f(\tau_D)$.



	Lorsque la température augmente	Lorsqu'on passe d'un solvant peu actif à un solvant actif	Lorsque la forme de la molécule polaire se rapproche d'une forme sphérique																	
N_I	↗	↗	↗																	
	<p>CH₃I en solution dans CCl₄</p> <table border="0"> <tr> <td>(-20°C)</td> <td>(0°C)</td> <td>(20°C)</td> </tr> <tr> <td>10,6</td> <td>9,2</td> <td>7,8</td> </tr> </table>	(-20°C)	(0°C)	(20°C)	10,6	9,2	7,8	<p>CHBr₃ en solution dans</p> <table border="0"> <tr> <td>Hexane</td> <td>Cyclohexane</td> <td>CCl₄</td> </tr> <tr> <td>7,4</td> <td>9</td> <td>9,9</td> </tr> </table>	Hexane	Cyclohexane	CCl ₄	7,4	9	9,9	<p>Solutions dans l'hexane de</p> <table border="0"> <tr> <td>CHCl₃</td> <td>CCl₃CH₃</td> <td>CCl(CH₃)₃</td> </tr> <tr> <td>9</td> <td>8,2</td> <td>5,4</td> </tr> </table>	CHCl ₃	CCl ₃ CH ₃	CCl(CH ₃) ₃	9	8,2
(-20°C)	(0°C)	(20°C)																		
10,6	9,2	7,8																		
Hexane	Cyclohexane	CCl ₄																		
7,4	9	9,9																		
CHCl ₃	CCl ₃ CH ₃	CCl(CH ₃) ₃																		
9	8,2	5,4																		
K	↗	↗	↗																	
	<p>CH₃I en solution dans CCl₄</p> <table border="0"> <tr> <td>(-20°C)</td> <td>(0°C)</td> <td>(20°C)</td> </tr> <tr> <td>0,15</td> <td>0,158</td> <td>0,165</td> </tr> </table>	(-20°C)	(0°C)	(20°C)	0,15	0,158	0,165	<p>CHCl₃ en solution dans</p> <table border="0"> <tr> <td>Hexane</td> <td>Cyclohexane</td> <td>CCl₄</td> </tr> <tr> <td>0,37</td> <td>0,235</td> <td>0,265</td> </tr> </table>	Hexane	Cyclohexane	CCl ₄	0,37	0,235	0,265	<p>Solutions dans l'hexane de</p> <table border="0"> <tr> <td>CHCl₃</td> <td>CCl(CH₃)₃</td> <td>CCl₃CH₃</td> </tr> <tr> <td>0,37</td> <td>0,5</td> <td>1,3</td> </tr> </table>	CHCl ₃	CCl(CH ₃) ₃	CCl ₃ CH ₃	0,37	0,5
(-20°C)	(0°C)	(20°C)																		
0,15	0,158	0,165																		
Hexane	Cyclohexane	CCl ₄																		
0,37	0,235	0,265																		
CHCl ₃	CCl(CH ₃) ₃	CCl ₃ CH ₃																		
0,37	0,5	1,3																		

TABLEAU 8D - Evolution du couple moyen N_I agissant sur l'orientation de la molécule, et du facteur de perturbation K, à partir des valeurs du tableau 8C.

On constate que, très normalement, le coefficient K augmente, c'est-à-dire que l'ordre local diminue, lorsque T augmente, tandis que N_{\perp} diminue. La forme géométrique de la molécule est également un facteur déterminant et de façon générale le couple est d'autant plus faible et sa dérivée d'autant plus élevée que l'encombrement stérique de la molécule est important. Enfin naturellement l'activité du solvant favorise le mouvement de libration.

Ce tableau 8D complète les deux précédents tableaux d'évolution 3B et 7J et clot la série des comparaisons de ce type. Si on effectue un examen simultané des trois tableaux, on peut constater que les évolutions mentionnées y sont compatibles et qu'elles forment un ensemble cohérent. En particulier il est un fait qui apparaît dans ces tableaux, et qu'il est intéressant de souligner parce qu'il est assez peu mentionné habituellement, c'est le rôle prépondérant que semble jouer l'encombrement stérique quant au type de mouvement moléculaire observé.

Enfin, certaines valeurs de couples que nous avons déterminées peuvent être comparées à celles obtenues par ROSSI et al [72] à partir de la spectrométrie infrarouge :

	N_{\perp} (ROSSI et al)	N_{\perp} (ce travail)
pour $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ (25°C)	1071 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{rd}^{-1}$ soit [⊗] 5,2 kT	11,8 kT
pour $\text{CHBr}_3/\text{CCl}_4$ (25°C)	2913 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{rd}^{-1}$ soit [⊗] 14 kT	9,9 kT

ROSSI et al ont calculé les couples à partir des moments de bande m_2 et m_4 , et comme la mesure de m_4 est très difficile, ils indiquent que l'erreur sur leurs valeurs de couples peut être grande. C'est pourquoi le fait que, dans les deux exemples précédents, nos valeurs de N_{\perp} soient du même ordre de grandeur que celles de ROSSI et al, et de plus situées dans leur fourchette, nous semble un résultat tout à fait satisfaisant.

[⊗] Pour faire le changement d'unités d'énergie, on écrit :

$$W(\text{kT}) = \frac{W(\text{Joule})}{\text{kT}} = \frac{hc}{\text{kT}} W(\text{cm}^{-1})$$

avec : $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/d°, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s, $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/s et $T = 298^\circ\text{K}$;
on obtient : $hc/\text{kT} = 0,00482$.

§ 8.2. Comparaisons entre spectres expérimentaux et calculés

Ayant déterminé N_1 et K pour chaque solution étudiée, nous pouvons utiliser la théorie proposée pour calculer d'abord la fonction de corrélation $\phi(t)$ (cf. Tableau 6A), et en déduire les grandeurs spectrales, ϵ' , ϵ'' et α par les relations classiques (136-138) :

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

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

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

Les comparaisons avec les résultats expérimentaux s'effectuent généralement en traçant les graphes suivants :

- fonction de corrélation $\phi(t)$
- diagramme de Cole et Cole $\epsilon'' = f(\epsilon')$
- spectre d'absorption $\alpha/\alpha_{MD} = f(\omega)$

Nous effectuons cette comparaison dans deux cas typiques.

8.2.1. Etude de la solution Trichlorethane/Hexane

Cette solution dont on a représenté Fig. 8E les trois graphes mentionnés ci-dessus présente un spectre complètement dépourvu d'absorption excédentaire, caractéristique d'un mouvement moléculaire de diffusion rotationnelle, ce que traduit la valeur élevée $K = 1,3$ du coefficient de désordre local. C'est un beau spécimen de ce que nous avons nommé dans la description expérimentale les substances présentant un effet inertiel prépondérant (cf. 3.4.4).

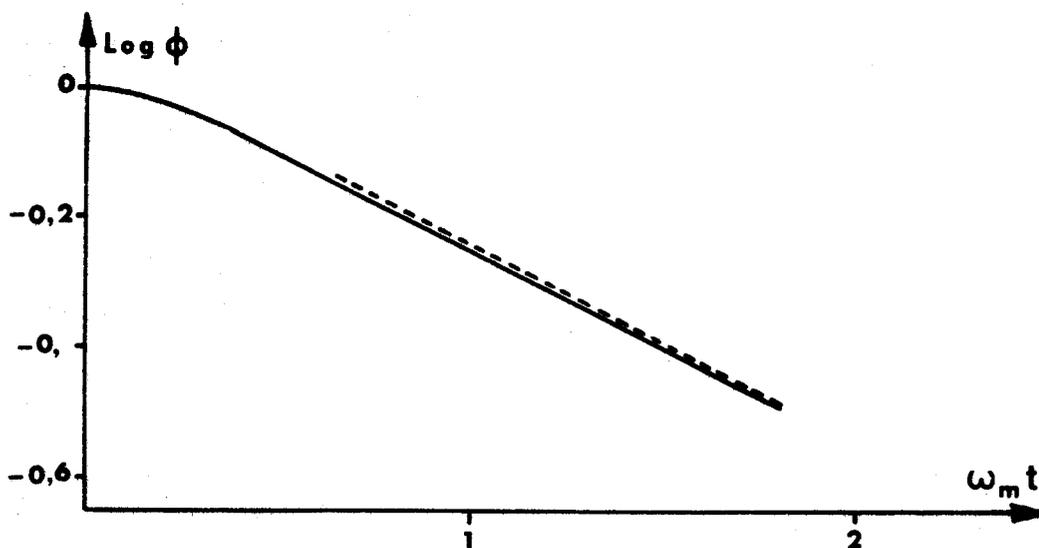
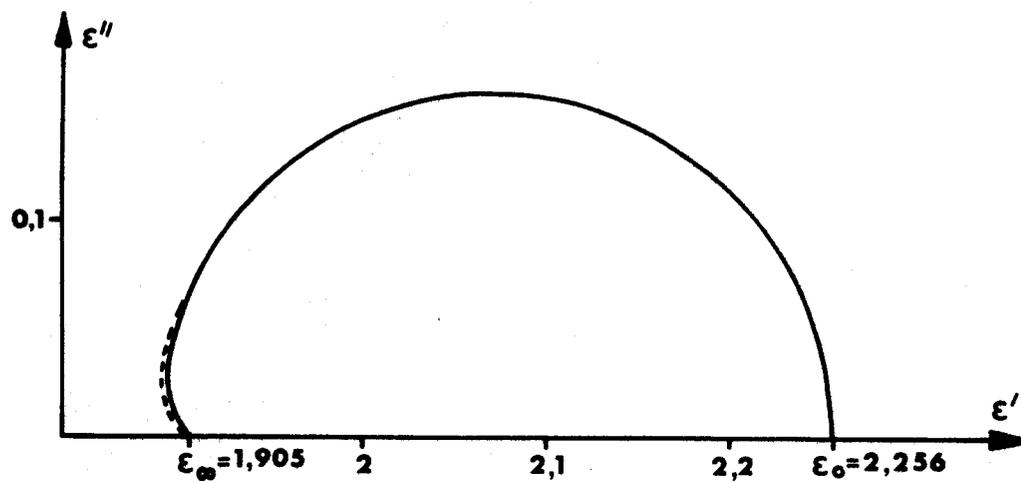
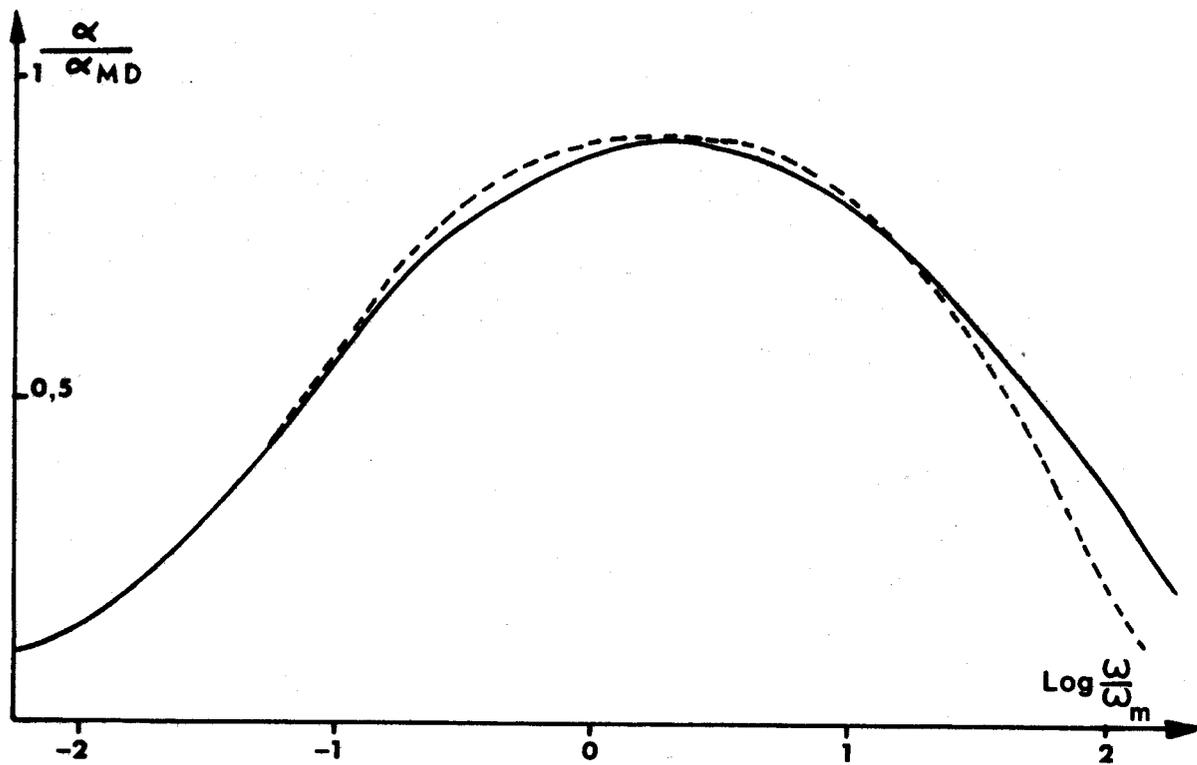
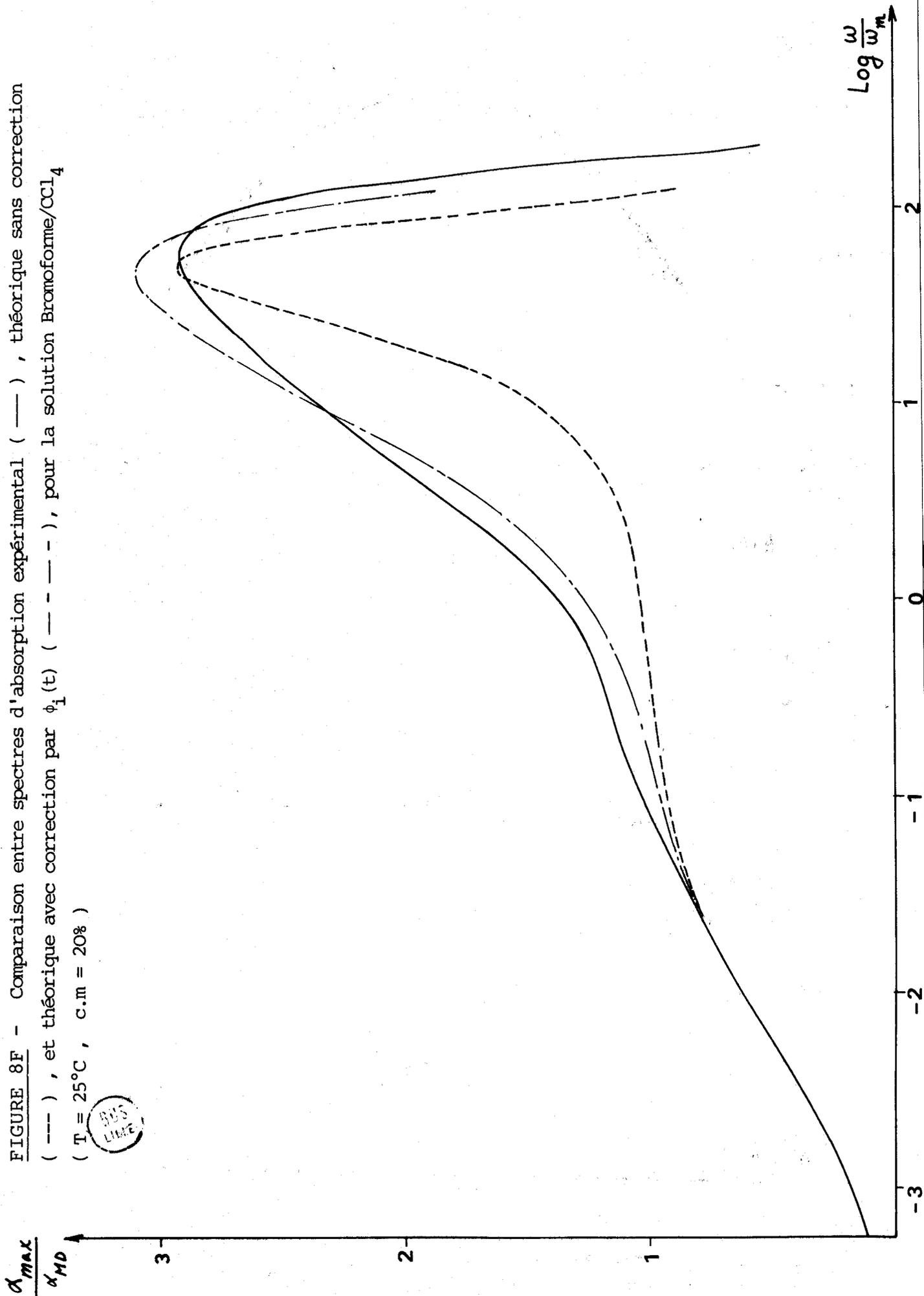


FIGURE 8E - Comparaison entre courbes expérimentales (—) et théoriques (---) pour la solution Trichlorethane/Hexane ($T = 25^\circ\text{C}$, c.m. = 20%).

FIGURE 8F - Comparaison entre spectres d'absorption expérimental (—) , théorique sans correction (---) , et théorique avec correction par $\phi_1(t)$ (- - - -) , pour la solution Bromoforme/ CCl_4

($T = 25^\circ\text{C}$, $c.m = 20\%$)



On observe Fig. 8E un excellent accord entre les graphes expérimentaux et théoriques, qui confirme le bien-fondé de notre théorie et du choix de N_{\perp} et K . Cependant ce résultat positif était attendu dans la mesure où toutes les théories antérieures de l'absorption dipolaire, hormis celle de Debye qui est la plus ancienne, ont donné une description satisfaisante de ce type de spectre : sur ce plan, la théorie que nous proposons ne pouvait faire moins que ses devancières. Par contre sur le plan des spectres avec absorption excédentaire, elle en "fait" davantage comme le montre l'étude du cas suivant.

3.2.2. Etude de la solution Bromoforme/ CCl_4 -----

Cette solution de bromoforme dans un solvant actif présente une absorption excédentaire d'importance moyenne (cf. figure 8F) caractérisée par un taux $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{MD}} = 2,92$ et une fréquence du maximum $\omega_{\text{max}} = 5,85 \omega_m$.

Sur le même graphique nous avons tracé la courbe théorique calculée avec les paramètres d'interactions $N_{\perp} = 9,9$ et $K = 0,185$. On obtient évidemment mêmes valeurs de τ_D (et donc même spectre en basses fréquences) et de $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{MD}}$ qu'en réalité puisque N_{\perp} et K ont été choisis pour cela. La valeur de $\omega_{\text{max}} = 5,42$ est assez proche de la valeur expérimentale. Les différences apparaissent dans l'allure du spectre en moyennes et hautes fréquences, c'est-à-dire dans la gamme infrarouge lointain.

Nous avons effectué d'autres comparaisons [52], et chaque fois nous avons observé des différences similaires plus ou moins importantes suivant la solution étudiée. Il y a donc là une lacune de la théorie puisque, pour toutes les solutions qui présentent une absorption excédentaire, on constate les mêmes "défauts" chez les courbes théoriques tracées avec les valeurs N_{\perp} et K du tableau 8C : que ce soit en moyennes fréquences (aux environs de ω_m) ou en hautes fréquences (au delà de ω_{max}) le spectre α théorique est nettement inférieur au spectre expérimental.

Ces divergences observées nous ont amené à effectuer une étude critique de certaines hypothèses qui constituent les bases de notre théorie, et à proposer une solution qui permet de décrire de façon bien meilleure l'absorption excédentaire des spectres.

§ 8.3. Etude critique de la théorie proposée

8.3.1. Problème de la distribution des vitesses

Les courbes théoriques $\alpha(\omega)$ obtenues étant plus "étroites" que les courbes expérimentales en infrarouge lointain, on peut penser qu'on n'a pas suffisamment tenu compte de la distribution des fréquences de rotation. En effet dans l'hypothèse fondamentale :

$$K(t) = K_{RL}(t) \cdot \psi(t) \quad (801)$$

la fonction mémoire associée à $\phi(t)$ est le produit de deux fonctions : l'une $K_{RL}(t)$ ne dépend que de la distribution des vitesses (ou fréquences) de rotation, l'autre $\psi(t)$ ne dépend que des interactions moléculaires, c'est-à-dire du mouvement de libration perturbé lorsqu'il y a absorption excédentaire ; le défaut de cette relation (801) est donc de supposer que rotation et libration ne sont pas corrélées.

Nous avons effectué certaines tentatives pour tenter de tenir compte de cette corrélation. C'est ainsi que, par exemple, on peut supposer que :

$$K_i(t) = \omega_i^2 \psi_i(t)$$

est la fonction mémoire d'un sous groupe de molécules dont la vitesse quadratique moyenne est ω_i^2 . Le développement à l'origine de $K_i(t)$ est alors :

$$K_i(t) = \omega_i^2 - \frac{\omega_i^2 N^2}{\omega_m^2 I^2} \frac{t^2}{2} + \frac{\omega_i^2 N^2}{\omega_m^2 I^2} \frac{t^4}{24} + O(t^6)$$

et celui de la fonction $\phi_i(t)$ correspondante :

$$\phi_i(t) = 1 - \omega_i^2 \frac{t^2}{2} + \left(\omega_i^4 + \frac{\omega_i^2 N^2}{\omega_m^2 I^2} \right) \frac{t^4}{24} + O(t^6)$$

Si on pose $\phi(t) = \langle \phi_i(t) \rangle$ on retrouve correctement le développement de $\phi(t)$ à l'ordre 4 :

$$\phi(t) = 1 - \omega_m^2 \frac{t^2}{2} + \left[2\omega_m^4 \left(1 + \frac{I'}{2I} \right) + \frac{N^2}{I^2} \right] \frac{t^4}{24} + O(t^6)$$

Il faut également vérifier que la fonction $\phi_i(t)$ ainsi obtenue est bien convergente ; $\phi_i(t)$ étant définie par :

$$\dot{\phi}_i(t) = -\omega_i^2 \int_0^t \phi_i(\tau) \psi(t-\tau) d\tau$$

on obtient par transformation de Laplace :

$$\hat{\phi}_i(p) = \frac{1}{p + \omega_i^2 \hat{\psi}(p)}$$

d'où
$$\hat{\phi}(p) = \langle \hat{\phi}_i(p) \rangle = \int_0^\infty \frac{f(\omega_i) d\omega_i}{p + \omega_i^2 \hat{\psi}(p)}$$

ou $f(\omega_i)$ est la fonction de distribution des vitesses ω_i . Dans le cas d'une molécule linéaire :

$$f(\omega_i) = 2 \frac{\omega_i}{\omega_m^2} \exp\left(-\frac{\omega_i^2}{\omega_m^2}\right)$$

et le temps de corrélation de $\phi(t)$ peut se déterminer ainsi :

$$\tau_1 = \int_0^\infty \phi(t) dt = \hat{\phi}(0) = \frac{2}{\omega_m^2} \int_0^\infty \frac{\exp\left(-\frac{\omega_i^2}{\omega_m^2}\right) d\omega_i}{\omega_i \hat{\psi}(0)}$$

Comme $\hat{\psi}(0) = \tau_2$, temps de corrélation de $\psi(t)$, cette dernière intégrale diverge : on obtient donc une valeur infinie pour τ_1 , ce qui physiquement est absurde.

L'hypothèse que nous avons envisagée pour tenir compte de la corrélation libration-rotation est donc à rejeter. Nous n'avons pas poursuivi davantage nos recherches dans cette voie, mais nul doute qu'il n'y ait là un facteur d'élargissement que nous avons négligé.

8.3.2. Problème de l'absorption induite

Le désaccord entre théorie et expérience, apparent sur les courbes $\alpha(\omega)$ (Fig. 8F), se traduit également dans les chiffres. C'est ainsi que, par application de la seconde règle de somme de GORDON (cf. 214), le moment m_2 calculé est sensiblement supérieur à sa valeur théorique ω_m^2 : c'est donc que subsiste dans le spectre étudié une part d'absorption induite qu'on n'a pas su éliminer.

Cette absorption induite résiduelle provient peut-être des moments induits regroupés dans \vec{M}_1 (cf. 125), bien que la méthode exposée au Chap. 1 semble permettre de retrancher convenablement leur contribution. Par contre, elle provient sûrement en partie des fluctuations de $\vec{\mu}_L$, moment induit créé par la molécule polaire.

Jusqu'à présent, $\vec{\mu}_L$ était supposé de même direction que $\vec{\mu}_p$ et de module constant, et nous l'avons noté $\vec{\mu}_L = a\vec{\mu}_p$ (cf. 124). Dans cette hypothèse, le moment dipolaire porté par l'axe de la molécule s'écrit :

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\mu}_p(t) + \vec{\mu}_L(t) = (1 + a) \vec{\mu}_p(t)$$

et sa fonction de corrélation normalisée :

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

peut se mettre sous la forme très simple :

$$\phi(t) = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle$$

où $\vec{u}(t)$ est le vecteur unitaire porté par $\vec{\mu}_p(t)$. C'est ainsi que nous avons défini $\phi(t)$ au Chap. 1.

En réalité, si la symétrie globale de l'environnement de la molécule justifie l'hypothèse que $\vec{\mu}_L$ est en moyenne dirigé selon $\vec{\mu}_p$, le module de $\vec{\mu}_L$ subit certainement le contrecoup des fluctuations du proche voisinage : le paramètre a est donc fonction du temps et nous noterons $a(t) = \langle a \rangle + \Delta a(t)$.

Cette considération nouvelle va modifier l'expression de $\phi(t)$. En effet on a désormais :

$$\vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) = [1 + \langle a \rangle + \Delta a(0)] [1 + \langle a \rangle + \Delta a(t)] \vec{\mu}_p(0) \cdot \vec{\mu}_p(t)$$

La variable aléatoire $\Delta a(t)$ étant centrée sur zéro et n'étant pas corrélée avec $\vec{\mu}_p(t)$, on obtient :

$$\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle = [(1 + \langle a \rangle)^2 + \langle \Delta a(0) \cdot \Delta a(t) \rangle] \langle \vec{\mu}_p(0) \cdot \vec{\mu}_p(t) \rangle$$

et l'expression de $\phi(t)$ devient :

$$\phi(t) = \frac{(1 + \langle a \rangle)^2 + \langle \Delta a(0) \cdot \Delta a(t) \rangle}{(1 + \langle a \rangle)^2 + \langle \Delta a^2(0) \rangle} \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle$$

Soit en notant $\phi_p(t) = \langle u(t) \cdot \vec{u}(t) \rangle$

$$\phi_i(t) = \frac{\langle \Delta a(o) \cdot \Delta a(t) \rangle}{\langle \Delta a^2(o) \rangle}$$

$$A^2 = \frac{\langle \Delta a^2 \rangle}{(1 + \langle a \rangle)^2}$$

$$\phi(t) = \frac{1 + A^2 \phi_i(t)}{1 + A^2} \phi_p(t) \quad (802)$$

En identifiant les développements à l'origine des deux membres de cette dernière expression :

$$(1 + A^2) \left(1 - m_2 \frac{t^2}{2}\right) = (1 + A^2 - A^2 m_{2i} \frac{t^2}{2}) \left(1 - \omega_m^2 \frac{t^2}{2}\right)$$

on obtient la valeur du moment d'ordre 2 de $\phi(t)$:

$$m_2 = \omega_m^2 + \frac{A^2}{1 + A^2} m_{2i}$$

m_{2i} étant le moment d'ordre 2 de $\phi_i(t)$. On peut en déduire d'expression du coefficient A^2 en fonction des moments :

$$A^2 = \frac{m_2 - \omega_m^2}{m_{2i} - m_2 + \omega_m^2} \quad (803)$$

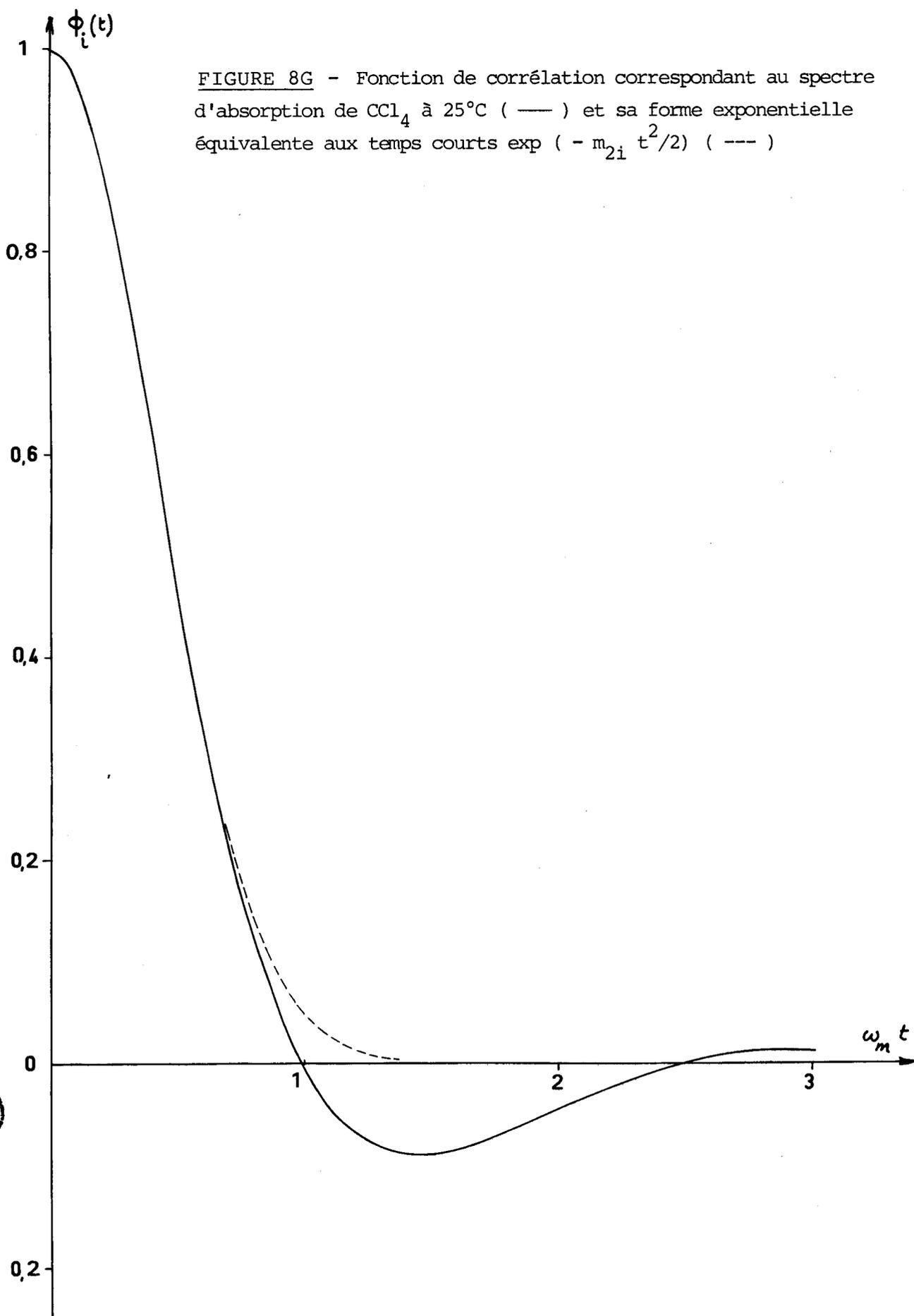


FIGURE 8G - Fonction de corrélation correspondant au spectre d'absorption de CCl_4 à 25°C (—) et sa forme exponentielle équivalente aux temps courts $\exp(-m_{2i} t^2/2)$ (---)

BUS
LILLE

Il est clair que m_2 est toujours supérieur à ω_m^2 : nous pouvons ainsi espérer décrire les spectres avec absorption excédentaire qui présentent cette particularité.

§ 8.4. Spectres calculés en tenant compte de l'absorption induite.

Cas de la solution de Bromoforme dans CCl_4

La théorie précédemment utilisée permet de calculer la fonction de corrélation d'orientation moléculaire $\phi_p(t) = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle$. Or nous venons de montrer que, expérimentalement, une absorption induite peut se superposer à l'absorption d'orientation, et qu'alors l'absorption globale a pour fonction de corrélation :

$$\phi(t) = \frac{1 + A^2 \phi_i(t)}{1 + \Lambda^2} \phi_p(t) \quad (802)$$

Pour pouvoir calculer $\phi(t)$ et en déduire les grandeurs spectrales, il est nécessaire d'évaluer la fonction de corrélation $\phi_i(t)$ du moment induit fluctuant le long de $\vec{\mu}_p$.

8.4.1. Choix de $\phi_i(t)$

Puisque l'absorption induite correspondante n'apparaît qu'aux fréquences élevées la décroissance de $\phi_i(t)$ doit être rapide : une forme gaussienne avec un fort moment m_{2i} semble la meilleure approximation. Or nous savons que les liquides non polaires présentent une absorption induite qui apparaît essentiellement en infrarouge lointain, et qu'il est possible d'en déduire une fonction de corrélation par transformée de Fourier du spectre. Puisque nous étudions particulièrement la solution Bromoforme/Tétrachlorure de Carbone, nous avons tracé Figure 8G la fonction de corrélation correspondant à l'absorption induite du CCl_4 mesurée à 25°C. On peut penser que cette fonction de corrélation ϕ_{CCl_4} et la fonction $\phi_i(t)$ doivent être assez voisines puisque ce sont les mêmes phénomènes physiques qui leur donnent naissance, à savoir l'existence de moments dipolaires fluctuant sous l'action de l'environnement proche.

Nous choisirons donc pour $\phi_i(t)$ une forme gaussienne ayant le moment $m_{2i} = 6,14 \omega_m^2$ qui est celui du spectre d'absorption de CCl_4 à 25°C . Ainsi

$$\phi_i(t) = e^{-3,07 \omega_m^2 t^2}$$

que nous avons tracé Figure 8G, et nous constatons que cette fonction est vraiment très proche de ϕ_{CCl_4} . Quant au coefficient A^2 il se calcule à partir des moments m_2 et m_{2i} : nous venons de choisir m_{2i} , et pour m_2 nous l'avons calculé numériquement à partir du spectre expérimental et obtenu la valeur $m_2 = 1,33 \omega_m^2$.

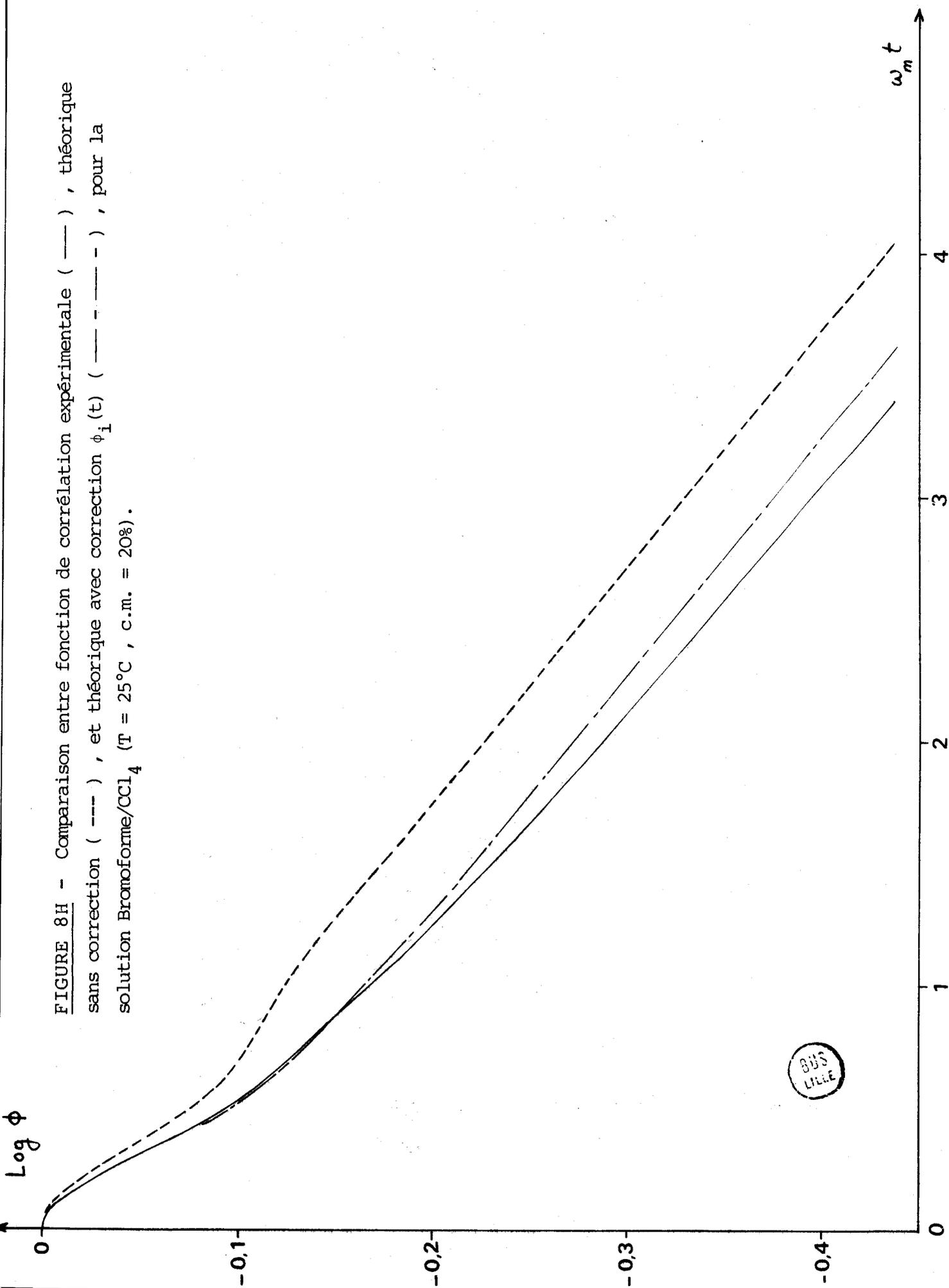
Le choix de m_{2i} par comparaison avec l'absorption induite du solvant repose sur une analogie que nous croyons raisonnable entre $\phi_i(t)$ et ϕ_{CCl_4} et dont le mérite est d'éviter d'introduire un nouveau paramètre dans la théorie. Mais si cette analogie s'avérait mal fondée, il serait possible de prendre pour m_{2i} une valeur adaptée au spectre expérimental étudié.

8.4.2. Calcul du spectre

Les paramètres N_{\perp} et K figurant dans le tableau 8C ont été déterminés pour que les spectres théoriques calculés à partir de $\phi_p(t)$ aient mêmes valeurs de τ_D et $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{MD}}$ que les spectres expérimentaux correspondants. Lorsqu'on tient compte de $\phi_i(t)$, les spectres sont calculés à partir de $\phi(t)$ exprimé en (802) : la valeur obtenue pour τ_D seule inchangée puisqu'il n'y a pas de modification en basses fréquences, par contre le rapport $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{MD}}$ dépassera sa valeur expérimentale puisque l'absorption induite vient s'ajouter à l'absorption d'orientation.

Il convient donc, lorsqu'on effectue la correction de l'absorption induite, d'utiliser pour calculer $\phi_p(t)$ un doublet N_{\perp} , K correspondant à une valeur $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{MD}}$ plus faible que la normale. Dans la pratique, on procède

FIGURE 8H - Comparaison entre fonction de corrélation expérimentale (—) , théorique sans correction (- - -) , et théorique avec correction $\phi_i(t)$ (— - - -) , pour la solution Bromoforme/ CCl_4 ($T = 25^\circ\text{C}$, c.m. = 20%).



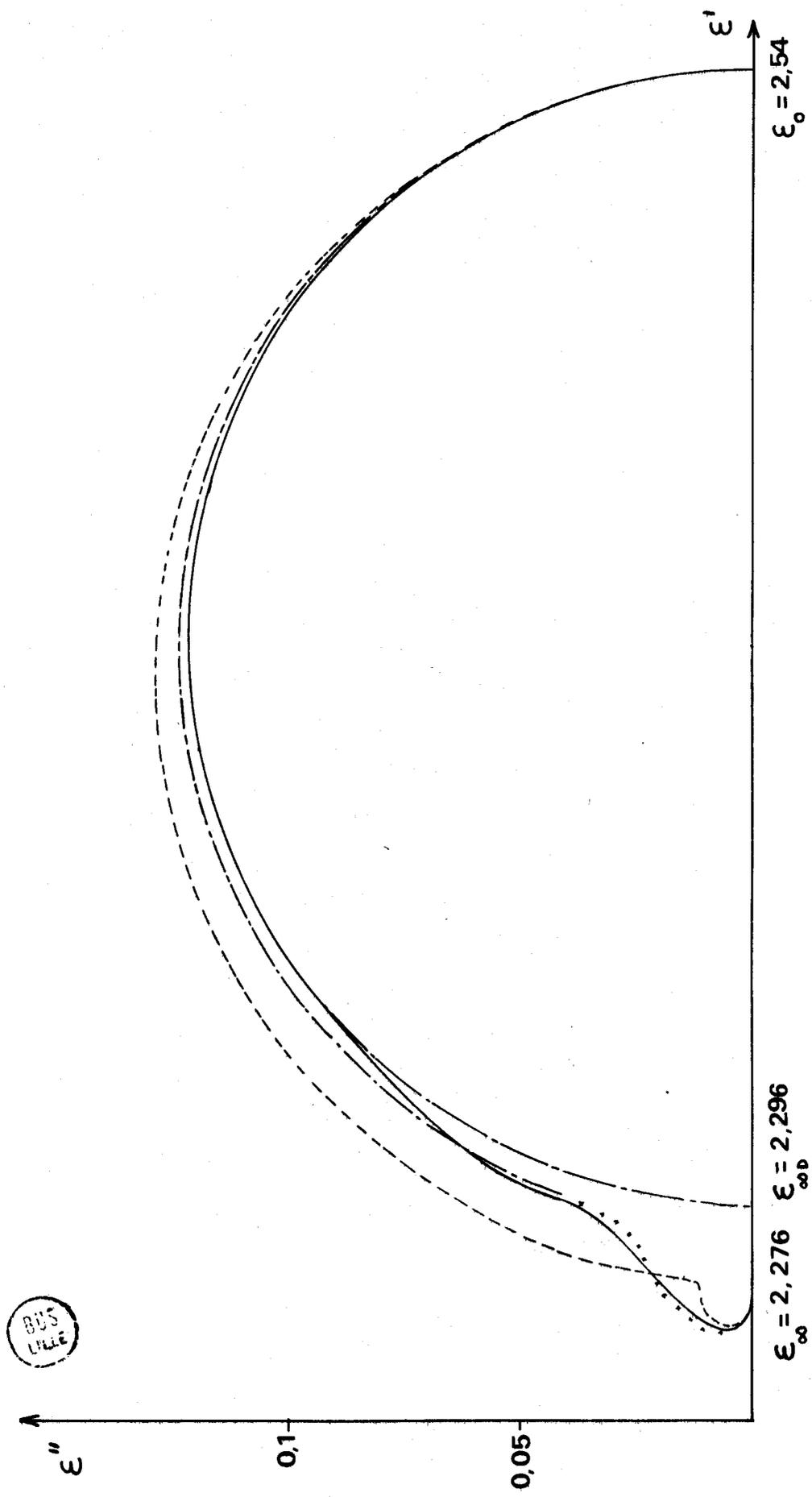


FIGURE 8 I - Comparaison entre diagrammes de Cole et Cole expérimental (—) , théorique sans correction (---) , et théorique avec correction par $\phi_i(t)$ (— - - -) , pour la solution Bromoforme/ CCl_4 ($T = 25^\circ\text{C}$, c.m = 20%).

simplement comme suit : à partir du point repérant la solution étudiée sur l'abaque $\tau_D, \alpha_{\max}/\alpha_{MD}$ on trace une demi-droite $\tau_D = C^{te}$ dans le sens des $\alpha_{\max}/\alpha_{MD}$ décroissants. Parmi tous les points de cette demi-droite il en est un dont le doublet associé N_{\perp}, K fournira un spectre corrigé qui aura de nouveau même τ_D et même $\alpha_{\max}/\alpha_{MD}$: la recherche de ce doublet est un travail par approximation successives qu'on exécute très rapidement avec l'ordinateur.

Pour la solution particulière de Bromoforme/ CCl_4 , dont le moment m_2 a pour valeur $m_2 = 1,33 \omega_m^2$, nous choisirons le doublet $K = 0,25, N_{\perp} = 11,4$ qui fournit un maximum d'absorption légèrement supérieur à sa valeur expérimentale. On constate (Fig. 8F) que l'accord est cette fois bon, et que la correction de l'absorption induite constitue une nette amélioration. Cette amélioration s'observe également sur les autres graphes caractéristiques : fonction de corrélation $\phi(t)$ (Fig. 8H) et diagramme de Cole et Cole (Fig. 8I).

§ 8.5. Conclusion

La théorie proposée décrit de manière satisfaisante les deux types de spectres expérimentaux observés : ceux qui présentent un effet inertiel prépondérant, et aussi les plus nombreux qui présentent une absorption excédentaire. Pour ces derniers, nous avons utilisé une méthode originale pour tenir compte de l'influence du moment induit qui contribue à l'absorption excédentaire ; cette méthode peut s'employer sans introduire de paramètre supplémentaire, ce qui permettrait de l'appliquer de façon automatique dans une étude plus vaste des spectres d'absorption expérimentaux.

C O N C L U S I O N

--00000000--

Au cours de ce travail, nous nous sommes efforcé de trouver une méthode d'interprétation des spectres d'absorption dipolaire des liquides. La théorie que nous avons présentée et développée dans la troisième partie possède selon nous trois avantages intéressants :

- elle est relativement simple et physiquement accessible puisqu'elle ne fait intervenir que deux paramètres directement liés aux forces intermoléculaires

- elle décrit sous une formulation unique l'ensemble des spectres d'absorption présentés par les molécules polaires tant en milieu dense que dilué bien que les interactions y soient très différentes ; néanmoins elle est plus adaptée aux milieux denses, c'est à dire à l'étude des liquides

- elle est générale, c'est à dire que concernant exclusivement la dynamique moléculaire, elle peut être utilisée dans d'autres domaines tels que l'absorption infrarouge ou Raman

Notre travail aurait pu se limiter simplement à l'exposé de la théorie et de ses applications, et peut-être y aurait-il gagné en clarté. Néanmoins nous avons pensé que les études effectuées au préalable mettaient en relief les difficultés rencontrées et les choix que nous avons faits, et pouvaient apporter quelques renseignements aux chercheurs travaillant sur le même sujet.

Ainsi il nous a paru intéressant de comparer les théories des cumulants et de la fonction mémoire qui sont les deux théories stochastiques les plus utilisées actuellement ; nous avons exposé aussi la méthode utilisant un potentiel et un modèle de cage pour décrire les actions intermoléculaires, et les difficultés rencontrées dans cette entreprise qui devraient pouvoir être réduites par une étude plus approfondie.

Cependant il ne faut pas se dissimuler que toute la théorie proposée est tributaire de la relation fondamentale du Chapitre 1 entre la permittivité ϵ^* et la fonction de corrélation monomoléculaire $\phi(t)$, qui a été obtenue au prix d'approximations importantes. Certes nous avons proposé finalement une expression plus complète de $\phi(t)$, qui tient compte de la fluctuation du moment induit le long du moment dipolaire, mais continue d'ignorer les fluctuations des autres moments induits. De plus nous avons supposé que le champ interne était relié au champ appliqué par une constante indépendante de la fréquence.

Il serait intéressant de connaître la nature et l'influence des phénomènes liées à la variation de champ interne et aux fluctuations du moment induit. C'est dans cette voie qu'il faudrait par la suite porter notre effort, et nous croyons les liquides polaires purs bien adaptés à cette étude car les problèmes s'y posent avec une acuité particulière, tant du point de vue de l'influence des moments induits et de la variation de champ interne que des interactions dipole-dipole.

ANNEXE A

CALCUL DES TROIS PREMIERS MOMENTS DE $\phi(t)$

POUR UNE MOLECULE TOUPIE SYMETRIQUE

Le moment d'ordre $2n$ (toujours positif) de $\phi(t)$ est défini par :

$$m_{2n} = \left\langle \left(\frac{d^n \vec{u}}{dt^n} \right)^2 \right\rangle$$

Nous présentons le calcul des trois premiers moments m_2 , m_4 et m_6 , pour lequel nous avons utilisé les notations suivantes

$$\dot{\vec{u}} = \frac{d\vec{u}}{dt} = \vec{\omega}_1 \wedge \vec{u} \qquad \vec{\omega}_1 = \vec{u} \wedge \dot{\vec{u}}$$

$$\ddot{\vec{u}} = \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} \qquad \dot{\vec{\omega}}_1 = \frac{d\vec{\omega}_1}{dt}$$

$$\dddot{\vec{u}} = \frac{d^3 \vec{u}}{dt^3} \qquad \ddot{\vec{\omega}}_1 = \frac{d^2 \vec{\omega}_1}{dt^2}$$

La façon de procéder qui apparaît la plus directe, et que nous avons employée d'abord, consiste à exprimer $\dot{\vec{u}}$, $\ddot{\vec{u}}$, $\dddot{\vec{u}}$, puis à calculer leur moyenne quadratique. Mais pour un exposé didactique, il est préférable de calculer les expressions de ω_1^2 , $(\dot{\omega}_1)^2$ et $(\ddot{\omega}_1)^2$ qui permettent d'aboutir plus simplement et plus rapidement aux résultats cherchés. Cette méthode utilise les relations vectorielles :

$$(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot (\vec{c} \wedge \vec{d}) = (\vec{a} \cdot \vec{c})(\vec{b} \cdot \vec{d}) - (\vec{a} \cdot \vec{d})(\vec{b} \cdot \vec{c})$$

d'où $(\vec{a} \wedge \vec{b})^2 = a^2 b^2 - (\vec{a} \cdot \vec{b})^2$

1. calcul de $m_2 = \langle (\dot{\vec{u}})^2 \rangle$

$$\omega_1^2 = (\vec{u} \wedge \dot{\vec{u}})^2 = (\dot{\vec{u}})^2$$

car $u^2 = 1$ et $\vec{u} \cdot \dot{\vec{u}} = 0$ Or a donc

$$m_2 = \langle \omega_1^2 \rangle$$

2. calcul de $m_4 = \langle (\ddot{\vec{u}})^2 \rangle$

$$\dot{\omega}_1 = \vec{u} \wedge \ddot{\vec{u}}$$

$$(\dot{\omega}_1)^2 = (\ddot{\vec{u}})^2 - (\vec{u} \cdot \ddot{\vec{u}})^2$$

Or $\frac{d}{dt} (\vec{u} \cdot \dot{\vec{u}}) = 0 = (\dot{\vec{u}})^2 + \vec{u} \cdot \ddot{\vec{u}}$

Donc $(\ddot{\vec{u}})^2 = (\dot{\vec{u}})^4 + (\dot{\omega}_1)^2 = \omega_1^4 + (\dot{\omega}_1)^2$

$$m_4 = \langle \omega_1^4 \rangle + \langle (\dot{\omega}_1)^2 \rangle$$

3. calcul de $m_6 = \langle (\ddot{\vec{u}})^2 \rangle$

$$\ddot{\omega}_1 = \dot{\vec{u}} \wedge \ddot{\vec{u}} + \vec{u} \wedge \ddot{\ddot{\vec{u}}}$$

$$(\vec{\omega}_1)^2 = (\dot{\vec{u}})^2 (\ddot{\vec{u}})^2 - (\dot{\vec{u}} \cdot \ddot{\vec{u}})^2 + (\ddot{\vec{u}})^2 - (\vec{u} \cdot \ddot{\vec{u}})^2 + 2 (\dot{\vec{u}} \wedge \ddot{\vec{u}}) \cdot (\dot{\vec{u}} \wedge \ddot{\vec{u}})$$

Or
$$(\dot{\vec{u}} \wedge \ddot{\vec{u}}) \cdot (\vec{u} \wedge \ddot{\vec{u}}) = \omega_1^2 (\dot{\vec{u}} \cdot \ddot{\vec{u}})$$

Donc
$$(\ddot{\vec{u}})^2 = (\vec{\omega}_1)^2 + (\vec{u} \cdot \ddot{\vec{u}})^2 + (\dot{\vec{u}} \cdot \ddot{\vec{u}})^2 - 2 \omega_1^2 (\dot{\vec{u}} \cdot \ddot{\vec{u}}) - (\dot{\vec{u}})^2 (\ddot{\vec{u}})^2$$

a) Calcul de $\vec{u} \cdot \ddot{\vec{u}}$

On a
$$\vec{u} \cdot \ddot{\vec{u}} = -(\dot{\vec{u}})^2$$

$$\frac{d}{dt} (\vec{u} \cdot \ddot{\vec{u}}) = \dot{\vec{u}} \cdot \ddot{\vec{u}} + \vec{u} \cdot \ddot{\vec{u}} = -2 \dot{\vec{u}} \cdot \ddot{\vec{u}}$$

$$\vec{u} \cdot \ddot{\vec{u}} = -3 \dot{\vec{u}} \cdot \ddot{\vec{u}}$$

b) Calcul de $\dot{\vec{u}} \cdot \ddot{\vec{u}}$

Ce produit scalaire s'obtient en calculant

$$\vec{\omega}_1 \cdot \dot{\vec{\omega}}_1 = (\vec{u} \wedge \dot{\vec{u}}) \cdot (\vec{u} \wedge \ddot{\vec{u}}) = \dot{\vec{u}} \cdot \ddot{\vec{u}}$$

c) Calcul de $\dot{\vec{u}} \cdot \ddot{\vec{u}}$

Ce produit scalaire apparaît dans l'expression de

$$\begin{aligned} \vec{\omega}_1 \cdot \dot{\vec{\omega}}_1 &= (\vec{u} \wedge \dot{\vec{u}}) \cdot (\dot{\vec{u}} \wedge \ddot{\vec{u}}) + (\vec{u} \wedge \dot{\vec{u}}) \cdot (\vec{u} \wedge \ddot{\vec{u}}) \\ &= -(\vec{u} \cdot \ddot{\vec{u}}) (\dot{\vec{u}})^2 + \dot{\vec{u}} \cdot \ddot{\vec{u}} \end{aligned}$$

$$\dot{\vec{u}} \cdot \ddot{\vec{u}} = \vec{\omega}_1 \cdot \ddot{\vec{\omega}}_1 - \omega_1^4$$

On a donc finalement :

$$\begin{aligned} (\ddot{\vec{u}})^2 &= (\ddot{\vec{\omega}}_1)^2 + 10 (\vec{\omega}_1 \cdot \ddot{\vec{\omega}}_1)^2 - 2 \omega_1^2 (\vec{\omega}_1 \cdot \ddot{\vec{\omega}}_1 - \omega_1^4) - \omega_1^2 (\omega_1^4 + (\ddot{\vec{\omega}}_1)^2) \\ &= \omega_1^6 - \omega_1^2 (2 \vec{\omega}_1 \cdot \ddot{\vec{\omega}}_1 + (\ddot{\vec{\omega}}_1)^2) + 10 (\vec{\omega}_1 \cdot \ddot{\vec{\omega}}_1)^2 + (\ddot{\vec{\omega}}_1)^2 \end{aligned}$$

On peut exprimer différemment certains termes ci-dessus :

$$\vec{\omega}_1 \cdot \dot{\vec{\omega}}_1 = \frac{1}{2} \frac{d(\omega_1^2)}{dt}$$

$$\vec{\omega}_1 \cdot \ddot{\vec{\omega}}_1 = \frac{1}{2} \frac{d^2(\omega_1^2)}{dt^2} - (\dot{\vec{\omega}}_1)^2$$

et avec ces notations :

$$(\ddot{\vec{u}})^2 = \omega_1^6 + \omega_1^2 (\dot{\vec{\omega}}_1)^2 + (\ddot{\vec{\omega}}_1)^2 + \frac{5}{2} \left[\frac{d(\omega_1^2)}{dt} \right]^2 - \omega_1^2 \frac{d^2(\omega_1^2)}{dt^2}$$

$$m_g = \langle \omega_1^6 \rangle + \langle \omega_1^2 (\dot{\vec{\omega}}_1)^2 \rangle + \langle (\ddot{\vec{\omega}}_1)^2 \rangle + \frac{5}{2} \left\langle \left[\frac{d(\omega_1^2)}{dt} \right]^2 \right\rangle - \left\langle \omega_1^2 \frac{d^2(\omega_1^2)}{dt^2} \right\rangle$$

Les deux derniers termes de cette expression de m_g sont nuls dans le cas de molécules en rotation libre.

ANNEXE B

CALCUL DE $\phi(t)$ POUR UNE MOLECULE TOUPIE SYMETRIQUE

EN ROTATION LIBRE

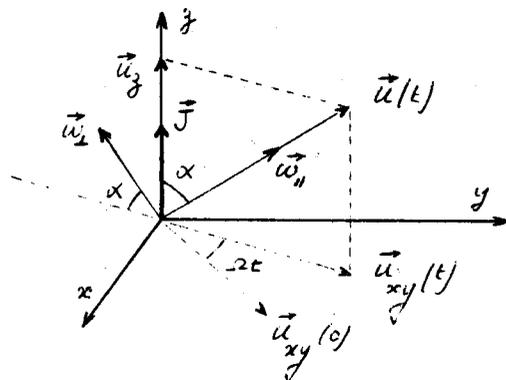
L'orientation de la molécule polaire étant reliée par un vecteur unitaire $\vec{u}(t)$ porté par l'axe de symétrie, les notations suivantes sont utilisées pour :

le vecteur rotation $\vec{\omega} = \vec{\omega}_{||} + \vec{\omega}_{\perp}$ (B1)

le moment cinétique $\vec{J} = I'\vec{\omega}_{||} + I\vec{\omega}_{\perp}$ (B2)

l'énergie cinétique de rotation $E_c = \frac{1}{2}I'\omega_{||}^2 + \frac{1}{2}I\omega_{\perp}^2$ (B3)
 $= E_{||} + E_{\perp}$

En rotation libre, \vec{J} et E_c sont constants. donc, d'après (B2) et (B3), $|\vec{\omega}_{||}|$ et $|\vec{\omega}_{\perp}|$ sont également constants, ainsi que l'angle $\alpha = (\vec{J}, \vec{u})$. Le mouvement de la molécule est facile à déterminer [39] : c'est la composition d'un mouvement de rotation autour de son axe (de vitesse angulaire $|\vec{\omega}_{||}|$) et d'un mouvement de précession autour de \vec{J} (de vitesse angulaire $\Omega = \frac{|\vec{J}|}{I}$).



1. Expression de $\Phi(t)$

Comme l'angle α est constant, on peut décomposer $\vec{u}(t)$ sous la forme :

$$\vec{u}(t) = \vec{u}_z + \vec{u}_{xy}(t)$$

d'où $\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) = u_z^2 + \vec{u}_{xy}(0) \cdot \vec{u}_{xy}(t)$

et en prenant la moyenne

$$\Phi(t) = \langle \cos^2 \alpha \rangle + \langle \sin^2 \alpha \cos \Omega t \rangle \quad (B4)$$

Cette fonction est la somme d'un terme constant et d'un terme fonction du temps. L'étude de la rotation libre par la mécanique quantique nous apprend que le terme constant provient des transitions non résonnantes $\Delta J = 0$ tandis que le terme de variation provient des transitions résonnantes $\Delta J = \pm 1$ [20]. C'est pourquoi nous noterons :

$$\Phi_{NR} = \langle \cos^2 \alpha \rangle$$

$$\Phi_R(t) = \langle \sin^2 \alpha \cos \Omega t \rangle$$

Si on pose $x = I^2 \omega_n^2$ et $y = I^2 \omega_1^2$, on peut exprimer facilement les grandeurs figurant dans (B4) en fonction de x et y :

$$\cos^2 \alpha = \frac{x}{x+y} \quad (B5)$$

$$\sin^2 \alpha = \frac{y}{x+y} \quad (B6)$$

$$\Omega = \frac{1}{I} \sqrt{x+y} \quad (B7)$$

la connaissance de la loi de probabilité de x et y permettra de calculer les moyennes dans (B4).

2. Loi de probabilité de l'énergie cinétique de rotation

Les vitesses de rotation des molécules sont régies par la distribution de MAXWELL [42a], et on peut en déduire la loi de probabilité de x et y . Mais il est plus simple d'utiliser le principe d'équipartition que vérifie l'énergie cinétique [42b] : chacun de ses termes carrés indépendants a pour densité de probabilité :

$$f(E) = \frac{1}{(kT)^{n/2} \Gamma(\frac{n}{2})} e^{-E/kT} E^{\frac{n}{2}-1} \quad (B8)$$

n étant le nombre de degrés de liberté de la variable cinétique correspondante. Le coefficient intervenant dans (B8) est tel que :

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} E f(E) dE = n \frac{kT}{2}$$

On obtient donc la densité de probabilité de $E_{||}$ ($n=1$) et E_{\perp} ($n=2$) :

$$f(E_{||}) = \frac{1}{\sqrt{\pi kT}} e^{-E_{||}/kT} (E_{||})^{-1/2} \quad (B9)$$

$$f(E_{\perp}) = \frac{1}{kT} e^{-E_{\perp}/kT} \quad (B10)$$

On peut en deduire les moyennes figurant en § 2.3.1 :

$$\langle \omega_{II}^{2n} \rangle = \left\langle \left(\frac{2E_{II}}{I'} \right)^{2n} \right\rangle = \left(\frac{2}{I'} \right)^{2n} \int_0^{\infty} E_{II}^{2n} f(E_{II}) dE_{II} = \frac{(2n)!}{2^n n!} \left(\frac{kT}{I'} \right)^n$$

$$\langle \omega_I^{2n} \rangle = \left\langle \left(\frac{2E_I}{I} \right)^{2n} \right\rangle = \left(\frac{2}{I} \right)^{2n} \int_0^{\infty} E_I^{2n} f(E_I) dE_I = n! \left(\frac{2kT}{I} \right)^n$$

3- Calcul de $\Phi(t)$

Comme $x = 2I'E_{II}$ et $y = 2IE_I$, on determine leur loi de probabilité à partir de (B9) et (B10) :

$$f(x) dx = \frac{1}{I\omega_m \sqrt{\pi a}} \exp\left(-\frac{x}{aI^2\omega_m^2}\right) x^{-1/2} dx$$

$$g(y) dy = \frac{1}{I^2\omega_m^2} \exp\left(-\frac{y}{I^2\omega_m^2}\right) dy$$

en posant $a = \frac{I'}{I}$ et $\omega_m^2 = \frac{2kT}{I}$. On peut maintenant calculer Φ_{NR} et $\Phi_R(t)$.

a/ Calcul de $\Phi_{NR} = \langle \cos^2 \alpha \rangle$

$$\Phi_{NR} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{x}{x+y} f(x) g(y) dx dy$$

Pour calculer cette intégrale double, on effectue un changement de variable formel en coordonnées polaires :

$$x = \rho \cos \theta \quad y = \rho \sin \theta \quad dx dy = \rho d\rho d\theta$$

et on obtient :

$$\Phi_{NR} = \frac{1}{I^3 \omega_m^3 \sqrt{\pi a}} \int_0^{\pi/2} \frac{\sqrt{\cos \theta} d\theta}{\sin \theta + \cos \theta} \int_0^{\infty} \exp\left(-\rho \frac{a \sin \theta + \cos \theta}{a I^2 \omega_m^2}\right) \sqrt{\rho} d\rho$$

$$\phi_{NR} = \frac{a}{2} \int_0^{\pi/2} \frac{\sqrt{\cos \theta} d\theta}{(\sin \theta + \cos \theta) (a \sin \theta + \cos \theta)^{3/2}}$$

En posant $\operatorname{tg} \theta = u$, puis $v = (1+au)^{-1/2}$, on obtient finalement :

$$\phi_{NR} = \int_0^1 \frac{a v^2 dv}{1 + (a-1)v^2}$$

ce qui donne :

pour $a > 1$ $\phi_{NR} = \frac{a}{a-1} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{a-1}} \operatorname{Arctg} \sqrt{a-1} \right)$

pour $a < 1$ $\phi_{NR} = \frac{a}{1-a} \left(\frac{1}{\sqrt{1-a}} \log \frac{1 + \sqrt{1-a}}{\sqrt{a}} - 1 \right)$

pour $a = 1$ $\phi_{NR} = \frac{1}{3}$

b) Calcul de $\phi_R(t) = \langle \sin^2 \alpha \cos \Omega t \rangle$

$$\phi_R(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{y}{x+y} \cos\left(\frac{t}{I} \sqrt{x+y}\right) f(x) g(y) dx dy$$

En passant en coordonnées polaires, on obtient une expression du type :

$$\phi_R(t) = \frac{1}{I^3 \omega_m^3 \sqrt{\pi a}} \int_0^{\pi/2} \frac{-\sin \theta d\theta}{\sqrt{\cos \theta} (-\sin \theta + \cos \theta)} \int_0^\infty F(\rho, \theta) d\rho$$

l'intégrale $\int_0^\infty F(\rho, \theta) d\rho$ se calcule en faisant $\rho = r^2$ et en utilisant le résultat suivant :

$$\int_0^\infty e^{-b^2 x^2} \cos mx x^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4b^3} \left(1 - \frac{m^2}{4b^2} \right) \exp\left(-\frac{m^2}{4b^2}\right) \quad (B11)$$

Ensuite on continue comme pour ϕ_{NR} , et on obtient, en

posant $V^2 = 1 + (a-1)v^2$:

$$\Phi_R(t) = \int_0^1 \frac{1-v^2}{V^2} \left(1 - \frac{\omega_m^2 t^2 v^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{\omega_m^2 V^2 t^2}{2}\right) dv \quad (B12)$$

Une propriété importante de $\Phi_R(t)$ est que :

$$\int_0^\infty \Phi_R(t) dt = 0 \quad \forall a \quad (B13)$$

En effet on peut écrire (B12) sous la forme :

$$\Phi_R(t) = \int_0^1 \frac{1-v^2}{V^2} \frac{\partial}{\partial t} \left[t \exp\left(-\frac{\omega_m^2 t^2 V^2}{2}\right) \right] dv$$

d'où, en permutant les intégrations :

$$\int_0^\infty \Phi_R(t) dt = \int_0^1 \frac{1-v^2}{V^2} dv \left[t \exp\left(-\frac{\omega_m^2 t^2 V^2}{2}\right) \right]_0^\infty \quad (B14)$$

Le crochet dans (B14) est nul, ce qui démontre (B13).

c/ Cas particuliers

Dans le cas de la molécule sphérique ($a=1$), on retrouve très facilement l'expression habituelle :

$$\Phi(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{\omega_m^2 t^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{\omega_m^2 t^2}{4}\right)$$

Dans le cas de la molécule linéaire ($a=0$), $\Phi_{NR} = 0$, et on obtient :

$$\Phi(t) = \int_0^1 \left[1 - \frac{\omega_m^2 t^2}{2} (1-v^2)\right] \exp\left[-\frac{\omega_m^2 t^2}{2} (1-v^2)\right] dv \quad (B15)$$

relation assez différente de l'expression usuellement connue :

$$\phi(k) = \frac{2}{\omega_m^2} \int_0^{\infty} \cos \omega t \exp\left(-\frac{\omega^2}{\omega_m^2}\right) \omega d\omega \quad (B16)$$

En fait on passe sans trop de difficultés de (B15) à (B16) en utilisant (B14).

4- Développement en moments de $\phi(k)$

A partir du développement à l'origine de $\phi(k)$, on définit son moment m_{2n} d'ordre $2n$ par :

$$\phi(k) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n m_{2n} \frac{k^{2n}}{(2n)!}$$

Si dans (B1) on développe $\cos \Omega t$, on obtient par comparaison :

$$m_{2n} = \langle \sin^2 \alpha \Omega^{2n} \rangle \quad \text{pour } n \geq 1$$

soit en utilisant (B6) et (B7) :

$$m_{2n} = \frac{1}{I^{2n}} \langle y(x+y)^{n-1} \rangle \quad (B17)$$

On détermine m_{2n} soit par calcul direct de (B17), soit en décomposant (B12), et on obtient :

$$m_{2n} = \omega_m^{2n} \frac{(2n+1)!}{2^{2n} n!} \int_0^1 (1-v^2) [1+(a-1)v^2]^{n-1} dv$$

On peut exprimer m_{2n} sous forme d'une série en utilisant le développement du binôme :

$$[1 + (a-1)v^2]^{n-1} = \sum_{r=0}^{n-1} C_{n-1}^r (a-1)^r v^{2r}$$

où $C_{n-1}^r = \frac{(n-1)!}{r!(n-1-r)!}$ On a donc :

$$\int_0^1 (1-v^4)[1+(a-1)v^2]^{n-1} dv = \sum_{r=0}^{n-1} C_{n-1}^r \frac{2(a-1)^r}{(2r+1)(2r+3)}$$

et finalement (pour $n \geq 1$) :

$$m_{2n} = \omega_m^{2n} \frac{(2n+1)!}{n^2 2^{2n-1}} \sum_{r=1}^n \frac{(a-1)^{r-1}}{(2r-1)(2r+1)(n-r)!(r-1)!} \quad (B18)$$

Si on calcule les premiers moments m_2, m_4, m_6 , on retrouve naturellement les expressions (221-223).

5. Commentaires

a) Les résultats contenus dans cette annexe ne sont pas originaux. Dans un article paru en 1969, ST PIERRE et STEELE [40] ont déterminé l'expression de la fonction de corrélation d'un axe quelconque lié à la molécule toute fois symétrique, et en particulier bien sur de son axe de symétrie.

Notre travail réalisé indépendamment du précédent est certes plus limité puisqu'il ne vise qu'au calcul de $\Phi(t)$, mais il a l'avantage d'être assez simple et de bien souligner les lois physiques (au §.2) sur lesquelles on s'appuie pour le calcul.

ST PIERRE et STEELE obtiennent pour $\Phi_R(t)$ l'expression suivante :

$$\Phi_R(t) = \frac{\sqrt{1+b}}{2} \int_{-1}^1 \frac{1-x^2}{(1+bx^2)^{5/2}} \left(-1+bx^2 - \frac{\omega_m^2 t^2}{2} \right) \exp\left[-\frac{\omega_m^2 t^2}{4(1+bx^2)} \right] dx$$

avec $b = I/I' - 1$. Cette expression est bien identique à (B12) : on passe de l'une à l'autre en faisant le changement de variable

$$\frac{1}{1+bx^2} = 1 + (a-1)v^2$$

b) BLIOT et al. [41, 20] ont étudié le problème de la rotation libre des molécules touffues symétriques par une méthode entièrement différente utilisant la mécanique quantique : ils ont obtenu également tous les résultats précédents.

c) On peut utiliser le procédé que nous avons décrit pour obtenir d'autres fonctions de corrélation de molécules touffues symétriques en rotation libre. En particulier nous avons calculé :

$$\Psi(t) = \frac{\langle \vec{w}_z(0) \cdot \vec{w}_z(t) \rangle}{w_m^2} = K + F(t)$$

avec
$$K = \frac{3}{2} \int_0^1 \frac{(1-v^2)^2}{v^2} dv$$

$$F(t) = \frac{3a}{2} \int_0^1 \frac{v^2(1-v^2)}{v^2} \left(1 - w_m^2 v^2 t^2 + \frac{w_m^4 v^4 t^4}{12} \right) \exp\left(-\frac{w_m^2 v^2 t^2}{4}\right) dv$$

Dans ces deux intégrales $v^2 = 1 + (a-1)v^2$

ANNEXE C

CALCUL DE $\langle \dot{\vec{\omega}}_{\perp} \rangle^2$ POUR UNE MOLECULE TOUPIE SYMETRIQUE

En écrivant le vecteur rotation $\vec{\omega}$ d'une molécule toupie symétrique sous la forme :

$$\vec{\omega} = \vec{\omega}_{\parallel} + \vec{\omega}_{\perp}$$

le moment cinétique \vec{J} a pour expression :

$$\vec{J} = I' \vec{\omega}_{\parallel} + I \vec{\omega}_{\perp}$$

et le moment \vec{N} des forces extérieures agissant sur la molécule est relié à \vec{J} par :

$$\vec{N} = \frac{d\vec{J}}{dt} = I' \frac{d\vec{\omega}_{\parallel}}{dt} + I \frac{d\vec{\omega}_{\perp}}{dt} \quad (C1)$$

Dans (C1) les opérateurs dérivés agissent dans un référentiel fixe lié au laboratoire. Par ailleurs, les axes principaux d'inertie A, B, C forment un référentiel mobile (indice M) lié à la molécule.

En appliquant un théorème bien connu de mécanique, on peut écrire :

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \left(\frac{d\vec{J}}{dt} \right)_M + \vec{\omega} \wedge \vec{J}$$

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = I' \left(\frac{d\vec{\omega}_{||}}{dt} \right)_M + I \left(\frac{d\vec{\omega}_{\perp}}{dt} \right)_M + (I - I') \vec{\omega}_{||} \wedge \vec{\omega}_{\perp}$$

Il est évident que

$$\vec{N}_{||} = I' \left(\frac{d\vec{\omega}_{||}}{dt} \right)_M \quad (C2)$$

$$\vec{N}_{\perp} = I \left(\frac{d\vec{\omega}_{\perp}}{dt} \right)_M + (I - I') \vec{\omega}_{||} \wedge \vec{\omega}_{\perp} \quad (C3)$$

où $\vec{N}_{||}$ et \vec{N}_{\perp} sont les composantes de \vec{N} respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule. Les deux équations (C2) et (C3) sont l'équivalent des équations d'EULER (avec $I_A = I_B = I$ et $I_C = I'$) :

$$N_A = I \frac{d\omega_A}{dt} - (I - I') \omega_C \omega_B$$

$$N_B = I \frac{d\omega_B}{dt} + (I - I') \omega_C \omega_A$$

$$N_C = I' \frac{d\omega_C}{dt}$$

Par ailleurs, en affliguant de nouveau le théorème bien connu de mécanique, on a :

$$\frac{d\vec{\omega}_{\perp}}{dt} = \left(\frac{d\vec{\omega}_{\perp}}{dt} \right)_M + \vec{\omega}_{||} \wedge \vec{\omega}_{\perp} \quad (C4)$$

En comparant (C3) et (C4), on obtient

$$I \frac{d\vec{\omega}_{\perp}}{dt} = \vec{N}_{\perp} + I' \vec{\omega}_{||} \wedge \vec{\omega}_{\perp} \quad (C5)$$

Élevons (C5) au carré :

$$I^2 \left(\frac{d\vec{\omega}_I}{dt} \right)^2 = N_I^2 + I'^2 \omega_{II}^2 \omega_I^2 + 2I' \vec{N}_I \cdot (\vec{\omega}_{II} \wedge \vec{\omega}_I) \quad (6)$$

Lorsqu'on prend la moyenne sur l'ensemble des molécules, le dernier terme de (6) est nul. On a en effet :

$$\vec{N}_I \cdot (\vec{\omega}_{II} \wedge \vec{\omega}_I) = \vec{\omega}_{II} \cdot (\vec{\omega}_I \wedge \vec{N}_I) = \omega_C (N_B \omega_A - N_A \omega_B) \quad (7)$$

la dernière quantité entre parenthèses est positive ou négative de façon équiprobable : c'est pourquoi la moyenne de (7) est nulle. On obtient donc finalement :

$$\left\langle \left(\frac{d\vec{\omega}_I}{dt} \right)^2 \right\rangle = \frac{\langle N_I^2 \rangle}{I^2} + \left\langle \frac{I'^2}{I^2} \omega_{II}^2 \omega_I^2 \right\rangle \quad (8)$$

soit en se reportant en § 2.3.1 :

$$\left\langle \left(\frac{d\vec{\omega}_I}{dt} \right)^2 \right\rangle = \frac{\langle N_I^2 \rangle}{I^2} + \frac{I'}{2I} \left(\frac{2kT}{I} \right)^2$$

et

$$m_4 = 2 \left(\frac{2kT}{I} \right)^2 \left(1 + \frac{I'}{4I} \right) + \frac{\langle N_I^2 \rangle}{I^2} \quad (9)$$

La formulation générale du calcul des moments a été réalisée par GORDON [73]. On en trouve une utilisation chez ROTHSCHILD [74] pour la molécule CH_2Cl_2 qui n'est pas tout à fait symétrique ; mais si l'on fait $A=B$ dans son expression de $m_4^{(c)}$, on retrouve (9).

ANNEXE D

CALCUL DU TEMPS DE RELAXATION τ_D

LORSQUE $\phi(t)$ EST DEFINIE PAR SA FONCTION MEMOIRE ASSOCIEE $K(t)$

1. Calcul de τ_D par la détermination du spectre basses fréquences

la permittivité ϵ^* est reliée à la transformée de LAPLACE $\hat{K}(p)$ de la fonction mémoire par l'expression (435)

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\hat{K}(p)}{p + \hat{K}(p)} \quad (D1)$$

avec $p = i\omega$. Pour étudier la variation de ϵ^* en basses fréquences, on peut y remplacer $\hat{K}(p)$ par son développement à l'origine, limité à l'ordre 2 pour tenir compte des termes en ω^2 . En définissant les paramètres

$$\tau_K = \frac{1}{\omega_m^2} \int_0^\infty K(t) dt = \frac{\hat{K}(0)}{\omega_m^2} \quad (D2)$$

$$C = \int_0^\infty t K(t) dt = -\hat{K}'(0) \quad (D3)$$

$$D = \frac{1}{2} \int_0^\infty t^2 K(t) dt = \frac{\hat{K}''(0)}{2} \quad (D4)$$

et en utilisant la relation (434) : $\omega_m^2 \tau_2 \tau_K = 1$ on peut écrire

$$\hat{K}(p) = \frac{1}{\tau_1} - Cp + Dp^2 + O(p^3)$$

En reportant ce développement dans (D1), on obtient

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \approx \frac{\frac{1}{\tau_2} - c\rho + D\rho^2}{\frac{1}{\tau_2} + \rho(1-c) + D\rho^2}$$

$$\approx \frac{\left[\frac{1}{\tau_2} - \omega^2 D\right]^2 - \omega^2 c(1-c)}{\left[\frac{1}{\tau_2} - \omega^2 D\right]^2 + \omega^2(1-c)^2} = i\omega \left(\frac{1}{\tau_2} - \omega^2 D\right)$$

d'où on tire

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \approx \frac{\omega \tau_2 (1 - \omega^2 D \tau_2)}{(1 - \omega^2 D \tau_2)^2 + \omega^2 \tau_2^2 (1-c)^2} \quad (D5)$$

Puisqu'on a utilisé un développement de $\hat{K}(\rho)$ limité à l'ordre deux, on supprime dans (D5) les infiniements petits en ω d'ordre supérieur à deux

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \approx \frac{\omega \tau_2}{1 + \omega^2 [\tau_2^2 (1-c)^2 - D \tau_2]} \quad (D6)$$

sous réserve que soit vérifiée la condition

$$\tau_2^2 (1-c)^2 - D \tau_2 \geq 0$$

on peut poser

$$\tau_D = \sqrt{\tau_2^2 (1-c)^2 - D \tau_2} \quad (D7)$$

et la relation (D6) devient

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \approx \frac{\tau_2}{\tau_D} \frac{\omega \tau_D}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \quad (D8)$$

On vérifie bien que $\epsilon''(\omega)$ suit en basses fréquences la loi de variation prévue par la théorie de DEBIE. On retrouve la relation (311) :

$$\tau_1 (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) = \tau_D (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty D})$$

et on obtient pour τ_D l'expression (D7) qui est fonction de paramètres ne dépendant que de $K(\epsilon)$ (puisque $\tau_1 = 1/\omega_m^2 \tau_K$).

- 2. Calcul de τ_D à partir de sa définition

Nous montrons maintenant que l'expression (D7) peut s'obtenir par un calcul direct à partir de la définition (312) de τ_D :

$$\tau_D = \sqrt{\frac{\theta^3}{\tau_1}} \quad (D9)$$

Dans (D9), τ_D est fonction de $\Phi(\epsilon)$ par l'intermédiaire des paramètres

$$\tau_1 = \int_0^\infty \Phi(\epsilon) d\epsilon \quad (D10)$$

$$\theta^3 = \int_0^\infty \frac{\epsilon^2}{2} \Phi(\epsilon) d\epsilon \quad (D11)$$

Nous allons exprimer ces paramètres en fonction de $K(\epsilon)$ pour retrouver l'expression (D7).

Entre les transformées de LAPLACE de $\Phi(\epsilon)$ et de $K(\epsilon)$ existe la relation (429) :

$$\hat{\phi}(p) = \frac{1}{p + \hat{K}(p)}$$

On peut donc exprimer (D30) et (D31) sous la forme :

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

$$\theta^3 = \frac{1}{2} \hat{\phi}''(0) = \frac{-\hat{K}(0) \hat{K}''(0) + 2(1 + \hat{K}'(0))^2}{\hat{K}(0)^3}$$

En introduisant les paramètres τ_K , C et D définis en (D2), (D3), (D4), on obtient :

$$\theta^3 = \frac{(1-C)^2 - 3\omega_m^2 \tau_K}{\omega_m^5 \tau_K^3}$$

d'où

$$\tau_D = \frac{1}{\omega_m^2 \tau_K} \sqrt{(1-C)^2 - 3\omega_m^2 \tau_K} \quad (D12)$$

Il est plus commode d'écrire (D12) en utilisant $\tau_1 = 1/\omega_m^2 \tau_K$, ce qui donne :

$$\tau_D = \sqrt{\tau_1^2 (1-C)^2 - \tau_1 D}$$

expression identique à celle obtenue en (D7) à partir du spectre basses fréquences.

ANNEXE E

CALCUL DE LA PERMITTIVITE $\epsilon^*(\omega)$

LORSQUE $\phi(t)$ A POUR EXPRESSION (501)

La permittivité $\epsilon^*(\omega)$ est reliée à $\phi(t)$ par l'équation fondamentale (135) :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = - \int_0^\infty e^{-i\omega t} \dot{\phi}(t) dt \quad (E1)$$

L'expression (501) de $\phi(t)$ s'écrit :

$$\phi(t) = \exp \left[-\omega_m^2 \tau_{2c} t - \omega_m^2 \tau_{2c}^2 (1 - e^{-t/\tau_{2c}}) \right]$$

Nous allons transformer cette expression en introduisant le temps τ_d défini eq (503) :

$$\tau_d = \frac{1}{\omega_m^2 \tau_{2c}}$$

et les notations réduites :

$$\frac{t}{\tau_d} \rightarrow t \quad \frac{\tau_{2c}}{\tau_d} = a$$

On obtient

$$\phi(t) = \exp \left[-t + a (1 - e^{-t/a}) \right]$$

soit $\phi(t) = \exp(a-t) \exp\left(-a e^{-\frac{t}{a}}\right)$

et en développant la seconde exponentielle :

$$\phi(t) = \exp(a-t) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{a^n}{n!} e^{-\frac{nt}{a}} \quad (E2)$$

On calcule ensuite la dérivée de $\phi(t)$

$$\begin{aligned} \dot{\phi}(t) &= \exp(a-t) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{a^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\frac{nt}{a}} \\ &\quad - \exp(a-t) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{a^n}{n!} e^{-\frac{nt}{a}} \end{aligned}$$

$$\dot{\phi}(t) = - \exp(a-t) \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{a^n}{n!} \left(1 + \frac{n}{a}\right) e^{-\frac{nt}{a}} \quad (E3)$$

En reportant (E3) dans (E1), et avec la notation réduite $\omega \tau_d \rightarrow \omega$, on obtient

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon^* - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} &= e^a \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{a^n}{n!} \left(1 + \frac{n}{a}\right) \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} e^{-t} e^{-\frac{nt}{a}} dt \\ &= e^a \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{a^n}{n!} \frac{1 + \frac{n}{a}}{\left(1 + \frac{n}{a}\right) + i\omega} \end{aligned} \quad (E4)$$

d'où

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = e^a \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{a^n}{n!} \frac{\left(1 + \frac{n}{a}\right)^2}{\left(1 + \frac{n}{a}\right)^2 + \omega^2}$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = e^a \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{a^n}{n!} \frac{\left(1 + \frac{n}{a}\right) \omega}{\left(1 + \frac{n}{a}\right)^2 + \omega^2}$$

Dans le cas de modulation rapide où $a \ll 1$,

on peut tronquer la série (E4) de façon à exprimer la permittivité ϵ^* sous forme d'une fraction rationnelle.

La troncature la plus radicale consiste à ne conserver que le premier terme ($n=0$) de (E4), ce qui revient d'ailleurs à faire $a=0$ dans cette série. Dans ces conditions, on obtient (en notations vraies) :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}$$

qui est le résultat fourni par la théorie de DEBYE.

On a vu qu'elle ne rendait pas compte des propriétés intrinsèques du spectre (cf. § 3.4).

On devrait par contre obtenir une bonne approximation de l'expression de ϵ^* en conservant les deux premiers termes ($n=0$ et $n=1$) de la série (E4). On peut calculer directement ϵ^* de cette façon, mais les calculs sont un peu lourds, et il est préférable de déterminer la fonction $\phi(t)$ correspondante, obtenue par la même approximation : ne conserver que les deux premiers termes de la série (E2) :

$$\begin{aligned}\phi(t) &\approx \exp(a-t) \left(1 - a e^{-\frac{t}{a}}\right) \\ &\approx e^a \left(e^{-t} - a e^{-\frac{t(1+a)}{a}}\right)\end{aligned}$$

Comme $a \ll 1$, on peut supprimer a devant 1 dans l'exponentielle de droite ; on pourrait également remplacer e^a par 1, mais pour respecter la condition $\phi(0) = 1$ (équivalente à la première règle de somme), nous écrirons :

$$\phi(t) = \frac{e^{-t} - a e^{-\frac{t}{a}}}{1-a}$$

soit en notation vraie :

$$\phi(t) = \frac{\tau_d e^{-\frac{t}{\tau_d}} - \tau_{2c} e^{-\frac{t}{\tau_{2c}}}}{\tau_d - \tau_{2c}} \quad (E5)$$

Avec cette expression on a $\dot{\phi}(0) = 0$ et $\ddot{\phi}(0) = -\omega_m^2$,
et par suite la seconde règle de somme est vérifiée
(cf. 230).

On détermine alors les grandeurs spectrales ϵ' et
 ϵ'' en reportant (E5) dans les équations (136) et (137)
issues de (E1), et on obtient

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{1 - \omega^2 \tau_d \tau_{2c}}{(1 + \omega^2 \tau_d^2)(1 + \omega^2 \tau_{2c}^2)}$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\omega(\tau_d + \tau_{2c})}{(1 + \omega^2 \tau_d^2)(1 + \omega^2 \tau_{2c}^2)}$$

Ces deux expressions peuvent se déduire l'une de l'autre
par application des relations de KRAMERS - KRONIG (139) et
(140).

ANNEXE F

CALCUL NUMERIQUE DE $\phi(t)$

A PARTIR DE SA FONCTION MEMOIRE ASSOCIEE $K(t)$

L'équation reliant $\phi(t)$ à $K(t)$ est donnée en
(430) :

$$\dot{\phi}(t) = - \int_0^t \phi(s) K(t-s) ds \quad (F1)$$

Il s'agit, connaissant la fonction mémoire $K(t)$, de déterminer $\phi(t)$. Dans notre algorithme, le domaine $(0, t)$ est divisé en n intervalles égaux de longueur Δt et les intégrales sur ce domaine sont calculées par la méthode des trapèzes. Nous avons noté $\phi(t) = \phi_n$ et $K(t) = K_n$ pour $t = n \Delta t$.

Remarquons que pour $t=0$ on a $\dot{\phi}(0) = 0$ car l'intégrale du second membre de (F1) est nulle (sauf si $K(t) \sim \delta(t)$, cas très particulier que l'on sait résoudre directement).

On commence par écrire $\phi(t)$ sous la forme suivante :

$$\phi(t) = \phi(0) + \int_0^t \dot{\phi} dt$$

soit par intégration numérique :

$$\phi_n = \phi_0 + \Delta t \left(\dot{\phi}_1 + \dot{\phi}_2 + \dots + \dot{\phi}_{n-1} + \frac{1}{2} \dot{\phi}_n \right) \quad (F2)$$

A partir de (F1) on a

$$\dot{\phi}_n = -\Delta t \left(\frac{1}{2} \phi_0 K_n + \phi_1 K_{n-1} + \dots + \phi_{n-1} K_2 + \frac{1}{2} \phi_n K_0 \right) \quad (F3)$$

On peut donc remplacer toutes les dérivées $\dot{\phi}$ dans (F2) par leurs expressions (F3) :

$$\dot{\phi}_1 = -\Delta t \left(\frac{1}{2} \phi_0 K_2 + \frac{1}{2} \phi_2 K_0 \right)$$

$$\dot{\phi}_2 = -\Delta t \left(\frac{1}{2} \phi_0 K_3 + \phi_1 K_2 + \frac{1}{2} \phi_2 K_0 \right)$$

$$\dot{\phi}_{n-2} = -\Delta t \left(\frac{1}{2} \phi_0 K_{n-2} + \phi_1 K_{n-3} + \dots + \frac{1}{2} \phi_{n-2} K_0 \right)$$

$$\dot{\phi}_{n-1} = -\Delta t \left(\frac{1}{2} \phi_0 K_{n-1} + \phi_1 K_{n-2} + \dots + \phi_{n-2} K_2 + \frac{1}{2} \phi_{n-1} K_0 \right)$$

$$\frac{1}{2} \dot{\phi}_n = -\Delta t \left(\frac{1}{4} \phi_0 K_n + \frac{1}{2} \phi_1 K_{n-1} + \dots + \frac{1}{2} \phi_{n-2} K_2 + \frac{1}{2} \phi_{n-1} K_2 + \frac{1}{4} \phi_n K_0 \right)$$

(F4)

$$\Sigma = -\Delta t \left[\frac{1}{2} \phi_0 \left(S_n - \frac{K_0}{2} \right) + \phi_1 S_{n-1} + \dots + \phi_{n-2} S_2 + \phi_{n-1} S_2 + \frac{1}{4} \phi_n K_0 \right] \quad (F5)$$

On obtient (F5) en additionnant membre à membre les equations (F4) et en faisant :

$$S_0 = 0 \quad S_1 = \frac{K_0 + K_1}{2}$$

$$S_n = \frac{K_0 + K_n}{2} + \sum_{m=1}^{n-1} K_m \approx \frac{1}{\Delta t} \int_0^{n\Delta t} K(t) dt \quad n \geq 2$$

En reportant (F5) dans (F2), on a :

$$\phi_n = \phi_0 - (\Delta t)^2 \left[\frac{1}{2} \phi_0 \left(s_n - \frac{k_0}{2} \right) + \phi_1 s_{n-1} + \dots + \phi_{n-1} s_1 + \frac{1}{4} \phi_n k_0 \right]$$

$$\phi_n \left[1 + \frac{1}{4} k_0 (\Delta t)^2 \right] = \phi_0 \left[1 + \frac{1}{4} k_0 (\Delta t)^2 \right]$$

$$- (\Delta t)^2 \left[\frac{1}{2} \phi_0 s_n + \phi_1 s_{n-1} + \dots + \phi_{n-1} s_1 \right]$$

soit finalement

$$\phi_n = \phi_0 - \frac{(\Delta t)^2}{1 + \frac{1}{4} k_0 (\Delta t)^2} \left(\frac{1}{2} \phi_0 s_n + \phi_1 s_{n-1} + \dots + \phi_{n-1} s_1 \right)$$

Vérifions que pour $n=1$, on retrouve bien le développement à l'origine de $\phi(t)$:

$$\phi_1 = \phi_0 - \frac{(\Delta t)^2}{1 + \frac{1}{4} k_0 (\Delta t)^2} \frac{1}{2} \phi_0 \frac{k_0 + k_1}{2}$$

Si Δt est suffisamment petit pour que $k_0 (\Delta t)^2 \ll 1$ et $k_1 \approx k_0$, on obtient

$$\phi_1 \approx \phi_0 \left[1 - k_0 \frac{(\Delta t)^2}{2} \right]$$

On retrouve bien $k_0 = - \frac{\ddot{\phi}_0}{\phi_0}$ comme il se doit.

ANNEXE G

CALCUL DE LA FONCTION MEMOIRE $k(t)$ DE $\vec{\omega}_\perp(t)$

Le vecteur $\vec{\omega}_\perp(t)$ a pour fonction de corrélation normalisée :

$$\Psi(t) = \frac{\langle \vec{\omega}_\perp(0) \cdot \vec{\omega}_\perp(t) \rangle}{\omega_m^2}$$

et sa fonction mémoire $k(t)$ peut se définir par l'équation intégral-différentielle :

$$\dot{\Psi}(t) = - \int_0^t k(\tau) \Psi(t-\tau) d\tau$$

les fonctions $\Psi(t)$ et $k(t)$ sont paires, et leurs développements en moments ont pour expressions :

$$\Psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\rho_{2n}}{(2n)!} t^{2n} \quad k(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\sigma_{2n}}{(2n)!} t^{2n}$$

les moments ρ_{2n} et σ_{2n} étant liés par des équations analogues à (427) :

$$\rho_{2n+2} - \sum_{m=0}^n \rho_{2m} \sigma_{2(n-m)} = 0 \quad \text{pour } n \text{ entier } \geq 0$$

On en déduit les moments de $k(t)$:

$$\sigma_0 = \rho_2$$

$$\sigma_2 = \rho_4 - \rho_2^2$$

$$\sigma_4 = \rho_8 - 2\rho_4\rho_2 + \rho_2^3$$

Nous exposons maintenant une méthode utilisée par BERNE et HARE [24 p.113-120] pour déterminer la fonction mémoire .

Selon le théorème de BOCHNER , toute fonction mémoire normalisée peut être considérée comme la fonction caractéristique d'une distribution de probabilité $P(w)$ telle que :

$$k(t) = \sigma_0 \int_{-\infty}^{\infty} dw e^{iwt} P(w) \quad (61)$$

Comme $k(t)$ est une fonction paire , (61) devient :

$$k(t) = \sigma_0 \int_{-\infty}^{\infty} dw \cos wt P(w) \quad (62)$$

Par dérivations successives de (62) , on peut calculer les moments de $P(w)$, et on obtient :

$$\langle w^{2n} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} w^{2n} P(w) dw = \frac{\sigma_{2n}}{\sigma_0} \quad (63)$$

Enfin on peut définir l'entropie correspondant à la distribution $P(w)$:

$$S[P(w)] = - \int_{-\infty}^{\infty} dw P(w) \log P(w)$$

Selon la théorie de l'information, on sait calculer $P(\omega)$ en maximisant l'entropie, et en tenant compte des contraintes que sont les valeurs des moments spectraux (63). On a donc :

	Coefficients Multiplieurs
$\delta S = \delta \int_{-\infty}^{\infty} d\omega P \log P = 0$	1
$\delta \int_{-\infty}^{\infty} d\omega P = 0$	a-1
$\delta \left(\frac{\sigma^2}{\sigma_0} \right) = \delta \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 d\omega P = 0$	b
etc	c

Toute combinaison linéaire des termes nuls de gauche sera nulle ; on peut donc multiplier chaque terme par les coefficients indiqués à droite, et en faisant la somme on obtient :

$$\delta \int_{-\infty}^{\infty} d\omega [P \log P + (a-1)P + \omega^2 b P + \omega^4 c P + \dots] = 0$$

soit
$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega [\log P + a P + \omega^2 b P + \omega^4 c P + \dots] \delta P = 0$$

dont la solution est :

$$\log P = (-a - \omega^2 b - \omega^4 c \dots) P$$

$$P(\omega) = e^{-a} \cdot \exp(-b\omega^2 - c\omega^4 - \dots)$$

Supposons qu'on se contente d'une expression de $P(\omega)$ où la série figurant dans l'exponentielle soit tronquée après le terme en ω^{2n} . Il y a alors $n+1$ constantes a, b, c, \dots à déterminer, qu'on peut théoriquement calculer si on connaît les $n+1$ premiers moments de $k(t)$ (cf. 63).

On obtient donc comme expression de $k(t)$ (en posant $A = e^{-a}$) :

$$k(t) = \sigma_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cos \omega t A \exp(-b\omega^2 - c\omega^4 - \dots)$$

En réalité, on ne sait pas, dans le cas général, calculer de façon analytique les coefficients figurant dans $P(\omega)$; le seul cas où le calcul est possible est celui de l'approximation d'ordre deux, où $P(\omega)$ est choisi tel que :

$$P(\omega) = A e^{-b\omega^2}$$

Dans ce cas, les coefficients A et b sont solutions des équations suivantes :

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(\omega) d\omega = 1 = A \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 P(\omega) d\omega = \frac{\sigma_2}{\sigma_0} = \frac{A}{2b} \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

d'où

$$A = \sqrt{\frac{\sigma_0}{2\pi \sigma_2}}$$

$$b = \frac{\sigma_0}{2\sigma_2}$$

On a donc :

$$k(t) = \sigma_0 \sqrt{\frac{\sigma_0}{2\pi\sigma_2}} \int_{-\infty}^{\infty} \cos \omega t e^{-\frac{\sigma_0}{2\sigma_2} \omega^2} d\omega$$

$$k(t) = \sigma_0 e^{-\frac{\sigma_0}{2\sigma_2} \omega^2}$$

ou, en faisant apparaître les moments de $\psi(t)$:

$$k(t) = \rho_2 \exp \left[- \left(\frac{\rho_4}{\rho_2} - \rho_2 \right) \frac{t^2}{2} \right]$$

Le calcul que nous avons mené nous conduit simplement dans ce cas à exprimer $k(t)$ sous forme d'une exponentielle gaussienne qui vérifie le développement fait en moments jusqu'à l'ordre deux.

ANNEXE H

DEMONSTRATION GENERALE DE L'INEGALITE (616)

Soit $\vec{\omega}(t)$ le vecteur rotation d'une molécule linéaire, et ses composantes $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ dans un repère absolu $Oxyz$. Chacune de ces composantes est une variable aléatoire à laquelle on peut associer une intensité spectrale, que nous noterons $F(\omega)$, telle que :

$$\overline{\omega_x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega_x) d\omega_x$$

En raison de l'isotropie de l'espace, on a même intensité spectrale pour les trois composantes, et de ce fait :

$$\overline{\vec{\omega}^2} = \omega_m^2 = 3 \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) d\omega$$

Le moment \vec{N} des forces extérieures agissant sur la rotation de la molécule, et sa dérivée $\dot{\vec{N}}$, sont liés au vecteur rotation par les relations :

$$\vec{N} = I \dot{\vec{\omega}} \qquad \dot{\vec{N}} = I \ddot{\vec{\omega}}$$

d'où
$$N_x = I \dot{\omega}_x \qquad \dot{N}_x = I \ddot{\omega}_x$$

et autres relations semblables selon Oy et Oz .

A partir du théorème de WIENER-KINTCHINE, on peut établir les relations suivantes :

$$\overline{\dot{w}_x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 F(\omega) d\omega$$

$$\overline{\ddot{w}_x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^4 F(\omega) d\omega$$

Nous introduisons les grandeurs $\overline{\omega^2}$ et $\overline{\omega^4}$ définies par

$$\overline{\omega^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 F(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) d\omega} = \frac{\overline{N_x^2}}{I^2 \omega_m^2 / 3}$$

$$\overline{\omega^4} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \omega^4 F(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) d\omega} = \frac{\overline{N_x^2}}{I^2 \omega_m^2 / 3}$$

d'où
$$\frac{\overline{N_x^2}}{I^2 \omega_m^2} = \overline{\omega^2}$$

$$\frac{\overline{(\dot{N}_x)^2}}{I^2 \omega_m^2} = \overline{\omega^4}$$

Les grandeurs $\overline{\omega^2}$ et $\overline{\omega^4}$ interviennent dans l'écart quadratique moyen de ω^2 , qui a pour expression :

$$\Delta \omega^2 = \sqrt{\overline{\omega^4} - \overline{\omega^2}^2}$$

On a donc toujours $\overline{\omega^4} \geq \overline{\omega^2}^2$, soit

$$\frac{\overline{(\dot{N}_x)^2}}{I^2 \omega_m^2} \geq \frac{\overline{N_x^2}^2}{I^2 \omega_m^2}$$

On retrouve ainsi, démontrée de façon générale, l'inégalité (616). Le coefficient K , que nous avons introduit en (620), peut s'exprimer également en fonction de $\overline{\omega^2}$ et $\overline{\omega^4}$:

$$K = \frac{1}{2} \left[\frac{\overline{\omega^4}}{\overline{\omega^2}^2} - 1 \right] = \frac{\overline{\Delta\omega^2}^2}{2 \overline{\omega^2}^2}$$

La valeur limite $K=0$ correspond à une intensité spectrale $F(\omega)$ fonction de Dirac. Dans ce cas, les fluctuations de $\vec{\omega}$, \vec{N} et $\vec{\dot{N}}$ sont parfaitement sinusoïdales; la valeur quadratique moyenne de $\vec{\dot{N}}$ est minimum.

ANNEXE I

CALCUL DE τ_1 ET τ_D

LORSQU'ON NEGLIGE LA DISTRIBUTION DES VITESSES DE ROTATION

Rappelons que dans la théorie proposée la fonction mémoire $K(t)$ associée à $\phi(t)$ est définie par la relation (613) :

$$K(t) = \omega_m^2 \exp \left[- \omega_m^2 \left(1 + \frac{I'}{2I} \right) \frac{t^2}{2} \right] \cdot \Psi_2(t) \quad (I1)$$

et $\Psi_2(t)$ se détermine à partir de sa fonction mémoire associée $k(t)$, définie par (615), et qu'on peut exprimer en utilisant (620) sous la forme :

$$k(t) = \frac{N_1^2}{I^2 \omega_m^2} \exp \left(- K \frac{N_1^2}{I^2 \omega_m^2} t^2 \right)$$

Si on exprime N_1 en notation réduite (N_1 / kT), on obtient :

$$k(t) = \frac{N_1^2 \omega_m^2}{4} \exp \left(- K \frac{N_1^2}{4} \omega_m^2 t^2 \right) \quad (I2)$$

Négliger la distribution des vitesses de rotation revient à ramener l'équation (I1) à la suivante :

$$K(t) = \omega_m^2 \Psi_2(t) \quad (I3)$$

Or par définition :

$$\dot{\Psi}_1(t) = - \int_0^t \Psi_1(t-\tau) k(\tau) d\tau$$

donc en multipliant les deux membres par ω_m^2 , dans l'approximation (I3) :

$$\dot{K}(t) = - \int_0^t K(t-\tau) k(\tau) d\tau$$

Les transformées de LAPLACE de $K(t)$ et $k(t)$ sont alors liées par la relation

$$p \hat{K}(p) - K(0) = - \hat{K}(p) \hat{k}(p)$$

d'où
$$\hat{K}(p) = \frac{\omega_m^2}{p + \hat{k}(p)} \quad (I4)$$

La transformée de LAPLACE de $k(t)$ exprimée en (I2) fait intervenir la fonction d'erreur définie par :

$$\text{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

On a

$$\hat{k}(p) = \frac{N_1 \omega_m}{4} \sqrt{\frac{\pi}{K}} e^{\alpha^2 p^2} [1 - \text{Erf}(\alpha p)] \quad (I5)$$

avec

$$\alpha = \frac{1}{N_1 \omega_m \sqrt{K}}$$

On calcule τ_1 en utilisant (433)

$$\tau_1 = \frac{1}{\int_0^\infty K(t) dt} = \frac{1}{\hat{K}(0)}$$

et d'après (14) et (15) :

$$\tau_1 = \frac{\hat{k}(0)}{\omega_m^2} = \frac{N_1}{4\omega_m} \sqrt{\frac{\pi}{K}}$$

Pour calculer τ_D défini par (437) :

$$\tau_D = \tau_1^2 (1-C)^2 - D\tau_1$$

il faut déterminer

$$C = -\hat{K}'(0)$$

$$D = \frac{\hat{K}''(0)}{2}$$

On calcule

$$\hat{K}'(p) = \frac{-\omega_m^2 [1 + \hat{K}'(p)]}{[p + \hat{K}(p)]^2}$$

d'où

$$C = \frac{1}{\omega_m^2 \tau_1^2} \left(1 - \frac{1}{2K} \right)$$

En continuant le calcul de $\hat{K}''(p)$, on obtient

$$D = \tau_1^2 C^2 - \frac{1}{K N_1^2 \omega_m^2 \tau_1^2}$$

d'où

$$\tau_D = \tau_1 \sqrt{1 - 2C + \frac{1}{K N_1^2 \omega_m^2 \tau_1^2}}$$

Rappelons que dans les expressions de τ_1 et τ_D , N_1 est exprimé en notation réduite (N_1 / kT).

B I B L I O G R A P H I E



- 1 Y. LEROY et E. CONSTANT, C.R. Acad. Sciences, Série B, t. 262, p. 1391, 1966
- 2 Y. LEROY, E. CONSTANT et P. DESPLANQUES, J. Chem. Phys., t. 64, n° 10, p. 1499, 1967
- 3 Y. LEROY, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Lille 1, 1967
- 4 Y. LEROY, E. CONSTANT, C. ABBAR et P. DESPLANQUES, Adv. in Mol. Relax. Proc., 1, p. 273, 1967-68
- 5 P. DEBYE, "Polar Molecules", Dover-Publications, New York, 1929
- 6 R. KUBO et K. TOMITA, J. Phys. Soc. Japan, V. 9, n° 6, p. 888, 1954
- 7 R. KUBO, J. Phys. Soc. Japan, V. 12, n° 6, p. 570, 1957
- 8 S.H. GLARUM, J. Chem. Phys., V. 33, n° 5, p. 1371, 1960
- 9 R.H. COLE, J. Chem. Phys., V. 42, n° 2, p. 637, 1965
- 10 D. ROBERT, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Besançon, 1967
- 11 D. ROBERT et L. GALATRY, Chem. Phys. Let., 1, p. 399, 1967 ; 1, p. 526, 1968
- 12 E. CONSTANT, L. GALATRY, Y. LEROY et D. ROBERT, J. Chem. Phys., V. 65, n° 6, p. 1022, 1968
- 13 J.F. LE MEN, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Besançon, 1967 ; Ann. Sc. Univ. Besançon (Physique), 3e série, fasc. 11, p. 15, 1968
- 14 P. DESPLANQUES, Thèse de 3e Cycle, Univ. Lille 1, 1969
- 15 H. FROHLICH, "Theory of Dielectrics", Oxford University Press, 1949

- 16 C. BROT et I. DARMON, Mol. Phys., V. 21, n° 5, p. 785, 1971
- 17 J.H. VAN VLECK et V.F. WEISSKOPF, Rev. Mod. Phys., V. 17, n° 2 et 3, p. 227, 1945
- 18 R.G. GORDON, J. Chem. Phys., V. 44, n° 5, p. 1830, 1966
- 19 R.E.D. MAC CLUNG, J. Chem. Phys., V. 57, n° 12, p. 5478, 1972
- 20 F. BLIOT, C. ABBAR et E. CONSTANT, Mol. Phys., V. 24, n° 2, p. 241, 1972
- 21 F. BLIOT et E. CONSTANT, Chem. Phys. Let., V. 18, n° 2, p. 253, 1973
- 22 F. BLIOT, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Lille 1, 1973
- 23 R. KUBO, J. Phys. Soc. Japan, V. 17, n° 7, p. 1100, 1962
- 24 B.J. BERNE et G.D. HARP, Adv. in Chem. Phys., V. 17, p. 63, 1970
- 25 G.D. HARP et B.J. BERNE, Phys. Rev., V. 2, p. 975, 1970
- 26 H. MORI, Progr. on Theor. Phys., V. 33, n° 3, p. 423, 1965 ; V. 34, n° 3, p. 399, 1965
- 27 P. DESPLANQUES et E. CONSTANT, C.R. Acad. Sc. Paris, Série B, t. 272, p. 1354, 1971
- 28 R. KUBO, dans "Lectures in Theoretical Physics", Interscience Publishers, New York, V. 1, p. 120, 1959
- 29 R. KUBO, Reports on Progress in Physics, V. 29, Part. 1, p. 255, 1966
- 30 J.L. RIVAIL, dans "Séminaires sur la relaxation diélectrique", Lab. de Chim. Th., Univ. Nancy, 1967-68 (non publié) ; J. Chim. Phys., V. 66, n° 5, p. 981, 1969
- 31 D. KLUG, D. KRANBUEHL et W. VAUGHAN, J. Chem. Phys., V. 50, n° 9, p. 3904, 1969

- 32 T.W. NEE et R. ZWANZIG, J. Chem. Phys., V. 52, N° 12, p. 6353, 1970
- 33 L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc., V. 58, p. 1486, 1936
- 34 P. DESCHEERDER, D.E.A. Univ. Lille 1, 1971
- 35 A. BELLEMANS, M. KOHLER et M. GANCBERG, J. Chem. Phys., V. 51, n° 6, p. 2578, 1969
- 36 G. GIRARDET, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Besançon, 1972
- 37 E. CONSTANT, Y. LEROY, J.L. BAROIS et P. DESPLANQUES, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 264, p. 228, 1967
- 38 R. GORDON, J. Chem. Phys., V. 38, n° 7, p. 1724, 1963
- 39 L. LANDAU et E. LIFCHITZ, "Mécanique", Ed. Moscou, p. 158
- 40 A.G. St PIERRE et W.A. STEELE, Phys. Rev., n° 184, p. 172, 1969
- 41 F. BLIOT, C. ABBAR et E. CONSTANT, C.R. Acad. Sc. Paris, Série B, t. 272, p. 1248, 1971
- 42 L. LANDAU et E. LIFCHITZ, "Physique Statistique", Ed. Moscou, a) § 29, b) § 44
- 43 R. LIEBAERT, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Lille 1, 1962
- 44 A. GERSCHEL et C. BROT, Mol. Phys., V. 20, n° 2, p. 279, 1971
- 45 A.H. PRICE, dans "Dielectric Properties and Molecular Behaviour", Ed. Van Nostrand, Londres, 1969 (cf. p. 270)
- 46 B. POURPRIX, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Lille 1, à paraître
- 47 D. DECOSTER, Thèse de 3e Cycle, Univ. Lille 1, 1973
- 48 M. CONSTANT et R. FAUQUEMBERGUE, Adv. in Raman Spectr., Ed. Heyden et Son, V. 1, p. 413, 1973

- 49 M. CONSTANT et R. FAUQUEMBERGUE, J. Chem. Phys., V. 58, n° 9, p. 4031, 1973
- 50 R. FAUQUEMBERGUE, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Lille 1, à paraître
- 51 P. DESPLANQUES et E. CONSTANT, C.R. Acad. Sc. Paris, Série B, t. 274, p. 611, 1972
- 52 P. DESPLANQUES, E. CONSTANT, R. FAUQUEMBERGUE, dans "Molecular Motions in liquids", D. Reidel Pub. Cy., p. 115, 1974
- 53 R. FAUQUEMBERGUE, Y. LEROY et P. DESPLANQUES, C.R. Acad. Sc. Paris, Série B, t. 269, p. 701, 1969
- 54 H. SHIMIZU, J. Chem. Phys., V. 43, p. 2453, 1965
- 55 S. BRATOS, J. RIOS et Y. GUISSANI, J. Chem. Phys., V. 52, n° 1, p. 439, 1970
- 56 S. BRATOS et E. MARECHAL, Phys. Rev. A., V. 4, n° 3, p. 1078, 1971
- 57 D. ROBERT et L. GALATRY, J. Chem. Phys., V. 55, n° 5, p. 2347, 1971
- 58 J.H. FREED, J. Chem. Phys., V. 49, n° 1, p. 376, 1968
- 59 R. KUBO, dans "Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems", Ed. Olivier and Boyd, p. 23, 1961
- 60 J.C. LEICKMAN, Thèse de 3e Cycle, Univ. Paris 6, 1971
- 61 J.L. DOOB, Ann. Math., V. 43, p. 351, 1942
- 62 W.A. STEELE, J. Chem. Phys., V. 38, p. 2404, 1963
- 63 R.A. SACK, Proc. Phys. Soc., V. 70B, p. 402, 1957
- 64 D. PIERRE, L. GALATRY et J.F. LE MEN, J. Phys., t. 27, p. 269, Mai-Juin 1966
- 65 L. BONAMY, D. ROBERT et L. GALATRY, J. Mol. Structure, 1, p. 91, 1967-68 ;
1, p. 139, 1967-68

- 66 M. AIGROT, J.F. LE MEN et L. GALATRY, Ann. Sc. Univ. Besançon (Physique), 3e série, fasc. 13, p. 14, 1969
- 67 D. ROBERT, M. GIRAUD et L. GALATRY, J. Chem. Phys., V. 51, n° 5, p. 2192, 1969 ; V. 53, n° 1, p. 352, 1970
- 68 L. BONAMY et L. GALATRY, Physica, V. 46, n° 1, p. 133, 1970 ; V. 46, n° 2, p. 251, 1970
- 69 G. GIRARDET, D. ROBERT et L. GALATRY, J. Chem. Phys., V. 55, n° 11, p. 5304, 1971
- 70 P. DESPLANQUES et E. CONSTANT, Communication au Congrès d'Herrenalb, 5-8 Octobre 1970, non publié
- 71 B.J. BERNE, P. PECHUKAS et G.D. HARP, J. Chem. Phys., V. 49, n° 7, p. 3125, 1968
- 72 I. ROSSI, J.P. BOUANICH et N.V. THANH, C.R. Acad. Sc. Paris, Série C, t. 273, p. 19, 1971
- 73 R.G. GORDON, J. Chem. Phys., V. 41, p. 1819, 1964
- 74 W.G. ROTHSCHILD, J. Chem. Phys., V. 53, n° 3, p. 990, 1970

TABLE DES MATIERES

--oooOooo--

INTRODUCTION

Première partie

ABSORPTION LIEE AUX DIPOLES PERMANENTS

ORIGINE, PROPRIETES INTRINSEQUES ET ETUDE PHENOMENOLOGIQUE

Chap. 1 Relation fondamentale entre absorption dipolaire et Microdynamique de la matière

- 1.1. Polarisation et permittivité d'un matériau diélectrique
- 1.2. Relation entre permittivité et fonction de corrélation du moment dipolaire macroscopique
- 1.3. Absorption et dispersion liées aux dipôles permanents

Chap. 2 Propriétés intrinsèques de $\phi(t)$ et de l'absorption liée aux dipôles permanents

- 2.1. Définition des moments de $\phi(t)$
- 2.2. Propriétés intrinsèques du spectre et règles de somme
- 2.3. Calcul des moments de $\phi(t)$
 - 2.3.1. Cas de la rotation libre
 - 2.3.2. Cas de la rotation perturbée

Chap. 3 Obtention, Exploitation numérique et Description des résultats expérimentaux

- 3.1. Méthodes et appareils de mesure
- 3.2. Détermination de ϵ''
- 3.3. Problèmes de calcul numérique pour déterminer ϵ'' et $\phi(t)$
- 3.4. Description générale des résultats expérimentaux
 - 3.4.1. Choix des molécules étudiées
 - 3.4.2. Mode de présentation des résultats expérimentaux
 - 3.4.3. Comportement spectral en basses fréquences
 - 3.4.4. Comportement spectral en haute fréquence

Deuxième partie

DETERMINATION DE $\phi(t)$ DANS LE CAS DE MODULATION RAPIDE

Préambule

Chap. 4 Recherche d'une expression de $\phi(t)$ en fonction des vitesses de rotation

- 4.1. Utilisation de la théorie des cumulants
 - 4.1.1. Intérêt de la méthode et résultats généraux
 - 4.1.2. Cas de la modulation rapide
 - 4.1.3. Critique des hypothèses effectuées
- 4.2. Utilisation de la théorie de la fonction mémoire
 - 4.2.1. Nouvelle expression de $\phi(t)$
 - 4.2.2. Introduction à la fonction mémoire
 - 4.2.3. Fonction mémoire de $\phi(t)$
 - a. Propriétés générales
 - b. Cas de la modulation rapide
 - 4.2.4. Discussion critique

Chap. 5 Détermination de la fonction de corrélation des vitesses de rotation

5.1. Expressions analytiques "à priori"

5.1.1. Cas de la diffusion rotationnelle

- a. Théorie des cumulants
- b. Théorie de la fonction mémoire
- c. Comparaison entre les deux théories

5.1.2. Cas de la libration plane amortie

- a. Théorie des cumulants
- b. Théorie de la fonction mémoire
- c. Comparaison entre les deux théories

5.2. Utilisation d'un modèle représentatif du liquide

5.2.1. Description du modèle et équations du mouvement moléculaire

5.2.2. Détermination de la fréquence de libration

5.2.3. Distribution des fréquences de libration

5.3. Calcul de $\psi(t)$ par sa fonction mémoire associée

5.3.1. Calcul d'une fonction mémoire associée à $\psi(t)$

5.3.2. Relation entre $k(t)$ et les forces intermoléculaires

Troisième partie

DESCRIPTION D'UNE THEORIE GENERALE DE
L'ABSORPTION DIPOLAIRE UTILISANT LA FONCTION MEMOIRE

Chap. 6 Présentation de la théorie générale proposée

6.1. Choix d'une expression de $K(t)$

6.1.1. Etude de la décroissance de $K(t)$

6.1.2. Expression de $K(t)$ tenant compte des deux mécanismes de décroissance

- 6.2. Exposé de la théorie adoptée
- 6.3. Etude de la signification physique des paramètres N_{\perp} et N_{\parallel}
 - 6.3.1. Cas de la libration pure et faiblement perturbée
 - 6.3.2. Cas de la diffusion rotationnelle pure
 - 6.3.3. Cas de la rotation faiblement perturbée
 - 6.3.4. Illustration des résultats obtenus

Chap. 7 Comparaison qualitative entre théorie et expérience

- 7.1. Définition des grandeurs comparables
- 7.2. Evolution des paramètres τ_D , ω_{\max} et $\alpha_{\max}/\alpha_{MD}$ en fonction de N_{\perp} et N_{\parallel}
 - 7.2.1. Evolution de la fréquence du maximum d'absorption ω_{\max}
 - 7.2.2. Evolution du temps de relaxation τ_D
 - 7.2.3. Evolution du rapport $\alpha_{\max}/\alpha_{MD}$
- 7.3. Influence des moments d'inertie et de la température
 - 7.3.1. Influence du rapport I'/I
 - 7.3.2. Influence de la température
- 7.4. Tableau récapitulatif

Chap. 8 Comparaison quantitative entre théorie et expérience

- 8.1. Détermination de N_{\perp} et N_{\parallel} pour les solutions étudiées
 - 8.1.1. Méthode utilisée
 - 8.1.2. Résultats et analyse
- 8.2. Comparaison entre spectres expérimentaux et calculés
 - 8.2.1. Etude de la solution Trichlorethane/Hexane
 - 8.2.2. Etude de la solution Bromoforme/Tetrachlorure de carbone
- 8.3. Etude critique de la théorie proposée
 - 8.3.1. Problème de la distribution des vitesses
 - 8.3.2. Problème de l'absorption induite

8.4. Spectres calculés en tenant compte de l'absorption induite.

Cas de la solution de Bromoforme dans le Tetrachlorure de Carbone

8.4.1. Choix de $\phi_i(t)$

8.4.2. Calcul du spectre

8.5. Conclusion

CONCLUSION

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

TABLE DES MATIERES

