

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

Renaud FAUQUEMBERGUE

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ET DE
DIFFUSION DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE
ORIENTATIONNELLE EN PHASE LIQUIDE**



Soutenue le 11 juillet 1977, devant la commission d'examen

Membres du Jury :	M. E. CONSTANT	Président
	Mme J. VINCENT-GEISSE	Rapporteur
	M. M. MORIAMEZ	Rapporteur
	M. M. DELHAYE	Examineur
	M. J. BILLARD	Examineur

A la mémoire de mon père,
à ma mère,

à Monique,

à Sylvie, Caroline, Christine,

à tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été effectué au "Centre Hyperfréquences et Semiconducteurs" de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dirigé par Monsieur le Professeur CONSTANT.

Je désire avant tout exprimer ma profonde reconnaissance envers Monsieur CONSTANT, Professeur à l'Université de Lille 1. Il a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et a assuré personnellement la direction de ce travail. J'ai constamment bénéficié de ses encouragements, de ses conseils, et de son exemple.

Madame VINCENT, Directeur de Recherches au CNRS, et Monsieur MORIAMEZ, Professeur au C.S.U. de Valenciennes, me font l'honneur de juger ce travail. Qu'il me soit permis de leur exprimer ma profonde gratitude.

Une partie du travail expérimental présenté dans ce mémoire a été effectué dans le service de Spectroscopie Infrarouge et Raman dirigé par Monsieur DELHAYE, Professeur à l'Université de Lille 1. Il me fait l'honneur de participer à mon jury. Je lui en suis extrêmement reconnaissant.

J'exprime également ma reconnaissance envers Monsieur BILLARD, Professeur à l'Université de Lille 1, qui a bien voulu accepter de faire partie de mon jury.

Cette étude a été rendue possible grâce à l'étroite et amicale collaboration de Madame CONSTANT. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ma reconnaissance pour la contribution qui est la sienne dans la partie expérimentale de ce travail et pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons échangées.

C'est avec beaucoup de plaisir que je remercie P. DESCHEERDER pour l'aide amicale et efficace qu'il a pu m'apporter tout au long de cette étude. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde sympathie.

Mes remerciements vont également à tous les chercheurs du laboratoire pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée et l'aide qu'ils m'ont apportée.

Enfin, je ne saurais oublier d'adresser mes sincères remerciements à tous ceux dont la compétence et l'habileté ont permis la réalisation de ce mémoire.

- à MM. JENNEQUIN, MICHON, ANDRIES, LEMAIRE, VANDERMOERE
- à Mme LECHIEN, qui a eu la tâche ingrate de dactylographier ce manuscrit
- à MM. DEHORTER et PLUQUET qui ont photocopié ce travail

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE I : METHODES SPECTROSCOPIQUES ET MOUVEMENTS MOLECULAIRES

- page 8* INTRODUCTION
- page 9* I. Spectroscopie d'absorption
- I.1. Principe et relation de base
 - I.2. Absorption dipolaire
 - I.3. Absorption infrarouge
- page 21* II. Spectroscopie de diffusion
- II.1. Principe et relation de base
 - II.2. Diffusion Rayleigh dépolarisée
 - II.3. Diffusion Raman
- page 30* III. Etude des conditions nécessaires à l'obtention d'informations monomoléculaires
- III.1. Rappel des hypothèses
 - III.2. Propriétés des fonctions de corrélation orientationnelles
 - 2.1. Propriétés intrinsèques
 - 2.2. Relation entre ϕ_{1R} et ϕ_{2R}
 - 2.3. Fonctions de corrélation $\phi_{\dot{u}}$, ϕ_{ω} , ϕ_J
- page 45* IV. Contrôle de la validité des hypothèses
- IV.1. Contrôle à partir des moments spectraux
 - IV.2. Contrôle à partir des temps de corrélation
 - IV.3. Contrôle à partir des fonctions de corrélation

CONCLUSION

CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX

<i>page 52</i>	<u>INTRODUCTION</u>
<i>page 53</i>	I. <u>Choix des molécules étudiées</u>
<i>page 56</i>	II. <u>Présentation générale des résultats expérimentaux</u> II.1. Spectres expérimentaux II.2. Fonctions de corrélation expérimentales
<i>page 61</i>	III. <u>Contrôle des informations expérimentales</u> III.1. Contrôle à partir des moments spectraux III.2. Contrôle à partir des temps de corrélation III.3. Contrôle à partir des fonctions de corrélation
	<u>CONCLUSION</u>

CHAPITRE III : MODELE THEORIQUE ET COMPARAISON AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

<i>page 67</i>	<u>INTRODUCTION</u>
<i>page 69</i>	I. <u>Procédé général d'étude. Types d'interactions étudiés</u> I.1. Procédé utilisé I.1.1. Méthode générale I.1.2. Procédé numérique I.2. Modèles d'interactions étudiés I.2.1. Fréquence des interactions I.2.2. Nature des interactions I.3. Prise en compte de la durée des interactions I.4. Caractéristiques finales du programme de simulation numérique
<i>page 82</i>	II. <u>Résultats obtenus</u> II.1. Résultats obtenus pour les temps de corrélation II.2. Fonctions de corrélation

page 88

III. Confrontation du modèle aux résultats expérimentaux

CONCLUSION

page 94

CONCLUSION GENERALE

page 96

ANNEXE

page 108

BIBLIOGRAPHIE

§§§

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

L'étude de la dynamique moléculaire en phase liquide a connu ces dernières années un développement considérable que l'on peut apprécier au nombre de publications et de colloques qui lui sont consacrés. Cependant, si les travaux sont nombreux et divers, ils ne font généralement appel qu'à une ou parfois deux méthodes d'investigation expérimentales et il est souvent difficile d'obtenir des informations sans ambiguïté. Par ailleurs, de par la complexité de l'état liquide, les mécanismes régissant les mouvements moléculaires peuvent être très différents suivant le système moléculaire étudié, les conditions de température, densité, etc... et la plupart des théories actuelles ne permettent pas de représenter toutes les situations pouvant exister en phase liquide. Ainsi, très souvent des méthodes d'ordre stochastique sont utilisées qui permettent l'obtention de résultats conformes à l'expérience mais ne donnent pas toujours une représentation physique claire et simple des phénomènes observés.

L'objectif de notre travail a été défini à la lumière de ces considérations. D'une part, nous avons recherché systématiquement à obtenir des renseignements aussi précis que possible sur la dynamique moléculaire en phase liquide en utilisant et en confrontant les informations expérimentales provenant de quatre méthodes spectroscopiques : l'absorption dipolaire, l'absorption infrarouge, la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman. D'autre part, nous avons recherché une méthode d'étude théorique permettant l'introduction de modèles simples et variés, afin de pouvoir représenter les différents processus régissant les mouvements moléculaires en phase liquide.

Dans ce but, une collaboration a été mise en place avec Madame Monique CONSTANT du laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman dirigé par Monsieur le Professeur DELHAYE. Monique CONSTANT s'est principalement préoccupée de la détermination des spectres infrarouge et Raman ainsi que de l'interprétation des phénomènes de relaxation vibrationnelle. Pour notre part, nous nous sommes chargés de la détermination des spectres d'absorption dipolaire, de l'exploitation numérique de l'ensemble des résultats expérimentaux et de l'interprétation des phénomènes liés aux mouvements orientationnels ; En conséquence, nous nous proposons de présenter dans ce mémoire les résultats correspondants.

Afin de bien situer le cadre de notre travail et de préciser ses apports et ses originalités, il nous a semblé intéressant de présenter un rapide historique du sujet tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique.

D'un point de vue expérimental, parmi les méthodes d'investigation que nous avons utilisées, la mesure de l'absorption dipolaire est certainement la plus ancienne. Si naguère, la limitation relative du domaine de fréquence explorable ne permettait d'aborder que l'étude des associations par liaison hydrogène, le développement des techniques dans le domaine millimétrique et surtout en infrarouge lointain autorisait bientôt l'étude des mouvements orientationnels de molécules légères, suffisamment simples pour être interprétées théoriquement. C'est ainsi que dans notre laboratoire, dès 1965, LEROY [1-4] fut l'un des premiers à effectuer l'étude expérimentale du spectre d'absorption dipolaire dans les domaines hertzien et infrarouge lointain de quelques molécules simples en phase liquide et à donner une première interprétation qualitative des phénomènes essentiels observés. A la même époque, des travaux analogues étaient entrepris par CHANTRY-GEBBIE [5], puis BROT-LASSIER CHANTRY-GEBBIE [6], FAUQUEMBERGUE [7-8] etc...

Du point de vue de l'exploitation des résultats expérimentaux, l'apport décisif fut le fait de KUBO, en 1957 [9] et 1959 [10], dont les travaux sur les systèmes dissipatifs linéaires et l'utilisation du concept de fonction de corrélation montraient qu'à partir des variations des grandeurs macroscopiques avec la fréquence, il était possible d'accéder à la dynamique de la matière. Ces résultats furent à l'origine de nombreux travaux (GLARUM [11], COLE [12] puis FATUZZO - MASON [13]) dont une étude critique a été publiée récemment par TITULAER et DEUTCH [14]. Ces recherches avaient pour but de relier la permittivité complexe des liquides polaires à la fonction de corrélation du moment dipolaire, caractéristique des mouvements d'orientation moléculaire. La détermination des spectres d'absorption dipolaire permettait dès lors d'accéder à la dynamique moléculaire orientationnelle.

En spectroscopie infrarouge et Raman, l'essor essentiel fut le fait de GORDON [15] qui mit en évidence l'intérêt de ces deux méthodes d'investigation dans l'étude de la dynamique moléculaire, en montrant que les profils spectraux infrarouge et Raman pouvaient, dans certains cas favorables, être reliés à des fonctions de corrélation moléculaire orientationnelles. En 1970 BRATOS [58] souligna l'influence de la relaxation du mouvement vibrationnel sur les profils de raies infrarouge et Raman. A la même époque, dans une étude expérimentale par spectrométrie Raman de quelques molécules toupies symétriques, en collaboration avec M. CONSTANT et M. DELHAYE [16], nous avons admis qu'il était possible de séparer les effets orientationnels et vibrationnels. Simultanément, MARECHAL et BRATOS [17, 18] démontraient théoriquement à quelles conditions il était possible de séparer ces effets pour une molécule diatomique et par la suite, BARTOLI - LITOVITZ [19] puis NAFIE - PETICOLAS [20] étendaient ce résultat au cas des molécules toupies symétriques.

Ces différentes méthodes spectroscopiques permettaient donc d'obtenir des informations sur la dynamique moléculaire à l'état liquide et il était intéressant de comparer les résultats obtenus. Dès 1970, nous avons procédé à une comparaison des renseignements fournis en absorption dipolaire et

en diffusion Raman, d'abord sur les temps de corrélation [16], puis sur les spectres et les fonctions de corrélation [21, 22, 23, 60] pour quelques molécules toupies symétriques. Par la suite, nous avons étendu cette méthode, en comparant les informations obtenues en absorption dipolaire, absorption infrarouge, diffusion Rayleigh et diffusion Raman [24]. C. BREUILLARD-ALLIOT [25, 26] effectuait, pour sa part, une étude très détaillée des différents modes fondamentaux de vibration de la molécule d'acétonitrile à l'aide de ses spectres infrarouge et de nos résultats en absorption dipolaire [7, 8]. Par ailleurs, de nombreuses études comparatives étaient effectuées principalement en infrarouge et Raman [27 - 31].

D'un point de vue théorique, depuis les travaux de DEBYE [32] qui proposait une première interprétation théorique des spectres d'absorption dipolaire, de nombreuses théories ont été proposées pour l'étude des mouvements moléculaires orientationnels en phase liquide. Pour un bon nombre de ces théories, l'état liquide est considéré soit comme une extension de l'état gazeux, soit comme une préfiguration de l'état solide. Dans le premier groupe de théories, on admet généralement que le mouvement naturel de la molécule n'est perturbé que pendant des intervalles de temps très courts où elle subit des interactions qui ont pour effet de lui faire perdre complètement son orientation ou son moment cinétique. C'est ainsi qu'en 1945, VAN VLECK et WEISSKOPF [33] ont pu retrouver les équations de DEBYE et qu'en 1965 GORDON [34] a proposé ses modèles M et J de diffusion généralisée qui sont maintenant utilisés de façon extensive. Ces modèles, qui ont été étendus au cas des molécules toupies symétriques par MAC CLUNG [35 - 36] et dans notre laboratoire par BLIOT [37 - 39], sont surtout applicables en phase gazeuse. On peut également aborder cette étude en exprimant les actions au sein du liquide par un potentiel intermoléculaire et le précurseur en ce domaine a été FROHLICH [40]. Dans un même ordre d'idées, on peut signaler également les travaux de GALATRY - ROBERT LE MEN [41 - 43], basés sur la détermination des potentiels intermoléculaires à l'aide d'un modèle de cage, mais dont l'application est limitée aux systèmes

moléculaires simples (tel HCl dans CCl_4). Enfin, plus récemment, LASSIER - BROT [44] puis BROT - DARMON [45] ont utilisé un modèle de potentiel plus élaboré, mais leur méthode semble davantage valable en phase plastique que liquide.

Cependant, il est bien évident que l'hypothèse d'une durée très courte d'interaction ne constitue souvent qu'une très grossière approximation, par ailleurs la phase liquide est généralement caractérisée par une structure trop désordonnée pour que l'hypothèse du champ moléculaire soit toujours applicable. Dans cette perspective l'utilisation de théories purement stochastiques peut paraître séduisante. C'est ainsi qu'ont été développées des théories basées soit sur le formalisme des cumulants (KUBO [46], SHIMIZU [47], LEROY [3]), BRATOS [18, 57]) soit sur le formalisme des fonctions mémoires introduites par MORI [48] et développées par HARP et BERNE [49], DESPLANQUES - CONSTANT - FAUQUEMBERGUE [50, 59], QUENTREC - BEZOT [51]. Ces théories présentent cependant le désavantage de ne pas toujours décrire de façon claire et physique les phénomènes expérimentaux observés.

De nos jours, une autre alternative s'offre aux chercheurs, compte tenu du développement considérable des moyens numériques de calcul, on peut penser traiter directement le problème sur ordinateur. C'est ainsi que s'est développée la dynamique moléculaire numérique, c'est-à-dire l'étude simultanée sur ordinateur du mouvement (translation-rotation) d'un nombre significatif, d'un point de vue statistique, de molécules dont on connaît le potentiel d'interaction binaire. Malheureusement cette méthode ne peut actuellement s'appliquer qu'aux molécules les plus simples, monoatomiques (VERLET [52] ou diatomiques (HARP et BERNE [49] ; QUENTREC [53])). Pour les molécules plus complexes, il s'agit de trouver d'autres procédés et nous nous sommes demandés si la méthode de Monte Carlo, appliquée avec succès aux semiconducteurs [54, 55] ne pouvait se révéler bénéfique dans l'étude de la dynamique orientationnelle à l'état liquide. Quelques exemples effectués sur les cristaux moléculaires étaient en effet encourageants [45]. C'est ainsi que nous avons développé un

procédé d'étude numérique, basé sur la méthode de Monte Carlo, du mouvement orientationnel d'une molécule soumise aux interactions aléatoires de son entourage et ce modèle a été publié en 1977 [56].

Ce rapide historique qui, sans être exhaustif, nous paraît relativement complet, montre que nous avons participé assez activement aux efforts de recherches dans ce domaine. Par rapport aux travaux effectués, les points suivants nous paraissent constituer la partie la plus originale de notre apport :

- l'obtention, dès 1970, en collaboration avec Madame CONSTANT, d'informations sur la dynamique moléculaire orientationnelle, à partir des spectres Raman.

- la réalisation de l'une des premières comparaisons systématiques des renseignements obtenus par quatre méthodes spectroscopiques.

- l'élaboration d'un procédé d'étude numérique original dont nous efforcerons de montrer qu'il présente deux avantages essentiels : - d'une part, il permet de tester les possibilités d'un grand nombre de types d'interactions pouvant exister en phase condensée, - d'autre part, le mouvement de la molécule soumise à ces interactions peut être complètement déterminé et, en conséquence, le calcul de l'ensemble des grandeurs statistiques caractéristiques de ce mouvement est possible. C'est ainsi que les différentes fonctions d'autocorrelation de la position et de la vitesse peuvent être calculées théoriquement et comparées aux déterminations expérimentales.

Nous nous proposons de présenter dans ce mémoire ces différentes contributions.

Dans un premier chapitre, nous rappelons les différentes théories qui permettent de relier les spectres d'absorption dipolaire, d'absorption infrarouge, de diffusion Rayleigh et de diffusion Raman aux grandeurs carac-

téristiques de la dynamique moléculaire, en nous efforçant de préciser les diverses hypothèses nécessaires à l'obtention d'informations monomoléculaires. Puis nous définissons les moyens dont nous disposons pour contrôler la validité de ces hypothèses.

Dans un second chapitre, après avoir défini les critères qui nous ont guidés dans le choix des molécules étudiées, nous présentons les différents résultats expérimentaux en insistant plus particulièrement sur les caractéristiques générales des profils spectraux et des fonctions de corrélation. Puis nous étudions de façon plus précise la nature des informations obtenues en essayant de dégager les cas où les mouvements orientationnels monomoléculaires sont prépondérants.

Le troisième chapitre est consacré à la description du modèle théorique et à son utilisation dans l'interprétation des informations expérimentales. Après avoir présenté en détail le procédé numérique mis au point, nous décrivons les principaux résultats obtenus pour les fonctions de corrélation de la position et de la vitesse. Enfin une comparaison avec les résultats déduits de l'expérience, par absorption dipolaire, infrarouge, diffusion Rayleigh et Raman est effectuée.

La description des techniques et des appareillages expérimentaux utilisés, tant en absorption dipolaire qu'en spectroscopie infrarouge et Raman est donnée en annexe.

CHAPITRE I

METHODES SPECTROSCOPIQUES

ET MOUVEMENTS MOLECULAIRES

Nous nous proposons dans ce chapitre de rappeler les différentes théories qui permettent de relier les spectres d'absorption dipolaire, d'absorption infrarouge, de diffusion Rayleigh et de diffusion Raman aux grandeurs caractéristiques de la dynamique moléculaire. Nous nous efforcerons en particulier de préciser les diverses hypothèses nécessaires à l'obtention d'informations sur les mouvements orientationnels monomoléculaires. Enfin nous essaierons de définir les moyens dont nous disposons pour contrôler la validité de ces hypothèses.

I. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

I.1. Principe et relations de base

Considérons un échantillon de matériau diélectrique soumis à un rayonnement électromagnétique. Sous l'action du champ électrique, le matériau acquiert une polarisation \vec{P} (moment dipolaire résultant par unité de volume), liée au champ électrique par la relation :

$$\vec{P} = \frac{\vec{M}}{V} = \epsilon_V (\vec{\epsilon} - 1) \cdot \vec{E} \quad (\text{I.1})$$

où \vec{M} est le moment dipolaire total de l'échantillon ϵ_V la permittivité du vide et $\vec{\epsilon}$ le tenseur permittivité relative du matériau.

Dans le cas de liquides isotropes, cas qui nous intéresse ici, $\vec{\epsilon}$ se réduit à un scalaire et les vecteurs \vec{P} et \vec{E} sont alors colinéaires^{*}. Lorsque le champ appliqué est statique E_0 , on obtient :

$$P_0 = \epsilon_V (\epsilon_0 - 1) E_0 \quad (\text{I.2})$$

où ϵ_0 est la permittivité relative statique du matériau.

^{*}En conséquence, nous ne considérerons par la suite que leurs modules

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

$$E = \bar{R}e \overset{\sim}{[E]} = Re [E_1 e^{i\omega t}]$$

on peut exprimer l'évolution de P sous la forme :

$$P = \frac{|\vec{M}|}{V} = Re \overset{\sim}{[P]}$$

avec
$$P = \epsilon_V \overset{\sim}{(\epsilon^* - 1)} \tilde{E} \quad (I.3)$$

On introduit ainsi la notion de permittivité relative complexe ϵ^* , grandeur qui se détermine généralement en mesurant la constante de propagation γ^* d'une onde électromagnétique dans le matériau. En effet, pour un matériau non magnétique et non conducteur, la constante de propagation γ^* ou l'indice complexe n^* , sont liés à $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ par les relations :

$$\gamma^*(\omega) = i \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon^*(\omega)} = \frac{\alpha(\omega)}{2} + i\beta(\omega) \quad (I.4)$$

$$n^*(\omega) = \sqrt{\epsilon^*(\omega)} = n(\omega) - ik(\omega)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide, α le coefficient d'absorption en puissance, $\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$ le facteur de phase, n l'indice du matériau et k le coefficient d'extinction.

Ces différentes grandeurs physiques sont liées entre elles par les relations :

$$n = \frac{\beta c}{\omega} = \frac{\lambda_v}{\lambda} \quad (\lambda_v \text{ et } \lambda \text{ longueur d'onde dans le vide et dans le matériau respectivement})$$

$$k = \frac{\alpha c}{2\omega}$$

$$\epsilon' = n^2 - k^2$$

$$\epsilon'' = 2nk = \frac{nc\alpha}{\omega} \quad (I.5)$$

$$\alpha = \frac{\omega\epsilon''}{nc}$$

Des techniques de mesure appropriées permettent de déterminer, selon la fréquence, α , β et n , d'où l'on peut déduire les valeurs expérimentales de $\epsilon'(\omega)$ et $\epsilon''(\omega)$ qu'il s'agit de relier à la microdynamique de la matière.

Lorsqu'on soumet l'échantillon de matériau diélectrique au rayonnement électromagnétique, l'Hamiltonien d'interaction matière-rayonnement s'écrit :

$$\Delta H = - \vec{M} [q(t)] \cdot \vec{E}_m(t)$$

où \vec{M} : est le moment électrique macroscopique de l'échantillon

$q(t)$: représente l'ensemble des coordonnées généralisées du système

$\vec{E}_m(t)$: le champ électrique microscopique (supposé uniforme) résultant du champ appliqué $\vec{E}(t)$

Si le champ électrique appliqué est suffisamment faible la perturbation peut être considérée comme proportionnelle à $\vec{E}(t)$ et l'on peut appliquer la théorie des systèmes dissipatifs linéaires de KUBO [10]

pour calculer la réponse du matériau, c'est-à-dire la polarisation apparaissant sous l'effet du champ $\vec{E}(t)$. Cette réponse est caractérisée par ϵ^* et l'on obtient :

$$\epsilon_V(\epsilon^* - 1) = - \frac{1}{3kTV} F(\omega) \cdot \frac{\tilde{E}_m(\omega)}{\tilde{E}(\omega)} \int_0^\infty \langle \vec{M}(0) \cdot \dot{\vec{M}}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (I.6)$$

où V est le volume de l'échantillon

$F(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2kT} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}$ est un facteur qui tient compte du phénomène d'émission induite [61]

$\frac{\tilde{E}_m(\omega)}{\tilde{E}(\omega)}$ caractérise le rapport du champ microscopique au champ appliqué

$\langle \rangle$ représente une moyenne prise sur le système à l'équilibre (non perturbé par le champ électrique)

L'expression précédente s'écrit après intégration :

$$\epsilon_V(\epsilon^* - 1) = + \frac{1}{3kTV} F(\omega) \cdot \frac{\tilde{E}_m(\omega)}{\tilde{E}(\omega)} \left\{ \langle \vec{M}^2(0) \rangle - i\omega \int_0^\infty \langle \vec{M}(0) \cdot \vec{M}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \right\} \quad (I.7)$$

On voit ainsi que la permittivité complexe ϵ^* et le coefficient d'absorption α dépendent essentiellement de la fonction d'autocorrélation du moment macroscopique à l'équilibre $\langle \vec{M}(0) \cdot \vec{M}(t) \rangle$ et c'est cette quantité que nous allons maintenant étudier de façon plus détaillée.

Le moment macroscopique est la somme de tous les moments microscopiques apparaissant dans l'échantillon : $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$. Etant donné le rôle indiscernable joué par les N molécules, on peut écrire :

$$\langle \vec{M}(0) \cdot \vec{M}(t) \rangle = N \langle \vec{\mu}_1(0) \cdot \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i(t) \rangle \quad (I.8)$$

Les variations temporelles des moments microscopiques $\vec{\mu}(t)$ sont liées aux réorientations des moments moléculaires, aux variations des moments moléculaires sous l'effet des fluctuations du champ intermoléculaire et aux vibrations internes des molécules. Pour tenir compte de ce dernier effet, on peut développer $\vec{\mu}(t)$ en série de Taylor, limitée à l'ordre 1, des coordonnées normales de vibration de la molécule

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\mu}^0(t) + \sum_V \Delta\mu^V(t) \cdot q^V(t) \quad (I.9)$$

où : - $\vec{\mu}^0(t)$ est la partie du moment microscopique indépendante de la vibration

$$- \Delta\mu^V(t) = \left[\frac{\partial \vec{\mu}(t)}{\partial q^V} \right]_{q^V=0} \quad \text{et } q^V \text{ caractérise la coordonnée normale de vibration}$$

La fonction de corrélation du moment macroscopique s'écrit alors :

$$\langle \vec{M}(0) \cdot \vec{M}(t) \rangle = N \sum_{i=1}^N \left\langle \left(\vec{\mu}_i^0(0) + \sum_V \Delta\mu_i^V(0) \cdot q_i^V(0) \right) \left(\vec{\mu}_i(t) + \sum_V \Delta\mu_i^V(t) \cdot q_i^V(t) \right) \right\rangle \quad (I.10)$$

quantité qui se sépare en deux termes :

- un terme indépendant des vibrations moléculaires qui va donner lieu à une absorption par dipôle ou absorption dipolaire :

$$\langle \vec{M}^0(0) \cdot \vec{M}^0(t) \rangle = N \sum_{i=1}^N \langle \vec{\mu}_i^0(0) \cdot \vec{\mu}_i^0(t) \rangle \quad (I.11)$$

- un terme dépendant des vibrations moléculaires qui va donner lieu à l'absorption infrarouge :

$$\langle \vec{M}^V(0) \cdot \vec{M}^V(t) \rangle = N \sum_{i=1}^N \sum_V \left\{ \langle \vec{\mu}_i^0(0) \cdot \Delta\mu_i^V(t) \cdot q_i^V(t) \rangle + \langle \vec{\mu}_i^0(t) \cdot \Delta\mu_i^V(0) \cdot q_i^V(0) \rangle + \langle \Delta\mu_i^V(0) \cdot q_i^V(0) \cdot \Delta\mu_i^V(t) \cdot q_i^V(t) \rangle \right\} \quad (I.12)$$

Nous allons maintenant étudier séparément ces deux types d'absorption.

I.2. Absorption dipolaire

Cette absorption, qui apparait dans le domaine de fréquences 0-300 cm⁻¹, c'est-à-dire dans les domaines hertzien et infrarouge lointain, dépend essentiellement des mouvements de reorientation des moments moléculaires et des fluctuations des moments induits liés aux variations du champ intermoléculaire. Dans ce cas la relation fondamentale (I.7) s'écrit :

$$\epsilon_V(\epsilon^* - \epsilon_\infty) = \frac{1}{3kTV} F(\omega) \cdot \frac{\tilde{E}_m(\omega)}{\tilde{E}(\omega)} \left\{ \langle \vec{M}^0(0)^2 \rangle - i\omega \int_0^\infty \langle \vec{M}^0(0) \cdot \vec{M}^0(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \right\} \quad (I.13)$$

où ϵ_∞ est la permittivité à "fréquence infinie", fréquence au dessus de laquelle les fluctuations orientationnelles et translationnelles de la molécule ne sont plus possibles. Par ailleurs, dans le domaine de fréquences concerné on a $\hbar\omega \ll kT$ et le facteur d'émission induite $F(\omega)$ est voisin de l'unité.

Le moment microscopique $\vec{\mu}^0(t)$, indépendant de la vibration, est la somme du moment permanent de la molécule et d'un moment induit par le champ intermoléculaire

$$\vec{\mu}^0(t) = \vec{\mu}^P(t) + \vec{\mu}^{ind}(t) \quad (I.14)$$

On a donc :

$$\langle \vec{M}^0(0) \cdot \vec{M}^0(t) \rangle = N \sum_{i=1}^N \langle (\vec{\mu}_1^P(0) + \vec{\mu}_1^{ind}(0)) \cdot (\vec{\mu}_i^P(t) + \vec{\mu}_i^{ind}(t)) \rangle \quad (1.15)$$

Cette quantité peut se décomposer : en un terme lié aux moments permanents

$N \sum_{i=1}^N \langle \vec{\mu}_1^P(0) \cdot \vec{\mu}_i^P(t) \rangle$ et un terme lié aux moments induits. On peut encore écrire :

$$\langle \vec{M}^0(0) \cdot \vec{M}^0(t) \rangle = N \langle \vec{\mu}_1^P(0) \cdot \vec{\mu}_1^P(t) \rangle + N \sum_{i=2}^N \langle \vec{\mu}_1^P(0) \cdot \vec{\mu}_i^P(t) \rangle + \langle \text{termes induits} \rangle \quad (\text{I.16})$$

On voit alors que l'absorption dipolaire résulte de la superposition de deux types d'absorption :

a) une absorption liée aux moments permanents $\vec{\mu}^P$ qui fait intervenir deux mécanismes :

- l'orientation aléatoire d'une molécule traduite par la quantité monomoléculaire $N \langle \vec{\mu}_1^P(0) \cdot \vec{\mu}_1^P(t) \rangle$

- les corrélations orientationnelles entre molécules voisines traduites par le terme $N \sum_{i=2}^N \langle \vec{\mu}_1^P(0) \cdot \vec{\mu}_i^P(t) \rangle$

b) une absorption liée aux moments induits

Ainsi, lorsqu'on désire obtenir des informations sur la dynamique monomoléculaire de la matière il est nécessaire :

- d'une part, d'étudier des molécules polaires ; en effet le terme monomoléculaire n'intervient que si la molécule possède un moment permanent.

- d'autre part, de rendre négligeables les corrélations orientationnelles entre molécules voisines.

- par ailleurs, de pouvoir tenir compte des moments induits.

- enfin, il est également nécessaire de connaître l'évolution avec la fréquence du rapport du champ microscopique au champ appliqué $\tilde{E}_m(\omega)/\tilde{E}(\omega)$.

Pour résoudre ces problèmes, en particulier pour rendre négligeable l'absorption liée aux corrélations orientationnelles entre molécul-

les voisines, une solution consiste à éloigner l'une de l'autre les molécules polaires en les plongeant dans un solvant non polaire. Par ailleurs, pour des solutions diluées d'un corps polaire dans un solvant non polaire, l'absorption due aux moments induits est essentiellement liée aux molécules de solvant et il est possible d'en tenir compte, tout au moins en première approximation, en soustrayant de l'absorption totale l'absorption du solvant. Enfin, on peut admettre, dans le cas de solutions diluées, que le rapport $\frac{\tilde{E}_m}{E}$ est indépendant de la fréquence. En effet, le champ appliqué polarise les molécules et cette polarisation s'établit de façon instantanée pour les molécules de solvant quelle que soit la fréquence du champ appliqué (tout au moins dans le domaine de fréquence étudié). Comme les molécules de solvant sont largement majoritaires, on peut alors admettre que le rapport du champ microscopique au champ appliqué reste constant : $\frac{\tilde{E}_m(\omega)}{E(\omega)} = \frac{E_{m_0}}{E_0}$.

Dans ces conditions, et avec ces approximations, la relation fondamentale (I.13) peut alors s'écrire :

$$\epsilon_V(\epsilon^* - \epsilon_\infty) = \frac{1}{3kTV} \frac{E_{m_0}}{E_0} \left\{ N \langle \vec{\mu}^P(0)^2 \rangle - i\omega \int_0^\infty N \langle \vec{\mu}^P(0) \cdot \vec{\mu}^P(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \right\} \quad (I.17)$$

soit en posant $\vec{\mu}^P = \vec{\mu}$

$$\epsilon_V(\epsilon^* - \epsilon_\infty) = \frac{N\mu^2}{3kTV} \cdot \frac{E_{m_0}}{E_0} \left\{ 1 - i\omega \int_0^\infty \frac{\langle \vec{\mu}(0) \cdot \vec{\mu}(t) \rangle}{\langle \mu^2(0) \rangle} e^{-i\omega t} dt \right\} \quad (I.18)$$

Si on fait $\omega = 0$, on obtient :

$$\epsilon_V(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) = \frac{N\mu^2}{3kTV} \cdot \frac{E_{m_0}}{E_0}$$

soit :

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_0^\infty \phi_\mu(t) e^{-i\omega t} dt \quad (I.20)$$

où :

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

est la fonction de corrélation du moment dipolaire.

Dans le cas où l'on étudie des molécules toupies symétriques, le moment dipolaire $\vec{\mu}$ est porté par l'axe de symétrie de la molécule repéré par le vecteur unitaire \vec{u} , et la fonction de corrélation microscopique ϕ_μ s'écrit :

$$\phi_\mu(t) = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle \quad (I.21)$$

Cette fonction, que nous noterons alors $\phi_{1R}(t)$, décrit les reorientations de l'axe de symétrie de la molécule polaire et peut nous permettre d'obtenir des informations sur la dynamique orientationnelle monomoléculaire au sein de la substance.

L'expression (I.20) peut encore s'écrire, en séparant parties réelle et imaginaire :

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} &= 1 - \omega \int_0^\infty \phi_{1R}(t) \sin \omega t dt \\ \frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} &= \omega \int_0^\infty \phi_{1R}(t) \cos \omega t dt \end{aligned} \quad (I.22)$$

et

$$\alpha = \frac{\omega \epsilon''}{nc} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{nc} \cdot \omega^2 \int_0^\infty \phi_{1R}(t) \cos \omega t dt$$

La connaissance de $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$, $\alpha(\omega)$ dans tout le domaine de fréquence concerné permet alors d'obtenir la fonction de corrélation $\phi_{1R}(t)$ par transformée de Fourier inverse de l'une quelconque des relations ci-dessus. En pratique, la fonction $\phi_{1R}(t)$ sera généralement déterminée à l'aide de la relation :

$$\phi_{1R}(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} \cdot \cos \omega t \cdot \frac{d\omega}{\omega} \quad (I.23)$$

Ainsi, l'étude de l'absorption dipolaire présentée par des corps polaires en solution diluée dans des solvants non polaires doit permettre d'obtenir des informations sur la dynamique orientationnelle monomoléculaire au sein du liquide.

Dans le cas de liquides polaires purs, les approximations que nous avons faites précédemment ne sont plus valables et en particulier il ne sera plus possible de négliger les corrélations orientationnelles entre molécules voisines. Cependant, dans la mesure où l'on peut admettre que l'absorption liée aux moments induits est faible devant l'absorption due aux moments permanents et que le rapport du champ microscopique au champ appliqué reste indépendant de la fréquence, la détermination de $\epsilon''(\omega)$ nous permettra de déterminer une fonction de corrélation "collective", caractéristique non seulement des mouvements monomoléculaires, mais également des corrélations orientationnelles entre molécules.

I.3. Absorption Infrarouge

Cette absorption est liée à la fonction de corrélation du moment de transition vibrationnel qui apparait du fait des vibrations internes de la molécule. Elle se situe donc dans le domaine des fréquences de vibration, c'est-à-dire en infrarouge moyen et proche ($300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)

La largeur des bandes de vibration est généralement faible vis à vis de la fréquence moyenne de vibration ω_V . Ainsi, dans la bande de fréquences correspondant à une vibration donnée, nous pourrions admettre que le facteur d'émission induite reste constant ainsi que le rapport des champs microscopique et appliqué. Leurs valeurs sont respectivement :

$$F(\omega_V) \text{ et } \frac{E_m(\omega_V)}{E(\omega_V)}$$

La relation fondamentale (I.7) devient alors :

$$\epsilon_V(\epsilon^* - 1) = \frac{1}{3kTV} F(\omega_V) \frac{E_m(\omega_V)}{E(\omega_V)} \left\{ \langle \vec{M}^V(0)^2 \rangle - i\omega \int_0^\infty \langle \vec{M}^V(0) \cdot \vec{M}^V(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \right\} \quad (\text{I.24})$$

Si l'on admet que la molécule se réoriente de façon aléatoire et que l'on peut négliger le couplage entre les mouvements de rotation et de vibration, la fonction de corrélation du moment de transition vibrationnel macroscopique se met sous la forme :

$$\langle \vec{M}^V(0) \cdot \vec{M}^V(t) \rangle = N \sum_{i=1}^N \sum_V \langle \Delta \mu_1^V(0) \cdot \Delta \mu_i^V(t) \rangle \langle q_1^V(0) \cdot q_i^V(t) \rangle \quad (\text{I.25})$$

Par ailleurs, si l'on admet que les phases des vibrations des différentes molécules ne sont pas corrélées, c'est à dire $\langle q_1^V(o).q_1^V(t) \rangle = 0$ si $i \neq 1$ on obtient alors :

$$\langle M^V(o).M^V(t) \rangle = N \sum_V \langle \Delta\mu_1^{\vec{V}}(o).\Delta\mu_1^{\vec{V}}(t) \rangle \langle q_1^V(o).q_1^V(t) \rangle \quad (I.26)$$

Dans le cas particulier où l'on étudie une vibration totalement symétrique d'une molécule toupie symétrique, la quantité $\Delta\mu^{\vec{V}}(t)$ est portée par l'axe de symetrie de la molécule de vecteur unitaire $\vec{u}(t)$. Soit $\Delta\mu^{\vec{V}} = \Delta\mu \cdot \vec{u}$, et l'on obtient dans ces conditions :

$$\langle M^V(o).M^V(t) \rangle = N\Delta\mu^2 \langle \vec{u}(o).\vec{u}(t) \rangle \langle q^V(o).q^V(t) \rangle \quad (I.27)$$

La fonction de corrélation du moment de transition vibrationnel macroscopique est alors une quantité uniquement monomoléculaire et apparait comme le produit de deux fonctions de corrélation microscopiques :

- la fonction de corrélation orientationnelle

$$\phi_{1R}(t) = \langle \vec{u}(o).\vec{u}(t) \rangle \quad (I.28)$$

- une fonction de corrélation vibrationnelle

$$\phi_V(t) = \langle q^V(o).q^V(t) \rangle \quad (I.29)$$

Ainsi la partie imaginaire de la relation (I.24) s'écrit :

$$\epsilon_V \epsilon''(\omega) = \frac{N\Delta\mu^2}{3kTV} F(\omega_V) \frac{E_m(\omega_V)}{E(\omega_V)} \omega \int_0^\infty \phi_{1R}(t) \cdot \phi_V(t) \cos\omega t dt \quad (I.30)$$

et en définissant à la suite de Gordon [15] le profil d'absorption infrarouge par :

$$I_{IR}(\omega) = \frac{3kTV}{N\Delta\mu^2} \frac{E(\omega_V)}{E_m(\omega_V)} \cdot \frac{\epsilon_V \epsilon''}{F(\omega_V)\omega} \quad (I.31)$$

il vient :

$$I_{IR}(\omega) = \int_0^{\infty} \phi_{1R}(t) \cdot \phi_V(t) \cos \omega t \, dt \quad (I.32)$$

Le profil infrarouge apparait alors comme la convolution d'un profil orientationnel $I_{1R}(\omega)$ et d'un profil vibrationnel $I_V(\omega)$

$$I_{IR}(\omega) = I_{1R}(\omega) * I_V(\omega) \quad (I.33)$$

Il est ainsi possible, par transformée de Fourier inverse de la relation (I.32) de déterminer la quantité $\phi_{1R}(t) \cdot \phi_V(t)$. L'obtention d'informations sur la dynamique monomoléculaire orientationnelle nécessite alors la connaissance préalable de la fonction de corrélation vibrationnelle $\phi_V(t)$

II. SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION

II.1. Principe et relations de base

Considérons un échantillon de matériau diélectrique soumis à un rayonnement électromagnétique et soit $\vec{\epsilon}_I$ le vecteur unitaire parallèle au champ électrique incident $E(t)$. Ce champ va polariser chaque molécule de l'échantillon et créer un moment induit $\vec{\mu}$, lié au tenseur polarisabilité $\vec{\alpha}$ de la molécule par la relation

$$\vec{\mu}(t) = \vec{\alpha}(t) \vec{\epsilon}_I E(t) \quad (II.1)$$

soit, pour les N molécules de l'échantillon soumises au même champ $E(t)$ * :

$$\vec{M}(t) = \sum_{i=1}^N \vec{\alpha}_i(t) \vec{\epsilon}_I E(t) \quad (II.2)$$

* Il faut considérer ici un volume diffusant plus petit que la longueur d'onde de la lumière incidente

A ce moment induit va correspondre un dipole oscillant qui va créer dans tout l'espace un champ électrique diffusé dont les caractéristiques à grande distance sont déterminées par $\ddot{\vec{M}}(t)$. Si $\vec{\epsilon}_D$ est la direction de polarisation suivant laquelle on observe l'intensité diffusée, le moment induit qui nous intéresse est la projection de $\ddot{\vec{M}}(t)$ sur $\vec{\epsilon}_D$, soit :

$$M_D(t) = \sum_{i=1}^N \vec{\epsilon}_D \cdot \vec{i} \ddot{\alpha}_i(t) \cdot \vec{\epsilon}_I E(t) \quad (II.3)$$

Le champ électrique diffusé $E_D(t)$, de polarisation parallèle à $\vec{\epsilon}_D$, est directement proportionnel à $\ddot{M}_D(t)$ et ses caractéristiques spectrales sont alors données, à un coefficient près, par l'intensité spectrale de la fonction aléatoire $\ddot{M}_D(t)$, soit :

$$I_D(\omega_D) = K \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \ddot{M}_D(0) \cdot \ddot{M}_D(t) \rangle e^{i\omega_D t} dt \quad (II.4)$$

où encore :

$$I_D(\omega_D) = K\omega_D^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle M_D(0) \cdot M_D(t) \rangle e^{i\omega_D t} dt \quad (II.5)$$

Si le champ électrique incident est monochromatique :

$E(t) = \text{Re} \left[E e^{-i\omega_0 t} \right]$, l'expression précédente s'écrit, compte tenu du rôle indiscernable des N molécules de l'échantillon :

$$I_D(\omega') = NK\omega_D^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle (\vec{\epsilon}_D \cdot \vec{i} \ddot{\alpha}_i(0) \cdot \vec{\epsilon}_I) \left(\sum_{i=1}^N \vec{\epsilon}_D \cdot \vec{i} \ddot{\alpha}_i(t) \cdot \vec{\epsilon}_I \right) \rangle e^{i\omega' t} dt \quad (II.6)$$

où les pulsations ω' sont repérées par rapport à la pulsation ω_0 du champ incident ($\omega' = \omega_D - \omega_0$).

L'intensité diffusée dépend des directions respectives des vecteurs unitaires $\vec{\epsilon}_I$ et $\vec{\epsilon}_D$, et en pratique deux cas sont envisagés :

- les vecteurs $\vec{\epsilon}_I$ et $\vec{\epsilon}_D$ sont parallèles et l'intensité diffusée est alors notée $I_{\parallel}(\omega')$

- les vecteurs $\vec{\epsilon}_I$ et $\vec{\epsilon}_D$ sont orthogonaux et l'intensité diffusée est notée $I_{\perp}(\omega')$

Par ailleurs, on peut décomposer le tenseur $\vec{\alpha}$, en une partie isotrope $\bar{\alpha}$ (proportionnelle à sa trace) invariante dans la rotation de la molécule et une partie anisotrope $\vec{\beta}$ qui dépend des mouvements de réorientation de la molécule :

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \text{Trace } (\vec{\alpha}) \quad (II.7)$$

$$\vec{\beta} = \vec{\alpha} - \bar{\alpha} \vec{U} \quad \text{où } \vec{U} \text{ est la matrice unité}$$

L'intensité diffusée peut alors être décomposée en une partie "isotrope" I_{iso} , liée à $\bar{\alpha}$ et indépendante de l'orientation moléculaire, et une partie "anisotrope" I_{anis} liée à $\vec{\beta}$ et qui dépend des mouvements de réorientation de la molécule.

En particulier, on montre [13, 62] que, dans le cas d'une géométrie perpendiculaire, l'intensité mesurée I_{\perp} est directement proportionnelle à I_{anis} alors que dans le cas d'une géométrie parallèle, I_{\parallel} est une combinaison linéaire des intensités isotrope et anisotrope

$$I_{\perp} = A I_{anis} \quad (II.8)$$

$$I_{\parallel} = B I_{iso} + C I_{anis}$$

Les coefficients A, B, C dépendent de la géométrie du dispositif expérimental et résultent de la prise de moyenne dans tout l'espace des différents cosinus directeurs que forment les axes principaux du tenseur polarisabilité avec $\vec{\epsilon}_I$ et $\vec{\epsilon}_D$. Il est alors possible, à partir de la détermination expérimentale de $I_{\perp}(\omega)$ et $I_{\parallel}(\omega)$, d'obtenir les spectres isotrope et anisotrope $I_{iso}(\omega)$ et $I_{anis}(\omega)$. Il s'agit de déterminer dans quelle mesure la connaissance de ces spectres peut nous apporter des informations sur la dynamique moléculaire en milieu condensé.

Le choix de configurations expérimentales particulières (géométrie parallèle ou perpendiculaire) permet de sélectionner séparément chaque élément α_{jk} du tenseur polarisabilité, et il est alors possible, à la suite de Bartoli et Litovitz [19] de considérer une intensité diffusée de la forme :

$$I_{jk}(\omega') = NK_D^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^3 \langle \alpha_{1jk}(0) \cdot \alpha_{ijk}(t) \rangle e^{i\omega't} dt = NK_D^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{jk}(t) e^{i\omega't} dt \quad (II.9)$$

La dépendance temporelle de l'élément $\alpha_{jk}(t)$ résulte de divers processus moléculaires tels que réorientations, collisions et en particulier vibrations de la molécule. On peut alors développer, l'élément de tenseur $\alpha_{jk}(t)$ en série de Taylor limitée au premier ordre, des puissances des coordonnées normales de vibration $q(t)$ soit :

$$\alpha_{jk}(t) = \alpha_{jk}^0(t) + \sum_V \alpha_{jk}^V(t) \cdot q^V(t) \quad (II.10)$$

où v caractérise la coordonnée normale de vibration et où la dépendance temporelle des éléments $\alpha_{jk}^0(t)$ et $\alpha_{jk}^v(t) = \left[\frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial q^v} \right]_{q^v=0}$ résulte uniquement des collisions et des orientations moléculaires.

Si l'on admet que les vibrations internes et les réorientations moléculaires ne sont pas couplées et que les modes normaux de vibration peuvent être traités comme des oscillateurs indépendants on peut écrire :

$$\begin{aligned} \phi_{jk}(t) = \sum_{i=1}^N \langle \alpha_{jk}^0(0) \cdot \alpha_{jk}^0(t) \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \alpha_{jk}^0(0) \cdot \alpha_{jk}^0(t) \rangle \\ &+ \sum_{i=1}^N \sum_v \langle \alpha_{jk}^v(0) \cdot \alpha_{jk}^v(t) \rangle \cdot \langle q^v(0) \cdot q^v(t) \rangle \end{aligned} \quad (II.11)$$

Dans cette expression, le premier terme n'est pas affecté par les vibrations et donne lieu à la diffusion "basses fréquences" que l'on appellera ici, pour simplifier, "diffusion Rayleigh dépolarisée" comme il est fait généralement dans la littérature *.

Le second terme, au contraire, dépend des vibrations intramoléculaires et la diffusion Raman qui en résulte va apparaître pour des fréquences décalées de ω_v par rapport à la fréquence ω_0 du champ exciteur (ω_v : fréquence de la $v^{\text{ième}}$ vibration).

Nous allons maintenant étudier séparément ces deux types de diffusion.

* Il est à noter que le terme "diffusion Rayleigh" ne concerne que la diffusion sans changement de fréquence.

II.2. Diffusion Rayleigh dépolarisée

Comme nous venons de le voir, le spectre de diffusion Rayleigh est lié à la quantité :

$$\phi_{jk}(t) = \langle \alpha_{jk}^0(0) \cdot \sum_{i=1}^N \alpha_{jk}^0(t) \rangle \quad (\text{II.12})$$

Cette quantité peut encore s'écrire :

$$\phi_{jk}(t) = \langle \alpha_{jk}^0(0) \cdot \alpha_{jk}^0(t) \rangle + \sum_{i=2}^N \langle \alpha_{jk}^0(0) \cdot \alpha_{jk}^0(t) \rangle \quad (\text{II.13})$$

où l'on a séparé les contributions monomoléculaires et multimoléculaires.

Contrairement au cas de l'absorption dipolaire, il n'est pas possible ici, de rendre négligeable la contribution multimoléculaire en plongeant la molécule étudiée dans un solvant non polaire. En effet, les molécules de solvant donnent généralement une intensité diffusée comparable ou même supérieure à celle de la molécule étudiée. Il faut donc se limiter à l'étude des liquides purs. Cependant, dans la mesure où l'on peut admettre, à priori, que l'influence des effets coopératifs est négligeable, le spectre de diffusion Rayleigh ne dépend que de la fonction de corrélation monomoléculaire :

$\phi_{jk}(t) = \langle \alpha_{jk}^0(0) \cdot \alpha_{jk}^0(t) \rangle$ et cette fonction est indépendante des mouvements de vibration.

D'un point de vue expérimental, seul le spectre anisotrope dépend des mouvements orientationnels de la molécule et peut donc nous apporter des informations en diffusion basses fréquences. En particulier lorsque la molécule étudiée est du type toupie symétrique, on montre [19 - 20] que le spectre anisotrope "normalisé" est donné par :

$$\tilde{I}_{\text{anis}}(\omega) = \frac{I_{\text{anis}}(\omega)}{\int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{anis}}(\omega) d\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{2R}(t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{II.14})$$

où :

$$\phi_{2R}(t) = \frac{1}{2} \{3 \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle^2 - 1\} \quad (\text{II.15})$$

\vec{u} : vecteur unitaire repérant la direction de l'axe de symétrie de la molécule.

Il est alors possible, par transformée de Fourier du spectre expérimental $I_{\text{anis}}(\omega)$, d'obtenir la fonction de corrélation monomoléculaire $\phi_{2R}(t)$ caractéristique des mouvements de réorientation de la molécule étudiée.

Dans le cas général, le spectre de diffusion basses fréquences dépend non seulement des réorientations de la molécule mais aussi des effets de réorientation collectifs et des collisions intermoléculaires. La fonction de corrélation $\phi_{2R}(t)$ déterminée expérimentalement dépend alors de ces différents effets et n'est plus une fonction purement caractéristique des mouvements de réorientation monomoléculaire.

II.3. Diffusion Raman

Le spectre de diffusion Raman dépend de la fonction de corrélation $\phi_{jk}^V(t)$ définie par :

$$\phi_{jk}^V(t) = \sum_{i=1}^N \sum_V \langle \alpha_{jk}^V(0) \cdot \alpha_{jk}^V(t) \rangle \langle q^V(0) \cdot q^V(t) \rangle \quad (\text{II.16})$$

Pour une vibration donnée, caractérisée par une pulsation moyenne de vibration ω_v , le spectre de diffusion Raman apparait translaté de ω_v par rapport à la pulsation ω_0 du champ excitateur et dépend de la fonction :

$$\phi_{jk}^v(t) = \sum_{i=1}^N \langle \alpha_{jk}^v(0) \cdot \alpha_{jk}^v(t) \rangle \langle q^v(0) \cdot q^v(t) \rangle \quad (\text{II.17})$$

où v a une valeur fixée, caractéristique de la vibration étudiée.

On admet généralement que les phases des vibrations des différentes molécules sont aléatoires et il en résulte que :

$$\langle \alpha_{jk}^v(0) \cdot \alpha_{jk}^v(t) \rangle = 0 \quad \text{si } i \neq 1 \quad (\text{II.18})$$

La fonction de corrélation qui intervient en diffusion Raman s'écrit alors :

$$\phi_{jk}^v(t) = \langle \alpha_{jk}^v(0) \cdot \alpha_{jk}^v(t) \rangle \langle q^v(0) \cdot q^v(t) \rangle \quad (\text{II.19})$$

La non cohérence des mouvements de vibration constitue alors un facteur de décorrélation spatiale et la fonction de corrélation impliquée en diffusion Raman est une quantité monomoléculaire qui apparait comme le produit de deux fonctions :

- une fonction qui ne dépend que des mouvements de réorientation de la molécule :

$$\langle \alpha_{jk}^v(0) \cdot \alpha_{jk}^v(t) \rangle$$

- une fonction qui ne dépend que des mouvements de vibration :

$$\langle q^v(0) \cdot q^v(t) \rangle$$

D'un point de vue expérimental, nous avons vu qu'il était possible de déterminer deux spectres : le spectre isotrope ne dépendant que des mouvements de vibration et le spectre anisotrope qui dépend à la fois des mouvements de vibration et de réorientation.

Les éléments de tenseur α_{jk}^V qui interviennent dans l'expression du spectre isotrope sont indépendants du temps. Le spectre isotrope "normalisé" peut s'écrire :

$$\tilde{I}_{iso}(\omega) = \frac{I_{iso}(\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty} I_{iso}(\omega) d\omega} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_V e^{i\omega t} dt \quad (II.20)$$

où :

$$\phi_V = \frac{\langle q^V(0) \cdot q^V(t) \rangle}{\langle q^V(0) \cdot q^V(0) \rangle} \quad \text{est une fonction de corrélation caractéristique des mouvements de vibration.}$$

Par contre, les éléments α_{jk}^V qui interviennent dans l'expression du spectre anisotrope dépendent du temps. Ce spectre anisotrope apparaît comme la transformée de Fourier d'un produit de deux fonctions, l'une orientationnelle et l'autre vibrationnelle. En particulier, dans le cas d'une vibration totalement symétrique d'une molécule toupie symétrique, le spectre anisotrope normalisé prend la forme :

$$\tilde{I}_{anis}(\omega) = \frac{I_{anis}(\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty} I_{anis}(\omega) d\omega} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{2R}(t) \cdot \phi_V(t) e^{i\omega t} dt \quad (II.21)$$

où la fonction $\phi_{2R}(t)$ a la même expression qu'en diffusion Rayleigh et où les fonctions vibrationnelles qui interviennent dans l'expression des spectres

isotrope et anisotrope sont identiques [62] (comme elles sont identiques à la fonction vibrationnelle qui intervient en spectroscopie Infrarouge).

Il est alors possible, par transformation de Fourier inverse des profils isotrope et anisotrope normalisés de déterminer séparément les fonctions $\phi_{2R}(t)$ et $\phi_V(t)$ par les relations :

$$\begin{aligned} \phi_V(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{I}_{iso}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \\ \phi_{2R}(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{I}_{anis}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega / \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{I}_{iso}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \end{aligned} \quad (II.22)$$

Ainsi, la spectroscopie Raman présente l'avantage de pouvoir déterminer séparément deux fonctions monomoléculaires, caractéristiques respectivement des mouvements de vibration et de réorientation de la molécule étudiée.

III. ETUDE DES CONDITIONS NECESSAIRES A L'OBTENTION D'INFORMATIONS MONOMOLECULAIRES

III.1. Rappel des hypothèses

L'étude qui vient d'être présentée a laissé entrevoir une grande analogie entre les spectroscopies d'absorption et de diffusion, et plus précisément, entre l'absorption dipolaire et la diffusion Rayleigh d'une part, et entre l'absorption infrarouge et la diffusion Raman d'autre part. Elle nous a également montré qu'à partir des spectres obtenus par chaque méthode spectroscopique, il était possible d'accéder à la dynamique monomoléculaire.

Cependant, au cours de cette étude il a été nécessaire d'introduire un certain nombre d'hypothèses qui sont rappelées dans le tableau I et que nous classerons en deux catégories :

METHODE	ABSORPTION DIPOLAIRE	ABSORPTION INFRAROUGE	DIFFUSION RAYLEIGH	DIFFUSION RAMAN
OPERATEURS	$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$ <p>moment électrique macroscopique</p>	$\vec{M}_{\text{vib}} = \sum \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q^v} \cdot q^v$ <p>moment de transition vibrationnel</p>	$\vec{\alpha} = \sum_i \vec{\alpha}_i$ <p>tenseur polarisabilité</p>	$\vec{d}\vec{\alpha} = \sum_v \frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial q^v} \cdot q^v$ <p>tenseur associé à la transition 0 → v</p>
HYPOTHESES	- Champ appliqué faible			
	$\frac{E_m}{E}$ indépendant de ω			
		<ul style="list-style-type: none"> - Vibration-Rotation non couplées - Incohérence des phases de vibration 		<ul style="list-style-type: none"> - Vibration-Rotation non couplées - Incohérence des phases de vibration
PROCESSUS CONCERNES	<ul style="list-style-type: none"> - M^{vt} orientationnel monomoléculaire - M^{vts} collectifs - Absorption induite 	<ul style="list-style-type: none"> - M^{vt} orientationnel monomoléculaire - Relaxation vibrationnelle 	<ul style="list-style-type: none"> - M^{vt} orientationnel monomoléculaire - M^{vts} collectifs - Diffusion induite par collisions 	<ul style="list-style-type: none"> - M^{vt} orientationnel monomoléculaire - Relaxation vibrationnelle

TABLEAU 1



a) Hypothèses permettant de relier les grandeurs expérimentales à des grandeurs physiques macroscopiques :

1) - Le champ appliqué sur l'échantillon est supposé suffisamment faible pour que la perturbation qu'il apporte au système puisse se traiter selon la théorie de la réponse linéaire

2) - En spectroscopie d'absorption, le rapport du champ agissant au niveau des molécules au champ de Maxwell à l'intérieur de l'échantillon est supposé indépendant de la fréquence. De nombreux auteurs se sont penchés sur ce problème et, selon les modèles et les méthodes employées, ont obtenu des résultats différents [12, 63-65] . Signalons cependant que cette hypothèse est d'autant mieux vérifiée que l'on étudie des solutions diluées d'un corps polaire dans un solvant non polaire.

3) - La rotation a été traitée par la mécanique classique. Cette hypothèse se justifie pleinement étant donné le moment d'inertie important des molécules étudiées ; la constante de rotation est très faible et les niveaux quantiques rotationnels sont alors fondus en un continuum.

4) - On a supposé que les mouvements de vibration et de rotation étaient indépendants. Cette hypothèse est certainement plus approchée puisqu'il existe un couplage entre vibration et rotation, mais les effets correspondants sont très faibles et pour les observer il faut étudier la molécule isolée, en phase gazeuse pour des pressions très faibles. Si l'on travaille en phase liquide, les interactions moléculaires vont se traduire par des effets beaucoup plus importants et il semble peu probable, tout au moins pour le type de molécule étudiée, que l'interaction vibration-rotation puisse contribuer de façon appréciable à l'élargissement des profils d'absorption ou de diffusion.

b) Hypothèses qui permettent de relier les grandeurs macroscopiques aux grandeurs physiques microscopiques et à partir desquelles il est possible d'obtenir des informations sur la dynamique monomoléculaire au sein du liquide.

1) - En absorption dipolaire et en diffusion Rayleigh il est possible d'obtenir des informations sur la dynamique orientationnelle monomoléculaire au sein du liquide, à condition d'admettre que les effets coopératifs ainsi que moments induits et polarisabilité induite sont négligeables. Si dans le cas de l'absorption dipolaire ces hypothèses peuvent être justifiées par un choix de conditions expérimentales favorables (solutions diluées) il n'en reste pas moins que ces approximations sont faites "à priori" et qu'il est nécessaire d'en contrôler la validité pour chaque cas expérimental envisagé.

2) - En absorption infrarouge et diffusion Raman, l'hypothèse généralement justifiée, de l'incohérence des phases de vibration des différentes molécules nous permet d'obtenir des informations sur la dynamique monomoléculaire, même lorsque les effets coopératifs ne sont pas négligeables au sein du liquide étudié. Cependant, lorsque l'on s'intéresse, comme c'est le cas ici, aux mouvements orientationnels de la molécule, une restriction supplémentaire s'impose. En effet, il est difficile pour une molécule quelconque, d'étudier sélectivement les réorientations autour des différents axes d'inertie moléculaire [20], seul le cas de molécules toupies symétriques (et plus particulièrement l'étude des vibrations totalement symétriques) permet de déterminer les réorientations de l'axe de symétrie \vec{u} de la molécule.

Lorsque toutes ces hypothèses sont vérifiées, les méthodes spectroscopiques envisagées précédemment, conduisent à la détermination des fonctions de corrélation orientationnelles $\phi_{1R}(t)$ et $\phi_{2R}(t)$, qui apparaissent comme les polynômes de Legendre de 1ère et 2ème espèce de la variable $\langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle$, et dont il convient maintenant de rappeler quelques propriétés.

III.2. Propriétés des fonctions de corrélation ----- orientationnelles -----

III.2.1. Propriétés intrinsèques -----

Nous nous intéressons à un ensemble de molécules toupies symétriques de moments d'inertie principaux $I_A = I_B \neq I_C$ avec $I_C = I'$ et $I_A = I$.

L'axe de symétrie d'une molécule étant repéré par le vecteur unitaire \vec{u} , les fonctions de corrélation orientationnelles ϕ_{1R} et ϕ_{2R} ont pour expressions :

$$\begin{aligned} \phi_{1R}(t) &= \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle \\ \phi_{2R}(t) &= \frac{3}{2} \langle (\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t))^2 \rangle - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad \text{(III.1)}$$

et les temps de corrélation correspondants sont définis par :

$$\tau_{\ell R} = \int_0^{\infty} \phi_{\ell R}(t) dt \quad \ell = 1, 2 \quad \text{(III.2)}$$

Le système de molécules étant en équilibre thermodynamique, la variable $\vec{u}(t)$, ainsi que toutes ses dérivées temporelles, vérifient la condition :

$$\frac{d}{d\tau} \left[\langle \vec{u}(\tau) \cdot \vec{u}(\tau + t) \rangle \right] = 0$$

$\vec{u}(t)$ est alors une variable stationnaire et les fonctions ϕ_{1R} et ϕ_{2R} sont invariantes par translation de l'origine des temps. Il en résulte, en mécanique classique, que ϕ_{1R} et ϕ_{2R} sont des fonctions réelles et paires et qu'il en est de même pour les densités spectrales dont elles sont les transformées de Fourier.

Ces densités spectrales, que nous noterons $\tilde{I}_{1R}(\omega)$ et $\tilde{I}_{2R}(\omega)$, peuvent être obtenues ^{*}, soit directement en absorption dipolaire et en diffusion Rayleigh, soit à partir des spectres infrarouge et Raman anisotrope après déconvolution du profil vibrationnel.

On a alors la relation :

$$\phi_{\ell R}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{I}_{\ell R}(\omega) \cos \omega t \, d\omega \quad \text{avec } \ell = 1, 2 \quad (\text{III.4})$$

Soit, en développant $\cos \omega t$ en série et en permutant sommation et intégration :

$$\phi_{\ell R}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{t^{2n}}{2n!} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{I}_{\ell R}(\omega) \cdot \omega^{2n} \, d\omega = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{t^{2n}}{2n!} M_{\ell R}(2n) \quad (\text{III.5})$$

Dans cette expression interviennent les moments spectraux [66] définis par :

$$\begin{aligned} M_{1R}(2n) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^{2n} \tilde{I}_{1R}(\omega) \, d\omega \\ M_{2R}(2n) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^{2n} \tilde{I}_{2R}(\omega) \, d\omega \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

^{*} Dans le cas où les hypothèses exposées au paragraphe III.1 sont vérifiées.

d'autre part, on peut développer $\phi_{\ell R}(t)$ en série de Taylor :

$$\phi_{\ell R}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \phi_{\ell R}^{(2n)}(0) \frac{t^{2n}}{2n!} \quad (\text{III.7})$$

et il vient, en identifiant les deux développements :

$$\phi_{\ell R}^{(2n)}(0) = (-1)^n M_{\ell R}(2n) = (-1)^n \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^{2n} \tilde{I}_{\ell R}(\omega) d\omega \quad (\text{III.8})$$

Les premiers termes des développements de $\phi_{1R}(t)$ et $\phi_{2R}(t)$ peuvent se calculer en utilisant les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{u}}{dt} &= \vec{u}(t) = \vec{\omega}_{\perp} \wedge \vec{u} = \frac{\vec{J}}{I} \wedge \vec{u} \\ \vec{J} &= I\vec{\omega}_{\perp} + I'\vec{\omega}_{\parallel} \quad \vec{\omega} = \vec{\omega}_{\perp} + \vec{\omega}_{\parallel} \\ \vec{N} &= \frac{d\vec{J}}{dt} = I \frac{d\vec{\omega}_{\perp}}{dt} + I' \frac{d\vec{\omega}_{\parallel}}{dt} = \vec{N}_{\perp} + \vec{N}_{\parallel} \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

Dans ces expressions, \vec{J} est le vecteur moment cinétique, $\vec{\omega}_{\parallel}$, $\vec{\omega}_{\perp}$, \vec{N}_{\parallel} et \vec{N}_{\perp} sont les composantes respectivement parallèle et perpendiculaire à \vec{u} , du vecteur rotation $\vec{\omega}$ et du couple \vec{N} agissant sur la molécule.

Avec ces notations on obtient :

$$\begin{aligned} \phi_{1R}^{(2)}(0) &= - \langle \dot{u}(0)^2 \rangle = - \langle \omega_{\perp}(0)^2 \rangle \\ \phi_{2R}^{(2)}(0) &= - 3 \langle \dot{u}(0)^2 \rangle = - 3 \langle \omega_{\perp}(0)^2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

Or les vitesses de rotation des molécules sont régies par la distribution de Maxwell, on obtient alors :

$$\langle \omega_{\perp}^2 \rangle = \frac{2kT}{I} \quad (\text{III.11})$$

soit :

$$M_{1R}(2) = -\phi_{1R}^2(0) = \frac{2kT}{I} = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \tilde{I}_{1R}(\omega) d\omega \quad (\text{III.12})$$

$$M_{2R}(2) = -\phi_{2R}^2(0) = \frac{6kT}{I} = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \tilde{I}_{2R}(\omega) d\omega \quad (\text{III.13})$$

On constate que les variations au voisinage de zéro des fonctions de corrélation ϕ_{1R} et ϕ_{2R} , déterminées par leur moment d'ordre 2 respectif, ne dépendent que de I et T , à l'exclusion des forces intermoléculaires. Les effets de celles-ci n'interviennent, en mécanique classique, qu'à partir des termes en t^4 . On montre en particulier que :

$$\begin{aligned} M_{1R}(4) &= \phi_{1R}^{(4)}(0) = \langle \omega_{\perp}^4 \rangle + \left\langle \frac{d\omega_{\perp}}{dt} \right\rangle^2 \\ &= 2 \left(\frac{2kT}{I} \right)^2 \left[1 + \frac{I'}{4I} + \frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

$$\begin{aligned} M_{2R}(4) &= \phi_{2R}^{(4)}(0) = \\ &= 4! \left(\frac{2kT}{I} \right)^2 \left[1 + \frac{I'}{16I} + 3 \frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I^2} \right] \end{aligned}$$

Dans ces expressions, le terme $\langle N_{\perp}^2 \rangle$ représente la moyenne quadratique des forces intermoléculaires qui modifient l'orientation de la molécule.

Les développements aux temps courts de ϕ_{1R} et ϕ_{2R} ont donc pour expressions :

$$\phi_{1R}(t) = 1 - \frac{2kT}{I} \frac{t^2}{2!} + 2 \left(\frac{2kT}{I} \right)^2 \left[1 + \frac{I'}{4I} + \frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I^2} \right] \frac{t^4}{4!} + \epsilon(t^6)$$

$$\phi_{2R}(t) = 1 - \frac{6kT}{I} \frac{t^2}{2!} + 4! \left(\frac{2kT}{I} \right)^2 \left[1 + \frac{I'}{16I} + 3 \frac{\langle N_{\perp}^2 \rangle}{I^2} \right] \frac{t^4}{4!} + \epsilon(t^6)$$

(III.15)

Ces relations montrent que la décroissance aux temps courts des fonctions de corrélation $\phi_{1R}(t)$ et $\phi_{2R}(t)$ est toujours moins rapide en présence d'interactions qu'en leur absence. Le cas limite où les interactions sont nulles ($\langle N_{\perp}^2 \rangle = 0$) correspond à la rotation libre où seule intervient la distribution des vitesses de rotation.

III.2.2. Relation entre ϕ_{1R} et ϕ_{2R}

Nous nous proposons maintenant de comparer les fonctions ϕ_{1R} et ϕ_{2R} qui traduisent toutes deux, le mouvement orientationnel des molécules au sein du liquide. Pour cela, remarquons que ce mouvement serait

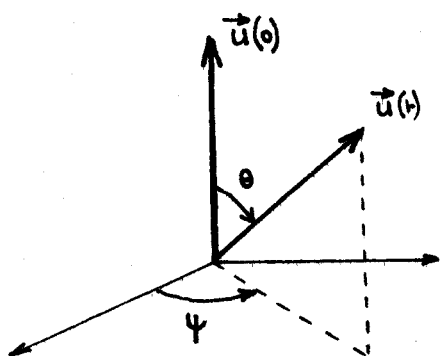


Figure 1

parfaitement caractérisé d'un point de vue statistique si l'on connaissait à chaque instant t , la probabilité $P(\theta, \psi, t)$ pour que $\vec{u}(t)$ soit orienté dans un angle solide $d\Omega$.

Les angles θ et ψ , définis figure 1, repèrent la direction de $\vec{u}(t)$ par rapport à $\vec{u}(0)$ et

$$l'on a : \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) = \cos \theta(t) \tag{III.16}$$

Les fonctions $\phi_{1R}(t)$ et $\phi_{2R}(t)$ sont alors définies par :

$$\phi_{1R}(t) = \int_{\Omega} \cos \theta \cdot P(\theta, \psi, t) d\Omega \tag{III.17}$$

$$\phi_{2R}(t) = \int_{\Omega} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot P(\theta, \psi, t) d\Omega \tag{III.18}$$

où Ω représente la sphère unité.

La fonction $P(\theta, \psi, t)$ n'est en fait connue que pour $t = 0$ où elle se confond avec une fonction de Dirac et pour $t \rightarrow \infty$ où elle correspond à une distribution uniforme soit :

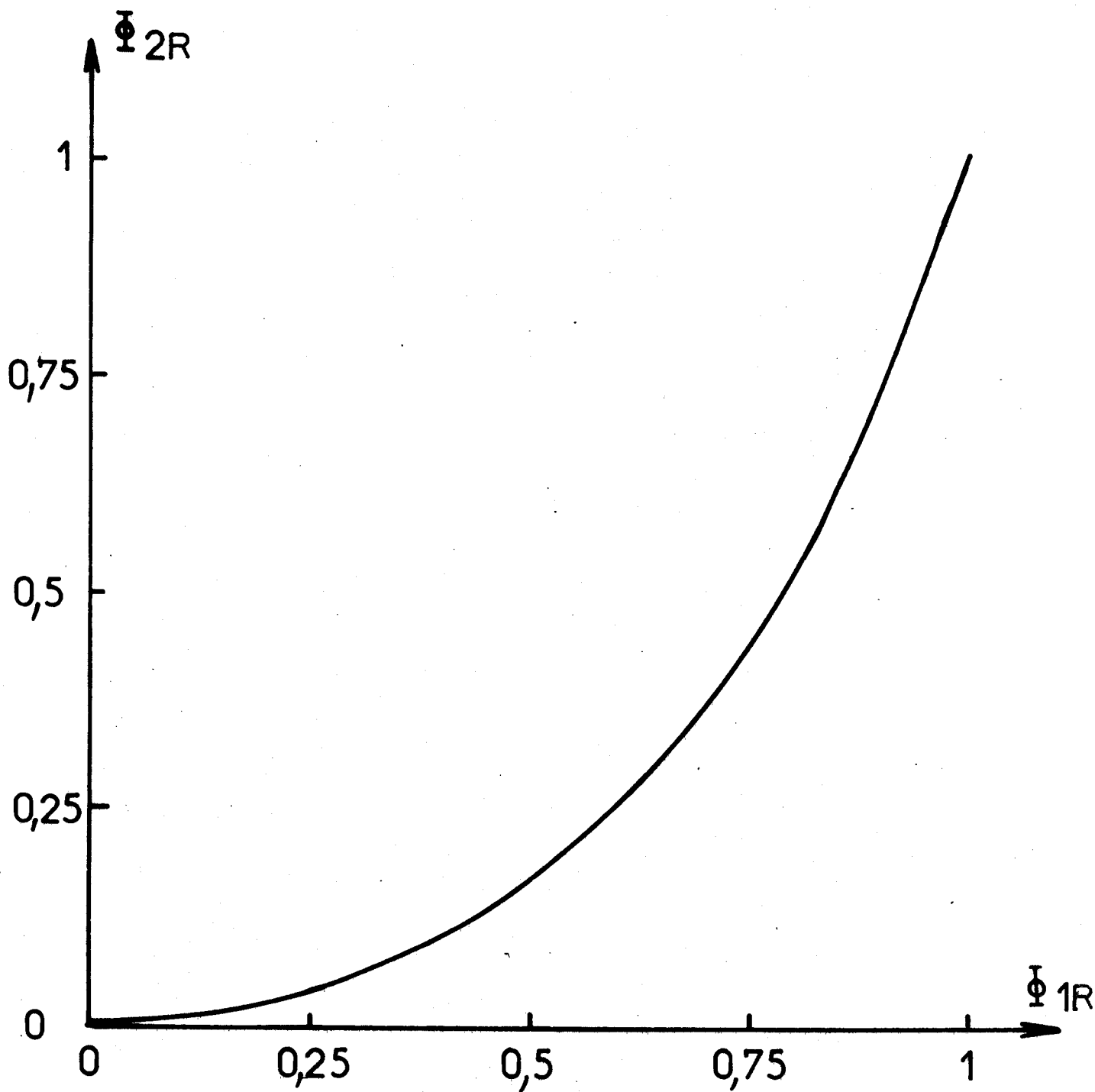
$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(\theta, \psi, t) = \frac{1}{4\pi}$$

Il est nécessaire alors de supposer à priori que la fonction $P(\theta, \psi, t)$ possède certaines propriétés caractéristiques et il nous faudra vérifier la validité de ces hypothèses, à partir des résultats obtenus sur ϕ_{1R} et ϕ_{2R} . Dans leurs travaux sur les fonctions de corrélation caractérisant la dynamique moléculaire en phase condensée, Harp et Berne [49] admettent que $P(\theta, \psi, t)$ possède les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & P(\theta, \psi, t) > 0 \\ \text{b)} \quad & \int_{\Omega} P(\theta, \psi, t) \, d\Omega = 1 \\ \text{c)} \quad & S [P(\theta, \psi, t)] = - \int_{\Omega} P(\theta, \psi, t) \, \text{Log} [P(\theta, \psi, t)] \, d\Omega \\ & \text{est maximum} \end{aligned} \tag{III.19}$$

Les deux premières propriétés découlent directement de la définition de $P(\theta, \psi, t)$. La troisième propriété est relative à l'entropie d'information des degrés de liberté orientationnels du système étudié et l'on admet ici que cette entropie est maximale. D'un point de vue physique, cela revient à supposer qu'à tout instant t , le désordre est maximal dans le système, compte tenu de l'ordre initial à l'instant $t = 0$. Avec cette hypothèse, et en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange [49], on obtient l'expression de $P(\theta, \psi, t)$ qui, compte tenu de la relation III.19 b) de normalisation, se met sous la forme :

$$P(\theta, \psi, t) = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\beta}{e^{\beta} - e^{-\beta}} e^{\beta \cos \theta} \tag{III.20}$$



$\Phi_{2R} = f(\Phi_{1R})$ Théorie de l'information

Fig: 2



On en déduit alors, en fonction de β , les expressions de ϕ_{1R} et ϕ_{2R} :

$$\begin{aligned}\phi_{1R}(t) &= -\frac{1}{\beta(t)} + \coth \beta(t) \\ \phi_{2R}(t) &= 1 + \frac{3}{\beta(t)} \left[\frac{1}{\beta(t)} - \coth \beta(t) \right] = 1 - 3 \frac{\phi_{1R}(t)}{\beta(t)}\end{aligned}\quad (\text{III.21})$$

Cette relation entre ϕ_{1R} et ϕ_{2R} est schématisée Fig 2. Il est alors possible, par l'intermédiaire du paramètre β , de déterminer l'une des fonctions orientationnelles connaissant l'autre et de déterminer, par ailleurs, la fonction de distribution $P(\theta, \psi, t)$ caractéristique des mouvements de réorientation de la molécule étudiée.

Il faut souligner que cette relation n'est pas une propriété intrinsèque des fonctions de corrélation orientationnelles ϕ_{1R} et ϕ_{2R} , elle n'a pu être établie qu'à partir de l'hypothèse d'un désordre maximal au sein du système étudié. En phase liquide, une telle hypothèse ne doit pas être éloignée de la vérité, néanmoins il sera nécessaire d'en contrôler la validité à partir des déterminations expérimentales de $\phi_{1R}(t)$ et $\phi_{2R}(t)$.

III.2.3. Fonctions de corrélation $\phi_u, \phi_{\omega_{\perp}}, \phi_J$

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que les fonctions de corrélation de position ϕ_{1R} et ϕ_{2R} mais les mouvements de réorientation moléculaire peuvent aussi être caractérisés par d'autres fonctions comme les fonctions de corrélation du moment cinétique, de la vitesse angulaire ou de la vitesse linéaire.

Ces fonctions sont définies par les expressions :

$$\phi_J = \langle \vec{J}(0) \cdot \vec{J}(t) \rangle$$

$$\phi_{\omega_{\perp}} = \langle \vec{\omega}_{\perp}(0) \cdot \vec{\omega}_{\perp}(t) \rangle \quad (\text{III.22})$$

$$\phi_{\dot{u}} = \langle \dot{\vec{u}}(0) \cdot \dot{\vec{u}}(t) \rangle$$

où les vecteurs moment cinétique \vec{J} , vitesse angulaire $\vec{\omega}_{\perp}$, et la vitesse linéaire $\dot{\vec{u}}$ sont liés par les relations :

$$\dot{\vec{u}} = \vec{\omega}_{\perp} \wedge \vec{u} = \frac{1}{I} \vec{J} \wedge \vec{u} \quad (\text{III.23})$$

Nous nous proposons de voir dans quelles mesures les quatre méthodes spectroscopiques envisagées dans cette étude permettent la détermination de l'une ou l'autre de ces fonctions de corrélation.

En utilisant la propriété de stationnarité de la variable $\vec{u}(t)$, il vient immédiatement :

$$\phi_{\dot{u}} = \langle \dot{\vec{u}}(0) \cdot \dot{\vec{u}}(t) \rangle = - \frac{d^2}{dt^2} \left[\phi_{1R}(t) \right] \quad (\text{III.24})$$

or :

$$\phi_{1R}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{1R}(\omega) \cos \omega t \, d\omega$$

soit :

$$\frac{d^2 \phi_{1R}}{dt^2} = - \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 I_{1R}(\omega) \cos \omega t \, d\omega \quad (\text{III.25})$$

* $\dot{\vec{u}}$ représente la vitesse tangentielle de l'extrémité du vecteur \vec{u} sur la sphère unité. Le terme "vitesse linéaire", que nous utilisons ici, n'est pas communément usité, ainsi Gerschel [67] utilise la dénomination "vitesse rotationnelle"

On retrouve alors une relation déjà obtenue par ailleurs

[67]

$$\phi_{\dot{u}}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \tilde{I}_{1R}(\omega) \cos \omega t \, d\omega \quad (\text{III.26})$$

Il est ainsi possible, à partir du spectre expérimental $I_{1R}(\omega)$, de déterminer la fonction de corrélation $\phi_{\dot{u}}$. Il faut noter que, correspondant au même spectre $I_{1R}(\omega)$, les deux fonctions $\phi_{1R}(t)$ et $\phi_{\dot{u}}(t)$ contiennent en principe les mêmes informations. Cependant, dans la relation (III.26), les hautes fréquences sont lourdement pondérées par le facteur ω^2 et en conséquence c'est le comportement aux temps courts qui sera particulièrement décrit par $\phi_{\dot{u}}$ alors que ϕ_{1R} caractérise plutôt le comportement aux temps moyens et longs.

En absorption dipolaire la relation (III.26) prend une forme particulière : En effet $\tilde{I}_{1R}(\omega)$ est alors défini par :

$$\tilde{I}_{1R}(\omega) = \frac{1}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \cdot \frac{\epsilon''(\omega)}{\omega}$$

soit :

$$\omega^2 \tilde{I}_{1R}(\omega) = \frac{\omega \epsilon''(\omega)}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \quad (\text{III.27})$$

et $\omega \epsilon''$ est lié au coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ du système étudié par la relation :

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

D'autre part, ce sont principalement les valeurs hautes fréquences qui caractérisent la fonction $\phi_{\dot{u}}$. Or en hautes fréquences, l'indice $n(\omega)$ est pratiquement constant et a pour valeur $\sqrt{\epsilon_\infty}$. Il vient alors :

$$\phi_{\vec{u}}^{\cdot} = \frac{\sqrt{\epsilon_{\infty}} C}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\omega) \cos \omega t d\omega \quad (\text{III.28})$$

Ainsi, en absorption dipolaire, la fonction $\phi_{\vec{u}}^{\cdot}$ est proportionnelle à la transformée de Fourier du spectre d'absorption $\alpha(\omega)$, grandeur directement accessible à l'expérience.

Il est aussi possible, dans certaines conditions, de relier la fonction $\phi_{\vec{u}}^{\cdot}$ au spectre $\tilde{I}_{2R}(\omega)$. En effet, la dérivée seconde de $\phi_{2R}(t)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} \left[\phi_{2R}(t) \right] &= \frac{d^2}{dt^2} \left[\frac{3}{2} \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle^2 - \frac{1}{2} \right] \\ &= 3 \langle (\vec{\dot{u}}(0) \cdot \vec{\dot{u}}(t))^2 \rangle - 3 \langle (\vec{\dot{u}}(0) \cdot \vec{\dot{u}}(t)) \cdot (\vec{\dot{u}}(0) \cdot \vec{\dot{u}}(t)) \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

Dans l'hypothèse où les perturbations subies par la molécule considérée sont fréquentes, ce qu'il est raisonnable de supposer à l'état liquide, la vitesse $\vec{\dot{u}}(t)$ a une évolution beaucoup plus rapide que la position $\vec{u}(t)$. C'est le cas de la "modulation rapide" [68] des mouvements orientationnels. Dans ces conditions, $\langle \vec{\dot{u}}(0) \cdot \vec{\dot{u}}(t) \rangle$ décroît rapidement et prend des valeurs négligeables avant que $\langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle$ ait pu varier de façon appréciable. Ainsi pendant l'intervalle de temps caractérisant la décroissance de $\langle \vec{\dot{u}}(0) \cdot \vec{\dot{u}}(t) \rangle$, on peut admettre que :

$$\begin{aligned} \vec{\dot{u}}(t) &\approx \vec{\dot{u}}(0) \\ \vec{\dot{u}}(0) \cdot \vec{\dot{u}}(t) &\approx 1 \\ \text{et } \vec{\dot{u}}(0) \cdot \vec{\dot{u}}(t) &\approx \vec{\dot{u}}(t) \cdot \vec{\dot{u}}(t) = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.30})$$

Il vient alors :

$$\frac{d^2}{dt^2} [\phi_{2R}(t)] \approx -3 \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle = -3\phi_{\dot{u}} \quad (\text{III.31})$$

or :

$$\phi_{2R}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{I}_{2R}(\omega) \cos \omega t \, d\omega$$

et :

$$\frac{d^2}{dt^2} [\phi_{2R}] = - \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \tilde{I}_{2R}(\omega) \cos \omega t \, d\omega \quad (\text{III.32})$$

on obtient finalement :

$$\phi_{\dot{u}} \approx \frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \tilde{I}_{2R}(\omega) \cos \omega t \, d\omega \quad (\text{III.33})$$

Ainsi, la fonction de corrélation $\phi_{\dot{u}}$ peut être obtenue à partir des profils spectraux $\tilde{I}_{1R}(\omega)$ et $\tilde{I}_{2R}(\omega)$, mais si la détermination à partir de $\tilde{I}_{1R}(\omega)$ est exacte, il est nécessaire d'admettre un processus de modulation rapide des mouvements orientationnels pour déterminer $\phi_{\dot{u}}$ à partir de $\tilde{I}_{2R}(\omega)$.

La même hypothèse peut être utilisée pour calculer la fonction de corrélation $\phi_{\omega_{\perp}}$ de la composante perpendiculaire à \vec{u} de la vitesse angulaire.

En effet, compte tenu de la relation $\vec{\dot{u}} = \vec{\omega}_{\perp} \wedge \vec{u}$, $\phi_{\dot{u}}$ s'écrit :

$$\phi_{\dot{u}}(t) = \langle (\vec{\omega}_{\perp}(0) \wedge \vec{u}(0)) \cdot (\vec{\omega}_{\perp}(t) \wedge \vec{u}(t)) \rangle \quad (\text{III.34})$$

soit

$$\phi_{\dot{u}}(t) = \langle (\vec{\omega}_{\perp}(0) \cdot \vec{\omega}_{\perp}(t)) \cdot (\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t)) \rangle - \langle (\vec{\omega}_{\perp}(0) \cdot \vec{u}(t)) \cdot (\vec{\omega}_{\perp}(t) \cdot \vec{u}(0)) \rangle$$

Si la modulation est rapide, on a comme précédemment, dans l'intervalle de temps caractérisant la décroissance de $\vec{\omega}(t)$:

$$\begin{aligned} \vec{u}(t) &\approx \vec{u}(0) \\ \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) &\approx 1 \\ \vec{\omega}_{\perp}(0) \cdot \vec{u}(t) &\approx \vec{\omega}_{\perp}(0) \cdot \vec{u}(0) = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

et la fonction $\phi_{\dot{u}}$ s'identifie alors à $\phi_{\omega_{\perp}}$. On retrouve ainsi, compte tenu des relations (III.26) et (III.33), l'expression obtenue par ailleurs [67, 69-71].

$$\phi_{\omega_{\perp}}(t) = \phi_{\dot{u}}(t) = \frac{2}{\ell(\ell+1)} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \tilde{I}_{\ell R}(\omega) \cos \omega t \, d\omega \quad (\text{III.36})$$

avec $\ell = 1, 2$

Enfin, remarquons que dans le cas particulier d'une molécule linéaire, le moment cinétique \vec{J} est colinéaire au vecteur $\vec{\omega}_{\perp}$: $\vec{J} = I \vec{\omega}_{\perp}$. On a alors, dans l'hypothèse de modulation rapide :

$$\phi_{\omega_{\perp}}(t) = \phi_{\dot{u}}(t) = \frac{1}{I^2} \phi_J(t) \quad (\text{III.37})$$

Il est ainsi possible, à partir des profils expérimentaux $I_{1R}(\omega)$ et $I_{2R}(\omega)$ de déterminer non seulement les fonctions de corrélation de position $\phi_{1R}(t)$ et $\phi_{2R}(t)$, mais aussi, dans certaines conditions (modulation rapide), les fonctions de corrélation de vitesse $\phi_{\dot{u}}(t)$ et $\phi_{\omega_{\perp}}(t)$.

Dans cette étude des fonctions de corrélation, nous avons admis que les profils orientationnels $\tilde{I}_{1R}(\omega)$ et $\tilde{I}_{2R}(\omega)$ étaient caractéristiques de mouvements monomoléculaires. Nous avons donc supposé, à priori, que les hypothèses définies au paragraphe (III.1) étaient entièrement vérifiées.

En pratique, cela n'est pas toujours le cas et plus particulièrement en absorption dipolaire et en diffusion Rayleigh où les spectres expérimentaux dépendent non seulement des mouvements monomoléculaires mais aussi des mouvements collectifs et des effets dûs aux moments induits et à la polarisabilité induite.

IV. CONTROLE DE LA VALIDITE DES HYPOTHESES

Nous nous proposons donc de définir quels sont les moyens dont nous disposons pour contrôler dans quelle mesure les résultats expérimentaux obtenus en absorption dipolaire et diffusion Rayleigh nous fournissent des informations sur la dynamique orientationnelle monomoléculaire. Il nous faut donc déterminer l'importance des effets liés aux mouvements coopératifs, aux moments induits et à la polarisabilité induite.

Cette détermination peut s'effectuer, soit à partir des spectres expérimentaux et des grandeurs qui leur sont directement reliées (en particulier : moments spectraux), soit à partir des fonctions de corrélation.

IV.1. Contrôle à partir des moments spectraux

Nous avons vu que, lorsque seuls les mouvements monomoléculaires contribuent aux profils spectraux, les valeurs des moments d'ordre 2 sont données par :

$$M_{\ell R}(2) = \frac{\ell(\ell + 1)}{2} \langle \omega_{\perp}^2 \rangle = \ell(\ell + 1) \frac{kT}{I} \quad \ell = 1, 2$$

Or, à partir des spectres expérimentaux, normalisés à l'aire unité, $\tilde{I}_{1R}(\omega)$ et $\tilde{I}_{2R}(\omega)$, il est possible de déterminer les moments d'ordre 2 par

la relation :

$$M_{\ell R}^{\ell}(2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \tilde{I}_{\ell R}(\omega) d\omega \quad \ell = 1, 2$$

avec :

$$\tilde{I}_{\ell R}(\omega) = \frac{I_{\ell R}(\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty} I_{\ell R}(\omega) d\omega} \quad (I_{\ell R}(\omega) : \text{spectre r\u00e9ellement mesur\u00e9})$$

La comparaison entre la valeur exp\u00e9rimentale $M_{\ell R}^{\ell}(2)$ et la valeur th\u00e9orique $\ell(\ell + 1) \frac{kT}{I}$ devrait donc nous permettre de chiffrer l'importance des mouvements collectifs et des effets induits.

En fait, Gerschel et al [67] montrent qu'en absorption dipolaire, le moment d'ordre 2 garde sa valeur th\u00e9orique $\frac{2kT}{I}$, m\u00eame lorsque le profil spectral d\u00e9pend \u00e0 la fois des mouvements monomol\u00e9culaires et des mouvements collectifs, \u00e0 l'exclusion des moments induits. Ce r\u00e9sultat s'explique par le fait que le moment d'ordre 2, qui a une signification \u00e9nerg\u00e9tique, est li\u00e9 \u00e0 la valeur quadratique moyenne des vitesses de rotation des mol\u00e9cules. Or, que les mouvements soient monomol\u00e9culaires ou collectifs, la vitesse de rotation des mol\u00e9cules est r\u00e9gie par la distribution de Maxwell et l'on a encore dans ce cas :

$$M_{1R}^1(2) = \langle \omega_{\perp}^2 \rangle = \frac{2kT}{I}$$

Pour les m\u00eames raisons, il doit en \u00eatre de m\u00eame pour le moment d'ordre 2, $M_{2R}^2(2)$, d\u00e9termin\u00e9 \u00e0 partir du spectre de diffusion Rayleigh.

Ainsi la comparaison des valeurs exp\u00e9rimentales et th\u00e9oriques des moments d'ordre 2, ne permet de chiffrer que l'importance des effets li\u00e9s aux moments induits et \u00e0 la polarisabilit\u00e9 induite.

D'un point de vue expérimental, par le fait du facteur de pondération ω^2 , les moments d'ordre 2 sont principalement déterminés par les valeurs hautes fréquences des profils spectraux $\tilde{I}_{2R}(\omega)$. Or, en diffusion Rayleigh, les valeurs hautes fréquences de $\tilde{I}_{2R}(\omega)$ sont relativement faibles et il en résulte une certaine imprécision dans la détermination du moment $M_{2R}(2)$. Par contre, en absorption dipolaire, le facteur $\omega^2 \tilde{I}_{1R}(\omega)$ est proportionnel à la grandeur mesurable $\alpha(\omega)$ et la détermination de $M_{1R}(2)$ est, à priori, plus précise. Un autre facteur d'imprécision, qui a été signalé et étudié par Caloine [27], est la nécessité d'utiliser un intervalle d'intégration fini dans la détermination expérimentale des moments spectraux.

Remarque

L'étude précédente n'est relative qu'aux spectres d'absorption dipolaire et de diffusion Rayleigh et nous avons admis implicitement, que les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman nous fournissent directement des informations monomoléculaires. Cette constatation repose sur les hypothèses, rappelées au paragraphe (III.1), de l'incohérence des phases de vibration et de l'absence de corrélation vibration-rotation. On peut penser essayer de vérifier ces hypothèses en déterminant, à partir des spectres infrarouge et Raman, les moments d'ordre 2 orientationnels $M_{1R}(2)$ et $M_{2R}(2)$ et en les comparant aux valeurs théoriques : $\frac{2kT}{I}$ et $\frac{6kT}{I}$ respectivement. En effet, si l'on suppose que les hypothèses précédentes sont vérifiées, on a les relations :

$$M_{\text{iso}}(2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \tilde{I}_{\text{iso}}(\omega) d\omega = M_V(2)$$

$$M_{\text{anis}}(2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \tilde{I}_{\text{anis}}(\omega) d\omega = M_{2R}(2) + M_V(2)$$

$$M_{\text{IR}}(2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \tilde{I}_{\text{IR}}(\omega) d\omega = M_{1R}(2) + M_V(2)$$

où $M_V(2)$ est le moment d'ordre 2 vibrationnel.

On en déduit :

$$M_{1R}(2) = M_{IR}(2) - M_{iso}(2)$$

$$M_{2R}(2) = M_{anis}(2) - M_{iso}(2)$$

En pratique, la détermination des moments spectraux M_{iso} , M_{anis} et M_{IR} est sujette aux erreurs expérimentales, aux problèmes de détermination de la ligne de base, etc... Il en résulte une grande imprécision dans la détermination des moments orientationnels $M_{1R}(2)$ et $M_{2R}(2)$. La comparaison aux valeurs théoriques apparaît donc comme très délicate et, en conséquence, nous utiliserons assez peu cette façon de procéder. Nous admettrons généralement, sans autre démonstration, comme il est fait par ailleurs, que les spectres Infrarouge et Raman sont caractéristiques de mouvements monomoléculaires. Dans ces conditions, l'importance des mouvements coopératifs et des effets induits pourra être déterminée en comparant les résultats obtenus en absorption dipolaire et diffusion Rayleigh aux résultats obtenus en spectroscopie infrarouge et Raman.

IV.2. Contrôle à partir des temps de corrélation

La première comparaison peut porter sur les temps de corrélation que l'on peut déterminer de façon approchée à partir des spectres expérimentaux. Le principe de cette détermination, qui a été présenté par ailleurs[22], consiste à admettre que chaque profil spectral a, en première approximation, une forme Lorentzienne. La fonction de corrélation correspondante est alors une exponentielle, $e^{-t/\tau}$, dont le temps de corrélation τ est lié à la demi-largeur à mi-hauteur $\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$ du spectre par la relation $\tau = 1/\Delta\omega_{\frac{1}{2}}$.

Ce procédé permet de déterminer le temps de corrélation vibrationnel τ_V à partir du spectre isotrope Raman et d'en déduire τ_{1R} à

partir du spectre infrarouge et τ_{2R} à partir du spectre Raman anisotrope. On peut alors comparer ces valeurs de τ_{1R} et τ_{2R} à celles obtenues respectivement en absorption dipolaire et en diffusion Rayleigh.

Le principe de cette comparaison est schématisé dans le tableau II.

Ce procédé de détermination des temps de corrélation n'est qu'approximatif et ne s'applique véritablement que lorsque le profil spectral est Lorentzien. Dans le cas où le spectre s'écarte sensiblement de la forme Lorentzienne, la méthode générale consiste à passer dans le domaine temporel en calculant la fonction de corrélation $\phi(t)$ associée au spectre expérimental et d'en déduire le temps de corrélation τ par la relation :

$$\tau = \int_0^{\infty} \phi(t) dt$$

C'est ce procédé que nous utiliserons de façon systématique dans l'exploitation de nos résultats expérimentaux.

Remarque

La détermination des temps de corrélation permet par ailleurs d'obtenir des informations sur la nature des mouvements orientationnels. On montre en effet que le rapport τ_{1R}/τ_{2R} doit être compris entre 1 et 3. Le cas limite $\tau_{1R}/\tau_{2R} \rightarrow 1$ correspond à une modulation lente des mouvements orientationnels, alors qu'au contraire le cas $\tau_{1R}/\tau_{2R} \neq 3$ est caractéristique d'une modulation rapide (Processus de diffusion rotationnelle) [72]

IV.3. Contrôle à partir des fonctions de corrélation

La comparaison des temps de corrélation ne permet qu'une détermination globale des effets collectifs et induits. On peut espérer obtenir une information plus précise et plus sélective en examinant les

METHODE	ABSORPTION DIPOLAIRE	ABSORPTION INFRAROUGE	DIFFUSION RAYLEIGH	DIFFUSION RAMAN	
SPECTRE	$I_{1R}(\omega)$	$I_{1R} * I_V$	I_{2R}	Isotrope $I_V(\omega)$	Anisotrope $I_{2R} * I_V$
$\Delta\omega \frac{1}{2}$	$\frac{1}{\tau_{1R}}$	$\frac{1}{\tau_{1R}} + \frac{1}{\tau_V}$	$\frac{1}{\tau_{2R}}$	$\frac{1}{\tau_V}$	$\frac{1}{\tau_{2R}} + \frac{1}{\tau_V}$
<p style="text-align: center;">Influence des correlations orientationnelles et effets induits</p>					

COMPARAISON DES TEMPS DE CORRELATION

TABEAU II



fonctions de corrélation.

Ainsi, la connaissance de la fonction de corrélation vibrationnelle ϕ_V associée au spectre isotrope Raman permet de séparer les effets orientationnels et vibrationnels. Il est alors possible de déterminer la fonction $\phi_{1R}(t)$ à partir du spectre infrarouge, et la fonction $\phi_{2R}(t)$ à partir du spectre anisotrope Raman. Ces fonctions sont caractéristiques de mouvements monomoléculaires et leur comparaison avec les fonctions déterminées respectivement en absorption dipolaire et diffusion Rayleigh permet de définir l'importance des effets induits et des mouvements collectifs.

Le principe de cette détermination et de cette comparaison est schématisé dans le tableau III.

Signalons que l'influence des mouvements collectifs se manifeste sur la partie "temps longs" des fonctions de corrélation $\phi_{1R}(t)$ et $\phi_{2R}(t)$ (pas de modification du moment d'ordre 2) alors que l'influence des moments induits ou de la polarisabilité induite intervient plutôt dans le domaine "temps courts" des fonctions de corrélation.

Une autre façon de caractériser l'influence des mouvements coopératifs et des phénomènes induits consiste à comparer les fonctions $\phi_{\dot{u}}$ déterminées respectivement à partir des spectres d'absorption dipolaire et de diffusion Rayleigh. Ainsi, dans le cas où seuls les mouvements orientationnels monomoléculaires interviennent et qu'ils sont régis par un processus de modulation rapide, les deux déterminations de $\phi_{\dot{u}}$ (relations III.26 et III.33) doivent être identiques. L'hypothèse de modulation rapide peut être vérifiée par comparaison des fonctions $\phi_{\dot{u}}$ et ϕ_{1R} . En effet, on peut admettre un processus de modulation rapide dans la mesure où la fonction ϕ_{1R} varie peu dans l'intervalle de temps caractérisant la décroissance de $\phi_{\dot{u}}$

METHODE	ABSORPTION DIPOLAIRE	ABSORPTION INFRAROUGE	DIFFUSION RAYLEIGH	DIFFUSION RAMAN	
SPECTRE	$I_{1R}(\omega) \approx \frac{\alpha(\omega)}{\omega^2}$	$I_{IR}(\omega)$	$I_{RAY}(\omega)$	$I_{Iso}(\omega)$	$I_{anis}(\omega)$
TRANSFORMEE DE FOURIER	ϕ_{1R}	$\phi_{1R} \cdot \phi_V$	ϕ_{2R}	ϕ_V	$\phi_{2R} \phi_V$
	<p style="text-align: center;">Influence</p> <ul style="list-style-type: none"> - M^{vts} collectifs - Moments induits <p style="text-align: center;">Influence</p> <ul style="list-style-type: none"> - M^{vts} collectifs - polarisabilité induite 				
TRANSFORMEE DE FOURIER DE $\omega^2 \cdot I(\omega)$	<p style="text-align: center;">Surtout influence des effets induits</p>				

TOUPIES SYMETRIQUES

TABLEAU III



La fonction ϕ_u^* caractérise plus particulièrement le comportement moléculaire aux temps courts et, dans le cas où l'hypothèse de modulation rapide est vérifiée, la non-identité des deux déterminations de ϕ_u^* va surtout indiquer l'existence de phénomènes induits.

Enfin, il est toujours intéressant de comparer, à l'aide de l'abaque tracé figure 2, les déterminations expérimentales de ϕ_{1R} et ϕ_{2R} aux déterminations théoriques basées sur la théorie de HARP et BERNE (paragraphe III.3.). Dans la mesure où l'accord obtenu est satisfaisant, ce procédé permet de déterminer la fonction de distribution orientationnelle $P(\theta, \psi, t)$ (relation III.20) et de caractériser ainsi de façon plus précise l'évolution temporelle de l'orientation moléculaire.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les bases théoriques qui nous seront utiles au cours de ce travail en portant un intérêt particulier à la détermination et au contrôle des informations relatives à la dynamique orientationnelle monomoléculaire. A la lumière de cette étude, nous allons maintenant examiner les résultats expérimentaux obtenus à l'aide des différentes méthodes spectroscopiques envisagées.

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré essentiellement à la description des résultats expérimentaux que nous avons obtenus à l'aide des différentes méthodes spectroscopiques décrites précédemment.

Après avoir défini les critères qui nous ont guidés dans le choix des molécules étudiées, nous procéderons à une présentation des différents résultats, en insistant plus particulièrement sur les caractéristiques générales des profils spectraux et des fonctions de corrélation. Enfin nous étudierons de façon plus précise la nature des informations obtenues en essayant de dégager les cas où les mouvements orientationnels monomoléculaires sont prépondérants.

I. CHOIX DES MOLECULES ETUDIEES

Notre but essentiel est d'étudier la dynamique moléculaire orientationnelle à l'état liquide. L'éventail des molécules dont on peut aborder l'étude est considérable, mais de nombreux facteurs vont, en pratique, limiter le nombre de molécules utilisables et, par conséquent, déterminer notre choix.

Les différentes méthodes spectroscopiques présentées au chapitre I, et sur lesquelles nous baserons notre travail expérimental, sont particulièrement adaptées à l'étude de molécules "toupie-symétrique" et c'est pourquoi nous limiterons notre choix à ce type de molécules.

Par ailleurs, afin de faciliter les interprétations nous choisirons des molécules simples, rigides, non susceptibles de s'auto-associer ou de se complexer avec les solvants utilisés. Enfin chaque méthode spectroscopique envisagée va imposer ses limitations particulières que nous allons énumérer ici.

- En absorption dipolaire, nous ne pourrions étudier que des molécules polaires et les solvants utilisés devront être non polaires.

- En absorption infrarouge et en diffusion Raman nous ne considérons que les vibrations de coordonnée normale parallèle à l'axe de symétrie de la molécule. Afin de simplifier l'interprétation et l'exploitation des résultats expérimentaux, il est souhaitable que la transition vibrationnelle étudiée soit unique, et il nous faudra choisir des molécules pour lesquelles l'abondance naturelle en impuretés isotopiques sera faible. Par ailleurs, les niveaux vibrationnels devront être, dans la mesure du possible, suffisamment séparés pour que seul le niveau fondamental soit peuplé et que la transition étudiée ne concerne que ce niveau (la fréquence de transition devra donc être la plus élevée possible). Puisque l'on s'intéresse aux mouvements orientationnels de la molécule,

il est nécessaire que ces mouvements contribuent suffisamment à l'élargissement des raies de vibration. Il faut pour cela que les vitesses de rotation soient importantes, c'est-à-dire que le moment d'inertie des molécules étudiées doit être petit.

- En diffusion Raman enfin, il est nécessaire que, pour la transition étudiée, les variations des parties isotrope et anisotrope du tenseur polarisabilité de la molécule soient élevées, de façon que les intensités diffusées isotrope et anisotrope soient mesurables. Cette condition rend donc difficile l'étude des molécules linéaires pour lesquelles les variations de la partie anisotrope sont généralement assez faibles.

Ces différentes considérations sont très restrictives et il est très difficile de trouver des corps pour lesquels toutes ces conditions soient vérifiées. Notre choix s'est finalement porté sur quelques molécules dont les principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau IV.

Au cours de la réalisation de cette étude, la plupart de ces molécules ont été très étudiées simultanément dans d'autres laboratoires. En particulier, on trouve dans la littérature de nombreux travaux relatifs à :

- l'acétonitrile [7, 8, 19, 25, 26, 73, 78-89, 106]
- l'iodométhane [16, 19, 60, 73-79]
- le chloroforme et le bromoforme [90-96]

Une excellente revue de détail de l'ensemble des résultats et des interprétations a été récemment publiée par J.E. GRIFFITHS [97].

Pour notre part, nous avons étudié ces différents corps à l'état liquide pur et en solution dans le tétrachlorure de carbone et l'hexane, à différentes températures. Pour l'acétonitrile, le chloroforme, le bromoforme, nous n'avons déterminé que les spectres d'absorption dipolaire, par contre,

Corps	$I \times 10^{47}$	$A = I'/I$	$\sqrt{\frac{2kT}{I}}$ (T=25°C)	vibration étudiée
Unités	Kg.m ²	-	cm ⁻¹	cm ⁻¹
Iodomethane CH ₃ I	116	0.055	14.1	$\nu(C-I)_{-1}$ 525 cm ⁻¹
Chlorure de Tertiobutyle (CH ₃) ₃ CCl	285	0.65	8.97	$\nu(C-Cl)_{-1}$ 570 cm ⁻¹
Bromure de Tertiobutyle (CH ₃) ₃ CBr	410	0.435	7.53	$\nu(C-Br)$ 520 cm ⁻¹
Acétonitrile CH ₃ CN	91,5	0,058	15.9	
Chloroforme CH Cl ₃	254	≈ 2	9.5	
Bromoforme CH Br ₃	673	≈ 1,98	5.84	

TABLEAU IV

l'iodométhane, le chlorure de tertiobutyle (CTB) et le bromure de tertiobutyle (BTB) ont été étudiés à l'aide des différentes méthodes spectroscopiques envisagées précédemment et ce sont ces résultats que nous décrirons plus particulièrement.

En fait, toutes les méthodes n'ont pu être appliquées de façon systématique à chaque cas expérimental envisagé. En particulier, les spectres de diffusion Rayleigh n'ont été relevés que pour les corps purs. En spectroscopie infrarouge, les profils d'absorption des solutions dans le tétrachlorure de carbone n'ont pu être déterminés de façon exploitable, à cause du recou-

vrement des bandes étudiées par les bandes du solvant. Enfin, les raies de vibration $\nu(\text{C} - \text{Cl})$ et $\nu(\text{C} - \text{Br})$ du chlorure et du bromure de tertio-butyle à l'état pur étant trop intenses en infrarouge, les profils correspondants n'ont pu être déterminés de façon quantitative.

II. PRESENTATION GENERALE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. Spectres expérimentaux

Afin d'examiner et de comparer les résultats expérimentaux, il est fréquent de prendre pour référence la théorie de DEBYE [32]. Les limites d'application et les lacunes de cette théorie sont maintenant bien connues et de ce fait, on lui compare les spectres expérimentaux pour mieux en marquer les différences.

Dans cette théorie, la fonction de corrélation est exponentielle : $\phi(t) = e^{-t/\tau}$ et le profil spectral correspondant est Lorentzien :

$$I(\omega) \sim \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Le temps de corrélation est déterminé par l'inverse de la demi-largeur à mi-hauteur du spectre et la quantité $\omega^2 I(\omega)$ tend vers une limite finie lorsque ω devient très grand.

Ainsi, sur la figure 3A, est représenté le spectre d'absorption dipolaire $I(\omega)$ d'une solution à 20% molaire d'iodométhane dans l'hexane à température ambiante. Sur la même figure est tracée, en pointillé, la Lorentzienne correspondant à la théorie de DEBYE. On peut remarquer que ces courbes ne diffèrent pratiquement que dans la partie hautes fréquences du spectre. Le profil spectral expérimental est donc Lorentzien dans sa partie basses fréquences. Pour exalter la partie haute fréquence, nous avons représenté sur la figure 3B, la

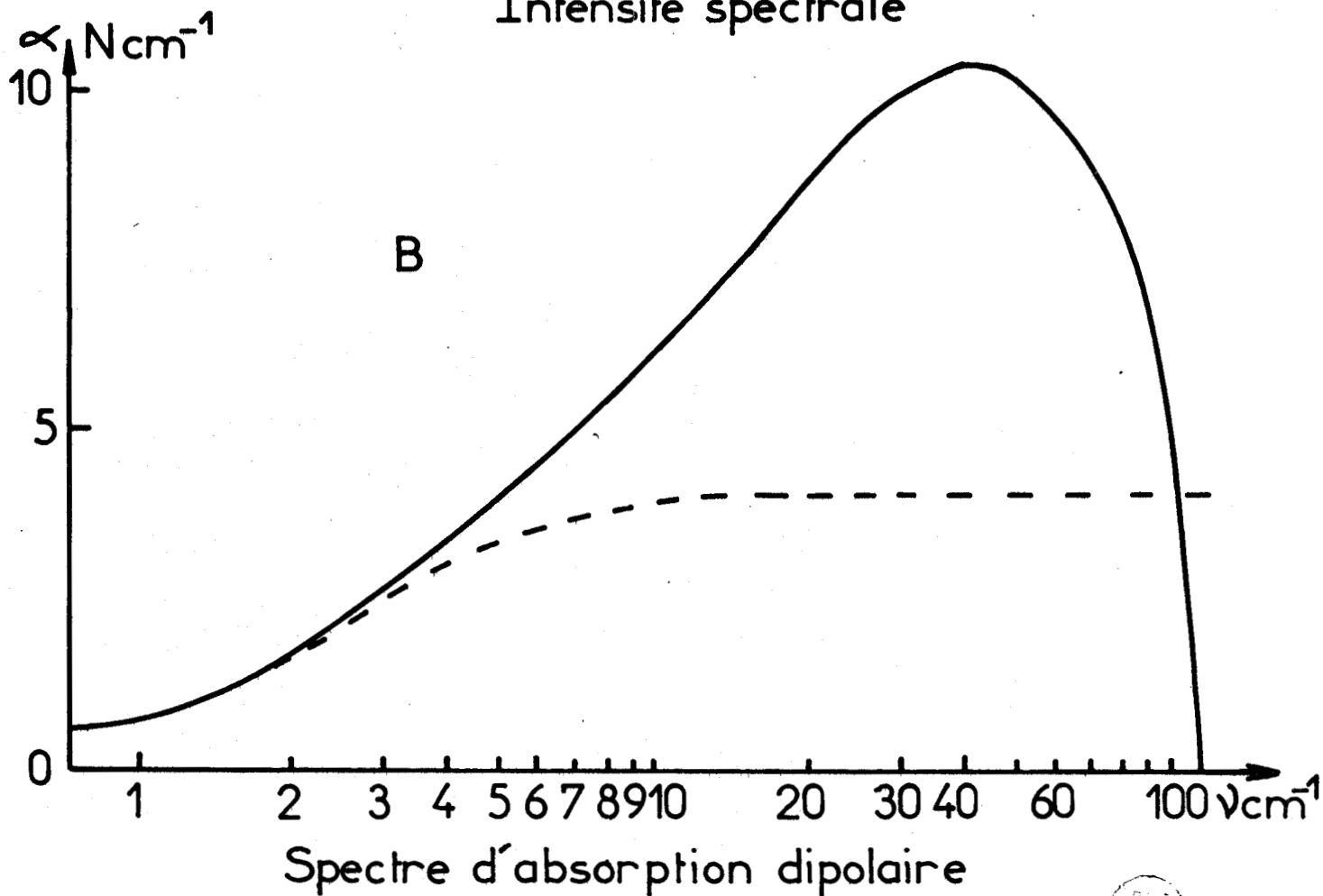
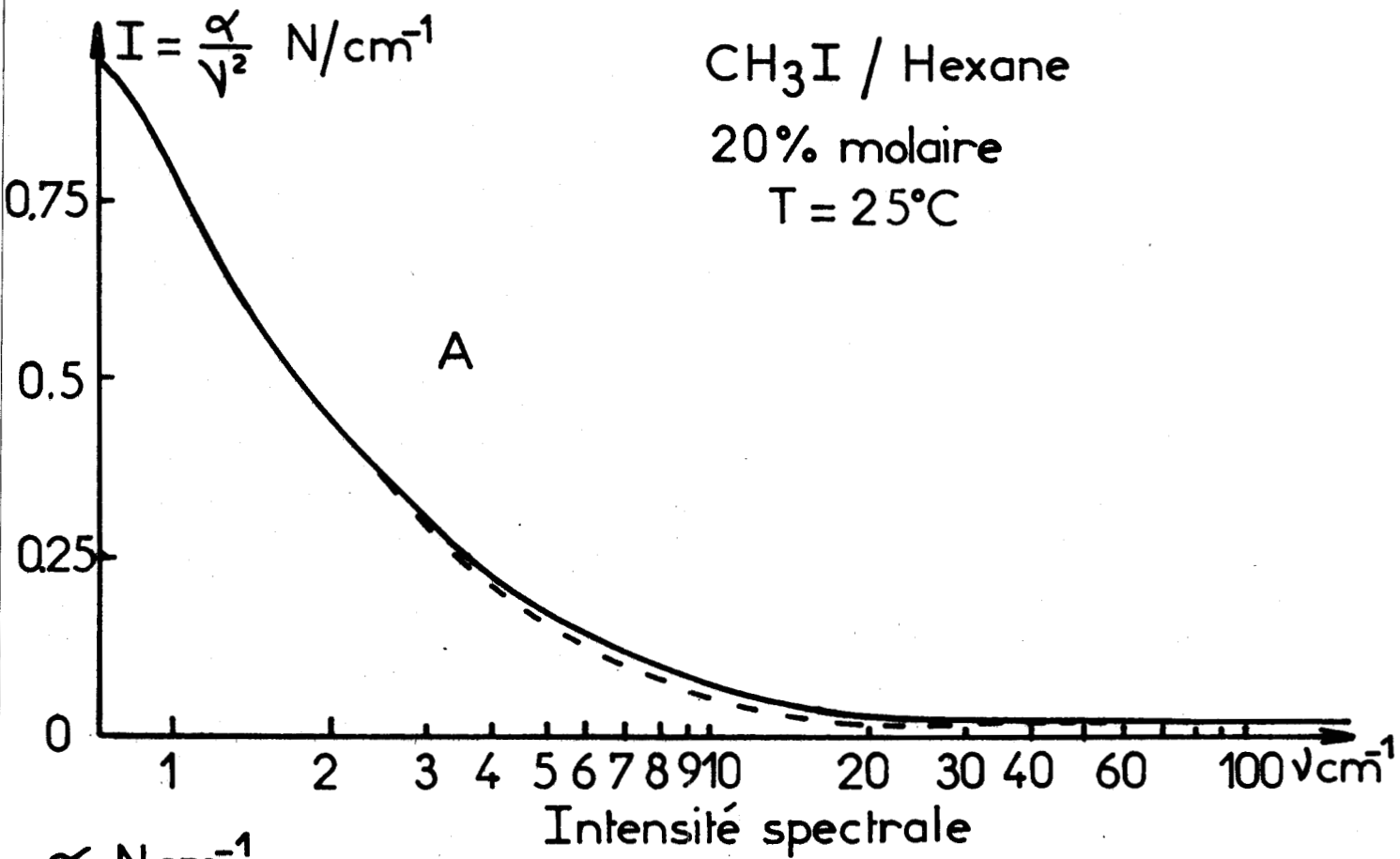


Fig:3



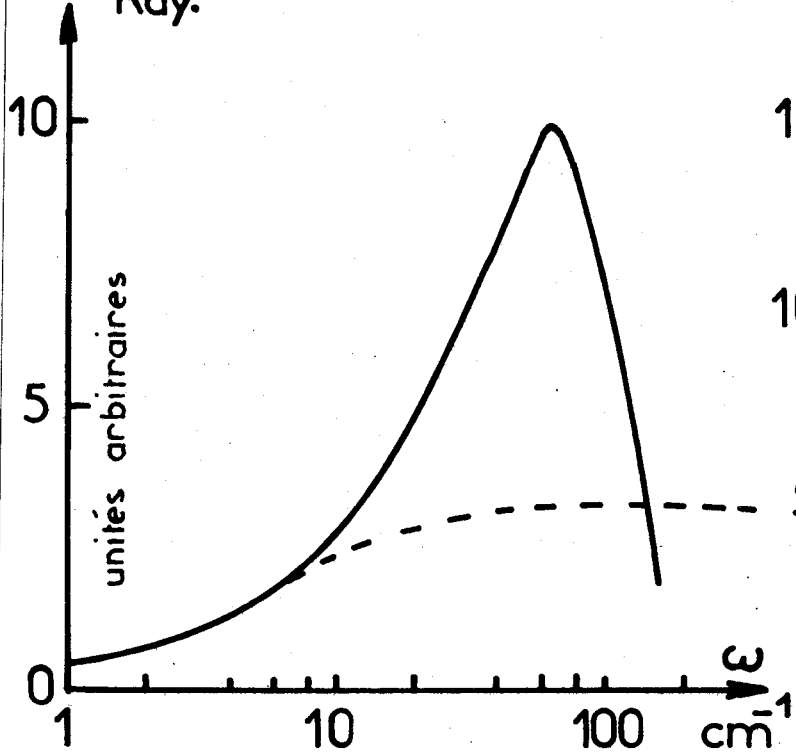
quantité $\omega^2 I(\omega)$, proportionnelle au coefficient d'absorption α , pour le même cas expérimental. Les différences par rapport à la théorie de DEBYE, apparaissent ici beaucoup plus marquées dans le domaine des fréquences élevées. En particulier, on peut remarquer que le coefficient d'absorption prend, aux fréquences intermédiaires, des valeurs supérieures à celles prévues par la théorie de DEBYE. Pour les spectres d'absorption dipolaire, ce phénomène a été interprété [45-98] par un mouvement de libration très amorti de la molécule sous l'action d'un potentiel anisotrope [43] lié à une structure locale temporairement ordonnée. Aux fréquences élevées, le coefficient d'absorption décroît très rapidement vers zéro et ce phénomène a été attribué à un effet inertiel [3].

La représentation en $\omega^2 I(\omega)$ est donc très intéressante puisqu'elle permet de mettre en évidence tout écart par rapport à la forme Lorentzienne caractéristique de la théorie de DEBYE et c'est cette représentation que nous utiliserons pour l'ensemble des spectres expérimentaux.

Sur la figure 4 sont rassemblés les résultats relatifs à l'iodométhane pour CH_3I à température ambiante, présentés sous la forme $\omega^2 I(\omega)$ en fonction de ω . Pour les profils infrarouge, Rayleigh et Raman isotrope, les fréquences, exprimées en cm^{-1} , sont repérées par rapport au centre du spectre $I(\omega)$ correspondant. Nous pouvons remarquer que, pour chaque méthode spectroscopique envisagée, les profils spectraux ont des formes tout à fait similaires : ils sont sensiblement Lorentziens dans le domaine basses fréquences puis présentent des valeurs largement supérieures à celles prévues par la théorie de DEBYE, avant de décroître rapidement vers zéro aux fréquences élevées. Par ailleurs, pour chaque spectre envisagé, le maximum du produit $\omega^2 I(\omega)$ est situé sensiblement à la même fréquence ($\omega_{\text{max}} \approx 60 \text{ cm}^{-1}$).

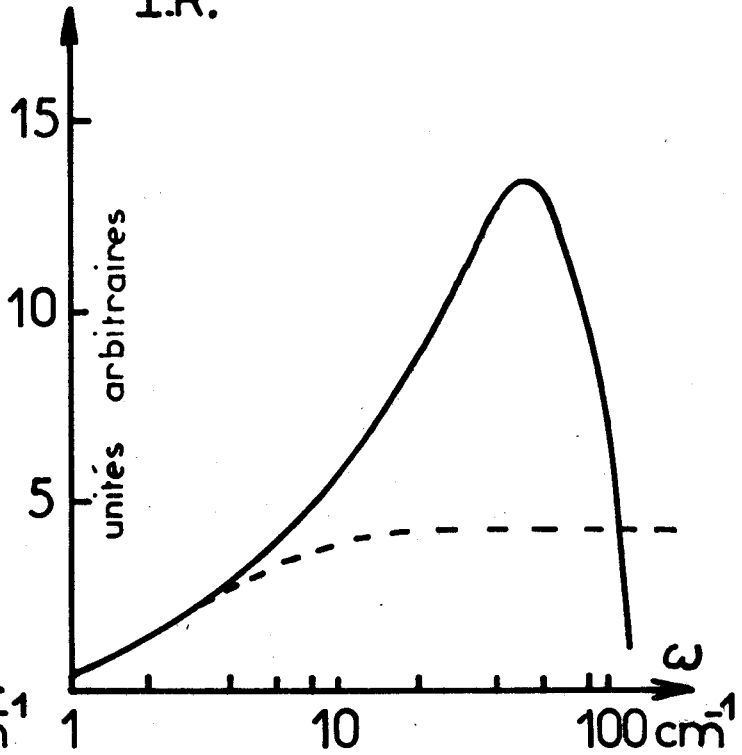
CH₃I pur T = 25°C

$\omega^2 \cdot I_{\text{Ray.}}$



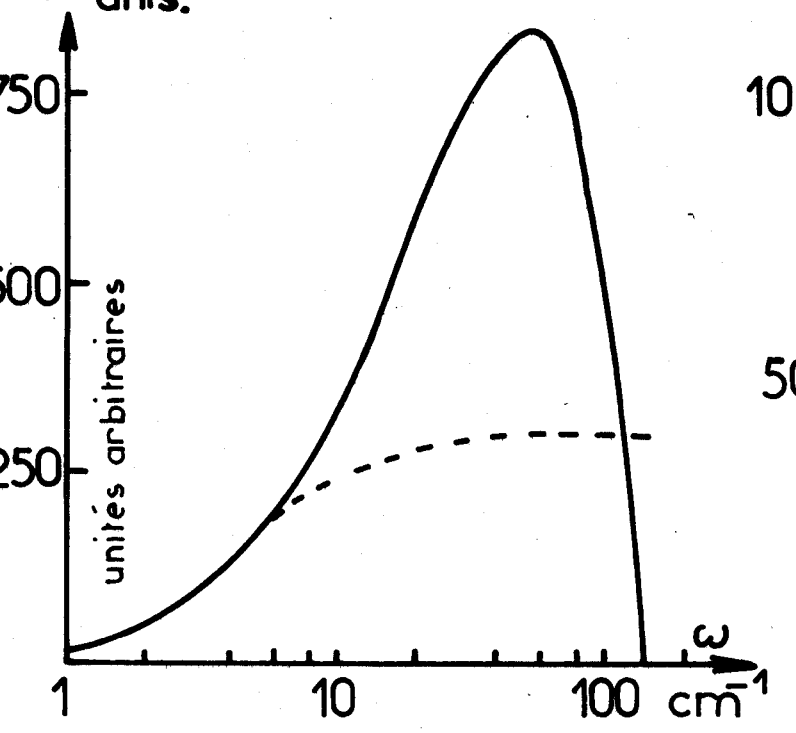
Rayleigh

$\omega^2 \cdot I_{\text{I.R.}}$



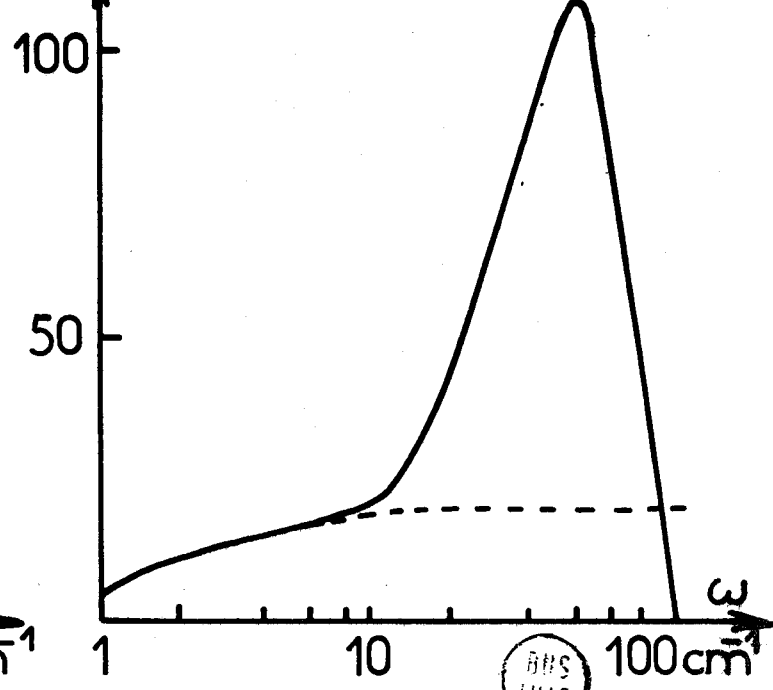
Infra-Rouge

$\omega^2 \cdot I_{\text{anis.}}$



Raman

α N.cm⁻¹



Absorption Dipolaire

Fig:4

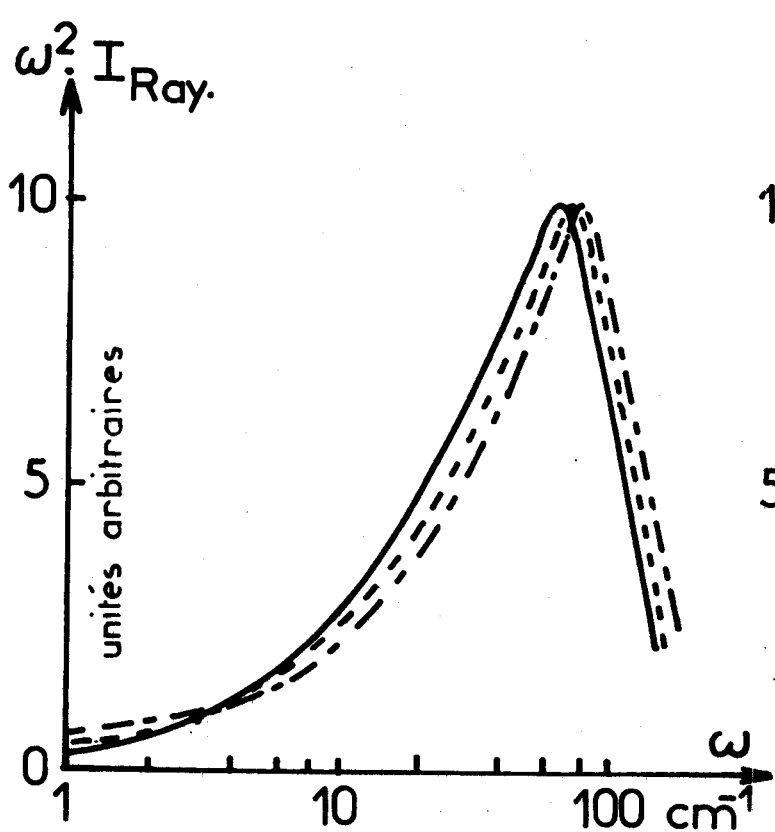
Sur la figure 5 est représentée l'influence de la température sur les différents profils spectraux relatifs au CH_3I pur. La encore, pour chaque méthode envisagée, les évolutions sont analogues, et en particulier, on peut remarquer que la fréquence du maximum augmente lorsque la température diminue. Cet effet, qui a été présenté ici pour le CH_3I pur, se retrouve de façon plus ou moins marquée, pour tous les cas expérimentaux que nous avons envisagés.

Enfin, la figure 6 caractérise l'influence du solvant sur les spectres d'absorption dipolaire pour les solutions d'iodométhane à température ambiante et en particulier, on constate que la fréquence du maximum du produit $\omega^2 \cdot I(\omega)$ augmente lorsque l'on passe de la solution dans l'hexane, à la solution dans le CCl_4 puis au corps pur. La même constatation peut-être faite pour les spectres Raman anisotrope (figure 7) et l'on retrouve la même évolution en fonction du solvant pour le chlorure et le bromure de tertiobutyle. Toutefois, cette comparaison des profils spectraux ne peut-être que qualitative, en effet :

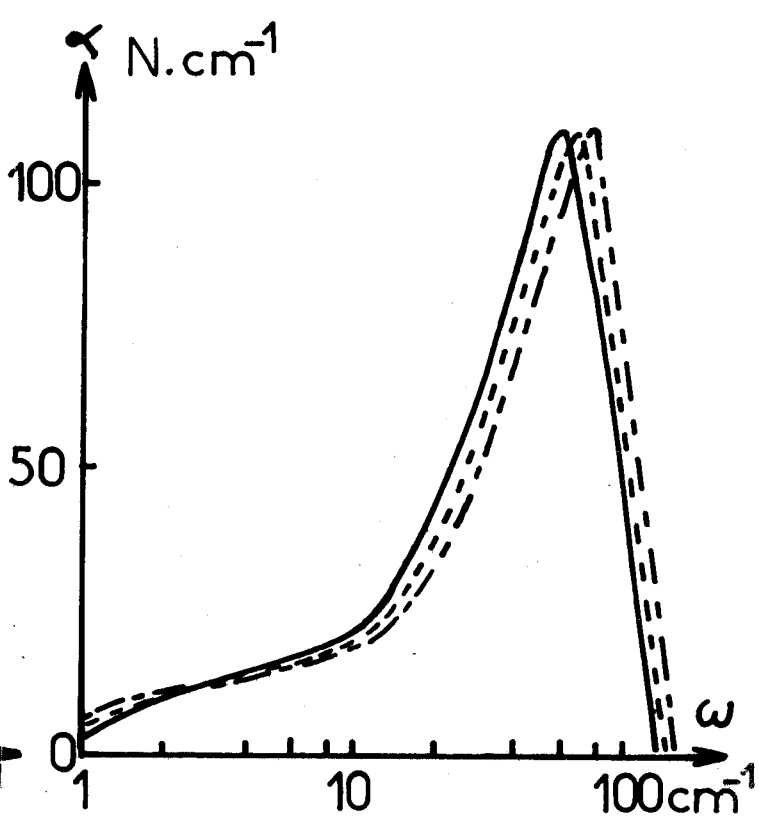
- d'une part, si les spectres d'absorption dipolaire et de diffusion Rayleigh sont purement orientationnels, les profils infrarouge et Raman anisotrope font intervenir la relaxation vibrationnelle.

- d'autre part, les spectres d'absorption et de diffusion sont liés à deux fonctions orientationnelles différentes.

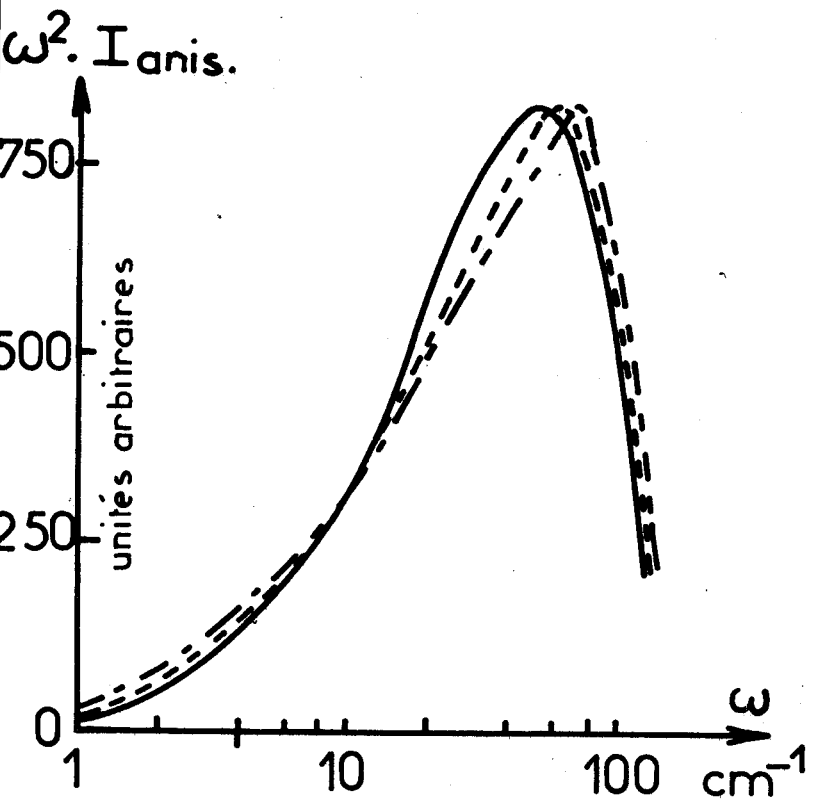
Si l'on veut préciser les remarques précédentes, il convient alors de passer dans le domaine temporel et d'étudier les fonctions de corrélation orientationnelles ϕ_{1R} et ϕ_{2R} .



Rayleigh



Absorption Dipolaire



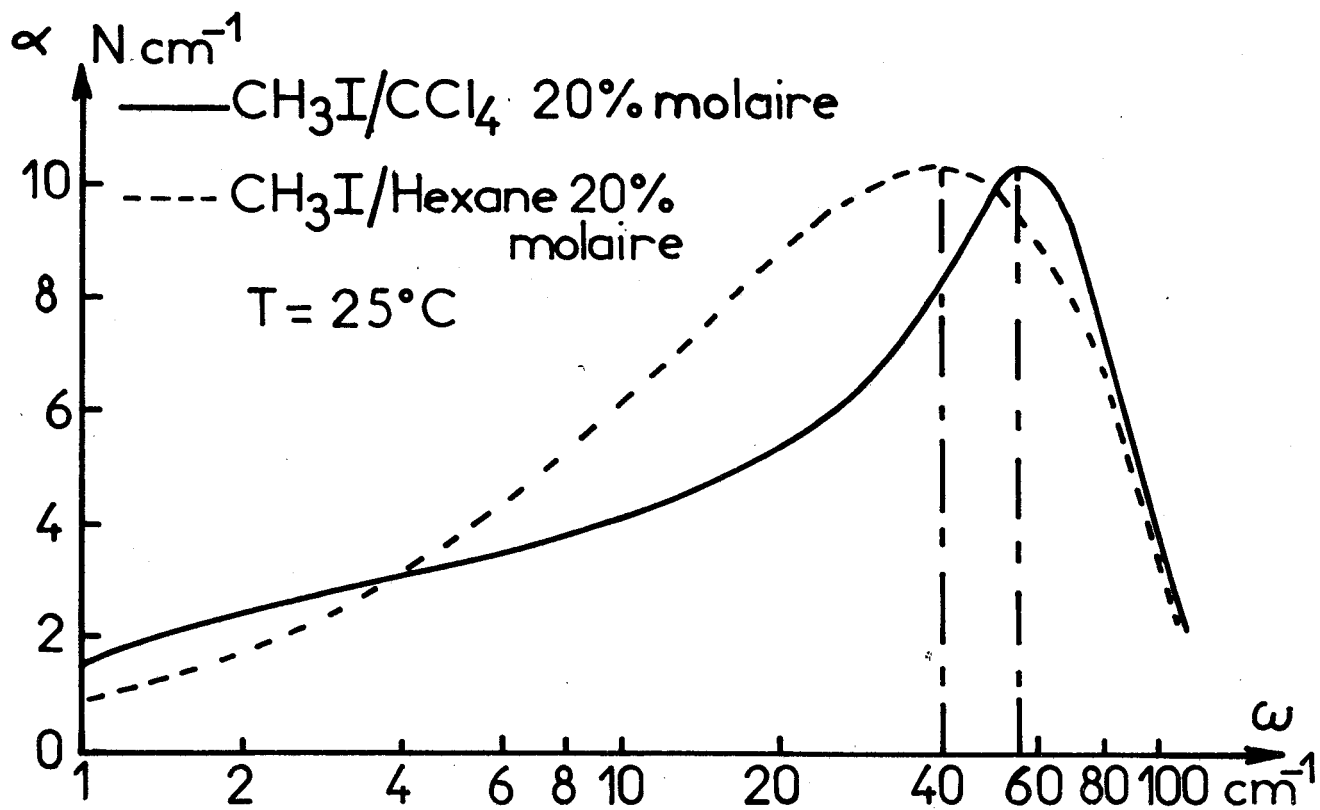
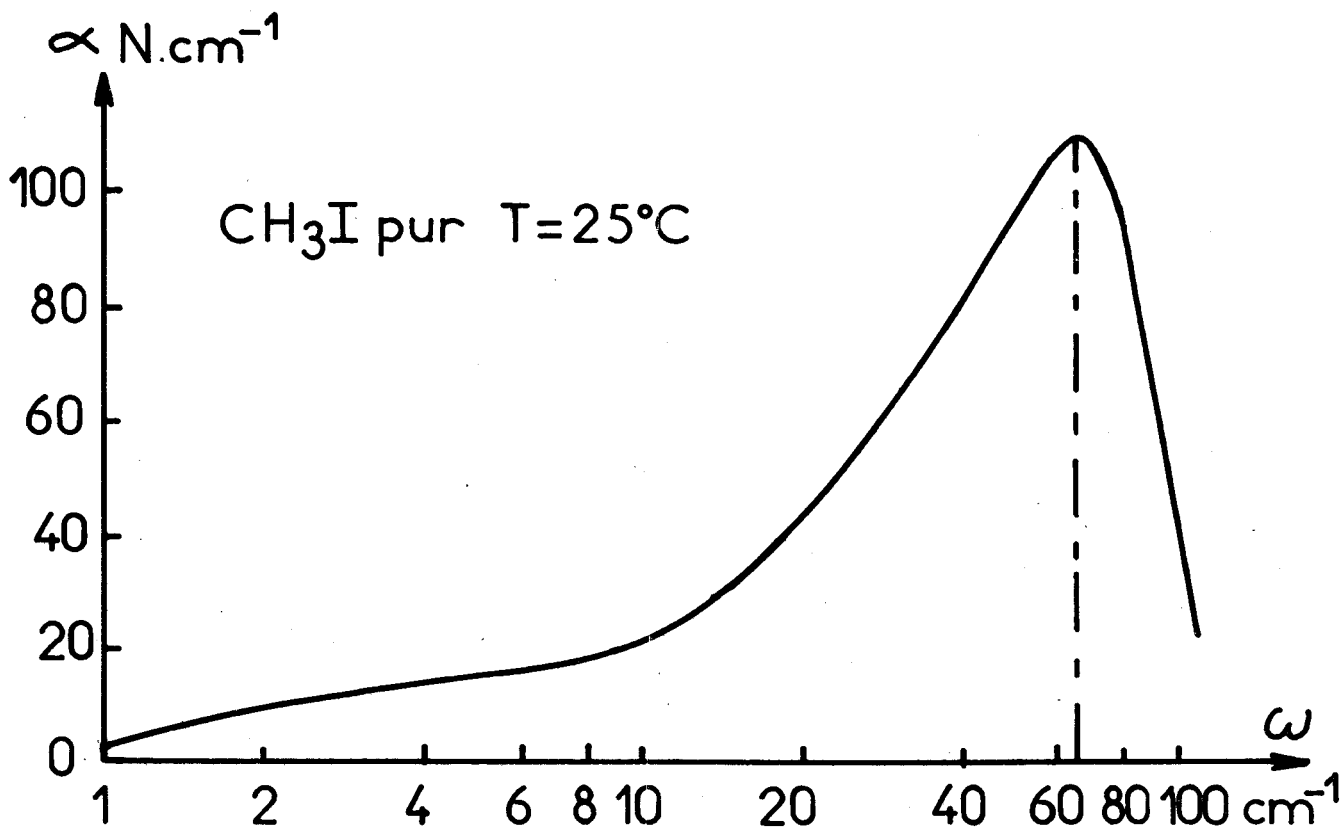
Raman

CH_3I pur

- $T = 25^\circ\text{C}$
- - - $T = -15^\circ\text{C}$
- · - · $T = -35^\circ\text{C}$



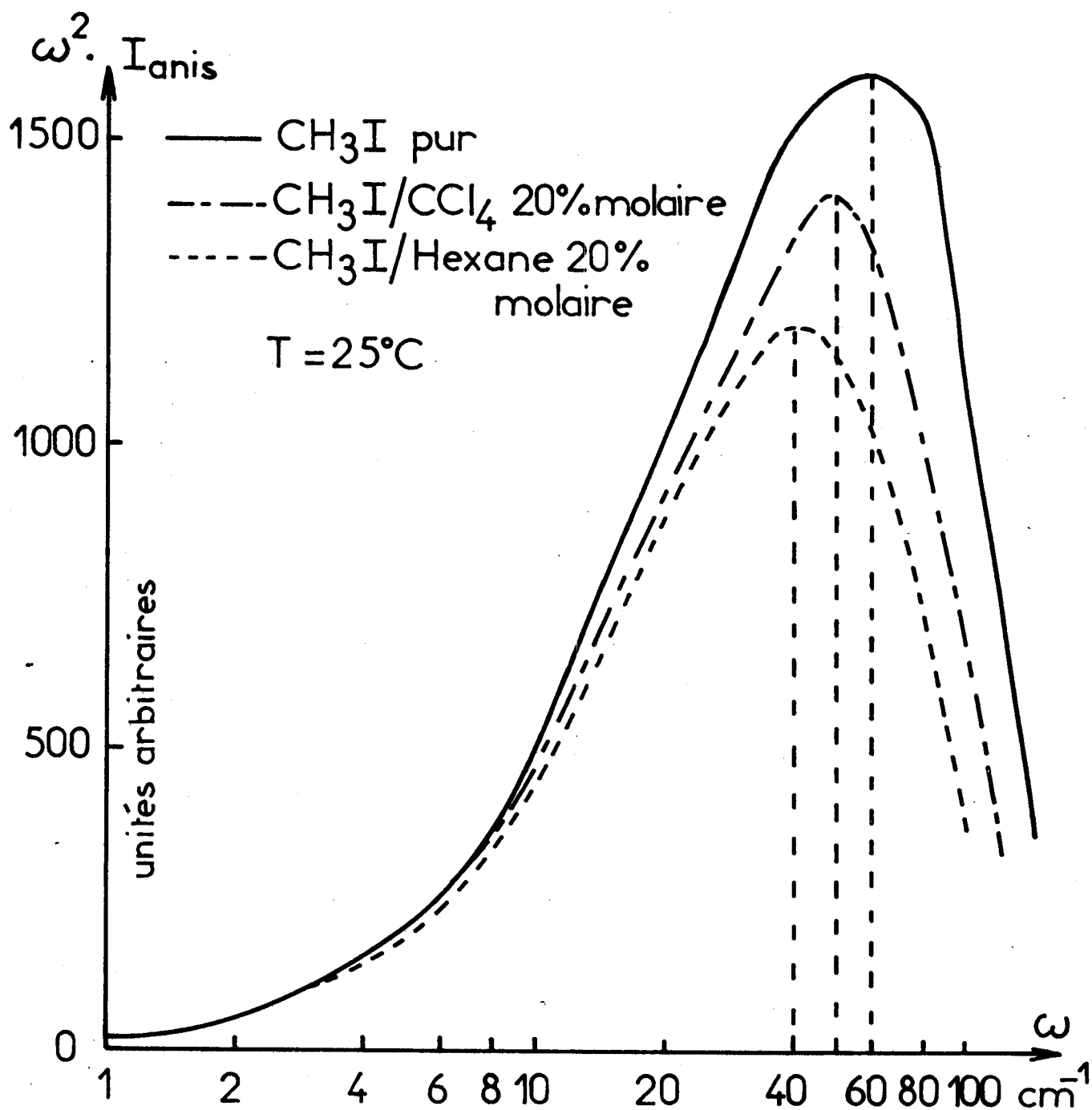
Fig: 5



Spectres d'absorption dipolaire



Fig:6



Spectres Raman anisotrope

Fig:7



II.2. Fonctions de corrélation expérimentales

Nous avons représenté, fig 8, les fonctions de corrélation expérimentales ϕ_{1R} et ϕ_{2R} déterminées respectivement à partir des spectres infrarouge et Raman - après déconvolution de la partie vibrationnelle - pour le CH_3I pur à température ambiante.

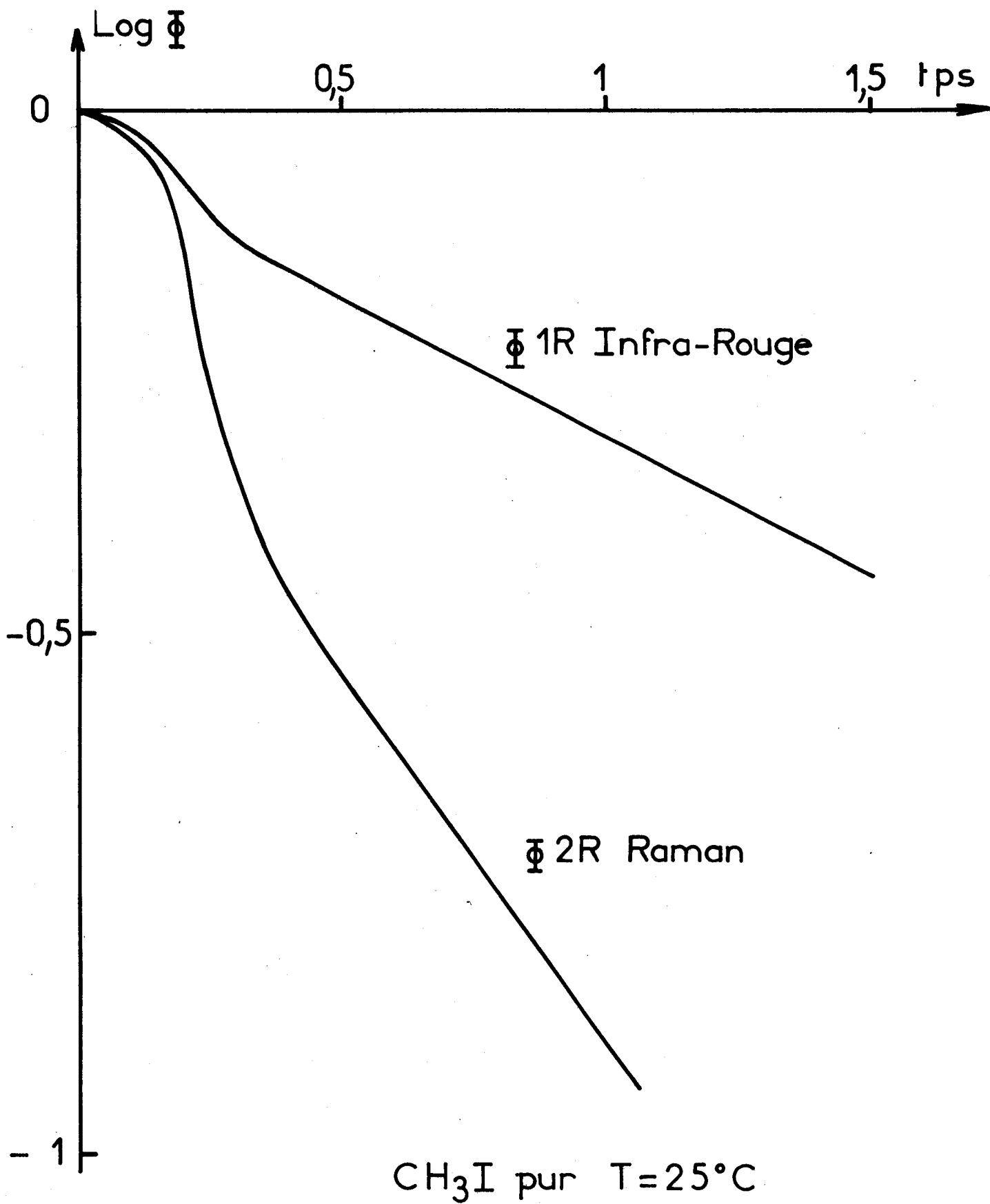
Si les fonctions sont sensiblement différentes - en particulier ϕ_{2R} décroît beaucoup plus rapidement que ϕ_{1R} - elles présentent néanmoins les mêmes caractéristiques :

- Aux temps longs, la décroissance en fonction du temps des fonctions ϕ_{1R} et ϕ_{2R} est sensiblement exponentielle et correspond à la partie basses fréquences des spectres décrits précédemment

- Aux temps intermédiaires, l'évolution temporelle est beaucoup plus rapide et ceci correspond à la partie "fréquences intermédiaires" des spectres correspondants

- Enfin, aux temps courts, les fonctions ϕ_{1R} et ϕ_{2R} présentent un palier à l'origine, palier qui correspond à la décroissance rapide du produit $\omega^2 I(\omega)$ aux fréquences élevées.

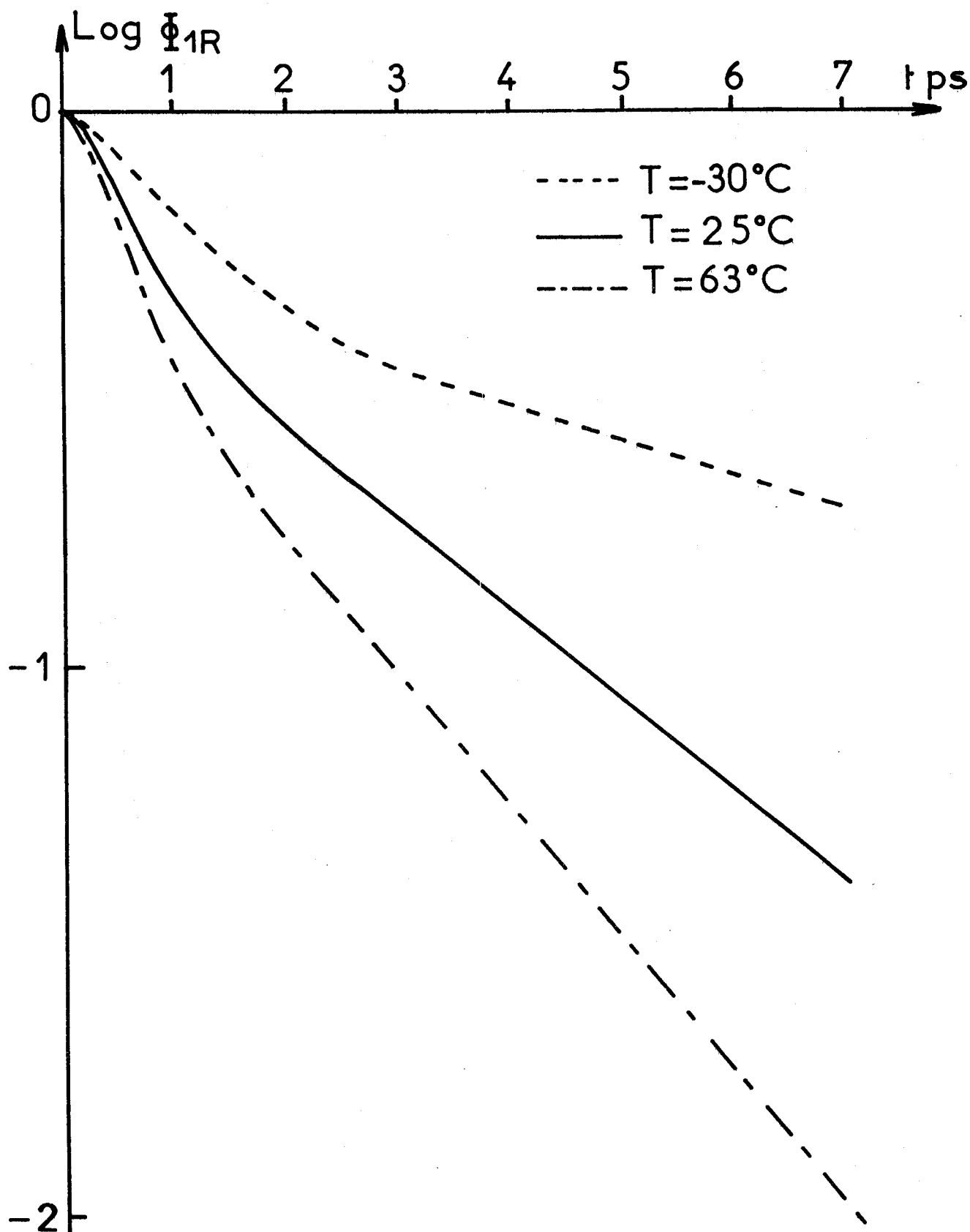
Sur la fig 9 est représentée l'évolution en fonction de la température de la fonction de corrélation ϕ_{1R} déterminée à partir des spectres d'absorption dipolaire d'une solution à 5% molaire d'acétonitrile dans le tétrachlorure de carbone. Si les caractéristiques générales restent les mêmes, on constate que la fonction de corrélation décroît d'autant plus rapidement que la température est élevée. La même remarque peut être faite pour les fonctions ϕ_{2R} dont des exemples sont donnés figure 10 pour le chlorure de tertio-butyle pur et sa solution dans l'hexane.



Fonctions de corrélation orientationnelles



Fig:8

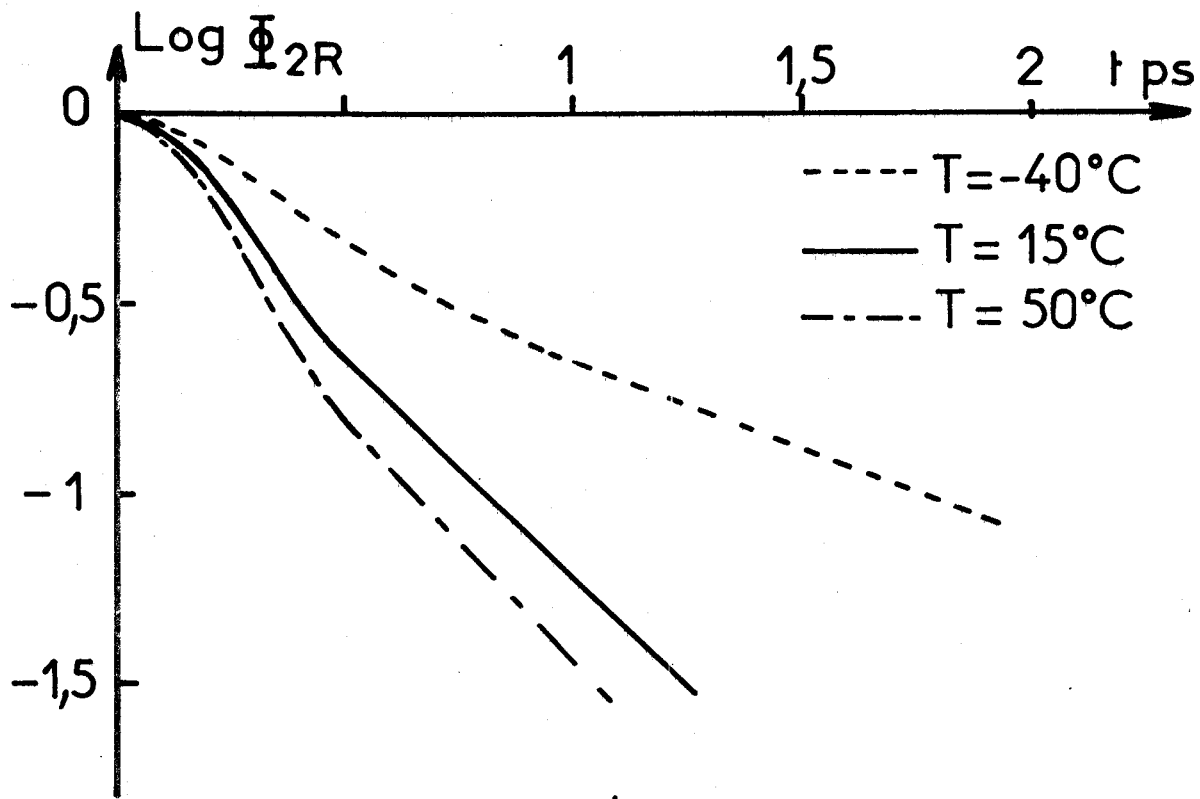


$\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$ 5% molaire

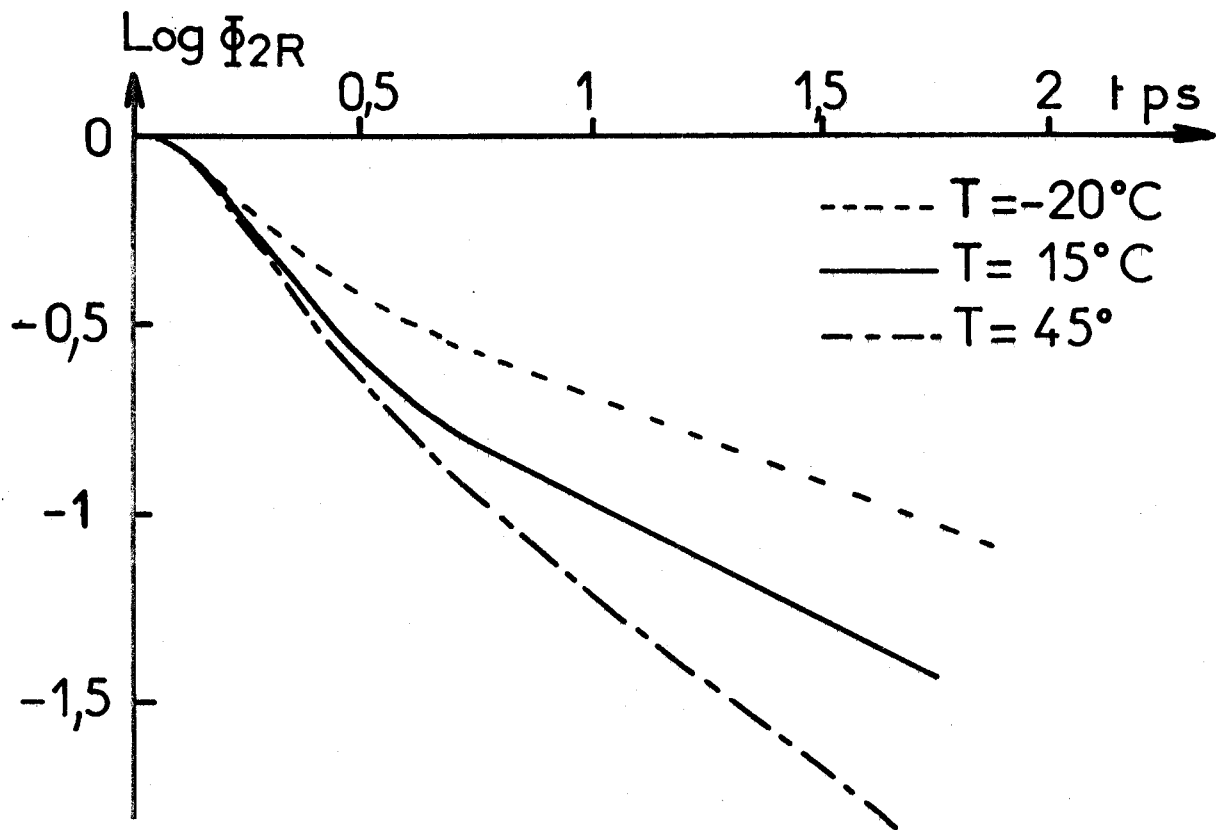
Influence de la température sur Φ_{1R}



Fig:9



CTB/Hexane



CTB pur

Influence de la température sur Φ_{2R}

Fig:10

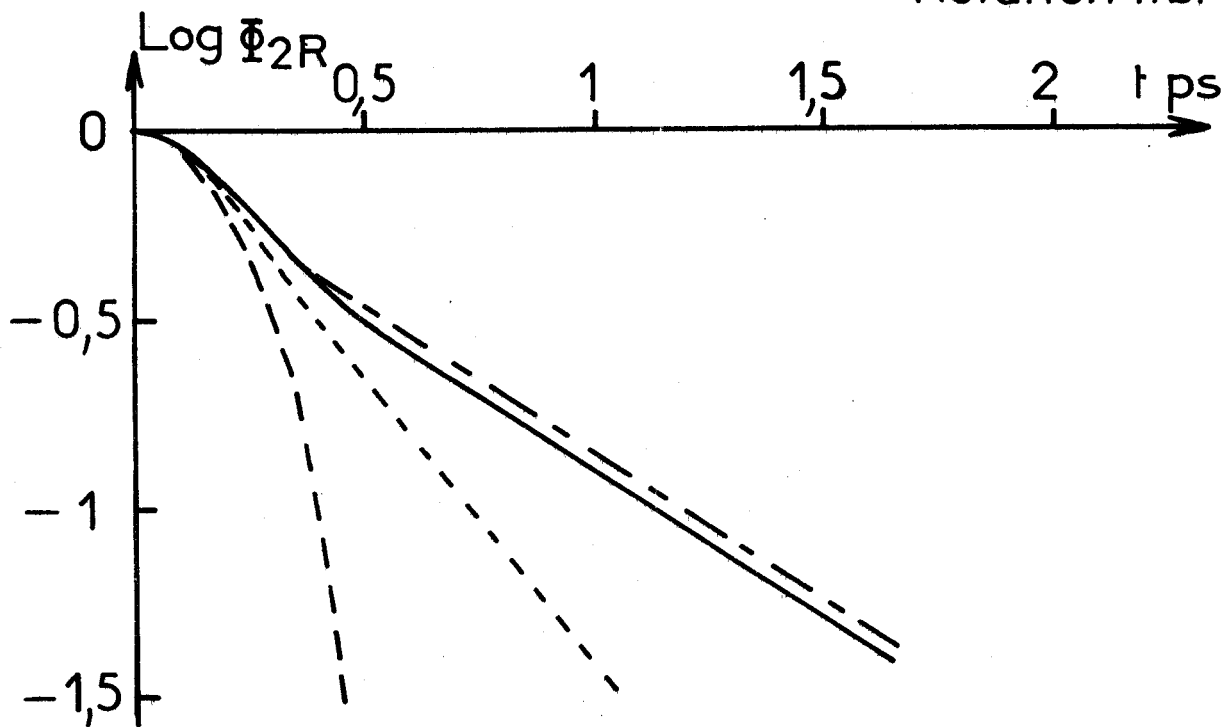
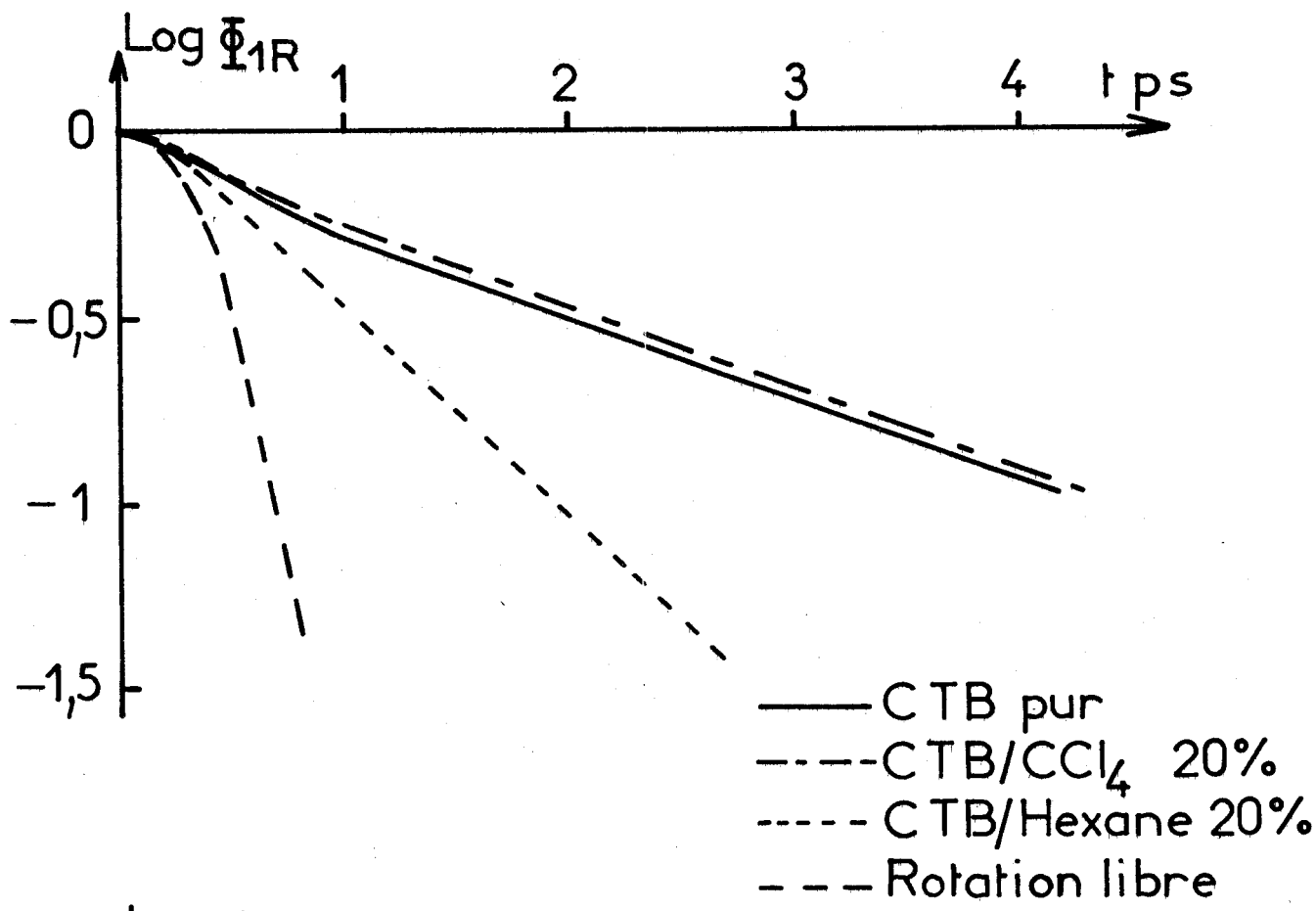


Enfin, pour caractériser l'influence du solvant, nous avons représenté, figure 11, les fonctions de corrélation ϕ_{1R} et ϕ_{2R} pour le chlorure de tertio-butyle pur et ses solutions dans l'hexane et le tétrachlorure de carbone à température ambiante.

Sur la même figure, sont représentées les fonctions de corrélation ϕ_{1R} et ϕ_{2R} correspondant au rotateur libre. On peut remarquer que, pour le corps pur et la solution dans CCl_4 , les fonctions de corrélation ont des évolutions comparables, alors que pour la solution dans l'hexane, la fonction de corrélation décroît plus rapidement et se rapproche de la courbe du rotateur libre. On peut en déduire que les mouvements orientationnels sont beaucoup moins perturbés pour la solution dans l'hexane que pour le corps pur ou la solution dans CCl_4 .

Afin de dresser un panorama complet du type de résultats que l'on peut obtenir, nous avons représenté, sur la figure 12, la fonction de corrélation $\phi_u^* = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle / \langle \vec{u}(0)^2 \rangle$ déterminée par transformation de Fourier du spectre d'absorption dipolaire $\alpha(\omega) = \omega^2 I(\omega)$ de la solution d'iodométhane dans le CCl_4 à température ambiante. Cette fonction présente une décroissance très rapide aux temps courts pour devenir très vite négative, puis tendre lentement vers zéro aux temps longs.

Après avoir décrit les évolutions principales des fonctions de corrélation et des spectres expérimentaux, il convient de déterminer dans quelle mesure ces grandeurs mesurées sont caractéristiques de la dynamique moléculaire au sein du liquide étudié. Pour ce faire, nous utiliserons les moyens de contrôle définis au chapitre I.



Fonctions de corrélation orientationnelles
Influence du solvant
Fig:11



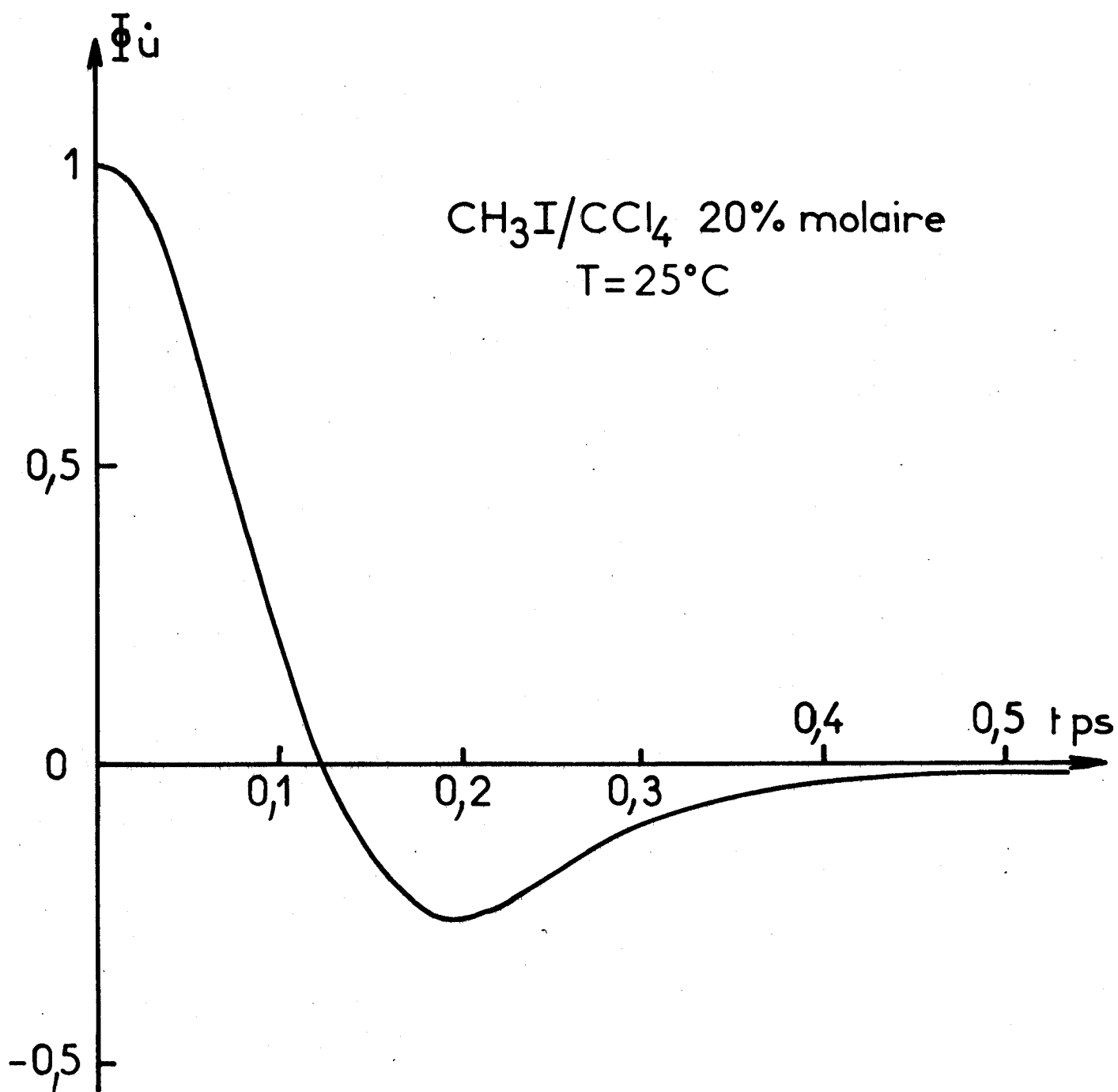


Fig:12 Fonction de corrélation de la vitesse "linéaire"

III. CONTROLE DES INFORMATIONS EXPERIMENTALES

Il n'est pas dans notre intention de passer en revue tous les cas expérimentaux, nous nous bornerons à donner quelques exemples illustrant l'application des méthodes de contrôle décrites au chapitre I.

III.1. Contrôle à partir des moments spectraux

Nous avons rassemblé dans le tableau V les moments d'ordre 2 orientationnels déterminés à partir des spectres d'absorption dipolaire et de diffusion Rayleigh pour quelques cas expérimentaux à température ambiante. Rappelons que cette détermination ne peut nous permettre que de chiffrer l'importance des effets liés aux moments induits et aux fluctuations de la polarisabilité induites par collisions. Nous avons également reporté, dans ce tableau, les valeurs de quelques moments orientationnels déterminés à partir des spectres Raman. La comparaison de ces moments à la valeur théorique $\frac{6kT}{I}$ devrait nous permettre de vérifier l'hypothèse de l'incohérence des phases de vibration des différentes molécules et l'absence de couplage vibration-rotation. Cependant, la détermination en spectroscopie Raman de $M_{2R}(2)$ nécessite la connaissance des deux moments spectraux $M_{iso}(2)$ et $M_{anis}(2)$ (cf Chap. I) ce qui, compte tenu des imprécisions expérimentales, ne nous permet pas d'attendre une grande précision dans cette détermination de $M_{2R}(2)$. Les valeurs obtenues, qui s'approchent à moins de 10% de la valeur théorique, semblent donc tout à fait satisfaisantes.

En ce qui concerne les moments d'ordre 2 déterminés en absorption dipolaire et en diffusion Rayleigh, on peut remarquer que les valeurs obtenues sont relativement proches des valeurs théoriques, c'est à dire respectivement $\frac{2kT}{I}$ et $\frac{6kT}{I}$. Compte tenu des imprécisions expérimentales et de la difficulté de déterminer de façon précise les moments d'ordre 2 (particulièrement en diffusion Rayleigh), on peut en déduire que, pour les cas expérimentaux envisagés, les effets

T = 25° C		ABSORPTION DIPOLAIRE		DIFFUSION Rayleigh * ou Raman **	
	KT/I cm ⁻²	M _{1R} (2) cm ⁻²	$\frac{M_{1R}(2)}{KT/I}$	M _{2R} (2) cm ⁻²	$\frac{M_{2R}(2)}{KT/I}$
CH ₃ I	99.5	230	2.3	645 *	6.5 *
				610 **	6.15 **
		209	2.1	580 **	5.8 **
		219	2.2	540 **	5.4 **
CTB	40.2	90	2.25	265 *	6.6 *
		86	2.15		
		83	2.06		
BTB	28.3	66	2.35	187 *	6.6 *
		60	2.15		
		60	2.15		

MOMENTS D'ORDRE 2 EXPERIMENTAUX

TABLEAU V



liés aux moments induits et à la polarisabilité induite sont relativement peu importants.

III.2. Contrôle à partir des temps de corrélation

Un autre moyen de chiffrer l'influence globale des effets induits et des mouvements coopératifs est de comparer :

- d'une part, les temps de corrélation τ_{1R} déterminés respectivement en absorption dipolaire et en absorption infrarouge
- d'autre part, les temps de corrélation τ_{2R} déterminés respectivement en diffusion Rayleigh et en diffusion Raman

Le tableau VI rassemble les différentes déterminations des temps de corrélation pour CH_3I , CTB, BTB purs et en solution dans CCl_4 et l'hexane à température ambiante.

L'examen de ce tableau appelle quelques remarques :

- la comparaison entre les déterminations de τ_{2R} en diffusion Rayleigh et en diffusion Raman ne peut être effectuée que sur les corps purs et l'on peut remarquer que de façon systématique les temps de corrélation Rayleigh sont supérieurs aux temps de corrélation Raman
- la comparaison entre les déterminations de τ_{1R} en absorption dipolaire et en infrarouge n'a pu être effectuée que pour les solutions dans l'hexane et pour le CH_3I pur. Si, pour les solutions dans l'hexane, les déterminations de τ_{1R} sont très voisines, pour CH_3I pur l'écart est beaucoup plus important
- pour les solutions dans CCl_4 , la comparaison n'est pas possible puisque les spectres infrarouge et Rayleigh n'ont pu être déterminés.

T = 25° C		τ_{1R} (en ps)		τ_{2R} (en ps)	
		ABSORPTION DIPOLAIRE	ABSORPTION INFRAROUGE	DIFFUSION Rayleigh	DIFFUSION Raman
CH ₃ I	pur	4	3.5	1.7	1.45
	/CCl ₄	3.5			1.2
	/Hexane	2.1	2.		0.8
CTB	pur	4.1		1.5	1.35
	/CCl ₄	3.5			1.4
	/Hexane	1.75	1.8		0.75
BTB	pur	6		2.4	2.1
	/CCl ₄	4.8			2.3
	/Hexane	2.3	2.2		1

TEMPS DE CORRELATION EXPERIMENTAUX

TABEAU VI



Par ailleurs, on peut remarquer que le rapport τ_{1R}/τ_{2R} , reste compris entre 2 et 3, ce qui semble indiquer que, pour tous les cas expérimentaux envisagés, les mouvements de réorientation sont régis par un processus de modulation relativement rapide.

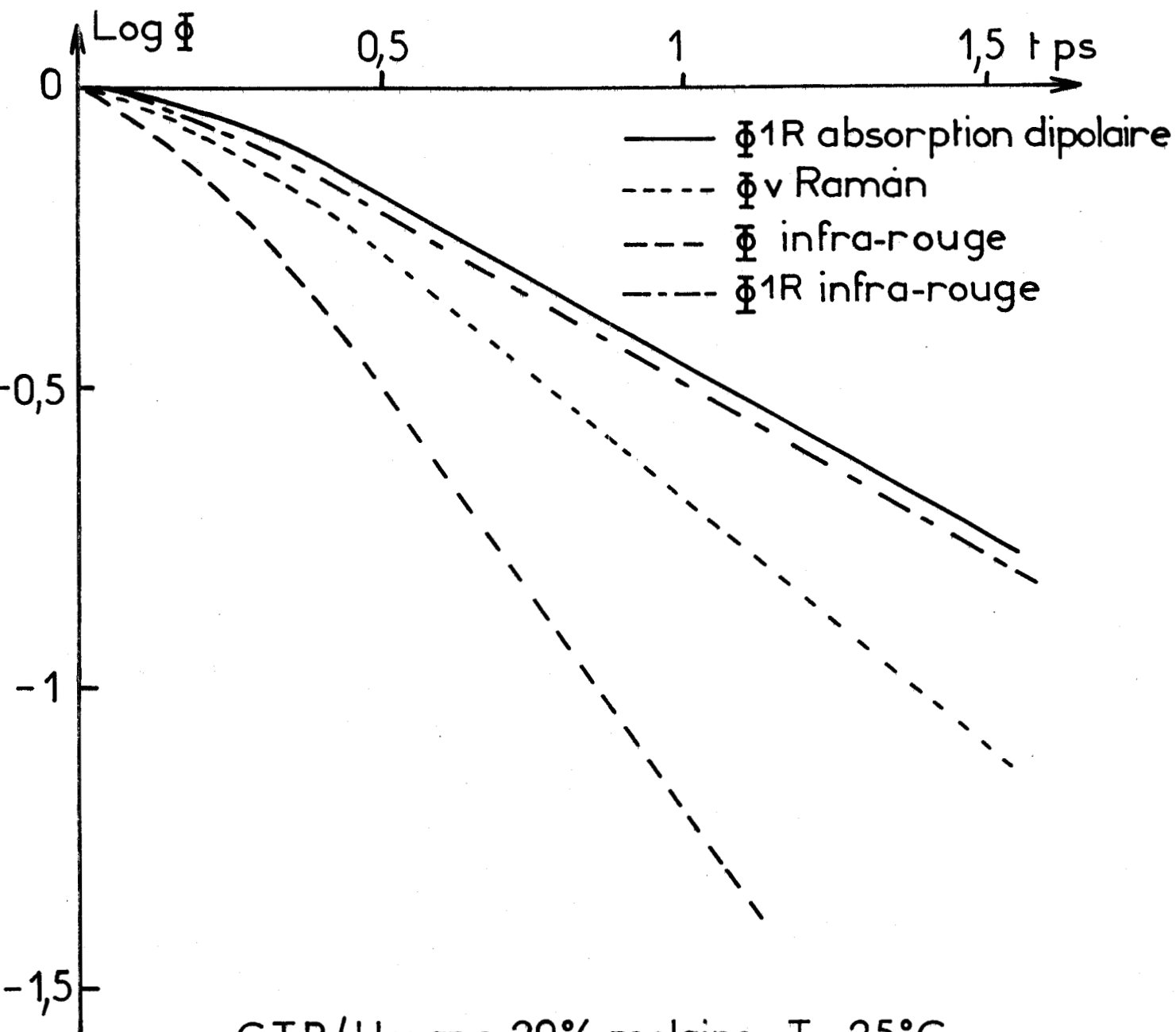
Ces différentes comparaisons sur les temps de corrélation montrent que pour les solutions dans l'hexane les effets induits et coopératifs sont relativement peu importants, alors que pour les corps purs, ces effets peuvent contribuer de façon non négligeable aux spectres expérimentaux d'absorption dipolaire et de diffusion Rayleigh.

Cette constatation peut être précisée par examen des fonctions de corrélation.

III.3. Contrôle à partir des fonctions de corrélation

Nous avons représenté, sur la figure 13, pour une solution à 20% molaire de CTB/Hexane, à température ambiante, les fonctions $\phi_{1R}(t)$ déterminées respectivement à partir du spectre d'absorption dipolaire et du spectre infrarouge (en tenant compte de la relaxation vibrationnelle). Sur la même figure sont tracées les fonctions qui ont permis cette deuxième détermination de ϕ_{1R} , c'est à dire la fonction de corrélation infrarouge $\phi_{IR}(t)$, ainsi que la fonction de corrélation vibrationnelle ϕ_V , déterminée à partir du spectre Raman isotrope.

On peut constater que les différences entre les deux déterminations de ϕ_{1R} sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Ce résultat confirme les constatations faites à partir de l'étude des temps de corrélation, à savoir que pour la solution CTB/Hexane, les effets coopératifs et induits n'influencent que très peu sur le profil spectral en absorption dipolaire.



Comparaison Absorption dipolaire - Infrarouge sur Φ_{1R}

Fig:13



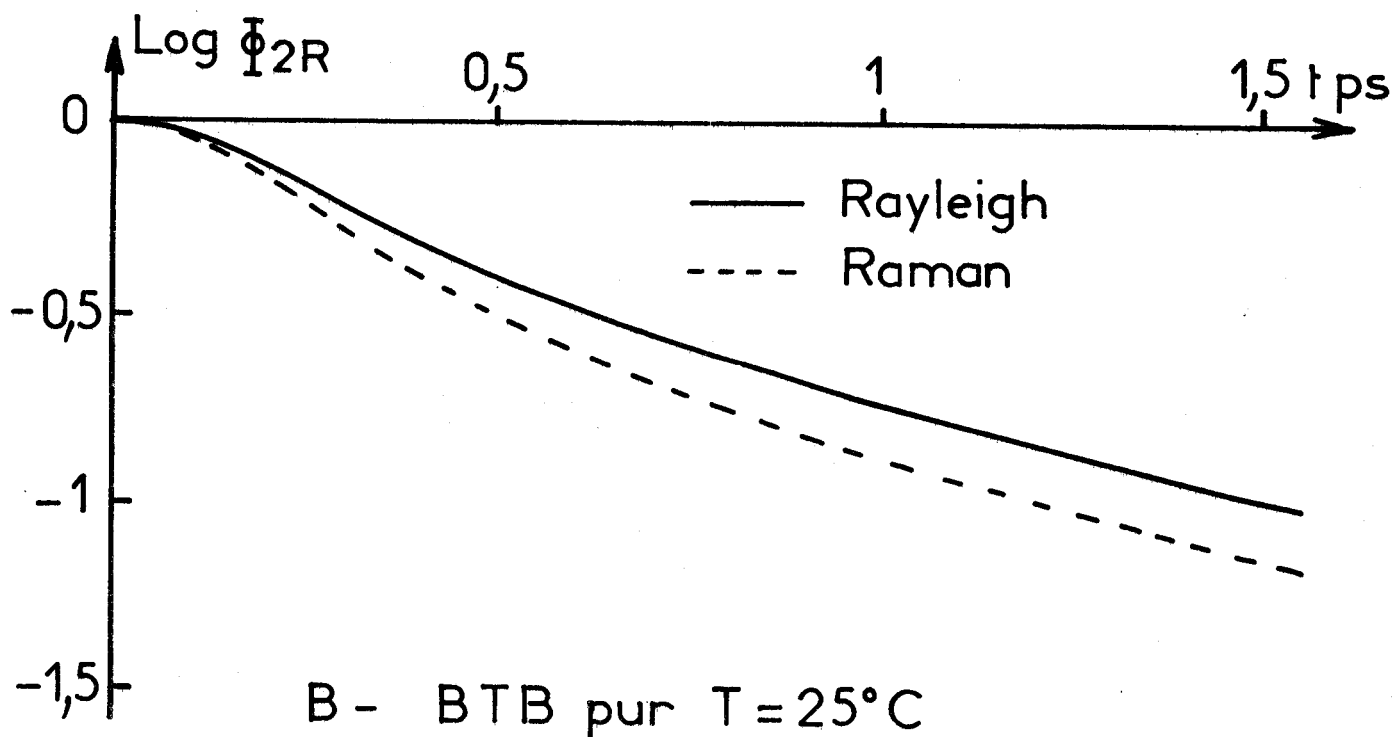
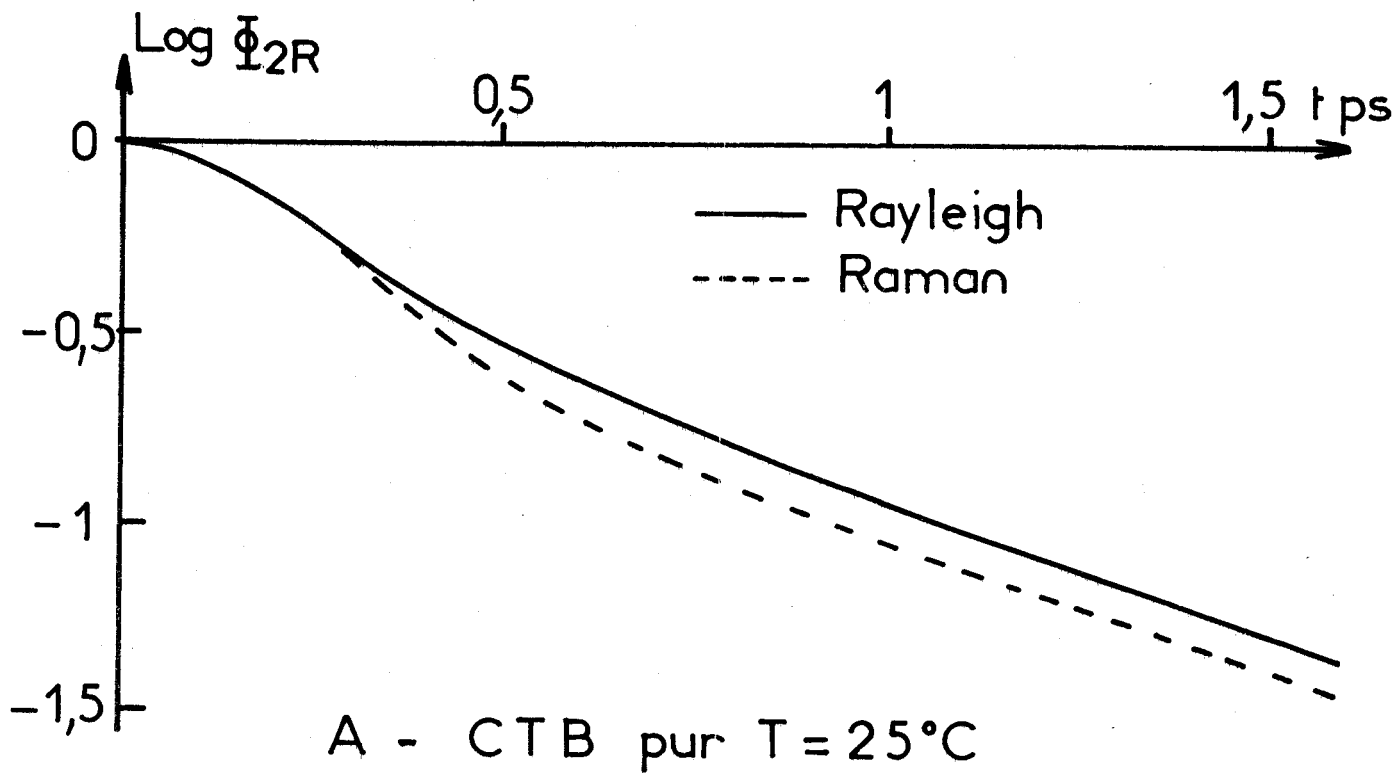
laire. Ce profil est donc caractéristique de la dynamique orientationnelle monomoléculaire au sein de la substance étudiée. Un résultat identique est obtenu pour les solutions $\text{CH}_3\text{I}/\text{Hexane}$ et BTB/Hexane .

La figure 14A représente les fonctions ϕ_{2R} déterminées respectivement en diffusion Rayleigh et en diffusion Raman pour le chlorure de tertiobutyle pur. Aux temps courts, les deux fonctions sont pratiquement confondues, ce qui justifie la valeur de $6.6 \frac{kT}{I}$ (proche de la valeur théorique) pour le moment d'ordre 2 en diffusion Rayleigh. Par contre, aux temps longs, les deux fonctions diffèrent notablement tout en gardant la même pente. Il semble que, dans ce cas, si les effets induits sont peu importants, il n'en est pas de même pour les effets coopératifs.

Les mêmes constatations peuvent être faites dans le cas du bromure de tertiobutyle pur, à température ambiante, dont les résultats sont présentés figure 14B.

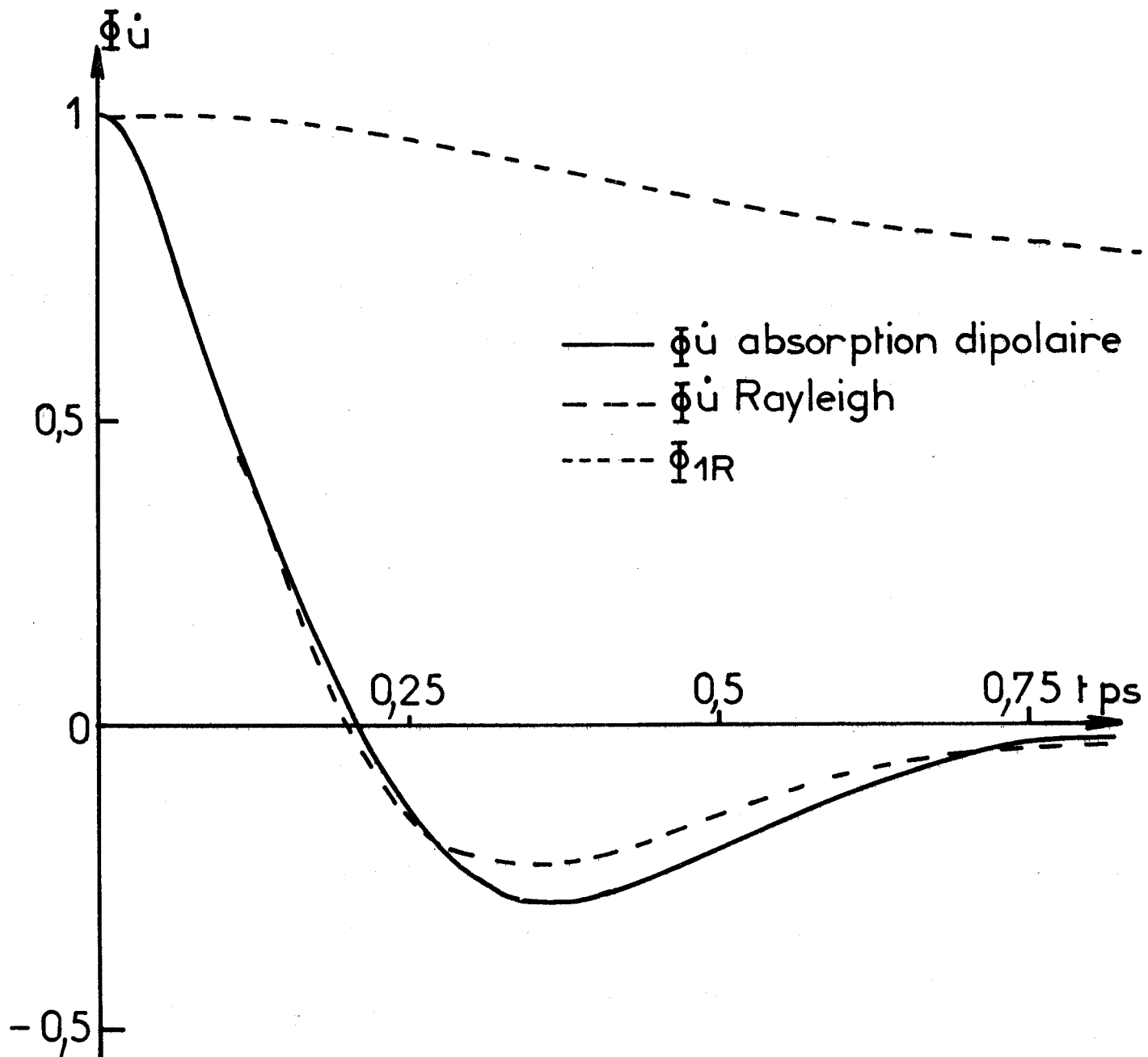
Sur la figure 15, nous avons représenté les fonctions de corrélation ϕ_u^* déterminées respectivement à partir des spectres d'absorption dipolaire et de diffusion Rayleigh, pour le chlorure de tertiobutyle pur à température ambiante .

Pour les temps longs, les deux fonctions diffèrent. Ce comportement était à prévoir car, si la détermination de ϕ_u^* à partir du spectre d'absorption dipolaire est exacte, la détermination de ϕ_u^* par transformée de Fourier du produit $\omega^2 \cdot I_{\text{Ray}}$ n'est qu'approchée et nécessite l'hypothèse : $\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \approx 1$. Or, pour les temps moyens et longs, cette hypothèse n'est plus vérifiée, comme on peut le constater par l'examen de la fonction



Comparaisons Raman-Rayleigh sur Φ_{2R}
 Fig:14





C T B pur $T = 25^\circ\text{C}$

Fonctions de corrélation de la
 "vitesse linéaire"

Comparaison Absorption dipolaire - Rayleigh

Fig:15



$\phi_{1R} = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle$ qui est tracée sur la même figure.

Par contre, aux temps courts, on peut admettre que la quantité $\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t)$ reste voisine de l'unité, les deux déterminations de ϕ_u sont alors comparables et leur coïncidence confirme le fait que les phénomènes induits sont peut importants (cf Chap. I).

Enfin, pour compléter cette étude, il nous a semblé intéressant de confronter les résultats expérimentaux à la théorie de HARP et BERNE [49], qui a été rappelée dans le chapitre I. Nous avons choisi pour cette confrontation deux exemples différents :

- la solution $\text{CH}_3\text{I}/\text{Hexane}$, à température ambiante, (fig. 16A), pour laquelle les effets induits et collectifs sont peu importants
- le CH_3I pur, à température ambiante (figure 16B) où au contraire les effets coopératifs ne sont pas négligeables.

Pour chacun des cas nous avons déterminé, à l'aide de l'abaque tracé figure 2 la fonction ϕ_{2R} théorique associée à la fonction ϕ_{1R} expérimentale obtenue en absorption dipolaire (qui tient donc compte des effets collectifs) et nous l'avons comparée à la fonction ϕ_{2R} monomoléculaire déterminée expérimentalement à partir des spectres Raman. Pour les deux cas envisagés, l'accord est relativement bon. Il semble donc que ce procédé ne soit pas extrêmement sensible aux effets collectifs. Il ne peut donc nous servir de moyen de contrôle sur la nature des informations (monomoléculaires ou collectives) fournies par les fonctions de corrélation. Par contre lorsque l'accord est bon, comme c'est le cas ici, ce procédé permet de déterminer la fonction de distribution orientationnelle $P(\theta, \psi, t)$ (cf chap I) et de caractériser ainsi de façon plus précise l'évolution temporelle du système moléculaire.

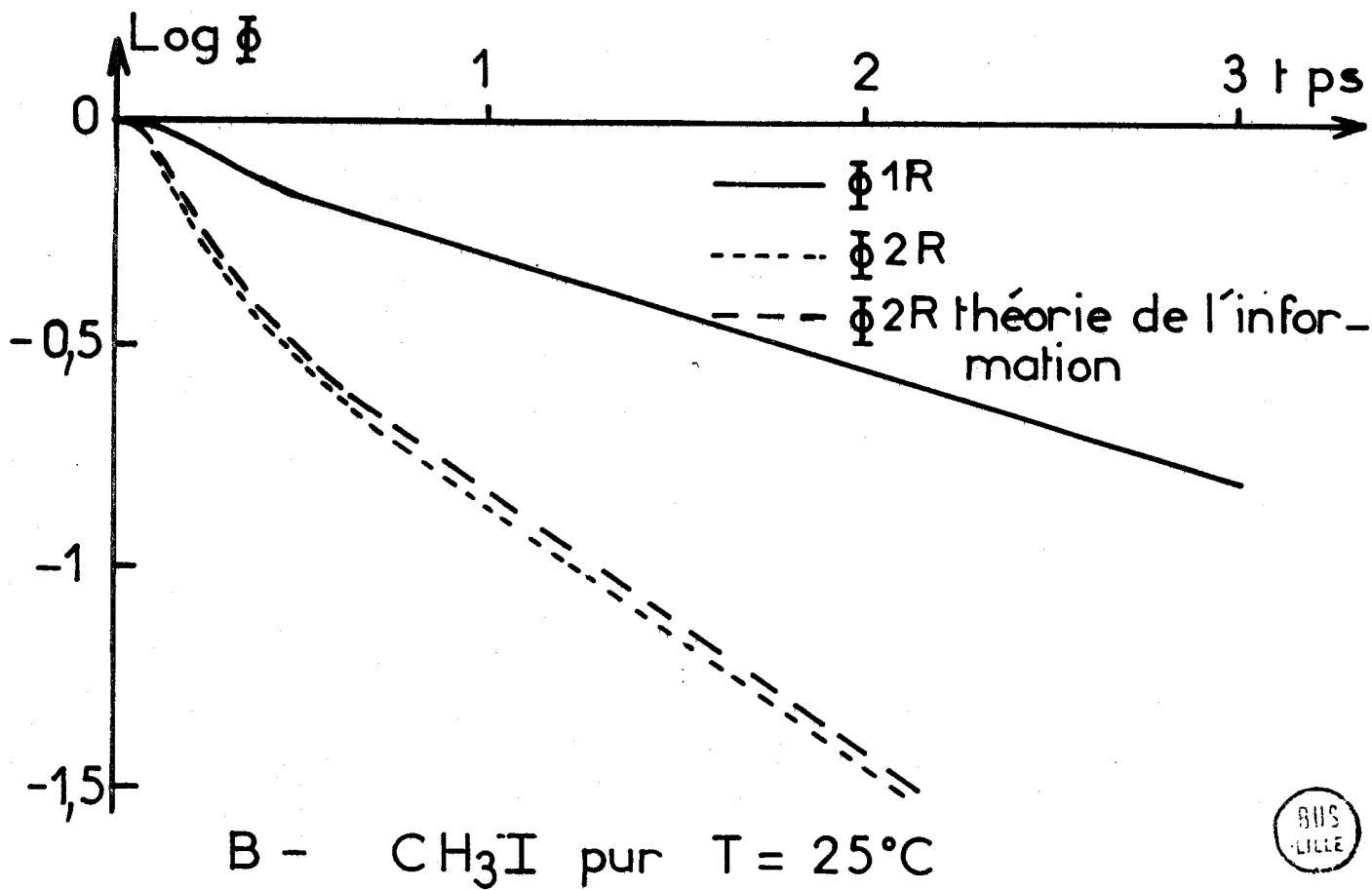
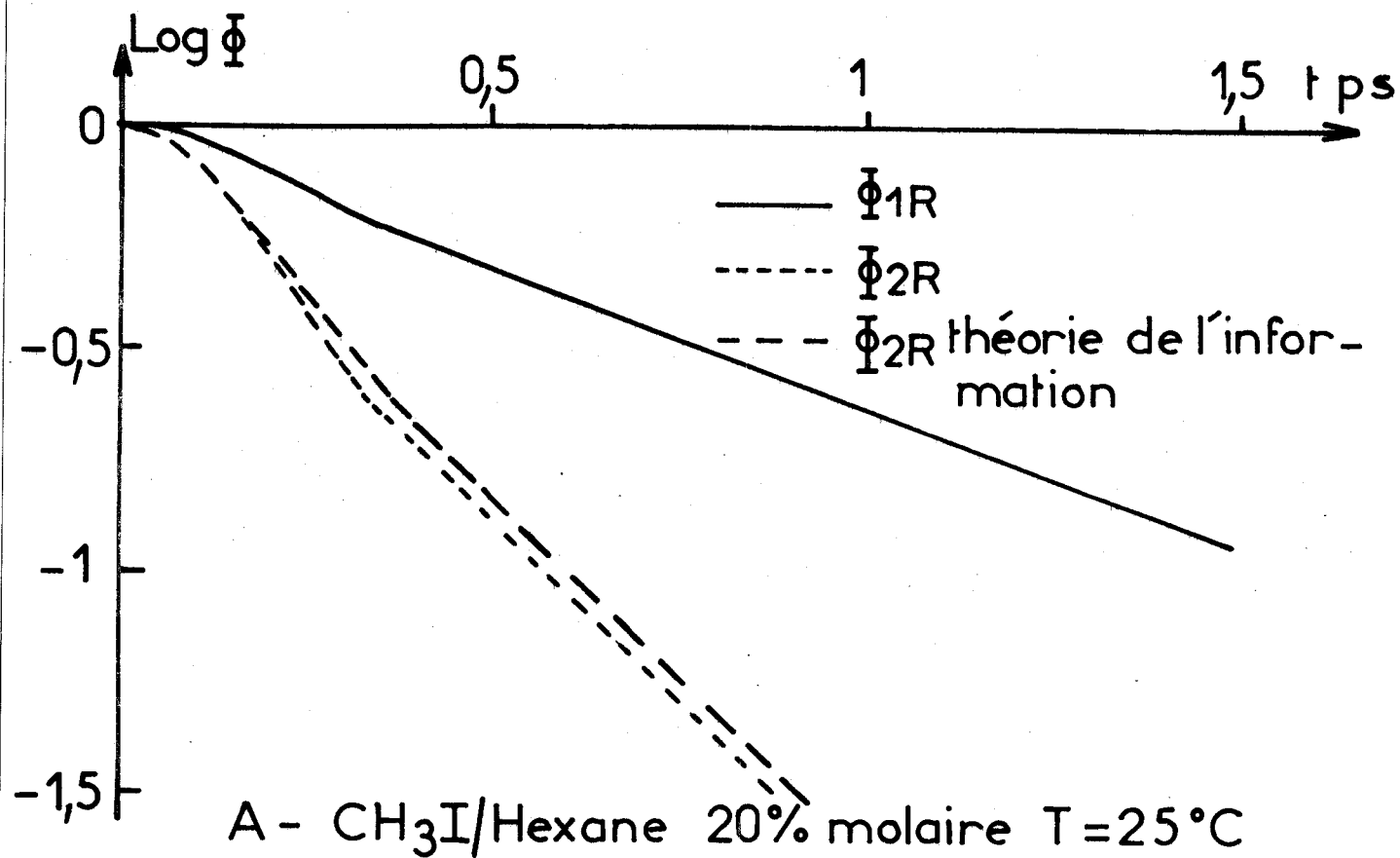


Fig:16

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes efforcés de comparer les informations apportées, sur les mouvements orientationnels en phase liquide par les spectres d'absorption dipolaire, d'absorption infrarouge, de diffusion Rayleigh et de diffusion Raman. La cohérence des résultats obtenus indique que ces différentes techniques constituent des procédés intéressants d'étude des mouvements moléculaires. De façon plus précise, cette comparaison nous a permis de montrer que, pour les cas envisagés ici, les effets induits étaient négligeables. Par ailleurs, si pour les corps purs l'influence des modes collectifs a pu être mise en évidence, il semble concevable que dans le cas des solutions leur effet soit beaucoup moins important. Cette hypothèse, qui a été vérifiée pour les solutions dans l'hexane, n'a malheureusement pas pu être contrôlée pour les solutions dans le tétrachlorure de carbone.

Il nous reste alors à entreprendre une étude plus quantitative de la dynamique orientationnelle monomoléculaire à l'état liquide.

CHAPITRE III

MODELE THEORIQUE ET COMPARAISON AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION

Le développement des moyens numériques de calcul a incité un grand nombre d'études sur ordinateur de la dynamique en phase condensée.

En physique des liquides, on s'intéresse aux mouvements translationnels et orientationnels de la molécule, mouvements qui sont évidemment couplés et dont l'étude ne peut, en toute rigueur, être entreprise séparément. La seule méthode satisfaisante est la dynamique moléculaire numérique, c'est-à-dire l'étude simultanée sur ordinateur du mouvement (translation - rotation) d'un nombre significatif, d'un point de vue statistique, de molécules dont on connaît le potentiel d'interaction binaire [49, 52, 53].

Malheureusement cette méthode ne peut, et ne pourra, dans un proche avenir, s'appliquer qu'aux molécules les plus simples, monoatomiques, diatomiques ou linéaires. Pour les molécules plus complexes, il s'agit de trouver d'autres procédés et dans ces conditions, on peut se demander si la méthode de Monte Carlo, appliquée avec succès aux semiconducteurs pour étudier la dynamique des électrons chauds soumis aux interactions aléatoires du réseau cristallin [54, 55] ne peut se révéler bénéfique dans l'étude de la dynamique orientationnelle à l'état liquide. Quelques exemples effectués sur les cristaux moléculaires sont encourageants [45].

Nous nous proposons de présenter ici un procédé d'étude numérique, basé sur la méthode de Monte Carlo, du mouvement orientationnel d'une molécule soumise aux interactions aléatoires de son entourage constitué par l'ensemble des autres molécules. Si un tel problème a été abordé de nombreuses fois sous forme analytique, [34-39, 44, 45, 100-104] la formulation numérique générale que nous nous proposons d'utiliser présente deux avantages essentiels :

- d'une part, elle permet de tester à partir d'un seul procédé numérique les possibilités d'un grand nombre de types d'interactions pouvant exister en phase condensée

- d'autre part, le mouvement de la molécule soumis à ces interactions peut être complètement déterminé et en conséquence, le calcul de l'ensemble des grandeurs statistiques caractéristiques de son mouvement est possible. C'est ainsi que les différentes fonctions d'autocorrélation de la position et de la vitesse peuvent être calculées théoriquement et comparées aux déterminations expérimentales obtenues par différentes méthodes spectroscopiques.

Dans une première partie, nous présentons le procédé utilisé et les différents types d'interactions qui seront étudiés. Dans une seconde partie, nous décrivons les résultats obtenus. Enfin, dans une dernière partie, une comparaison avec des résultats obtenus expérimentalement par absorption dipolaire ou par spectroscopie infrarouge et Raman est effectuée.

I. PROCEDE GENERAL D'ETUDE - TYPES D'INTERACTIONS ETUDIES

I.1. Procédé utilisé

On se propose d'étudier le mouvement orientationnel d'une molécule toupie symétrique caractérisée par ses mouvements d'inertie $I_A = I_B \neq I_C$ avec $I_C = I'$ et $I_A = I$. Ce mouvement sera essentiellement repéré à partir de la direction de l'axe de symétrie de la molécule représenté par le vecteur unitaire $\vec{u}(t)$.

I.1.1. *Méthode générale*

Le procédé général utilisé est voisin de celui appliqué à la dynamique des porteurs chauds dans un semiconducteur. Au lieu de considérer des interactions qui modifient le vecteur d'onde caractéristique de l'électron, et des "vols libres" déterminés par les caractéristiques de la structure de bande, on considère ici des interactions modifiant le moment cinétique \vec{J} , et les vols libres sont des rotations déterminées par la valeur du vecteur moment cinétique, ainsi que par les moments d'inertie de la molécule.

Le calcul du mouvement s'effectue en utilisant les hypothèses suivantes :

1) Entre deux interactions ou transitions, le mouvement de la molécule s'effectue en rotation libre.

2) Les transitions se font de façon instantanées et ne modifient pas la position de la molécule, seul le vecteur moment cinétique est affecté ($\vec{J} \rightarrow \vec{J}'$). Nous verrons, cependant, qu'il sera possible, par la suite, d'introduire une durée d'interaction.

3) La probabilité de transition $\vec{J} \rightarrow \vec{J}'$ est définie par l'intermédiaire de deux fonctions $\lambda[\vec{J}(t)]$ et $K(\vec{J}, \vec{J}')$ caractérisant respectivement la fréquence et la nature des interactions.

De façon plus quantitative, la fonctionnelle $\lambda[\vec{J}(t)]$ définit la probabilité qu'une interaction ait lieu entre les instants t_0 et $t_0 + dt$ par la relation :

$$dP(t_0) = \lambda[\vec{J}(t)] dt$$

où t est compris entre $-\infty$ et t_0 . En conséquence, la probabilité de transition peut dépendre des valeurs antérieures de \vec{J} et le processus pourra être non Markovien.

La fonction $K(\vec{J}, \vec{J}')$ caractérise les variations du vecteur moment cinétique au cours de l'interaction de telle façon que la probabilité de transition $\vec{J} \rightarrow \vec{J}'$ et $\vec{J}' + d\vec{J}$ soit définie par :

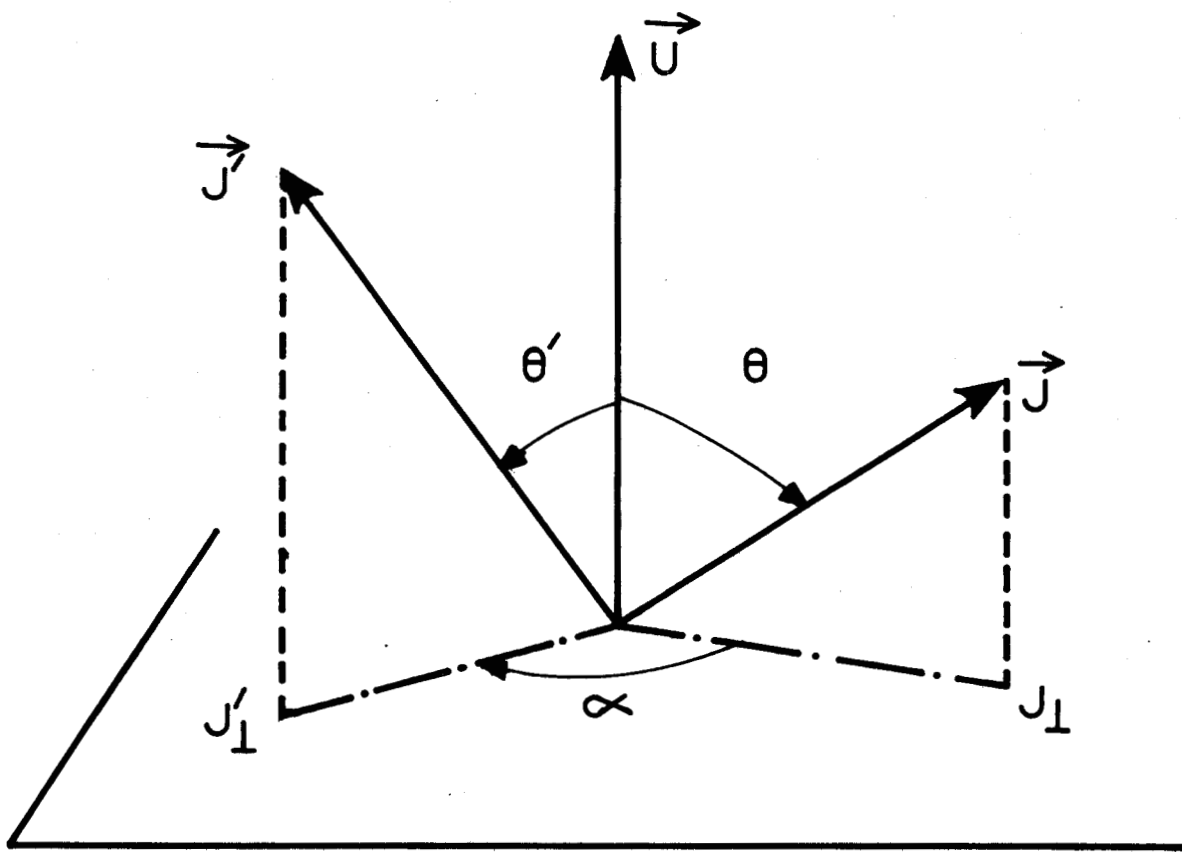
$$dP_{\vec{J}, \vec{J}'} = K(\vec{J}, \vec{J}') d^3\vec{J}$$

En pratique \vec{J} et \vec{J}' seront repérés à partir de la position de l'axe de symétrie de la molécule à l'instant t_0 (figure 17) et la fonction $K(\vec{J}, \vec{J}')$ sera définie par des fonctions densités de probabilité dépendant de θ' , α et $|\vec{J}'|$.

Dans tous les cas, ces fonctions seront choisies de façon que pour tout t , la distribution des vitesses de Maxwell soit respectée. En particulier l'équipartition de l'énergie rotationnelle doit être conservée à tout instant et l'énergie moyenne des molécules doit rester constante en fonction de t ; sa valeur nous donne la température du liquide étudié.

I.1.2. Procédé numérique

Le temps est "discrétisé" en un très grand nombre de pas de durée "infiniment" petite Δt . Durant Δt , la rotation de la molécule est libre ; en conséquence connaissant $\vec{u}(t)$ et $\vec{J}(t)$, on en déduit aisément :



Caractérisation de la transition $\vec{J} \rightarrow \vec{J}'$

Fig:17



$$\vec{u}(t + \Delta t) = R(\vec{J}, \Omega \Delta t) \cdot \vec{u}(t)$$

où la transformation R est une rotation d'axe \vec{J} et d'angle $\Omega \Delta t$
 (avec $\Omega = \frac{|\vec{J}|}{I}$: vitesse de precession de la molécule).

Un tirage au sort, basé sur les fonctions $\lambda(\vec{J})$ et $K(\vec{J}, \vec{J}')$ permet de définir l'instant et la nature de chaque interaction, c'est-à-dire, en pratique, le nombre de "pas" en rotation libre et la transformation $\vec{J} \rightarrow \vec{J}'$.

On peut ainsi connaissant la position $\vec{u}(0)$ et le moment cinétique $\vec{J}(0)$ d'une molécule (tiré au hasard à partir de la distribution de Maxwell) connaître de proche en proche, sa position tous les Δt .

Le même procédé peut être appliqué quel que soit le vecteur attaché à la molécule, en particulier nous serons amenés à nous intéresser aux positions successives des vecteurs \vec{J} et $\dot{\vec{u}} = \frac{\vec{J}}{I} \wedge \vec{u}$.

En pratique, le choix des valeurs des différentes grandeurs physiques caractéristiques du mouvement se fait de la façon suivante : un échantillonnage suivant l'importance des fonctions densités de probabilité permet la détermination de n valeurs équiprobables de la grandeur physique considérée (θ , α , nombre de pas en rotation libre, etc...) et une procédure numérique permet de sélectionner de façon uniforme et complètement aléatoire une de ces n valeurs.

Connaissant le mouvement d'une molécule, le calcul des valeurs moyennes peut se faire à partir d'une sommation sur le temps puisque le système

est stationnaire, soit par exemple :

$$\langle \vec{u}(t) \cdot \vec{u}(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \vec{u}(t) \cdot \vec{u}(t + \tau) dt$$

Bien qu'ayant utilisé dans certains cas ce procédé, nous avons préféré étudier simultanément en fonction du temps, le mouvement d'un grand nombre N de molécules. Les valeurs moyennes sont alors calculées sur l'ensemble de ces molécules.

$$\overline{\vec{u}(t_0) \cdot \vec{u}(t_0 + \tau)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \vec{u}_i(t_0) \cdot \vec{u}_i(t_0 + \tau)$$

Cette façon de procéder, qui est équivalente pour un système stationnaire (ergodisme), présente un certain nombre d'avantages. En particulier, il est possible de s'assurer de la stationnarité de l'énergie rotationnelle totale E_T , ou correspondant à chaque degré de liberté des molécules (il est possible ainsi de vérifier à tout instant l'équipartition de l'énergie). Par ailleurs, cette étude simultanée d'un nombre important de molécules devrait dans une seconde étape, permettre la prise en compte des corrélations orientationnelles existant entre deux molécules adjacentes. Dans le cas où ces interactions ne sont pas prises en compte, les résultats obtenus en utilisant les deux types de moyennes sont identiques (au moins à la précision du calcul statistique).

Il est cependant essentiel de remarquer que la moyenne effectuée n'est significative que si l'ensemble des molécules pris à l'instant t_0 est dans des conditions complètement aléatoires. C'est pourquoi t_0 sera pris au hasard dans la "trajectoire" de chaque molécule. Cette précaution, si elle n'est pas toujours nécessaire lorsque le processus stochastique régissant le mouvement est additif, est par contre indispensable à l'obtention de résultats significatifs dès que le processus est non Markovien.

En pratique les grandeurs calculées sont les suivantes :

- Le premier harmonique orientationnel $\phi_{1R} = \langle \vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t) \rangle$ que l'on peut déterminer expérimentalement à partir des spectres d'absorption dipolaire [4] ou de vibration - rotation infrarouge [57].

- Le second harmonique sphérique $\phi_{2R} = \langle \frac{3}{2} (\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t))^2 - \frac{1}{2} \rangle$ qui peut être déterminé à partir de la spectroscopie Raman (vibration, rotation - vibration) [24, 57] et dont le temps de corrélation peut, dans certaines conditions, être déterminé par R.M.N. [105].

- La fonction de corrélation du moment cinétique $\phi_J = \langle \vec{J}(0) \cdot \vec{J}(t) \rangle$

- Enfin la fonction de corrélation de la vitesse linéaire $\phi_u = \langle \dot{\vec{u}}(0) \cdot \dot{\vec{u}}(t) \rangle$ qui peut être déterminée à partir des spectres d'absorption en infrarouge lointain ou des ailes des raies de rotation vibration [67].

Avant de décrire les différents modèles d'interactions, une remarque initiale s'impose. Lorsque les transitions entre \vec{J} et \vec{J}' sont instantanées, le couple agissant sur la molécule durant l'interaction est infini. En conséquence, les résultats obtenus pour les fonctions de corrélation de position ne seront qu'approchés, puisque seuls les moments d'ordre inférieur à 3 seront exacts

Nous nous proposons cependant de montrer, à la fin de cette étude, que la prise en compte d'une durée d'interaction τ_i , c'est-à-dire l'introduction d'un couple fini, ne semble pas modifier de façon essentielle les résultats obtenus sur les fonctions de corrélation de position qui sont pratiquement les seules accessibles expérimentalement.

I.2. Modèles d'interactions étudiés

L'intérêt essentiel du procédé numérique mis au point est de permettre l'essai rapide d'un très grand nombre de modèles d'interactions et en conséquence un nombre relativement important de modèles sera ici proposé et étudié. Chaque type d'interaction est complètement défini lorsque l'on connaît les fonctions $\lambda(\vec{J}(t))$ et $K(\vec{J}, \vec{J}')$ caractérisant respectivement la fréquence des interactions et leur nature et ce sont donc les différents types de fonctions utilisées pour λ et K que nous allons étudier successivement.

I.2.1. Fréquence des interactions $\lambda(\vec{J}(t))$

a) Modèle temporel (Gordon) : (distribution de Poisson sur le temps)

L'hypothèse la plus simple est d'admettre que λ est indépendant de \vec{J} aux instants passés et présents, la probabilité d'interaction est alors simplement proportionnelle à dt soit :

$$dP = \lambda dt = \frac{dt}{\tau}$$

le temps moyen entre deux chocs est τ et la probabilité pour que l'intervalle de temps entre deux interactions soit compris entre t et $t + dt$ est donné par une distribution de Poisson :

$$1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$$

C'est l'hypothèse classique effectuée par Van Vleck [33], Gordon [34] : le processus est purement additif, le désordre est complet et une situation de ce type se rencontre à l'état gazeux ou peu concentré, c'est-à-dire dans le cas limite où la fréquence d'interaction ou de chocs (ou la section efficace) ne dépend pas ou peu du mouvement de rotation de la molécule, mais essentiellement des mouvements de translation.

b) Modèle spatial : Poisson

Lorsque la densité augmente, les mouvements orientationnels de la molécule deviennent de plus en plus gênés par les encombrements stériques, et les interactions perturbant le moment cinétique dépendent de plus en plus du mouvement d'orientation lui-même. C'est particulièrement le cas lorsque la "forme" de la molécule a une symétrie très différente de la symétrie sphérique. On peut donc envisager une situation limite où la probabilité des interactions devient indépendante de la translation et ne dépend plus que du mouvement d'orientation de la molécule. Si le processus est purement additif, la probabilité de collision est alors proportionnelle à $|\vec{d}\vec{u}|$, c'est-à-dire à la variation $d\gamma$ de l'orientation de l'axe de symétrie moléculaire soit :

$$dP = \frac{d\gamma}{\bar{\gamma}}$$

Dans le cas d'une molécule linéaire, le mouvement de $\vec{u}(t)$ s'effectue dans le plan perpendiculaire au moment cinétique, les variations successives d'angle d'orientation s'ajoutent algébriquement (dans la mesure où la molécule reste en rotation libre) et l'on peut en déduire la probabilité pour qu'une rotation se fasse librement sur un angle compris entre γ et $\gamma + d\gamma$ soit :

$$dP = \frac{1}{\bar{\gamma}} e^{-\frac{\gamma}{\bar{\gamma}}} d\gamma$$

On en déduit facilement que l'angle moyen de rotation libre est $\bar{\gamma}$ quel que soit l'ensemble de molécules considéré.

Dans le cas d'une molécule toupie symétrique, le mouvement de $\vec{u}(t)$ n'est plus plan et les variations successives de $\vec{d}\vec{u}$ ne s'ajoutent plus. Dans ces conditions, pour retrouver une formulation simple, nous admettrons que la probabilité d'interaction n'est plus proportionnelle à $|\vec{d}\vec{u}|$, mais à $|\vec{d}\vec{u}_\perp|$ où \vec{u}_\perp est la projection de \vec{u} sur un plan perpendiculaire à J . Les formules pré-

cédentes s'appliquent mais γ représente cette fois la variation d'orientation de \vec{u}_1 .

Remarque : Le modèle spatial et le modèle temporel ne diffèrent que dans la mesure où il y a distribution des vitesses de rotation (le modèle spatial revient à introduire dans le modèle de Gordon une distribution $\tau(J)$).

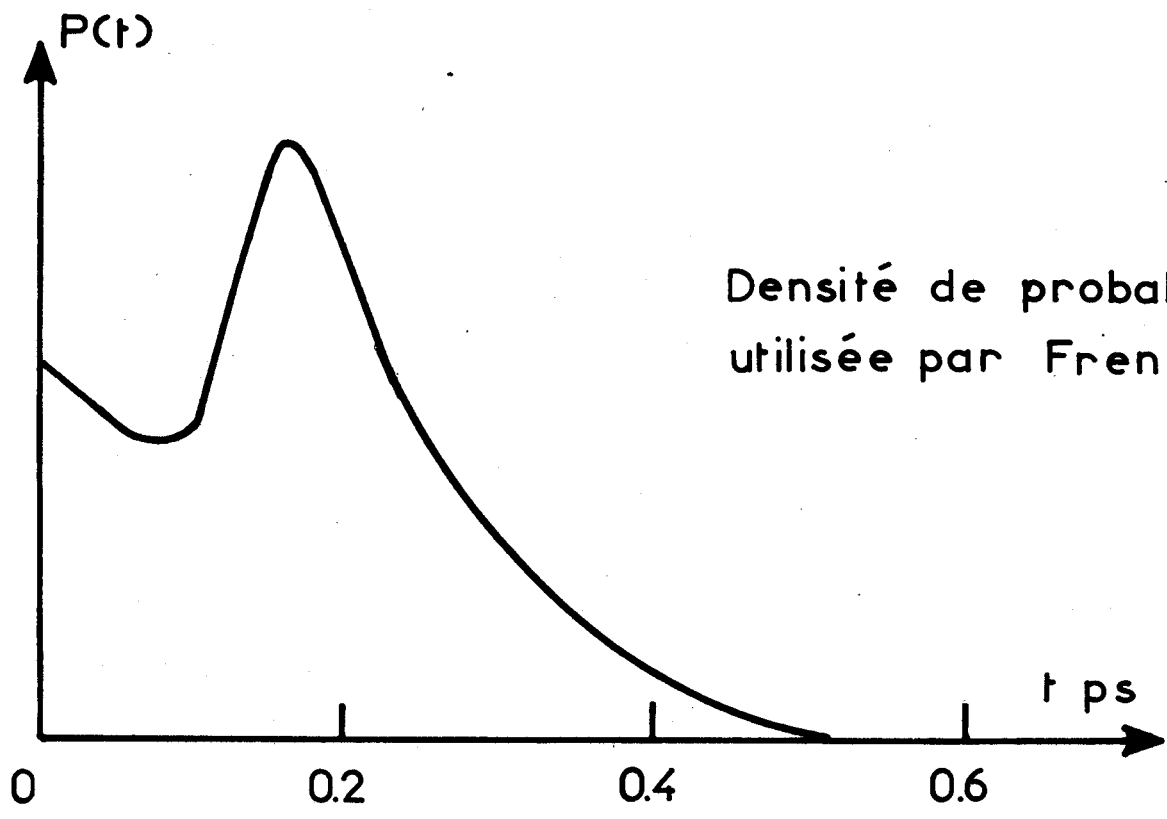
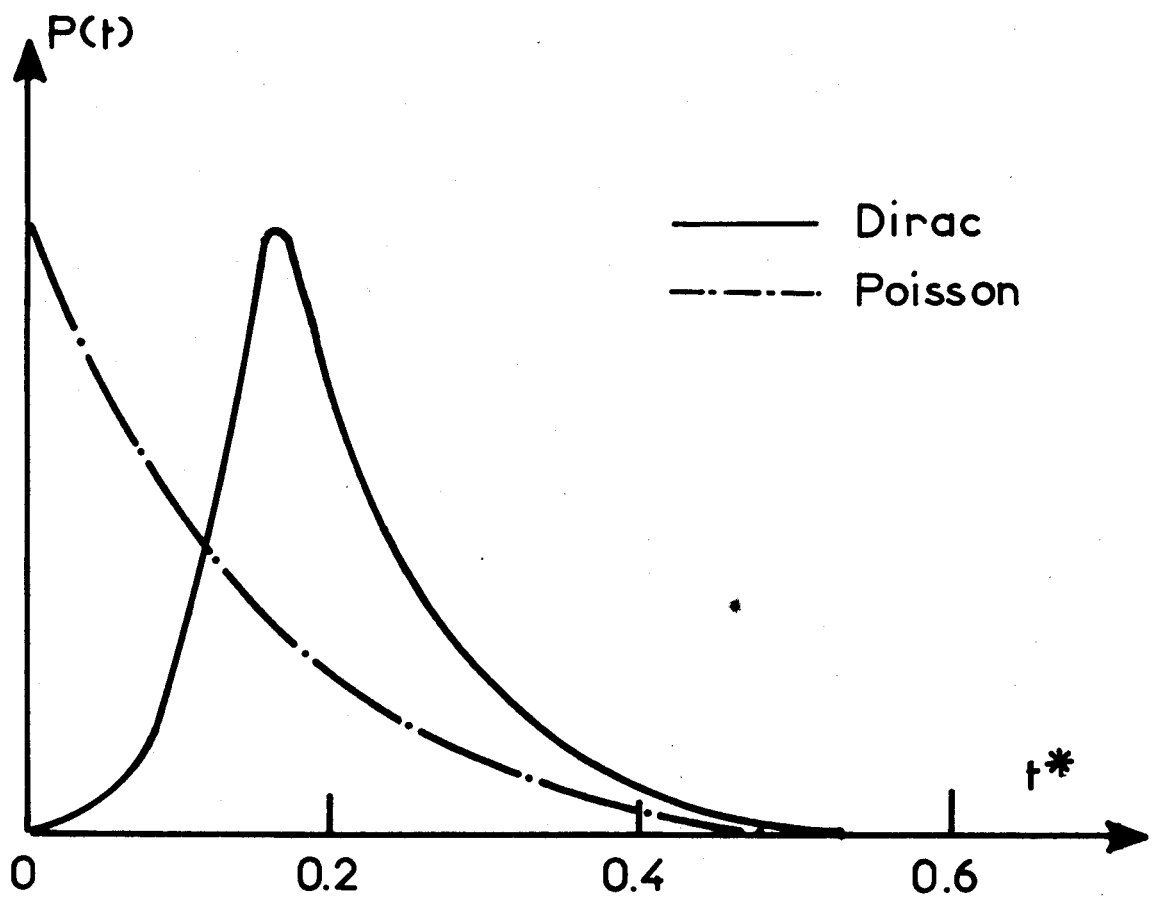
c) Modèle spatial Dirac

Lorsque la densité devient plus élevée, un certain ordre local peut s'instaurer et la molécule active étudiée peut être entourée par un arrangement relativement régulier de molécules. Dans ces conditions, lorsqu'une molécule a subi une interaction avec une molécule voisine, sa probabilité d'interaction avec une autre molécule ne devient importante que si elle a varié notablement son orientation. Pour simuler cette situation, un modèle d'interaction très simple peut être adopté, il suffit d'admettre que l'interaction ne se produit que lorsque l'orientation de la molécule aura varié en rotation de $\bar{\gamma}$. Le processus stochastique devient alors non Markovien dans la mesure où la molécule doit conserver en mémoire l'instant et la position de sa dernière interaction.

La différence avec le modèle de Poisson apparaît nettement sur la figure 18 où nous avons représenté la densité de probabilité des temps de rotation libre pour les distributions de Poisson et de Dirac ^{*}. On voit que si, dans la distribution de Poisson la probabilité diminue constamment avec t, pour la distribution de Dirac, au contraire, la probabilité, d'abord plus faible pour les très courtes durées, passe ensuite par un maximum ; c'est une distribution de ce type qu'a utilisée Frenkel pour décrire la dynamique orientationnelle de l'acétonitrile [106]. Par ailleurs, on peut constater que malgré l'extrême

^{*} les temps sont ici exprimés en unités réduites :

$$t^* = t/\tau_M \text{ avec } \tau_M = \sqrt{\frac{I}{kT}}$$



Densité de probabilité
utilisée par Frenkel [106]



Densité de probabilité des temps de rotation libre

Fig: 18

simplicité de la distribution choisie pour γ (Dirac), les temps de rotation libre sont largement distribués par la distribution des vitesses de Maxwell.

I.2.2. Nature des interactions : $K(\vec{J}, \vec{J}')$

L'interaction étant supposée instantanée (tout au moins dans une première étape) il en résulte que seul le vecteur moment cinétique est modifié à la fois en module et en orientation.

I.2.2.1. Modification des énergies orientationnelles et du module du moment cinétique

Trois types d'interactions seront successivement considérés :

a) Dans le premier modèle (analogue au modèle M de GORDON) nous admettrons que l'interaction est élastique et que la vitesse de precession de la molécule reste inchangée. En conséquence, le vecteur moment cinétique \vec{J} garde un module constant ($|\vec{J}| = |\vec{J}'|$) ainsi que sa projection sur un plan perpendiculaire à \vec{u} ($|\vec{J}_\perp| = |\vec{J}'_\perp|$). Seule l'orientation du vecteur \vec{J} est modifiée.

b) Dans le second modèle (modèle J_\perp) l'interaction reste élastique et l'énergie totale de la molécule reste constante mais il y a une redistribution de l'énergie entre les degrés de liberté orientationnels actifs (correspondant à la rotation de \vec{u}) et le degré de liberté correspondant à la rotation autour de l'axe de symétrie ; en conséquence l'angle θ varie au cours de l'interaction et $|\vec{J}| \neq |\vec{J}'|$. Nous supposons qu'il n'y a aucune corrélation entre l'angle θ et θ' , c'est-à-dire que θ' sera tiré au hasard à partir de sa fonction de distribution (obtenue à partir de la distribution de Maxwell).

c) Enfin, le 3ème type d'interaction (analogue au modèle J de Gordon) correspond au changement le plus complet puisque l'interaction n'est plus élastique, $|\vec{J}'|$ est tiré au hasard à partir de sa fonction de distribution ainsi que l'angle θ' .

I.2.2.2. Modification de l'orientation de \vec{J} (angle α)

L'interaction la plus simple que l'on puisse considérer est isotrope, c'est-à-dire que toutes les positions de \vec{J}'_{\perp} (dans le plan perpendiculaire à \vec{u}) sont équiprobables et l'angle $\alpha = (\vec{J}_{\perp}, \vec{J}'_{\perp})$ est alors caractérisé par une densité de probabilité

$$p(\alpha) = \frac{1}{2\pi} \quad (1)$$

Cependant si la "barrière" instantanée de potentiel qui s'oppose, au moment de l'interaction, à la rotation moléculaire est beaucoup plus grande que kT , on doit observer un "rebondissement" ou renversement du mouvement de rotation de la molécule. Dans ce cas, après l'interaction, \vec{J}'_{\perp} est le plus souvent dirigé en sens opposé à \vec{J}_{\perp} et, à la limite, l'angle α est caractérisé par une densité de probabilité :

$$p(\alpha) = \delta(\alpha - \pi) \quad (2)$$

Inversement, si la barrière de potentiel est beaucoup plus petite que kT , le mouvement de rotation n'est que peu perturbé par l'interaction et \vec{J}'_{\perp} doit être dirigé dans le même sens que \vec{J}_{\perp} , soit à la limite :

$$p(\alpha) = \delta(\alpha) \quad (3)$$

Il paraît donc intéressant, dans nos modèles, de pouvoir considérer des interactions "anisotropes" caractérisées par des fonctions de distribution intermédiaires entre les deux cas limites (2) et (3).

Dans ce but nous poserons :

$$p(\alpha) = \frac{\sqrt{1 - e^2}}{2\pi (1 + e \cos\alpha)} \quad \text{avec } -1 \leq e \leq 1$$

expression qui se réduit à (1) si $e = 0$ (interactions isotropes)

à (2) si $e = 1$

à (3) si $e = -1$

e est donc un paramètre d'anisotropie à partir duquel il est facile de déterminer le pourcentage de molécules qui "rebondissent", c'est-à-dire dont le mouvement de rotation s'inverse au moment de l'interaction. Notons qu'un paramètre ayant une signification analogue a déjà été utilisé pour l'étude des vibreurs et librateurs linéaires [107].

Il paraît néanmoins probable que l'anisotropie de l'interaction dépende du moment cinétique avant l'interaction. Ainsi, si H est la hauteur de la barrière de potentiel orientationnelle (exprimée en unités kT), la molécule doit rebondir ($\alpha = \pi$) si son énergie orientationnelle $\frac{J_{\perp}^2}{2I}$ est petite devant H et au contraire poursuivre sa rotation ($\alpha = 0$) si $\frac{J_{\perp}^2}{2I} > H$.

Un modèle très simple peut donc être adopté :

$\alpha = \pi$, c'est-à-dire $e = 1$ pour les molécules telles que $\frac{J_{\perp}^2}{2I} < H$

$\alpha = 0$, c'est-à-dire $e = -1$ pour les molécules telles que $\frac{J_{\perp}^2}{2I} > H$

Un tel modèle est cependant trop restrictif puisqu'il ne permet pas de tenir compte de la possibilité d'existence de valeurs de α différentes de 0 ou π et d'une fluctuation Δh de la barrière de potentiel. En fait la probabilité pour que α prenne des valeurs différentes de π ($e = 1$) est aussi la probabilité pour que la fluctuation Δh soit plus grande que la quantité $\Delta h = H - \frac{J_{\perp}^2}{2I}$.

Cette probabilité est directement liée à la fluctuation de l'énergie thermique et nous admettrons qu'elle est égale à :

$$e^{-\frac{\Delta h}{kT}}$$

Nous aboutissons ainsi au schéma suivant :

$$e = -1 \text{ c'est-à-dire } \alpha = 0 \quad \text{si } \frac{J_{\perp}^2}{2I} > H$$

$$e = 1 - 2 \exp\left(-\frac{\Delta h}{kT}\right) \quad \text{si } \frac{J_{\perp}^2}{2I} < H$$

et l'on peut remarquer que le paramètre e tend progressivement vers 1 (et α vers π) lorsque la barrière de potentiel H devient très grande devant l'énergie de rotation $\frac{J_{\perp}^2}{2I}$.

Ce modèle est assez rudimentaire, mais tous les "degrés" d'anisotropie peuvent y être décrits et le paramètre e va dépendre, comme il doit l'être dans la réalité physique, de la valeur du moment cinétique avant l'interaction.

I.3. Prise en compte de la durée des interactions

En vue d'obtenir pour les fonctions de corrélation de position des résultats exacts jusqu'au moment d'ordre 4, il nous a paru intéressant d'introduire dans nos modèles une durée d'interaction finie τ_i arbitraire. Nous admettrons que pendant τ_i le couple agissant sur la molécule reste constant c'est-à-dire que le moment cinétique passe progressivement et linéairement en fonction du temps de \vec{J} à \vec{J}' .

I.4. Caractéristiques finales du programme de simulation numérique

Nous avons résumé ci-dessous les possibilités du programme de simulation, les données de départ et les différentes options qui peuvent être prises pour caractériser l'interaction.

I.4.1. Données générales

$$I \quad \frac{I'}{I} = A \quad T \quad \tau_M = \sqrt{\frac{I}{kT}}$$

γ : angle de rotation entre deux perturbations

τ_i : durée de l'interaction

I.4.2. Options

$\lambda J(t) $	$\vec{K}(J, J')$	
Fréquence des interactions	Modification du module de \vec{J}	Modification de l'orientation de \vec{J}
1. Distribution de Poisson temporelle (GORDON)	1. Aucune modification (modèle M)	1. Paramètre d'anisotropie e indépendant de J
2. Distribution de Poisson spatiale (POISSON)	2. Modification de J_{\perp} (c'est-à-dire θ) avec $E = \text{constante}$ (modèle J_{\perp})	2. Barrière de potentiel H (paramètre d'anisotropie e dépendant de J)
3. Distribution de Dirac spatiale (DIRAC)	3. Modification de E et θ (modèle J)	

II. RESULTATS OBTENUS

Le nombre de modèles que l'on peut traiter sur ordinateur est élevé, aussi nous ne donnerons surtout dans cette étude que les résultats obtenus dans le cas du modèle J_{\perp} Dirac à interactions anisotropes (déterminées par un coefficient constant e indépendant de J , ou une barrière de potentiel H). A titre de comparaison, quelques résultats obtenus à partir d'autres modèles d'interactions seront reportés.

Le choix du modèle le plus traité est dicté par sa relative originalité et le fait qu'il nous permettra de décrire par la suite un nombre important de résultats expérimentaux. Par rapport au modèle bien connu de Gordon, il possède l'avantage essentiel de donner lieu à un processus stochastique qui peut être non Markovien puisque les interactions successives peuvent rester corrélées et que leurs probabilités ne sont pas complètement aléatoires (processus non additif).

Nous donnerons tout d'abord les résultats obtenus sur les temps de corrélation définis classiquement de la façon suivante :

$$\tau = \int_0^{\infty} \phi(t) dt$$

et nous discuterons ensuite les évolutions temporelles des différentes fonctions de corrélation de position et de vitesse.

Tous les temps seront exprimés en valeurs réduites :

$$t^* = \frac{t}{\tau_M} \text{ avec } \tau_M = \sqrt{\frac{I}{kT}}$$

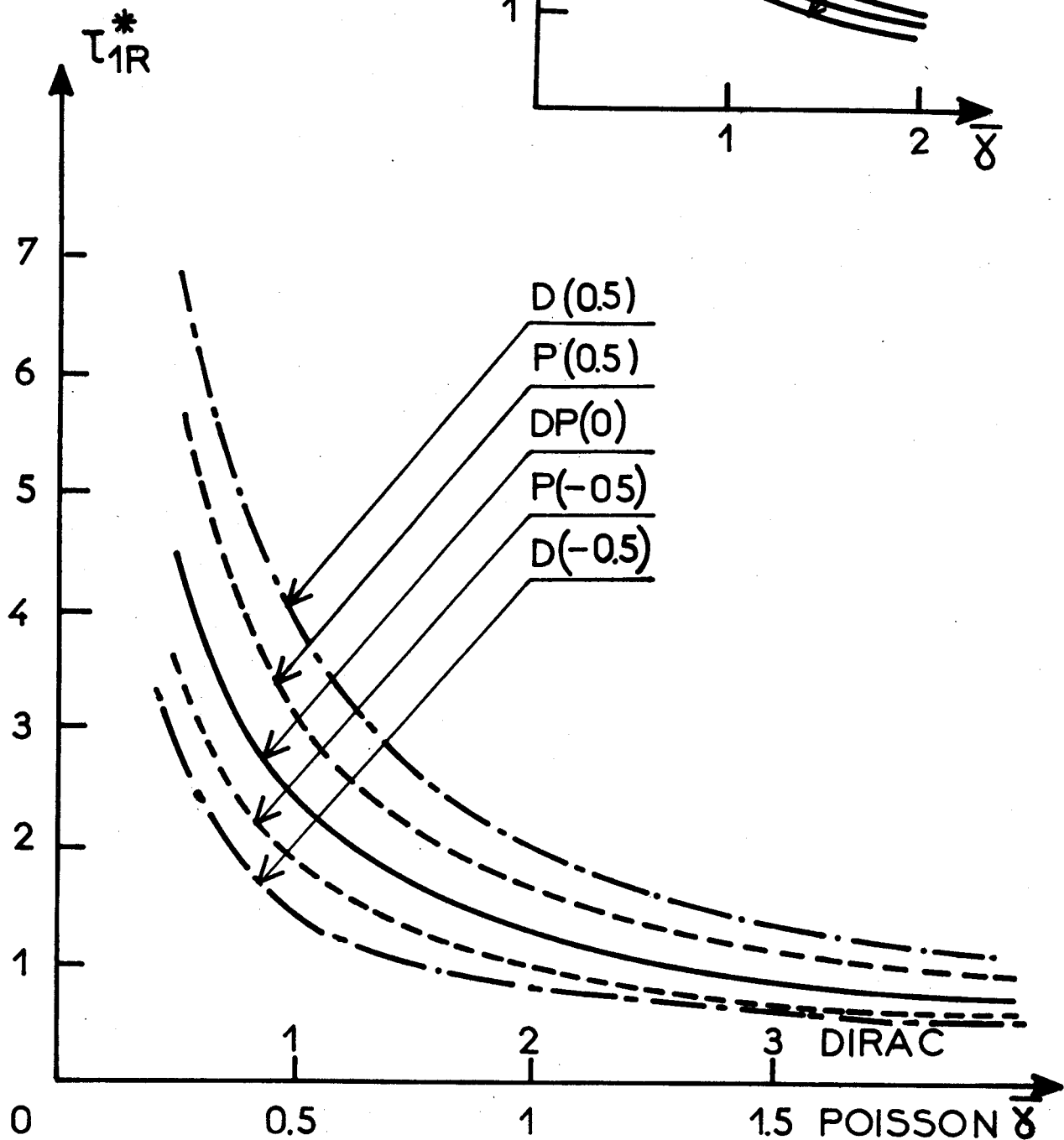
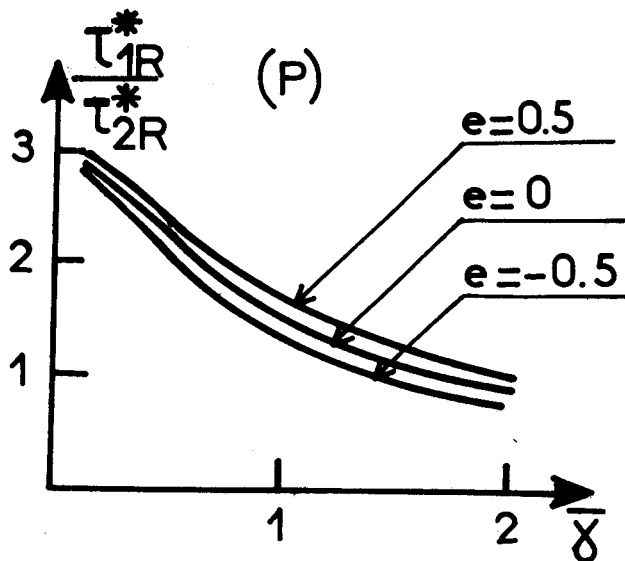
II.1. Résultats obtenus pour les temps de corrélation

Les résultats présentés figures 19 et 20 sont relatifs à une molécule quasi-linéaire. Nous avons représenté, figure 19(a), l'évolution du temps de corrélation τ_{1R} de la première fonction de corrélation angulaire ϕ_{1R} en fonction de l'angle moyen de rotation $\bar{\gamma}$, pour les modèles de Dirac (D) et de Poisson (P) et pour différentes valeurs du paramètre d'anisotropie e (valeurs entre parenthèses). La figure 20 est relative à l'évolution du temps de corrélation τ_J de la fonction de corrélation du moment cinétique dans les mêmes conditions.

On peut remarquer, sur ces deux figures, que lorsque $\bar{\gamma}$ croît, τ_{1R} diminue et τ_J augmente (tendance à la rotation libre). Par ailleurs, pour une même valeur de $\bar{\gamma}$, une augmentation du paramètre d'anisotropie diminue τ_J et accroît τ_{1R} . En effet l'existence d'interactions anisotropes provoquant le rebondissement des molécules ($e > 0$) retarde le "retour au désordre" de l'orientation moléculaire. Enfin, on peut remarquer, sur la figure 19b, que le rapport τ_{1R}/τ_{2R} est compris entre 1 et 3 et qu'il tend vers 3, comme il fallait s'y attendre lorsque $\bar{\gamma}$ tend vers zéro.

Les résultats les plus intéressants résultent sans doute de la comparaison du modèle de Poisson et du modèle de Dirac. Dans le cas d'interactions isotropes ($e = 0$), on obtient des valeurs pratiquement égales de τ_J (ainsi d'ailleurs que de τ_{1R}) lorsque la valeur de $\bar{\gamma}$ utilisée dans le modèle de Dirac est le double de celle prise pour le modèle de Poisson. Ce résultat, à priori surprenant, peut s'interpréter à partir des deux considérations suivantes :

$A = 10^{-4}$

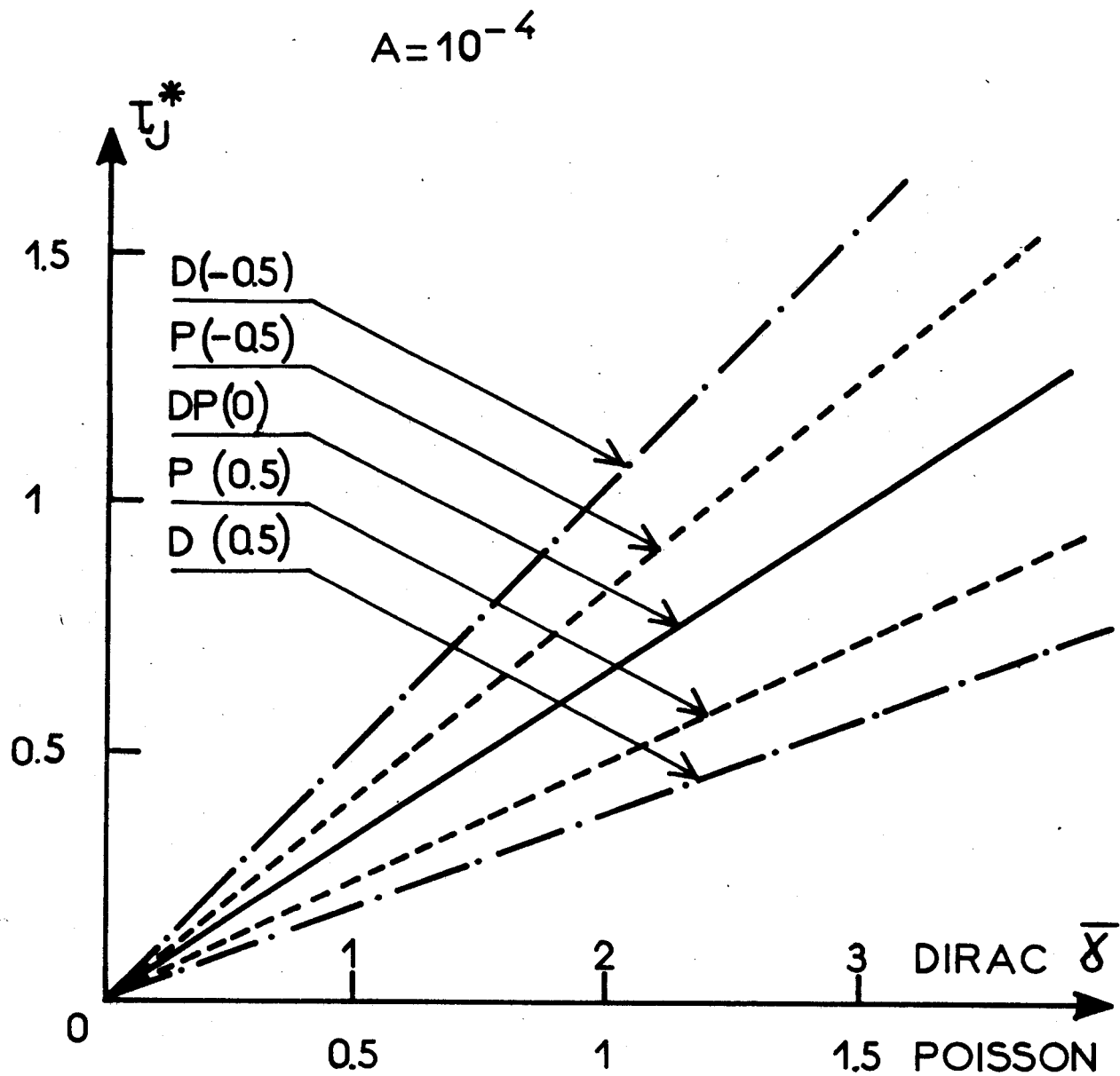


τ_{1R}^* et $\tau_{1R}^* / \tau_{2R}^*$ en fonction de $\bar{\delta}$

Modèles J_1 Dirac (D) et Poisson (P)

Fig:19





τ_J^* en fonction de $\bar{\delta}$

Modèles J_1 Dirac (D) et Poisson (P)

Fig:20



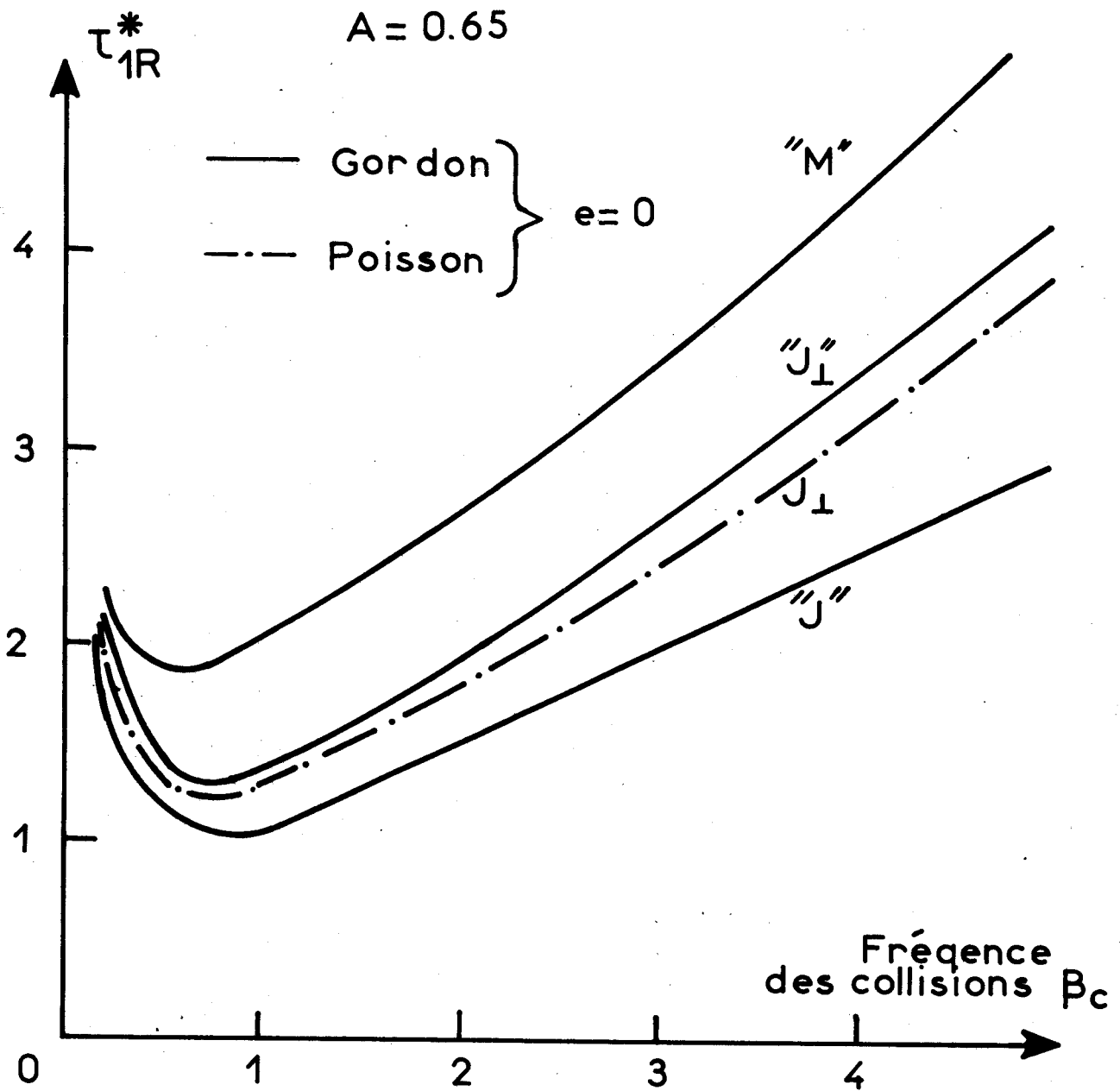
- Le calcul des fonctions de corrélation est effectué, comme il se doit, en considérant à l'instant t_0 un ensemble de molécules dans des conditions complètement aléatoires. Par conséquent, si l'angle moyen "apparent" de rotation libre effectué à partir de l'instant t_0 est égal à $\bar{\gamma}$ dans le modèle de Poisson, il n'est plus que de $\frac{\bar{\gamma}}{2}$ dans le modèle de Dirac, et il n'est donc pas surprenant que l'on obtienne la même valeur de τ_J en choisissant pour le modèle de Dirac, un angle double de celui utilisé pour le modèle de Poisson.

- D'autre part, contrairement au modèle de Dirac, l'angle de rotation libre peut, dans le modèle de Poisson, excéder sensiblement $\bar{\gamma}$. Or, ce sont ces angles importants qui sont particulièrement efficaces pour désorienter les molécules et en conséquence, pour un angle $\bar{\gamma}$ identique, les valeurs de τ_{1R} et τ_{2R} calculées à partir du modèle de Poisson devront être plus faibles que celles calculées à l'aide du modèle de Dirac, et c'est bien ce que l'on peut observer sur la figure 19.

Les figures 21 et 22 sont relatives à une molécule toupie symétrique de rapport de moments d'inertie $\frac{I'}{I} = 0.65$.

La figure 21 illustre la comparaison entre le modèle de Poisson isotrope ($e = 0$) et les modèles classiques de Gordon. On peut constater que le modèle de Poisson de type J_{\perp} ne diffère pratiquement pas de son homologue dans l'hypothèse de Gordon. Par ailleurs le passage du modèle M, au modèle J_{\perp} puis au modèle J se traduit par une diminution progressive du temps de corrélation τ_{1R} (ainsi que de τ_{2R}).

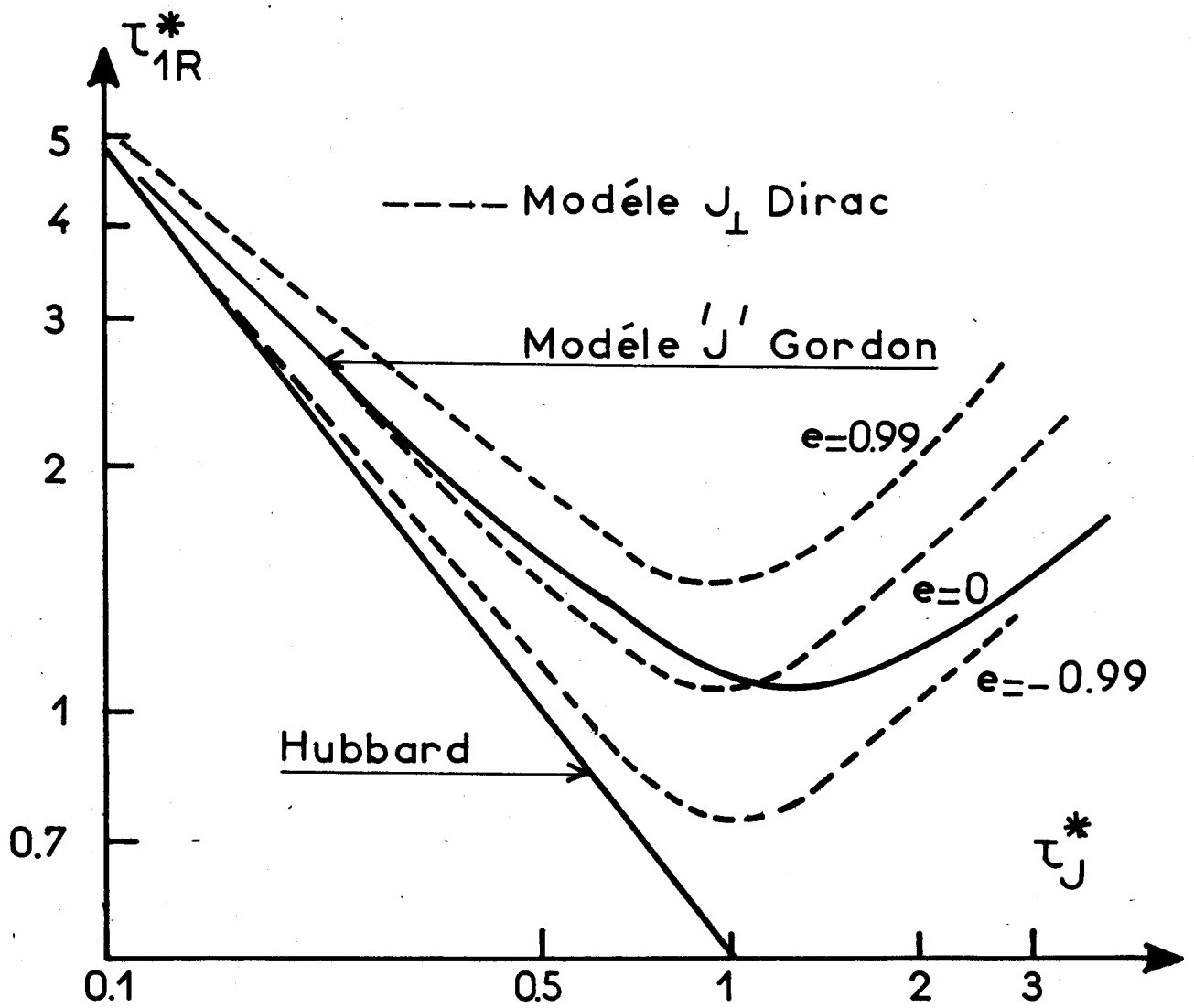
Sur la figure 22 nous avons reporté les variations relatives de τ_{1R} et τ_J pour un modèle de Dirac et différentes valeurs du paramètre d'ani-



Comparaison entre les modèles de Gordon
 et le modèle J_{\perp} Poisson isotrope

Fig:21





$A = 0.65$

Evolution comparée de τ_{1R}^* et τ_J^*



Fig:22

sotropie. A titre de comparaison, nous avons représenté la relation ^{*} de Hubbard [108], caractéristique d'un processus de diffusion rotationnelle, ainsi que les résultats relatifs au modèle J de Gordon. Il est à noter que les courbes s'écartent notablement de la droite représentative de la relation de Hubbard pour les fortes valeurs de τ_J , c'est-à-dire les fortes valeurs de $\bar{\gamma}$ (tendance à la rotation libre).

Par contre, lorsque τ_J diminue, la relation de Hubbard est d'autant mieux vérifiée que le paramètre e est fortement négatif. On constate ainsi qu'un processus de diffusion rotationnelle pure est d'autant plus facilement obtenu que les interactions sont faibles ($e \rightarrow -1$). Enfin, pour les très faibles valeurs de τ_J , la relation de Hubbard est vérifiée quelle que soit la nature des interactions et en particulier lorsque le mouvement de la molécule devient librationnel ($e \rightarrow 1$), résultat qui a déjà été obtenu par ailleurs [72, 109].

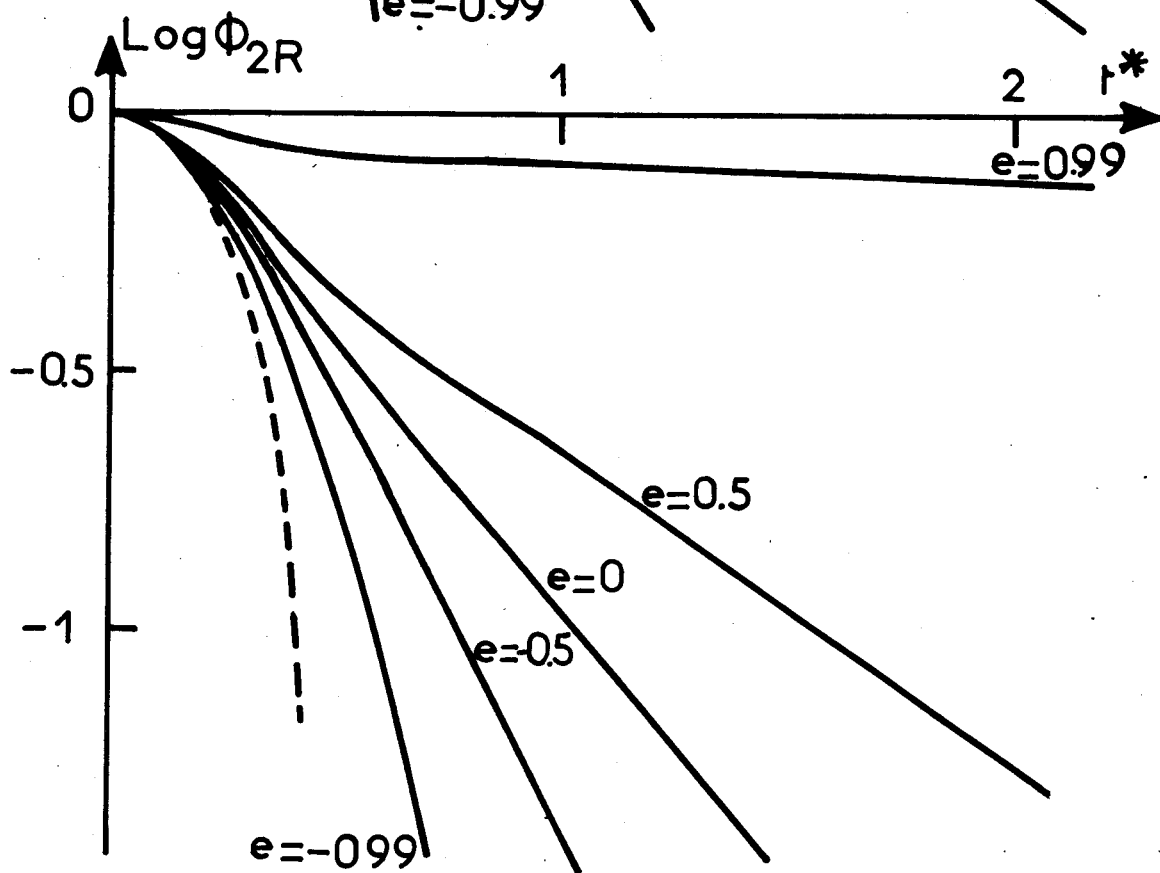
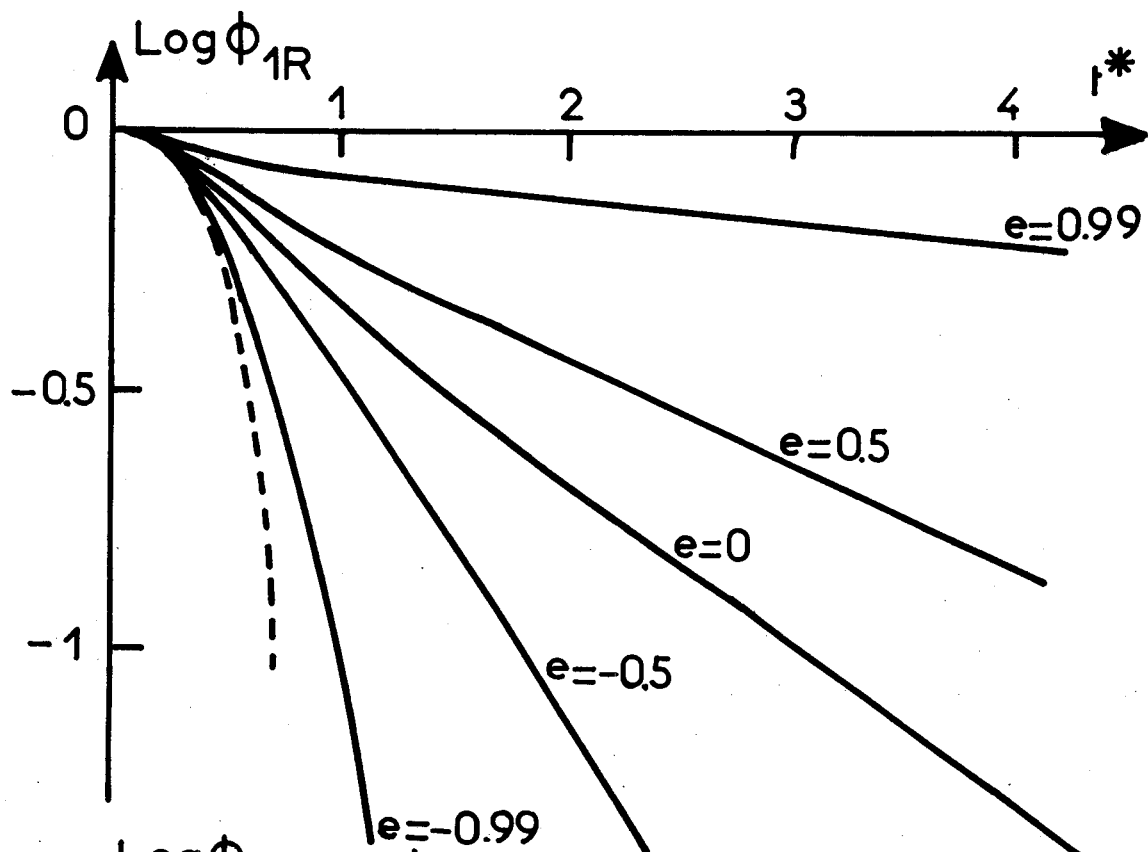
II.2. Fonctions de corrélation

Nous avons représenté sur la figure 23 l'évolution temporelle des fonctions de corrélation de position ϕ_{1R} et ϕ_{2R} dans le cas d'un modèle J_{\perp} Dirac pour une même valeur de l'angle moyen de rotation libre $\bar{\gamma}$ et différentes valeurs du paramètre d'anisotropie.

Ces fonctions sont confondues, aux temps courts, avec les fonctions de corrélation du rotateur libre (tracées en pointillé) et ont généralement un comportement exponentiel aux temps longs. Les courbes $\log \phi$ présen-

^{*} Cette relation s'écrit : $\ell(\ell + 1) \tau_{\ell R} \cdot \tau_J = \frac{I}{kT}$ ou

$$\ell(\ell + 1) \tau_{\ell R}^* \cdot \tau_J^* = 1 \quad \ell = 1, 2$$



$A=0.055$

Modèle J_{\perp} Dirac $\bar{\delta}=0.5 \text{ rad.}$



Fonctions de corrélation orientationnelles

Fig: 23

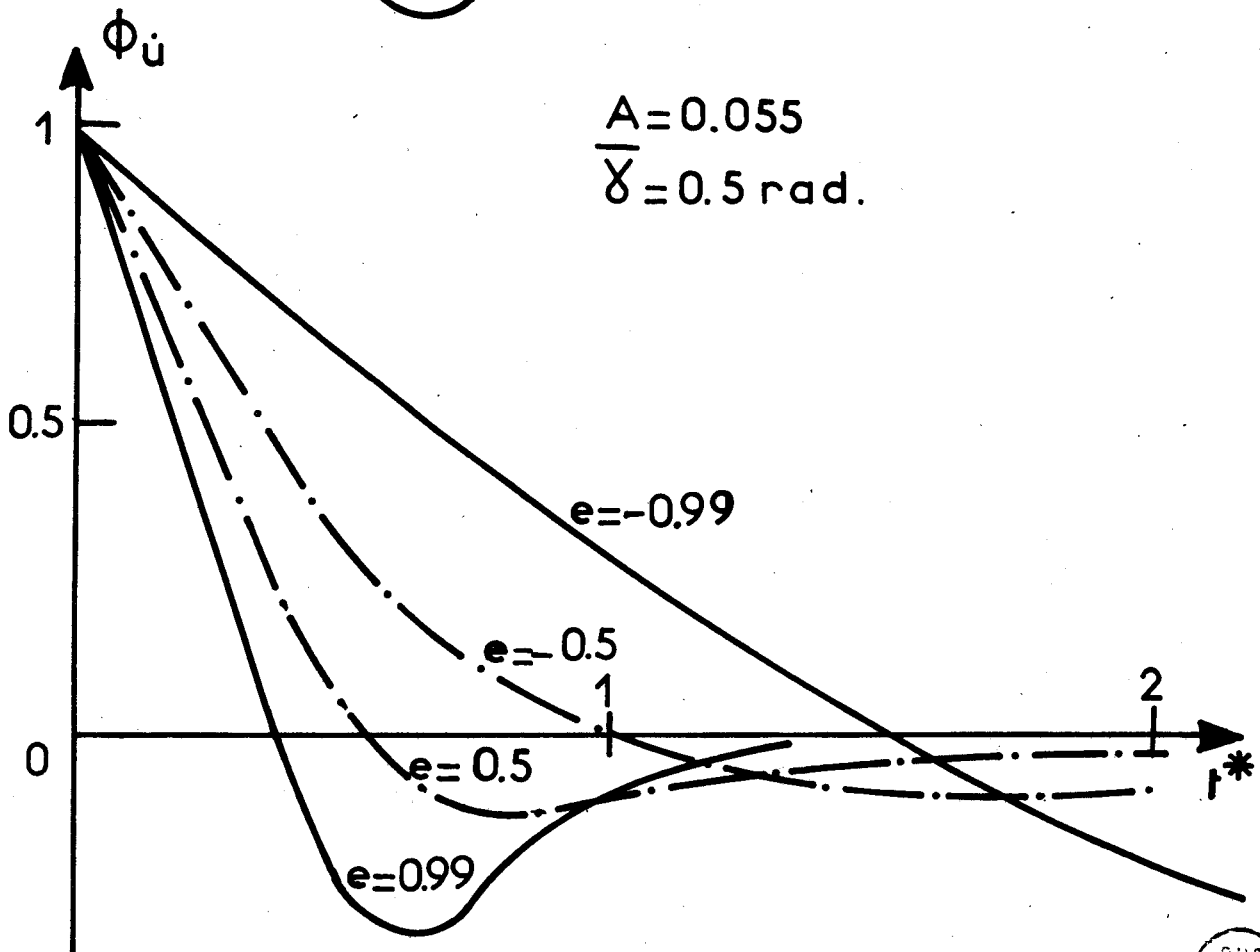
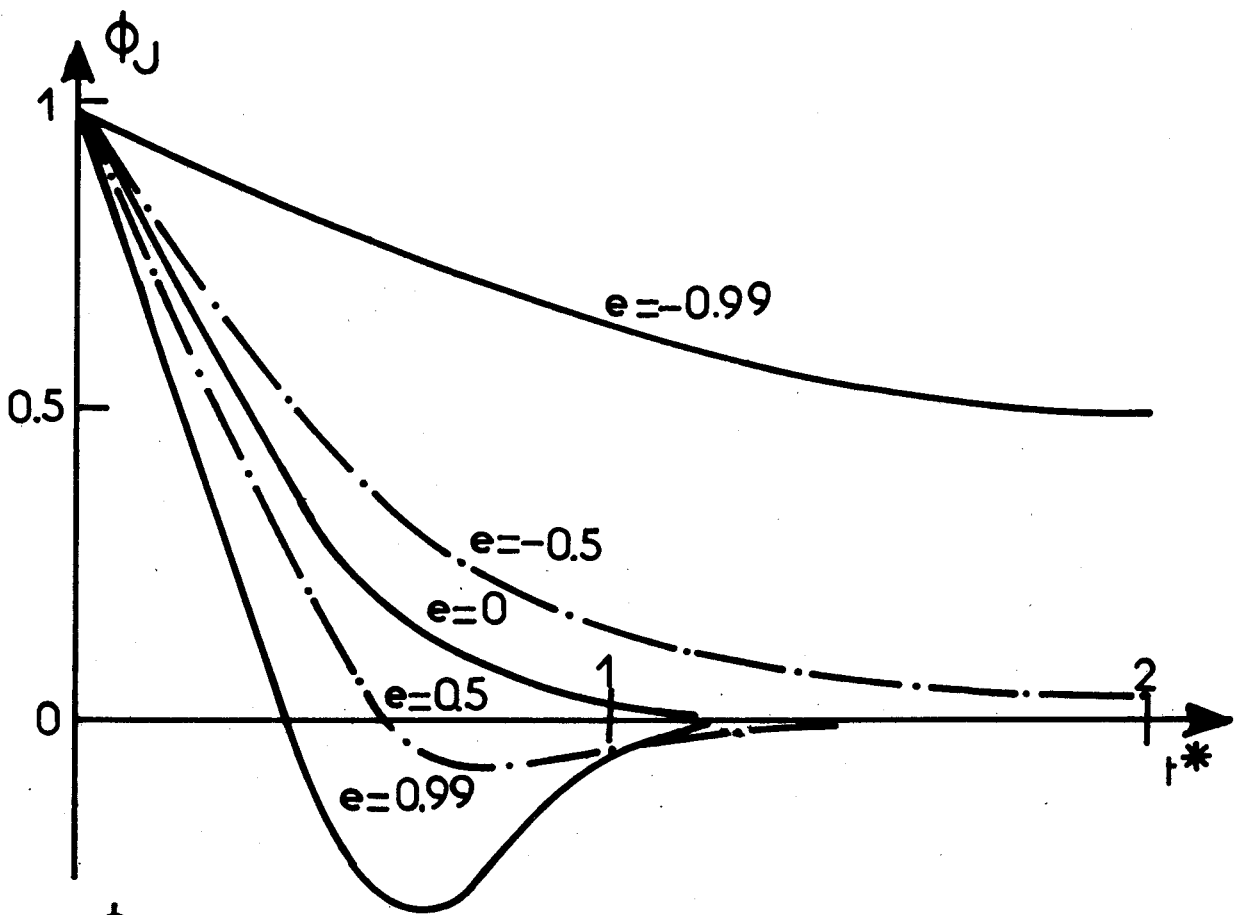
tent alors une partie rectiligne dont la pente est d'autant plus faible et l'ordonnée à l'origine plus négative que le paramètre e est élevé (rebondissement important).

Sur la figure 24 sont reportées les évolutions des fonctions de corrélation du moment cinétique ϕ_J et de la vitesse linéaire ϕ_u' pour une molécule quasi-linéaire dans le cas d'un modèle J_{\perp} Dirac.

Lorsque les interactions sont faibles ou isotropes ($e \leq 0$), le vecteur moment cinétique est relativement peu perturbé et la fonction ϕ_J (fig 24a) présente une décroissance exponentielle d'autant plus lente que les interactions sont faibles ($e \rightarrow -1$). Par contre lorsque le rebondissement de la molécule devient prépondérant ($e > 0$) ϕ_J présente une partie négative de plus en plus marquée à mesure que la force des interactions augmente ($e \rightarrow 1$). Cette partie négative correspond à la tendance au renversement du moment cinétique au moment de l'interaction.

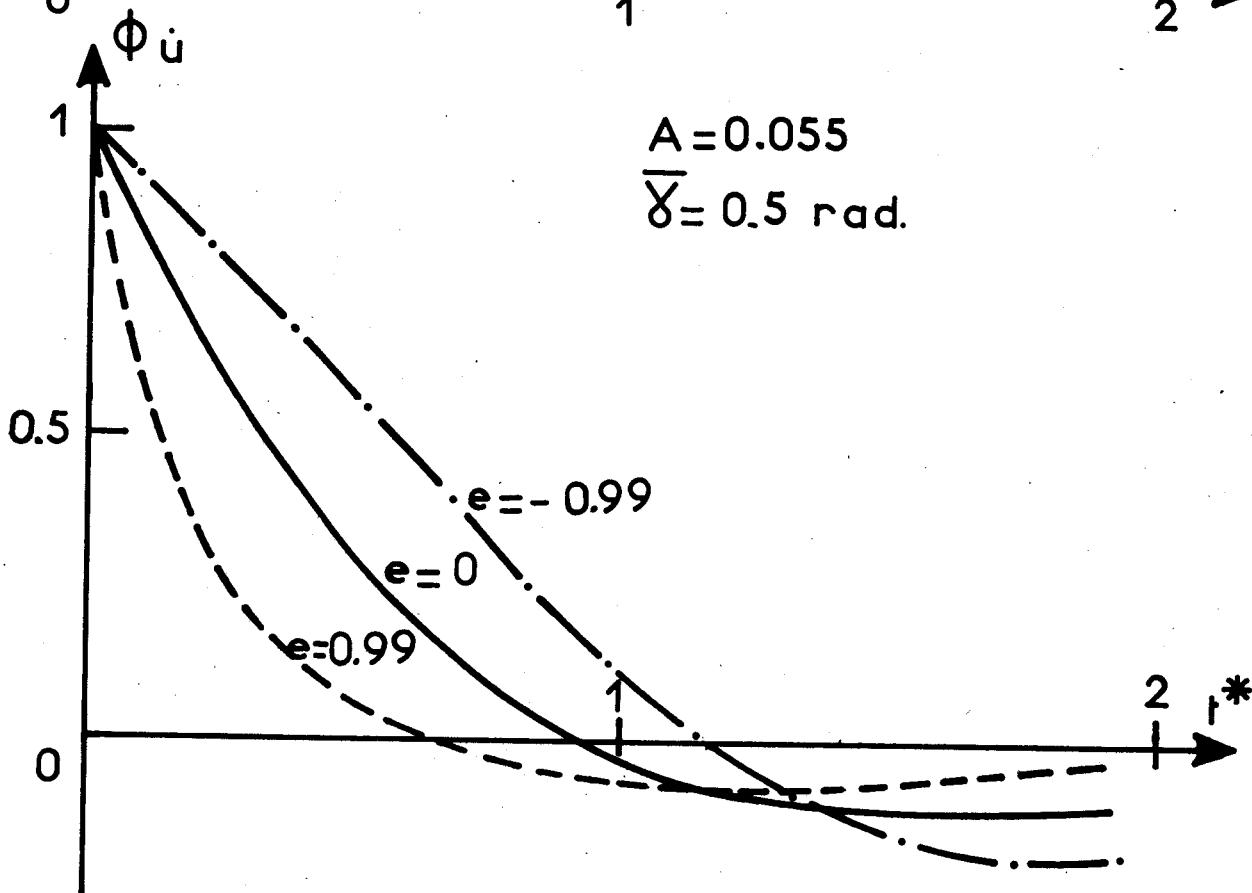
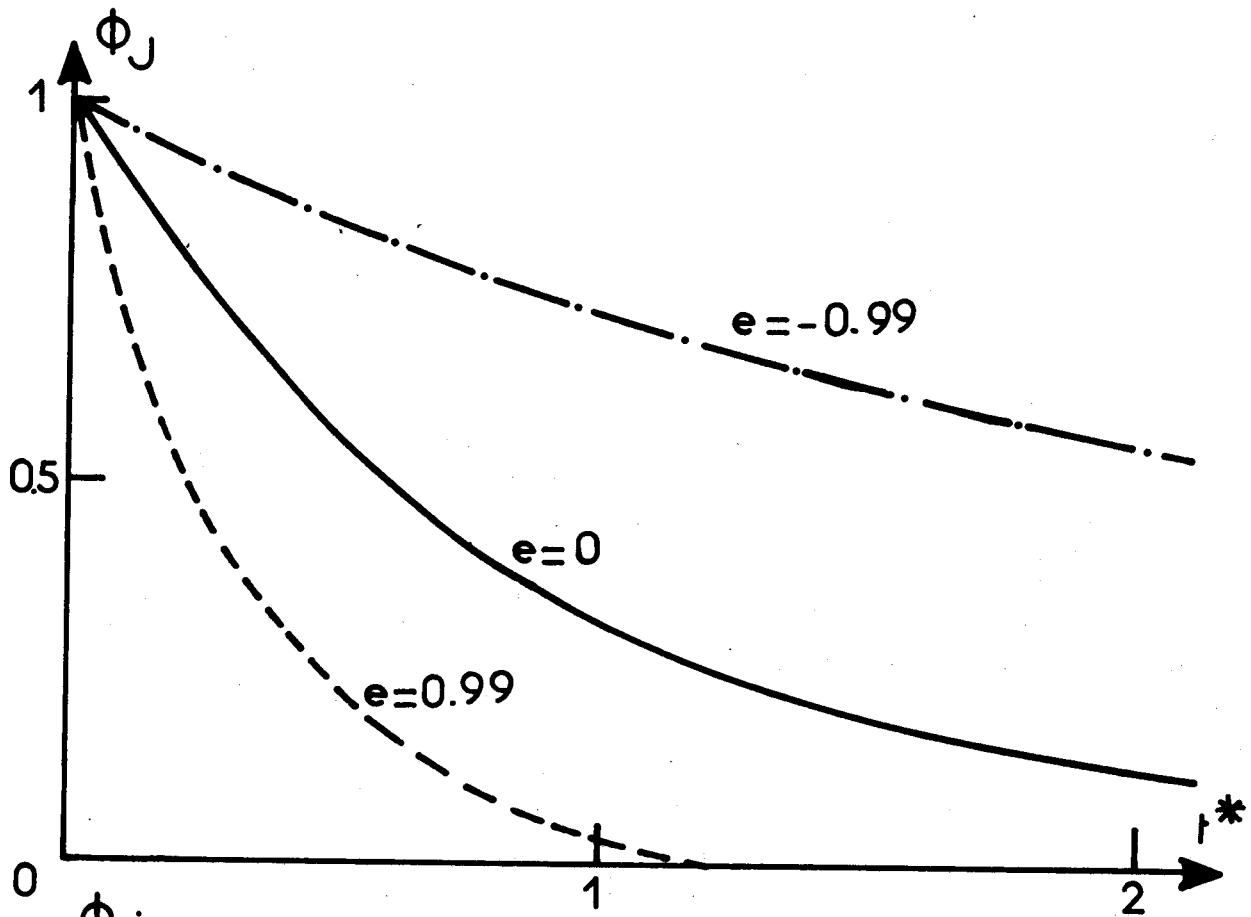
La fonction de corrélation de la vitesse linéaire (fig 24b) présente toujours une partie négative et l'on peut remarquer que, dans le cas d'interactions très fortes ($e \neq 1$), les courbes ϕ_u' et ϕ_J ont des formes tout à fait similaires. Ce résultat est tout à fait conforme à ce que l'on pouvait prévoir pour une molécule linéaire (cf. chapitre I, relation III.37) et a déjà été présenté par ailleurs [53].

Par contre, dans le cas d'une distribution de Poisson (fig 25) la fonction de corrélation du moment cinétique a toujours un comportement exponentiel et ne présente jamais de partie négative quelle que soit la force ou l'anisotropie de l'interaction.



Modèle J_{\perp} Dirac

Fig:24



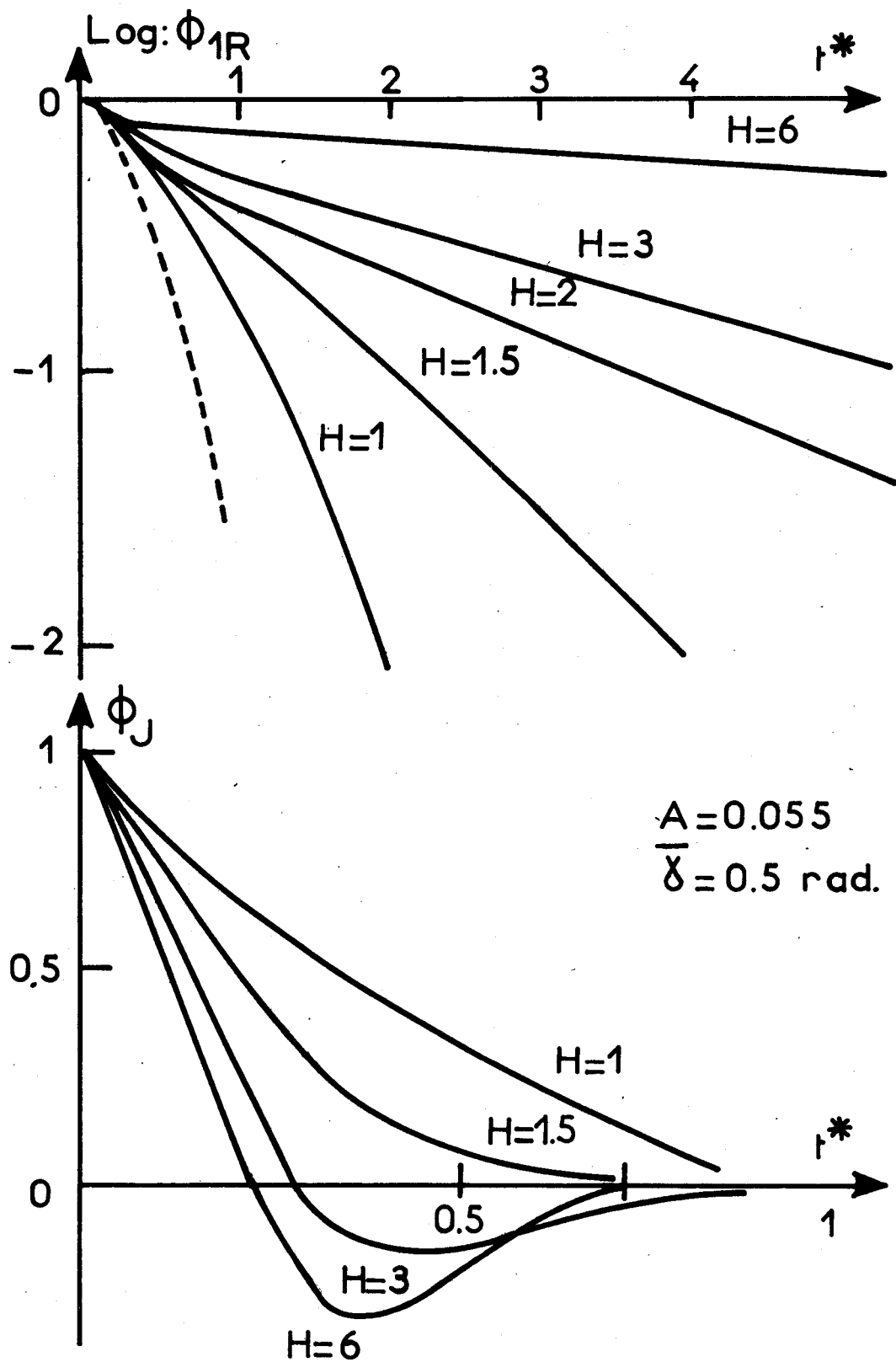
Modèle J_{\perp} Poisson
Fig: 25



Nous présentons, fig 26, les résultats obtenus pour un modèle J_{\perp} Dirac à barrière de potentiel, c'est-à-dire dans le cas où l'anisotropie de l'interaction dépend du moment cinétique J de la molécule.

Pour les faibles hauteurs de barrière de potentiel, exprimées en unités kT , le mouvement de la molécule est peu perturbé et la fonction de corrélation de position ϕ_{1R} est voisine de la courbe du rotateur libre (tracée en pointillé) tandis que la fonction de corrélation du moment cinétique a un comportement exponentiel dont la décroissance est d'autant plus lente que la barrière de potentiel est faible. Par contre, pour les fortes barrières de potentiel, la molécule a tendance à rebondir et ϕ_J présente une partie négative d'autant plus marquée que la barrière de potentiel est élevée, tandis que ϕ_{1R} décroît de plus en plus lentement.

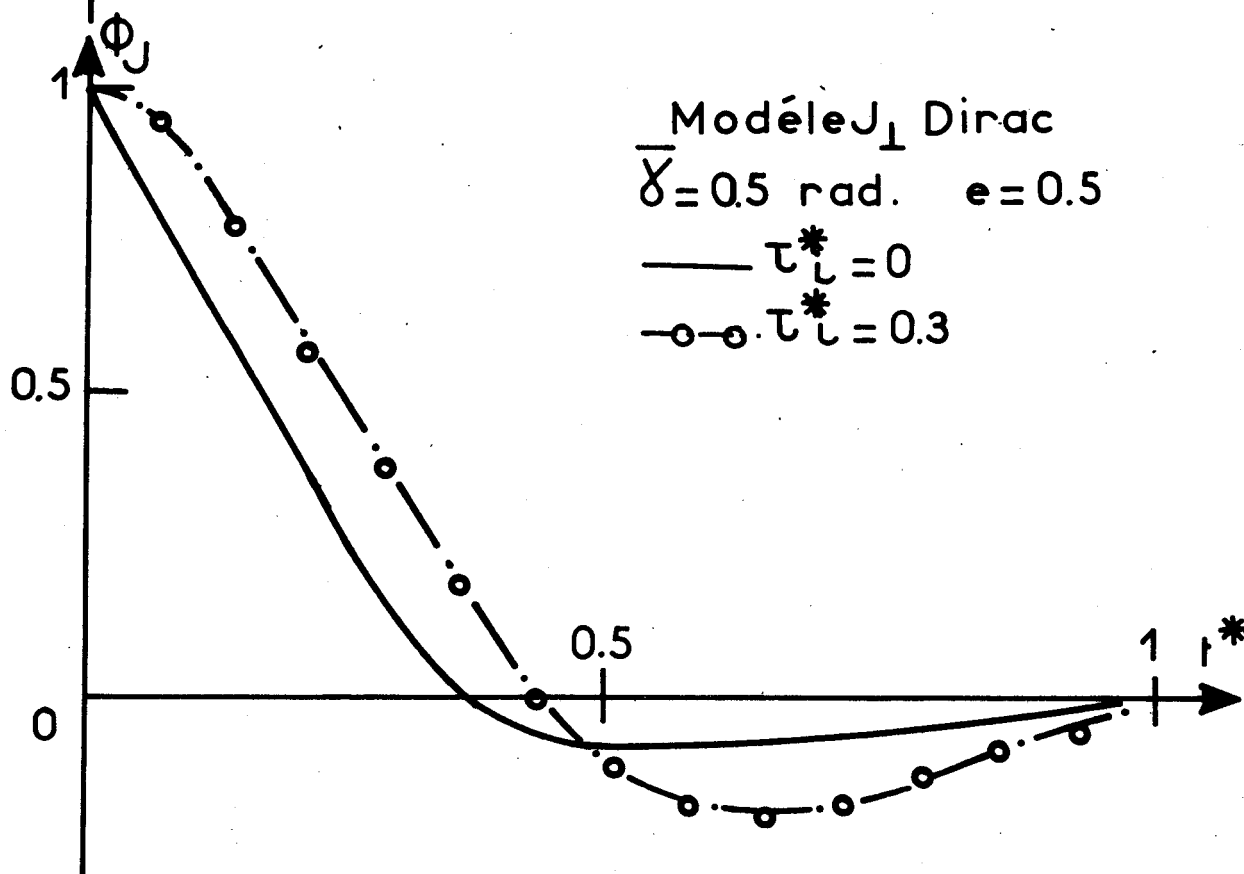
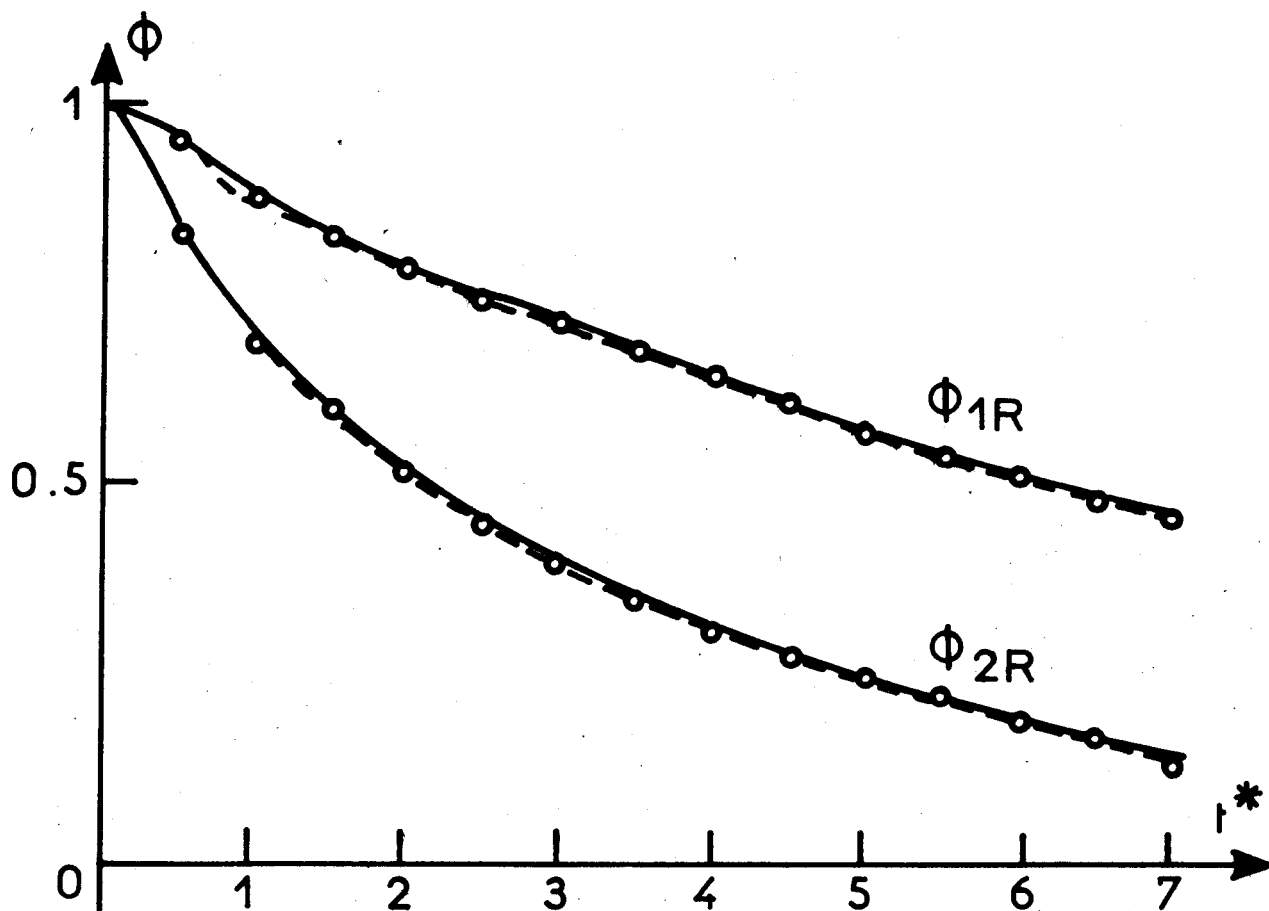
L'influence d'une durée d'interaction τ_i est étudiée sur la figure 27. Les fonctions ϕ_{1R} , ϕ_{2R} et ϕ_J ont été tracées pour une molécule linéaire dans le cas d'un modèle J_{\perp} Dirac (avec $\bar{\gamma} = 0.5$ rad et $e = 0.5$) pour deux durées d'interaction $\tau_i = 0$ et $\tau_i = 0.3 \tau_M$. On peut remarquer que les fonctions de corrélation de position ϕ_{1R} et ϕ_{2R} ne dépendent pratiquement pas de la durée de l'interaction (tout au moins lorsque cette durée n'excède pas la durée moyenne de rotation libre). Par contre, les fonctions de corrélation de vitesse, et en particulier ϕ_J , sont modifiées sensiblement. L'effet est encore plus marqué dans le cas extrême où la probabilité de rebondissement de la molécule est très importante ($e \approx 1$). Ainsi nous avons représenté sur la figure 28, les fonctions ϕ_{1R} et ϕ_J pour une molécule linéaire, dans le cas d'un modèle J_{\perp} Dirac (avec $\bar{\gamma} = 0.5$ radians et $e = 0.99$) pour plusieurs durées d'interaction τ_i . L'évolution que l'on peut remarquer sur la fonction ϕ_{1R} est en fait très peu sensible compte tenu de l'échelle très dilatée utilisée ici. Par contre, l'évolution des fonctions ϕ_J est très nette et l'on peut remarquer que l'introduction d'une durée d'interac-



Modèle J_{\perp} Dirac à barrière de potentiel

Fig: 26





Influence de la durée d'interaction
 Fig:27



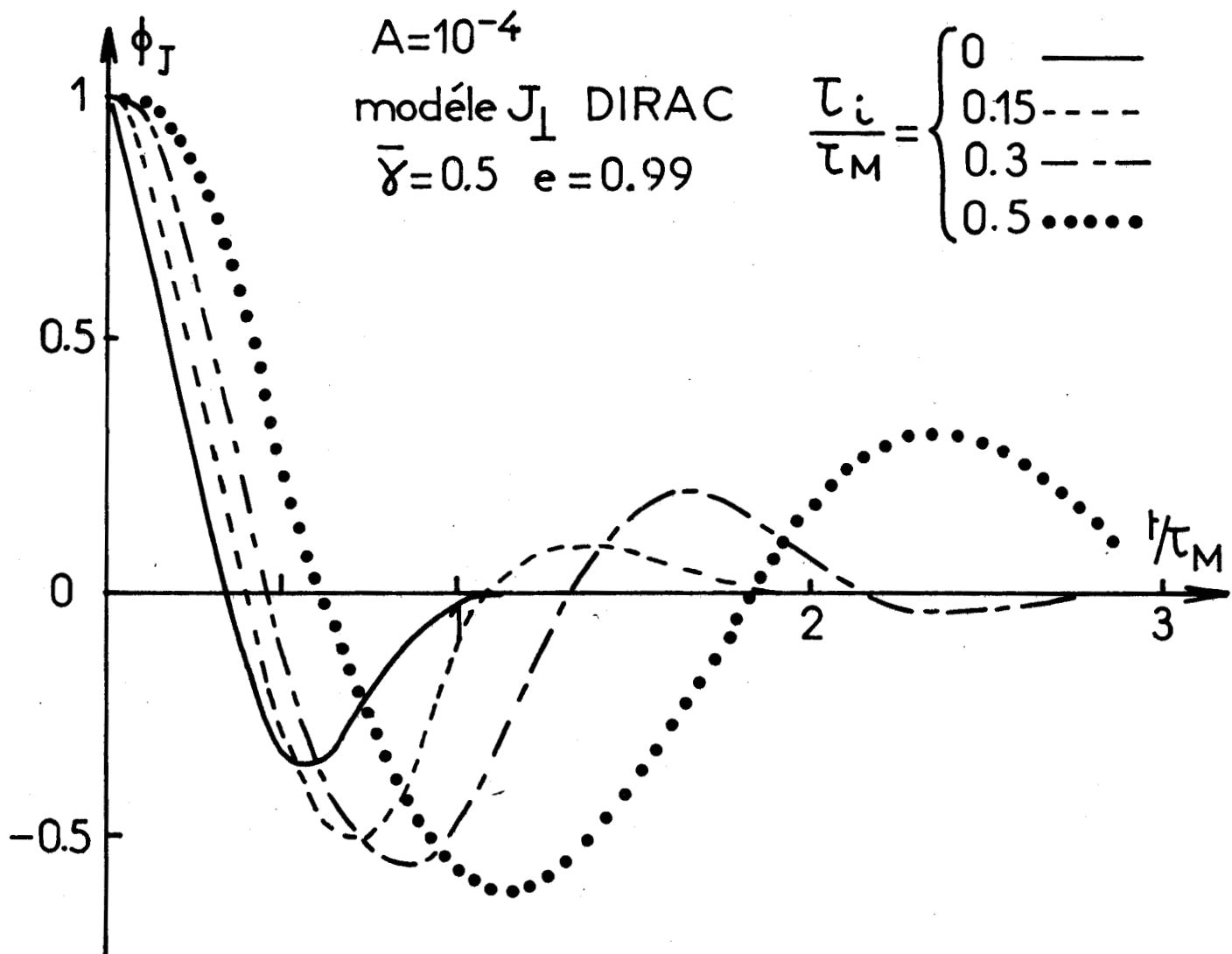
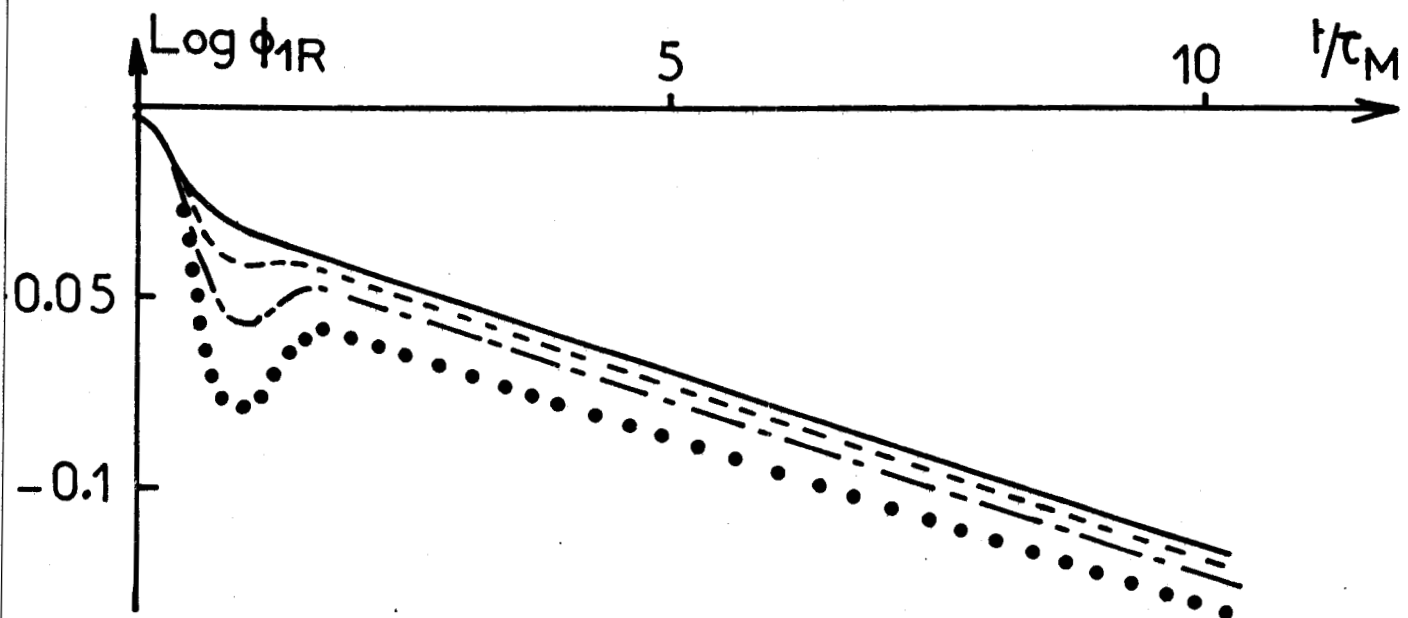


Fig:28 Influence d'une durée d'interaction

tion entraîne, aux temps courts, un retard à la décorrelation du moment cinétique. Par ailleurs, pour $\tau_i \neq 0$, la fonction présente des oscillations qui sont caractéristiques de la tendance au renversement du moment cinétique au cours de l'interaction.

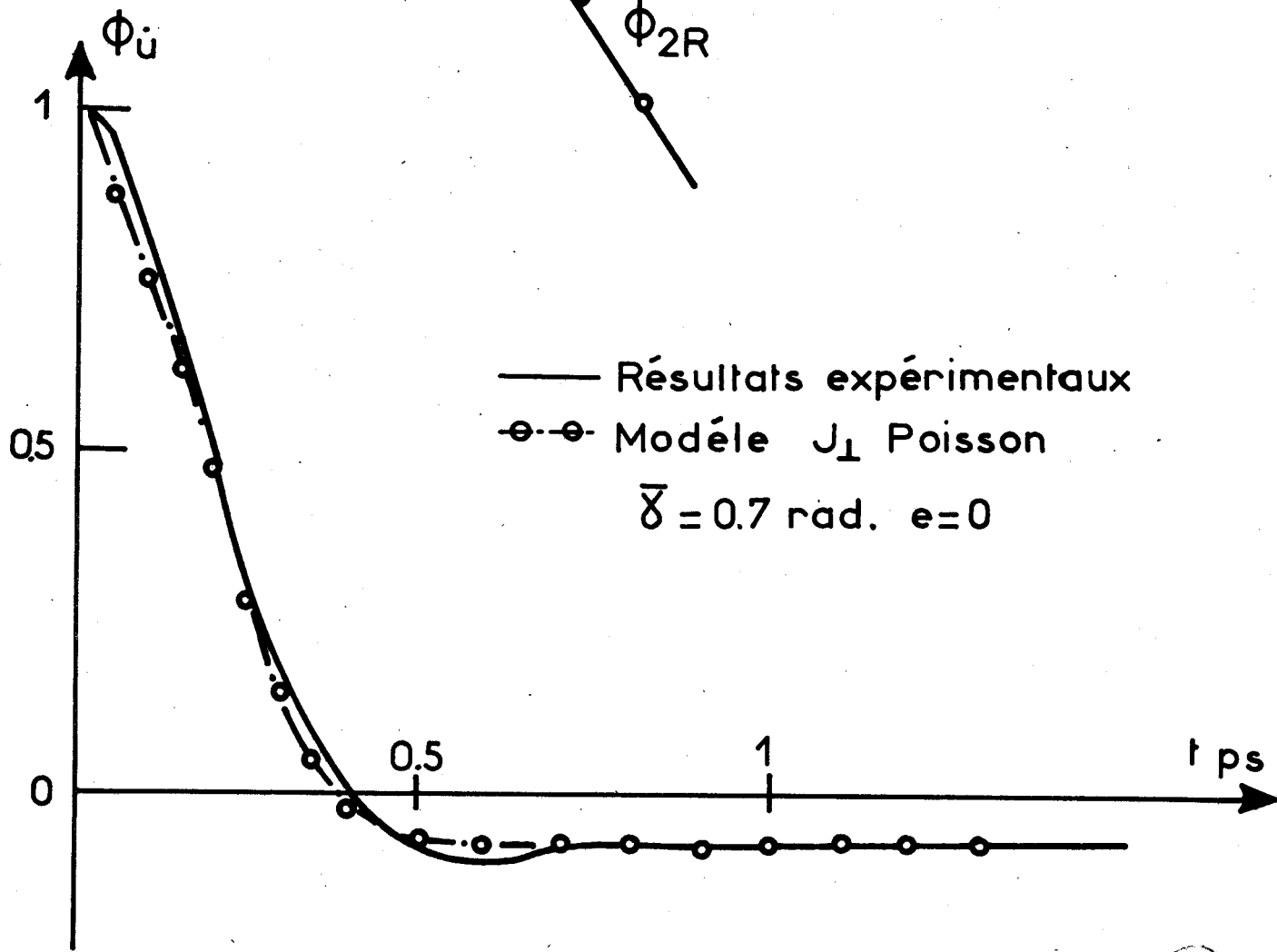
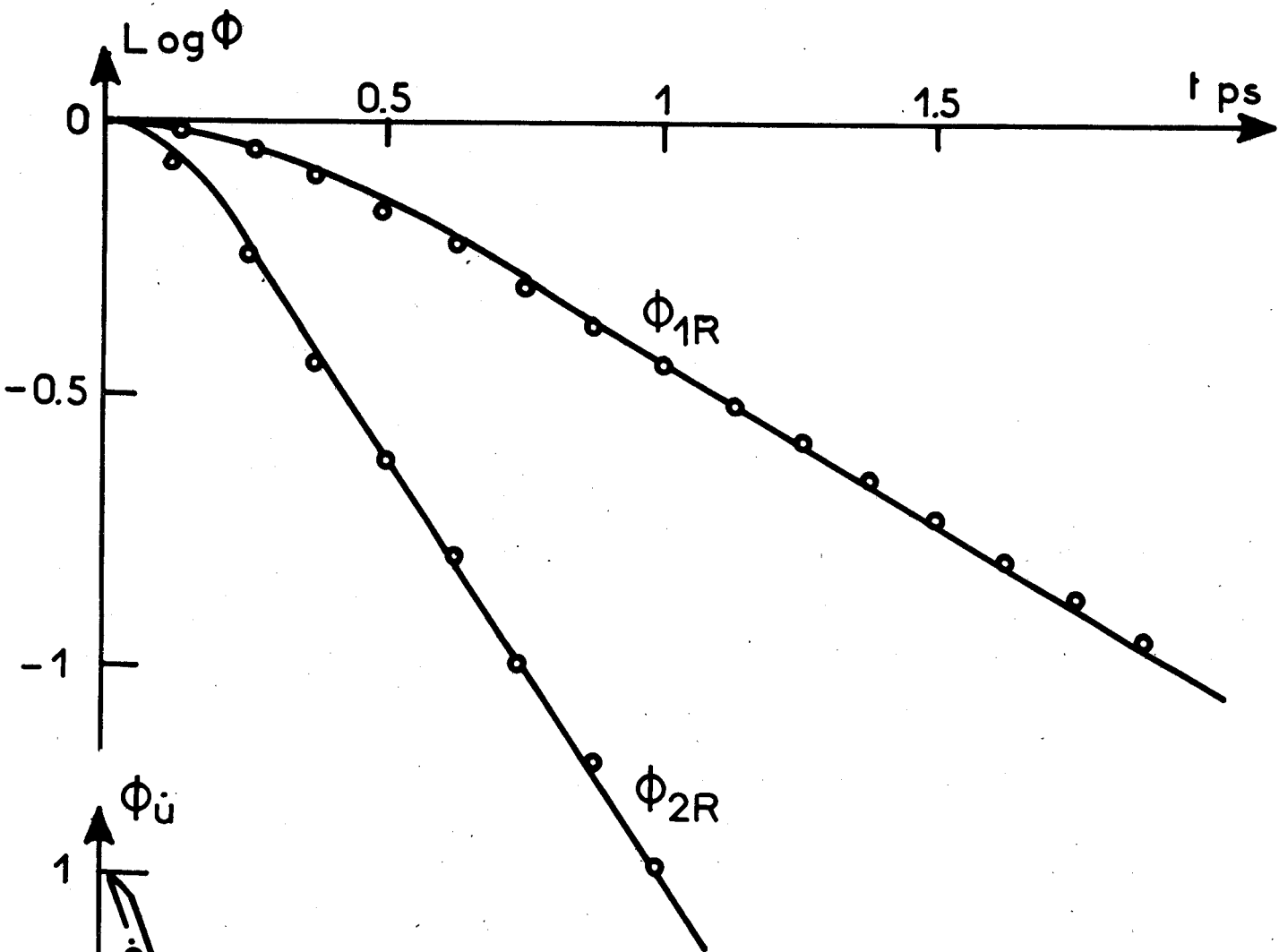
III. CONFRONTATION DU MODELE AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

Il convient maintenant de tester le modèle qui vient d'être décrit en le confrontant aux résultats expérimentaux que nous avons obtenus et qui ont été présentés dans le chapitre II. Nous utiliserons également des résultats de la littérature et en particulier ceux qui nous ont été aimablement transmis par C. BREUILLARD et R. OUILLOU [110].

Les premiers résultats, présentés figure 29, sont relatifs à une solution de chlorure de tertiobutyle dans l'hexane à une température de 25°C. Les fonctions ϕ_{1R} et ϕ_u expérimentales ont été obtenues à partir des spectres d'absorption dipolaire et infrarouge lointain et la fonction ϕ_{2R} est obtenue à partir des spectres de diffusion Raman de la raie $\nu(C-Cl)$. Rappelons que les déterminations de ϕ_{1R} en absorption dipolaire et en infrarouge sont très voisines.

L'accord entre résultats expérimentaux et théoriques est obtenu en utilisant un modèle J_{\perp} et des interactions isotropes régies par une distribution de Poisson ($\bar{\gamma} = 0.7$ rad., $e = 0$).

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que la molécule de chlorure de tertiobutyle est de forme quasi-sphérique et que le solvant est constitué de molécules facilement déformables.



— Résultats expérimentaux
 ○—○— Modéle J_{\perp} Poisson
 $\bar{\delta} = 0.7 \text{ rad. } e=0$

CTB/Hexane $T = 25^{\circ}\text{C}$



Fig: 29

Sur la figure 30, sont reportés les résultats relatifs à une solution d'iodure de méthyle dans le tétrachlorure de carbone à la température de 25°C.

Pour les fonctions de corrélation de position un bon accord entre résultats expérimentaux et théoriques est obtenu pour un modèle J_{\perp} Dirac avec un paramètre d'anisotropie positif ($\bar{\gamma} = 0.6$ rad., $e = 0.4$).

Les molécules de CH_3I ont une forme allongée alors que le solvant est constitué de molécules sphériques rigides, ce qui entraîne une tendance au "rebondissement" de la molécule polaire, rebondissement caractérisé par la valeur positive du paramètre d'anisotropie.

Si l'accord est bon pour les fonctions de corrélation de position, il l'est beaucoup moins pour la fonction ϕ_u^* . Ce résultat était prévisible dans la mesure où le spectre d'absorption en infrarouge lointain, dont ϕ_u^* est la transformée de Fourier, est déterminé non seulement par la réorientation de la molécule polaire, mais aussi par l'apparition de moments induits liés à l'environnement moléculaire. Or, dans le cas de solvants très polarisables tel le tétrachlorure de carbone, ces moments induits sont généralement importants. Nous avons trouvé cependant, en absorption dipolaire, un moment d'ordre 2 voisin de sa valeur théorique $\frac{2kT}{I}$ et nous en avons déduit que les moments induits étaient faibles. Néanmoins, il convient de rappeler que la détermination des moments d'ordre 2 est relativement imprécise et que, par ailleurs, nous n'avons pu contrôler cette information par comparaison avec les résultats fournis par les autres méthodes spectroscopiques.

La même molécule polaire a été mise en solution dans l'hexane à la même température. Les résultats sont présentés figure 31.

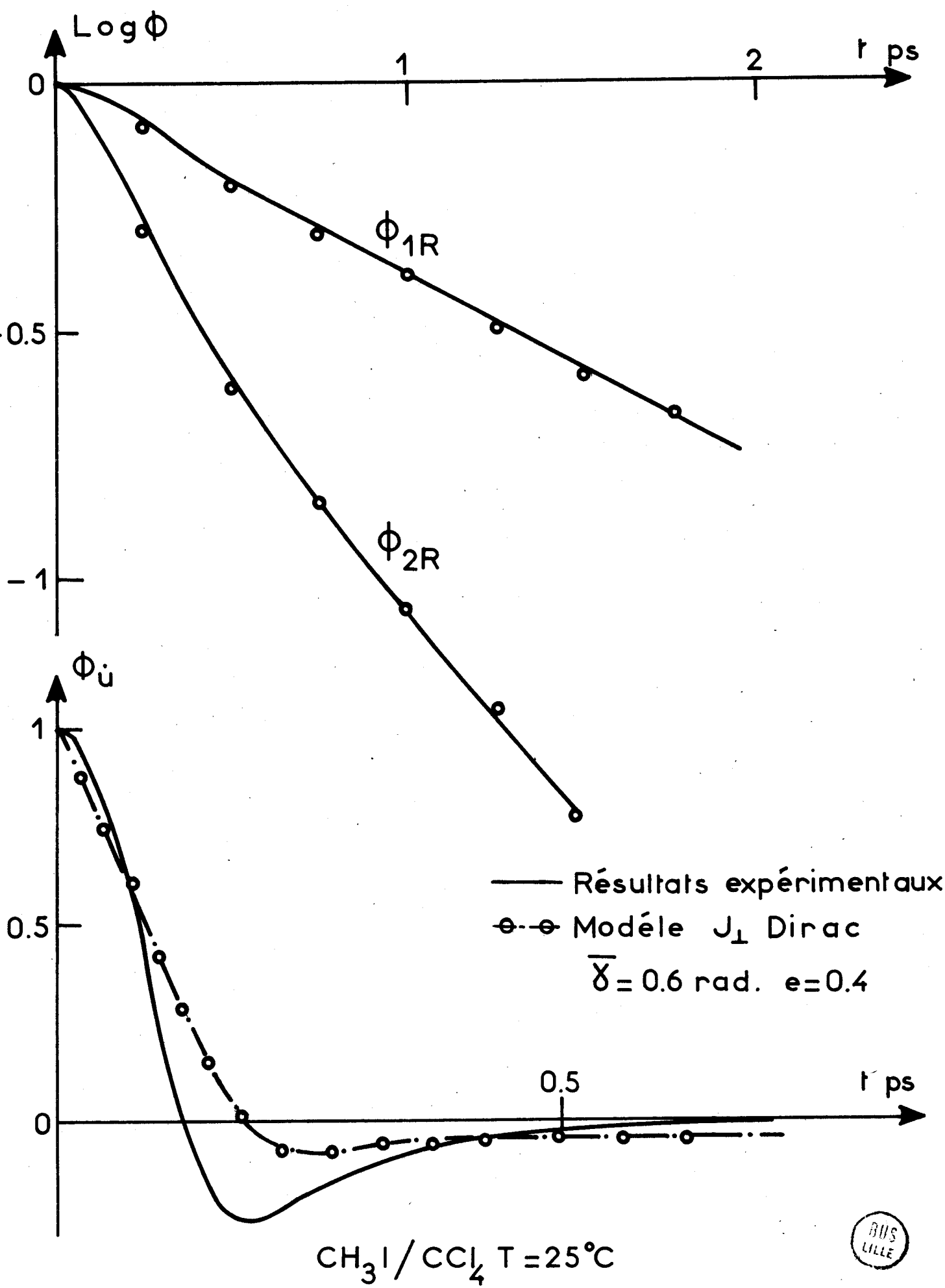


Fig: 30



Un bon accord entre résultats théoriques et expérimentaux est obtenu pour un angle moyen de rotation libre $\gamma = 0.8$ radians et pour une valeur du paramètre d'anisotropie plus faible ($e = 0.2$) que dans l'exemple précédent, ce qui se conçoit bien étant donné que l'hexane est un solvant moins "perturbateur" que le tétrachlorure de carbone.

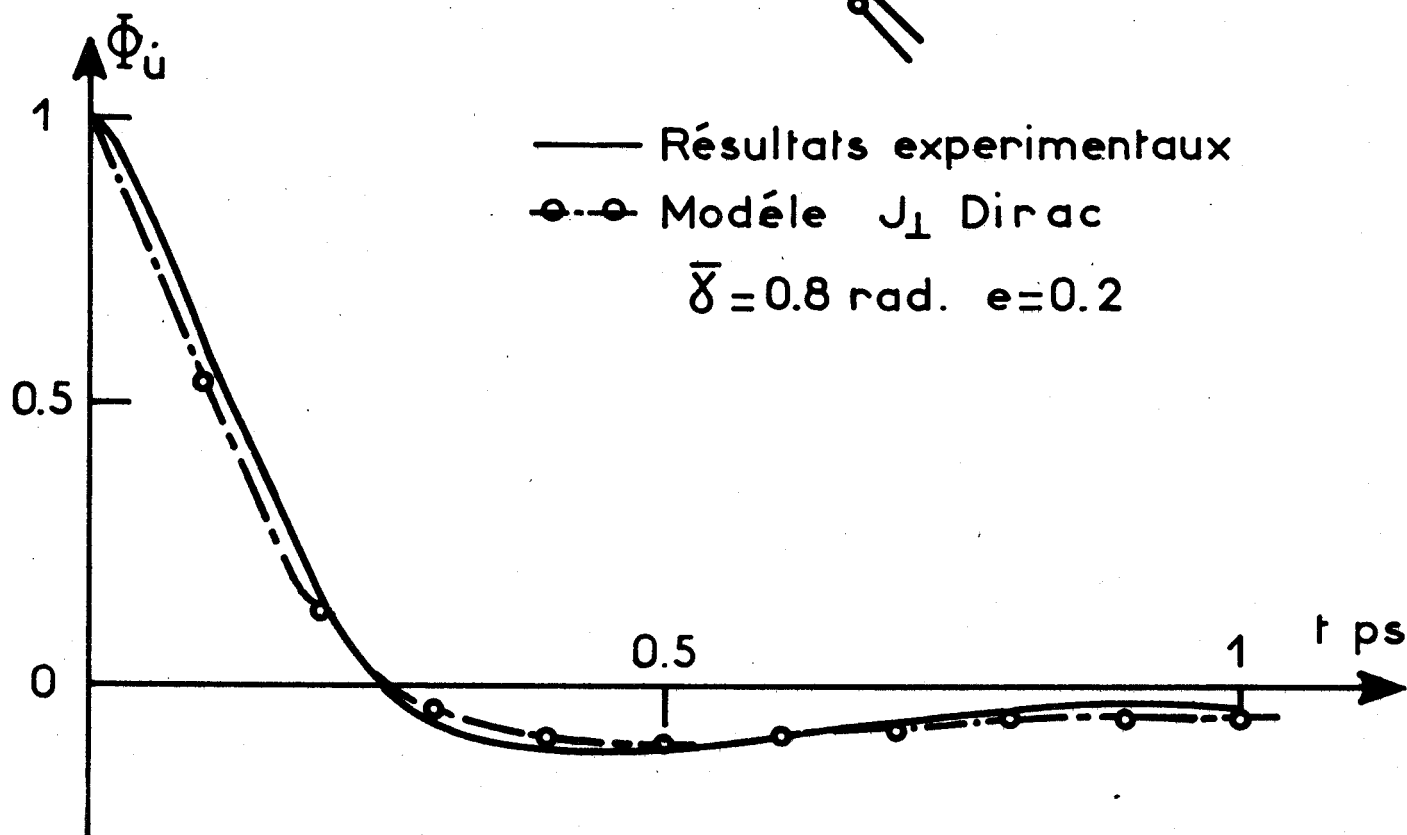
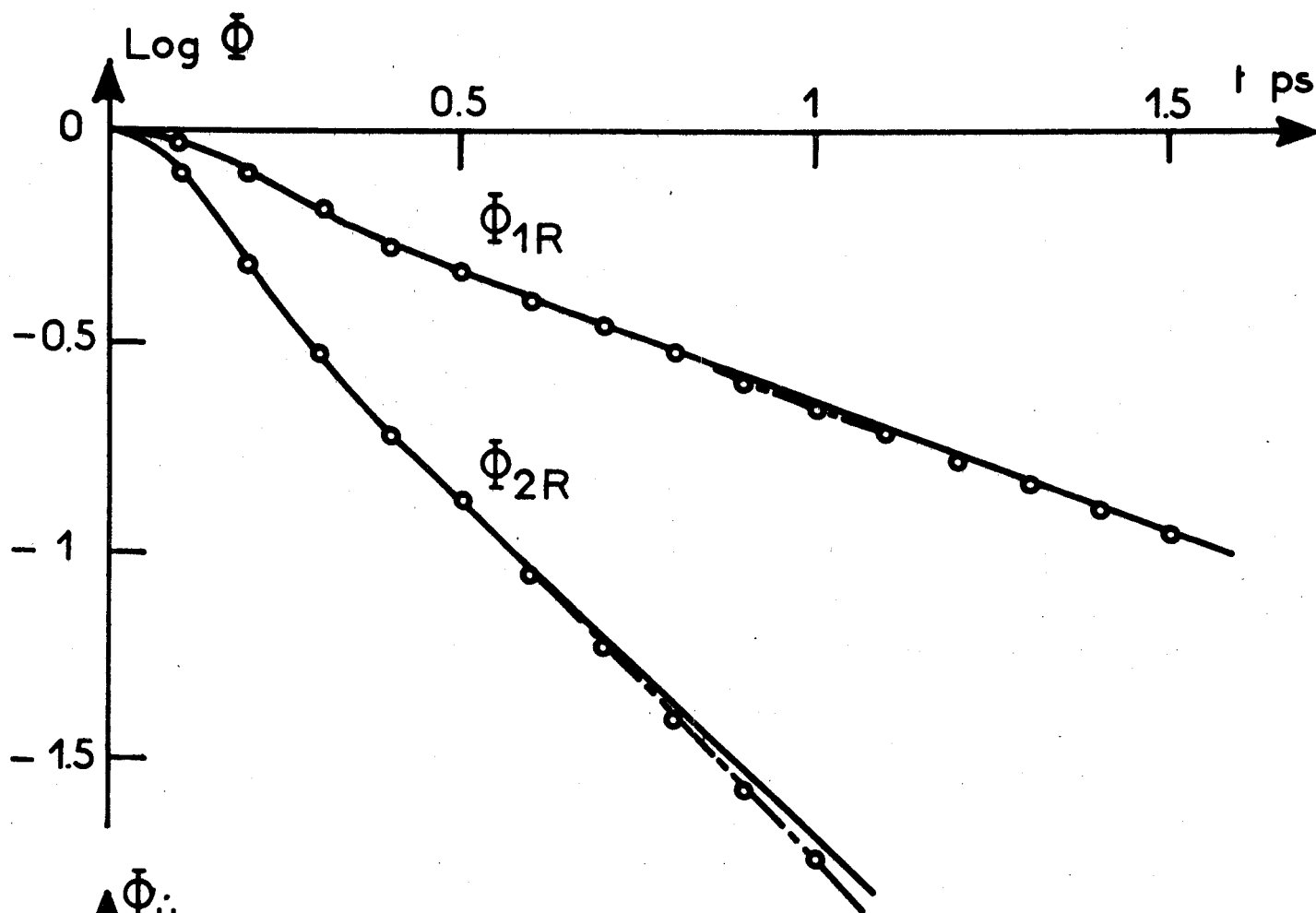
Il est à noter que dans ces deux exemples, nous avons utilisé une distribution de Dirac $\delta(\gamma - \bar{\gamma})$ des angles de rotation libre. L'angle moyen "apparent" de rotation libre, c'est-à-dire l'angle mesuré à partir d'un instant t_0 donné pour un ensemble de molécules, a pour valeur $\bar{\gamma}/2$, c'est-à-dire respectivement 0.3 et 0.4 radians.

La figure 32 représente les fonctions de corrélation de position obtenues par spectroscopie infrarouge et Raman pour une solution N_2O/CCl_4 à température ambiante [110].

L'accord entre courbes expérimentales et théoriques a été obtenu pour un modèle J_{\perp} Dirac avec $\bar{\gamma} = 1.37$ radians et $e = 0.75$. L'angle apparent de rotation libre ($\bar{\gamma}/2 \neq 0.68$ radians) est alors assez important et la probabilité de rebondissement de la molécule est très grande. Ces résultats peuvent s'expliquer par les tailles et les formes respectives des molécules en présence.

Sur la figure 33 sont représentées les fonctions de corrélation ϕ_{1R} obtenues à partir des spectres d'absorption dipolaire pour une solution d'acétonitrile dans le tétrachlorure de carbone à différentes températures.

Pour décrire ces résultats expérimentaux nous avons utilisé un modèle J_{\perp} Dirac à barrière de potentiel qui permet de représenter aisément les



CH₃I / Hexane T = 25°C



Fig:31

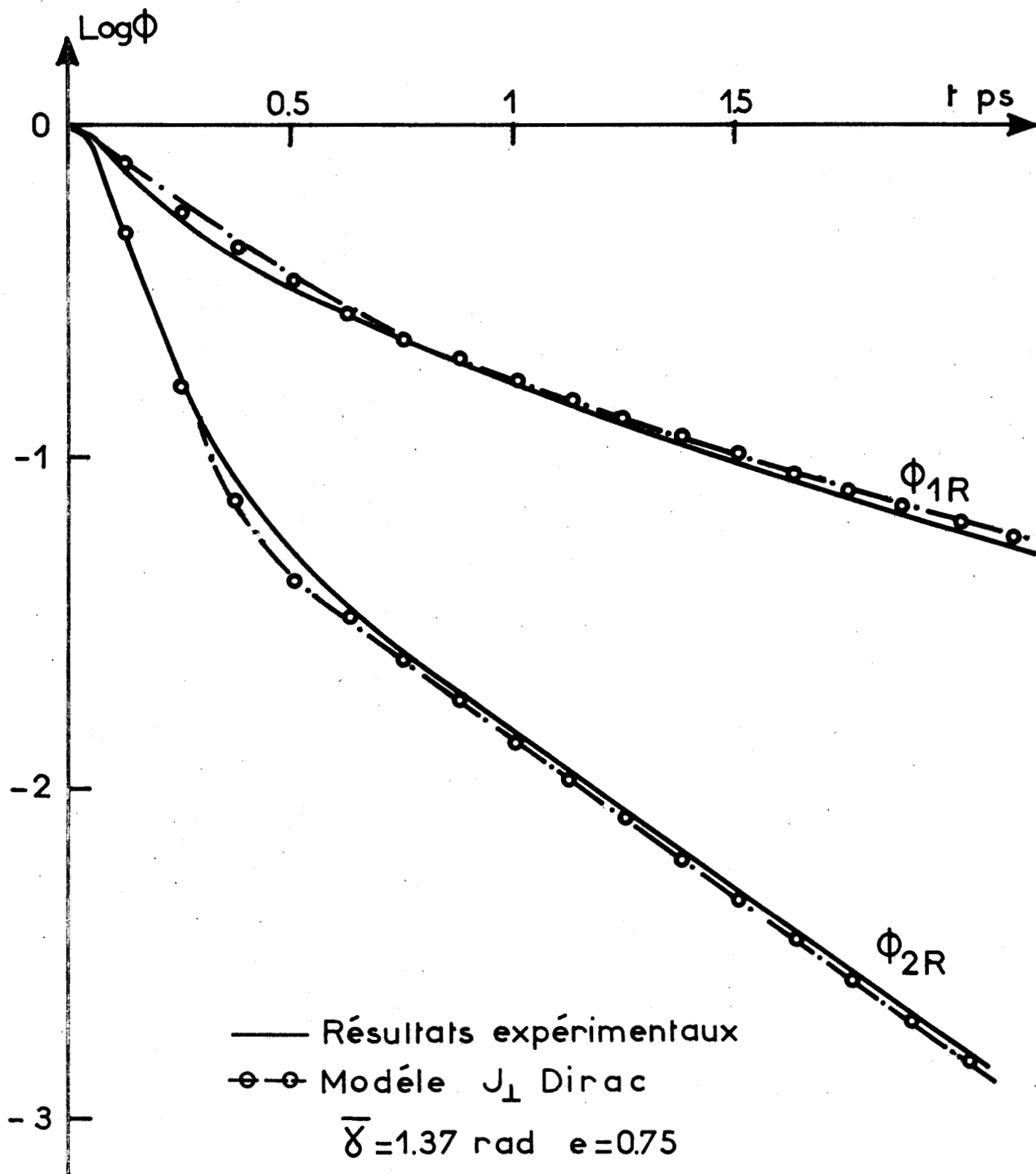
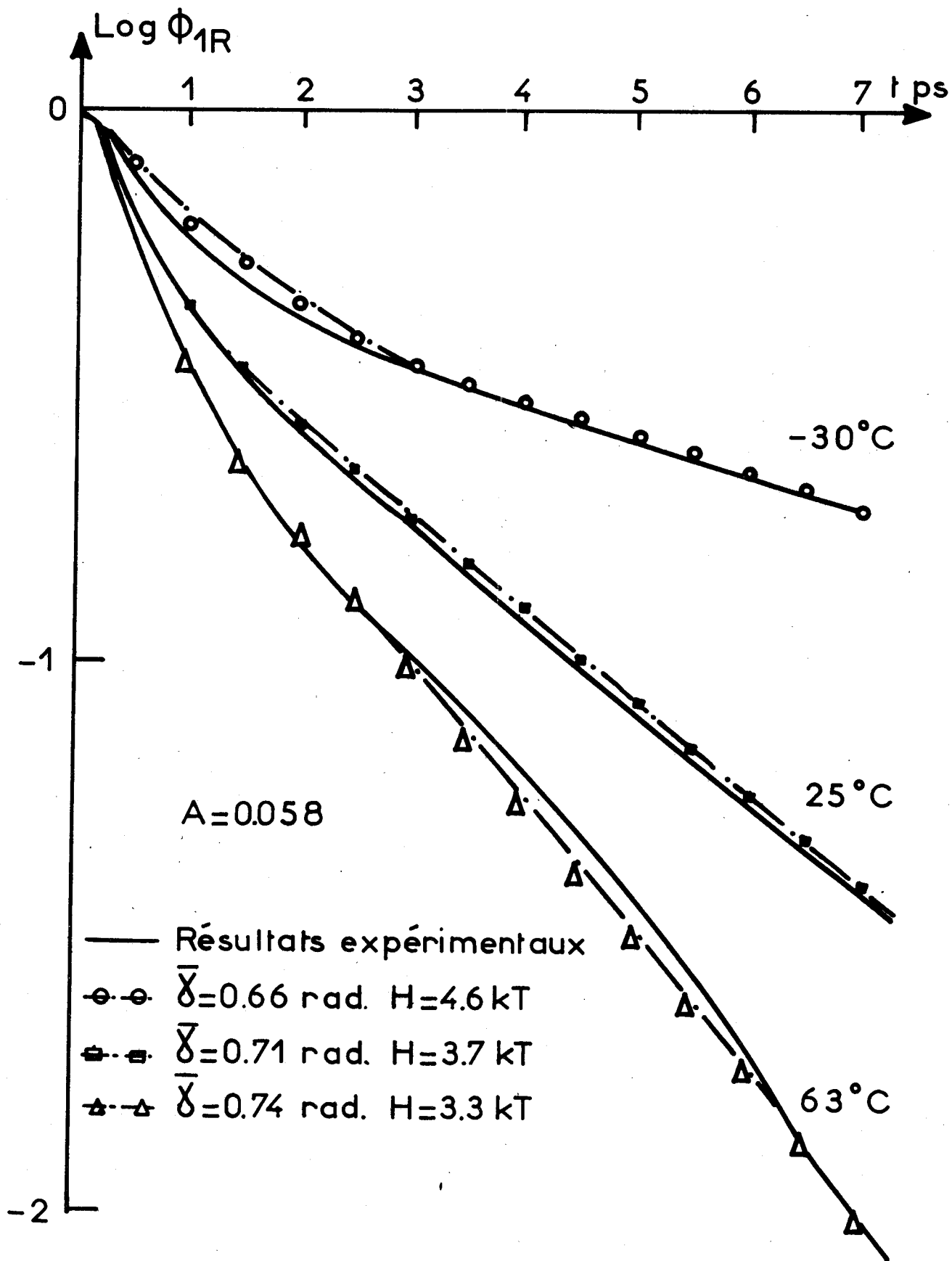


Fig:32





$\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$

Modèle J_{\perp} Dirac à barrière de potentiel

Fig:33



évolutions en fonction de la température. Les valeurs des paramètres utilisés sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

T	- 30° C	25° C	63° C
$\bar{\gamma}$ (rad.)	0.66	0.71	0.74
H/kT	4.6	3.7	3.3
H en eV	0.093	0.092	0.094

On peut remarquer que l'angle moyen de rotation libre augmente légèrement avec la température, ce qui peut s'expliquer par une variation de densité du liquide avec la température. La hauteur de barrière de potentiel, exprimée en unités kT, diminue largement lorsque la température augmente, mais sa valeur réelle reste pratiquement constante et voisine de 2.2 k cal/mole (0.093 eV), résultat qui est en bon accord avec les valeurs de l'énergie d'activation déterminées par ailleurs [25, 111].

Au cours des différentes confrontations entre résultats expérimentaux et modèles théoriques, nous n'avons considéré que des interactions instantanées puisque l'introduction d'une durée d'interaction ne modifie pas de façon sensible les fonctions de corrélation de position ϕ_{1R} et ϕ_{2R} . Pour tester le modèle avec durée d'interaction, il nous était nécessaire d'avoir des résultats expérimentaux relatifs en particulier à la fonction de corrélation du moment cinétique ϕ_J , or cette fonction n'est pas accessible par les méthodes d'investigation classiques. Nous avons alors utilisé les résultats obtenus par Quentrec [53], en Dynamique Moléculaire Numérique. Dans ces travaux sur l'azote, Quentrec suit le comportement individuel d'un certain nombre de molé-

cules. Il constate que la variation du moment cinétique \vec{J} est, parfois faible pendant un temps t_1 , puis importante pendant un temps t'_1 , mais que les temps t_1 et t'_1 sont du même ordre de grandeur. Le temps t_1 correspondrait alors à notre temps de rotation libre et le temps t'_1 à notre durée d'interaction. Dès lors, il était intéressant de tester notre modèle sur les résultats publiés par Quentrec.

La première comparaison a porté sur l'azote liquide à la température de 177°K et à la densité du point triple (figure 34). On peut remarquer qu'un accord relativement bon est obtenu avec un modèle J_{\perp} ^{Penfolds} ~~Dirac~~ et une durée d'interaction de 0.07 ps. La molécule effectue des rotations d'assez grande amplitude ($\bar{\gamma} \neq 1 \text{ rad.}$) et le vecteur moment cinétique est relativement peu perturbé au cours de l'interaction ($e = -0.3$). Par ailleurs, comme nous l'avons montré dans l'étude théorique, l'introduction de la durée d'interaction n'intervient que pour la fonction de corrélation du moment cinétique.

La deuxième comparaison est relative à l'azote solide (phase α) à la température de 8°K (figure 35). On obtient un accord satisfaisant avec un modèle J_{\perp} Dirac et une durée d'interaction de 0.35 ps. L'angle de rotation libre est assez faible ($\bar{\gamma} = 0.25 \text{ rad.}$) mais la probabilité de rebondissement de la molécule est très importante ($e = 0.99$). Le mouvement de la molécule est alors librationnel. Par ailleurs on peut remarquer, par examen de l'évolution temporelle de la fonction ϕ_{1R} , que la quantité $\vec{u}(0) \cdot \vec{u}(t)$ reste voisine de l'unité. Dans ces conditions, comme il fallait s'y attendre pour une molécule linéaire (rel. III-37, chap. I), les fonctions ϕ_J et ϕ'_u sont pratiquement identiques. Enfin, l'introduction d'une durée d'interaction permet de rendre compte des oscillations assez prononcées des fonctions ϕ_J et ϕ'_u , oscillations caractéristiques du mouvement librationnel de la molécule.

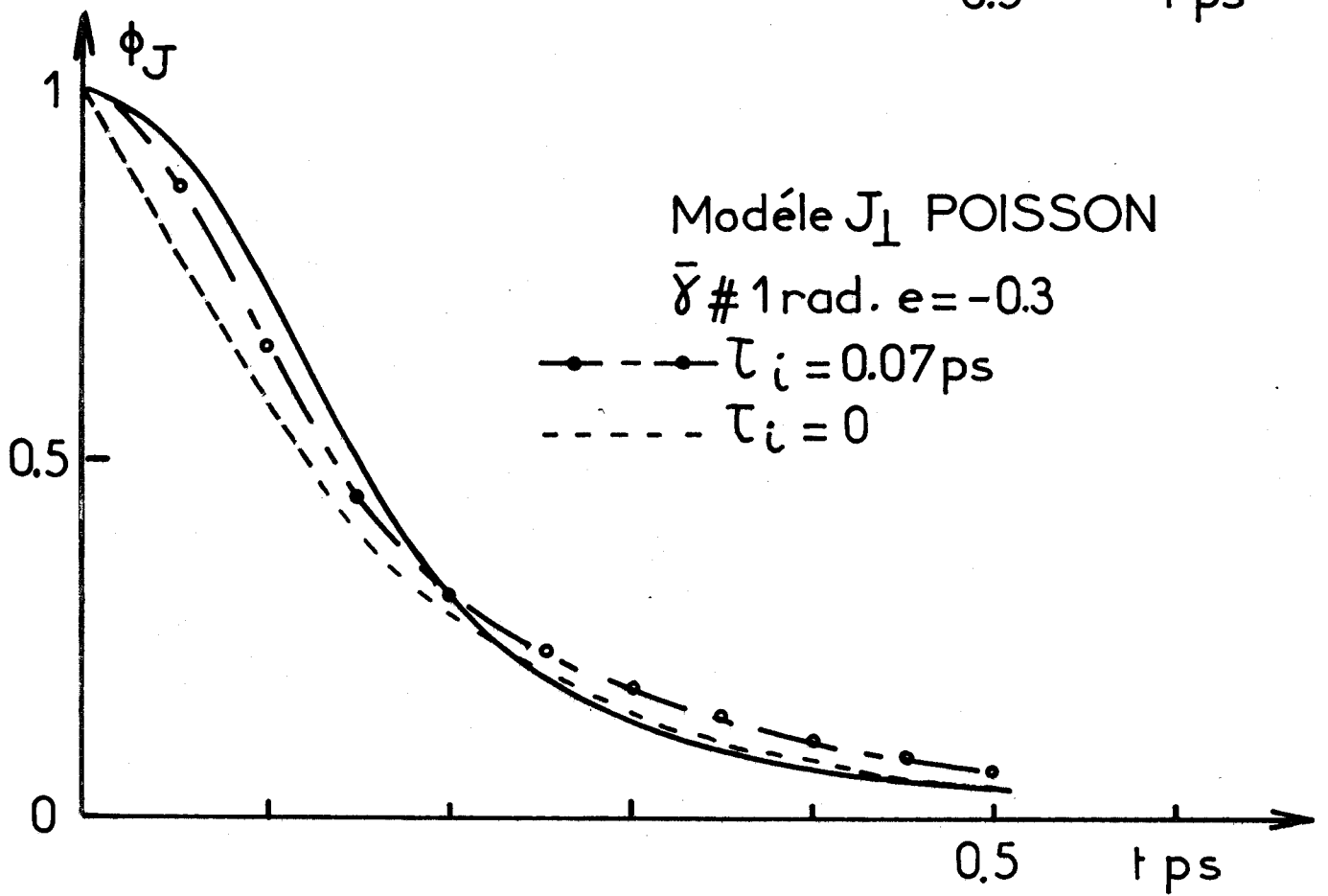
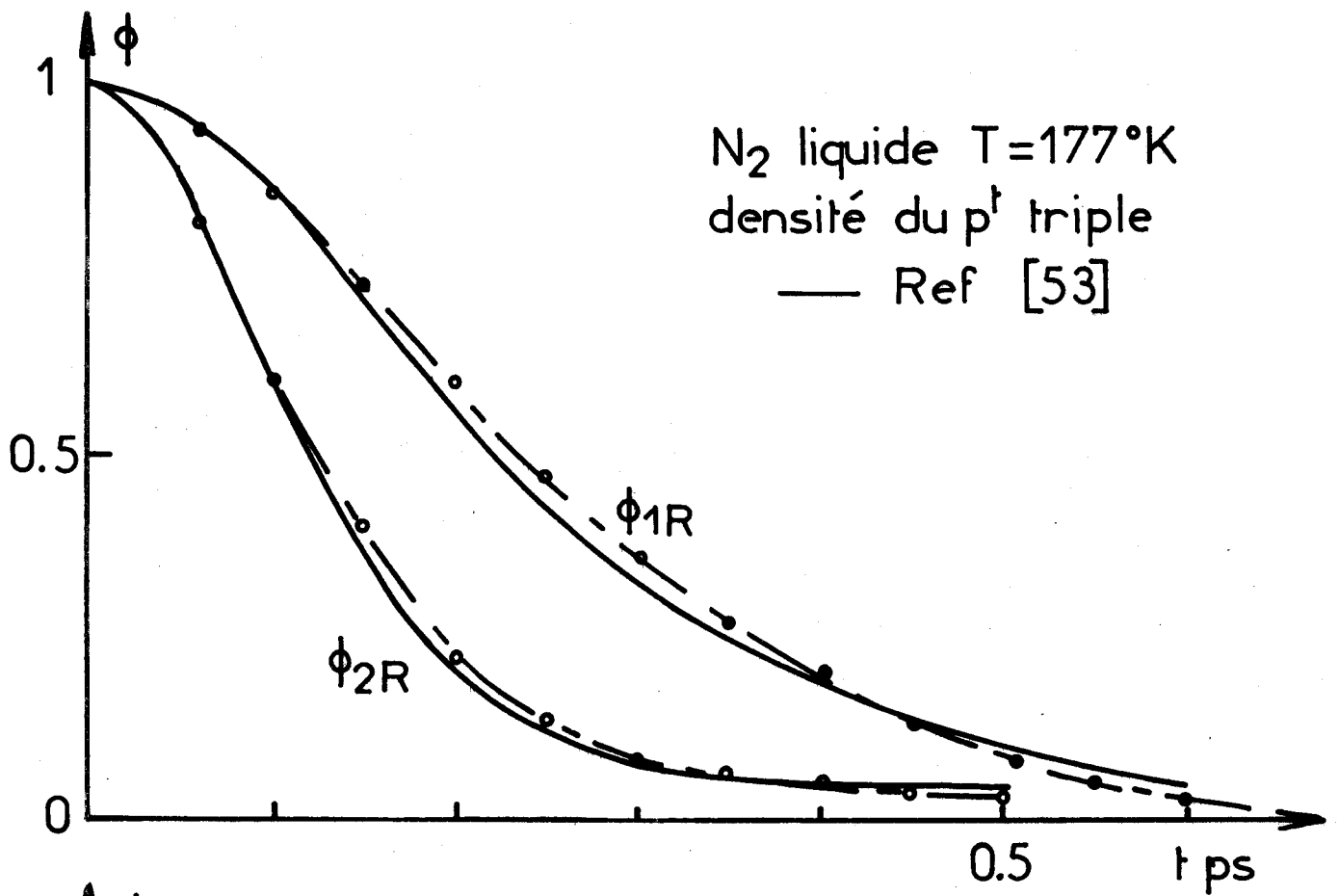


Fig: 34



CONCLUSION

Au cours de ce travail, un procédé numérique de simulation de la dynamique moléculaire orientationnelle a été mis au point. Ce procédé nous a permis d'étudier les possibilités d'un grand nombre de modèles d'interactions et les résultats obtenus ont été confrontés aux déterminations expérimentales.

Au terme de cette étude, il apparaît que dans de nombreux cas la dynamique moléculaire en phase liquide est non Markovienne. Sa description nécessite le plus souvent des modèles où le processus déterminant les interactions est non additif d'une part et où les interactions sont, d'autre part, anisotropes et instantanées. En conséquence, la dynamique orientationnelle en phase liquide semble déterminée essentiellement par les forces à courte distance liées par exemple au potentiel de repulsion entre atomes.

Néanmoins, un autre résultat (peut être un peu décevant) se dégage : il apparaît que les différentes fonctions de corrélation angulaires sont assez peu sensibles au type d'interaction et surtout à leur durée. Ainsi nous avons vu que la prise en compte d'une durée finie d'interaction ne modifie pas sensiblement l'évolution temporelle des deux premiers harmoniques sphériques et que à deux fonctions de corrélation $\langle \vec{J}(0) \cdot \vec{J}(t) \rangle$ fort différentes pouvaient correspondre pratiquement les mêmes fonctions angulaires. En conséquence, une étude complète de la dynamique orientationnelle en phase liquide devrait s'appuyer non seulement sur la détermination expérimentale des deux premiers harmoniques sphériques (pourtant déjà difficile à obtenir avec une bonne précision) mais aussi sur la détermination de la fonction de corrélation du moment angulaire (hélas, beaucoup plus difficile à obtenir).

C O N C L U S I O N

Les principaux objectifs visés dans ce travail étaient d'une part l'obtention de renseignements précis sur la dynamique moléculaire en phase liquide en confrontant les informations fournies par plusieurs méthodes spectroscopiques et d'autre part l'élaboration d'une théorie permettant l'interprétation des résultats obtenus en utilisant des modèles de signification physique simple.

Au terme de cette étude, un bilan peut être dressé. L'utilisation simultanée de plusieurs méthodes spectroscopiques s'avère difficile car les conditions nécessaires à l'obtention de renseignements sans ambiguïté sont très restrictives. Néanmoins par un choix attentif des molécules et des solvants utilisés et un contrôle systématique de la validité des hypothèses, nous pensons avoir obtenu un ensemble d'informations expérimentales caractérisant la dynamique monomoléculaire au sein d'un liquide.

Nous avons pu ainsi aborder l'interprétation des phénomènes observés. Dans ce but nous avons mis au point une méthode numérique originale permettant d'étudier les caractéristiques stochastiques du mouvement orientationnel d'un ensemble de molécules soumises à des interactions aléatoires. L'intérêt de la méthode développée réside dans la possibilité d'essayer commodément un grand nombre de modèles d'interactions et de trouver ainsi facilement celui qui permet de décrire avec le plus de précision l'ensemble des résultats obtenus.

Ainsi la confrontation des résultats numériques aux résultats déduits de l'expérience nous a permis de faire un certain nombre de constatations :

- les interactions en phase liquide ne sont généralement pas isotropes. Les phénomènes stochastiques observés sont souvent non Markoviens et la molécule, après une interaction a tendance à "rebondir" c'est à dire à inverser son vecteur vitesse de rotation.

- les fonctions de corrélation orientationnelles sont assez peu sensibles aux modèles utilisés et seule la détermination des fonctions de corrélation de la vitesse ou du moment cinétique devrait permettre une étude fine de la dynamique orientationnelle et la détermination de la durée des interactions (ou du temps de corrélation du couple).

Le travail présenté est susceptible d'un certain nombre de prolongements. D'un point de vue mouvements orientationnels, on peut penser, par des méthodes expérimentales et numériques voisines de celles que nous avons utilisées, étudier la dynamique de molécules non toupies symétriques et caractériser les mouvements des différents axes moléculaires. Par ailleurs, le modèle numérique semble pouvoir être adapté à une prise en compte plus précise des interactions binaires entre molécules et permettre ainsi l'obtention non seulement des fonctions monomoléculaires mais aussi des fonctions macroscopiques. Enfin le domaine d'application de cette méthode numérique n'est pas limité à la phase liquide et des extensions en phases plastiques et mésomorphes doivent être possible. Un travail dans ce sens est d'ailleurs entrepris dans notre laboratoire sur les nématiques par DECOSTER. Il reste à étudier et à exploiter également toutes les informations sur les mouvements vibrationnels obtenues dans le cadre du travail expérimental effectué. Ici encore la méthode numérique mise au point doit pouvoir être utilisée pour la détermination de la relaxation vibrationnelle et des couplages vibration-rotation liés aux interactions moléculaires et ce travail, effectué par Madame CONSTANT, fera l'objet d'une présentation ultérieure.

ANNEXE

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

Nous nous proposons de présenter les techniques et appareillages qui nous ont été nécessaires dans la détermination des différents profils expérimentaux.

Les méthodes et appareillages utilisés en spectroscopie infrarouge, Rayleigh et Raman, que nous n'aborderons que succinctement ici, seront présentés de manière plus approfondie par ailleurs [112]. Par contre, nous décrirons de façon plus détaillée les méthodes et les dispositifs de mesure utilisés dans la détermination des spectres d'absorption dipolaire.

I. DIFFUSION RAMAN ET DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE

En diffusion Raman, les différents spectres relevés expérimentalement ont été déterminés à l'aide d'un spectromètre CODERG PH 1 à double monochromateur. La source est un laser SPECTRA PHYSICS 164 à argon délivrant une puissance d'environ 2 watts sur l'ensemble des raies. Grâce à un dispositif comportant un prisme intracavité il est possible d'isoler une seule raie et les enregistrements ont été effectués à la longueur d'onde 4880 \AA . La lumière diffusée à 90° du faisceau incident est analysée et détectée à l'aide d'un photomultiplicateur à focalisation magnétique EMI 9558 A.

Dans la détermination des ailes de la raie Rayleigh dépolarisée, il s'avère que dans le domaine des très basses fréquences, l'intensité mesurée est

très fortement perturbée par la diffusion Rayleigh proprement dite, c'est-à-dire la diffusion sans changement de fréquence. C'est pourquoi nous avons utilisé un spectromètre T 800 CODERG à triple monochromateur qui permet de mesurer l'intensité diffusée à partir de 2 cm^{-1} de l'excitatrice (ce qu'il n'est pas possible d'obtenir avec un double monochromateur).

Chaque spectre de diffusion relevé expérimentalement résulte de la convolution du profil spectral réel et de la fonction d'appareil (qui dépend principalement de la largeur de fente du spectromètre). Pour tous les cas expérimentaux envisagés dans ce travail, la largeur de fente était 5 à 8 fois plus étroite que la largeur à mi hauteur des bandes mesurées, ce qui rendrait généralement l'opération de déconvolution inutile.

II. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Les différents profils spectraux infrarouge ont été déterminés à l'aide d'un spectromètre PERKIN ELMER modèle 180, avec des largeurs de fente spectrale de l'ordre de 0.8 à 1 cm^{-1} .

III. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DIPOLAIRE

Nous nous proposons de décrire brièvement dans ce paragraphe les différentes techniques qui nous ont permis de déterminer les coefficients d'absorption et de dispersion des liquides polaires depuis les radiofréquences jusqu'en infrarouge lointain (10^6 à 10^{13} Hz) (0 à 300 cm^{-1}).

III.1. Détermination de la permittivité relative statique

Les mesures de permittivité relative statique sont effectuées aux radiofréquences (1 MHz). Il s'agit de déterminer la variation de capacité d'un condensateur, utilisé comme cellule de mesure, lorsqu'on y introduit le diélectrique à étudier. Lorsque le condensateur est vide, la capacité mesurée vaut : $C_1 = C_a + C_p$ où C_a est la capacité active et C_p , la capacité parasite des transitions qui permettent de relier la cellule à l'appareil de mesure. Lorsque l'on introduit le diélectrique à étudier, la capacité mesurée vaut : $C_2 = \epsilon_0 C_a + C_p$. On en tire :

$$\epsilon_0 = 1 + \frac{C_2 - C_1}{C_a}$$

La capacité active est déterminée de façon précise, en mesurant un diélectrique de permittivité connue (en général : le tetrachlorure de carbone).

Notre laboratoire dispose de deux appareillages fonctionnant sur ce principe.

III.1.1. Le premier dispositif, réalisé et mis au point par R. Liebaert [113], consiste en un oscillateur fonctionnant à capacité constante à la fréquence de 1 MHz.

On s'assure de la stabilité en fréquence de l'oscillateur en utilisant, comme élément de comparaison, un signal dont la fréquence (200 kHz)

est connue à 10^{-7} près (émetteur de Droitwich) ^{*}. L'introduction du diélectrique à étudier, entraîne une variation de capacité de la cellule de mesure, que l'on compense alors en modifiant la capacité d'un condensateur variable à étalon de grande précision (10^{-3} pF).

Cet appareil permet de mesurer la permittivité relative statique de solutions dont les concentrations sont comprises entre 10^{-3} et 1 (fractions molaires). La précision relative sur ϵ_0 est ainsi de l'ordre de 10^{-4} .

111.1.2. Capacimètre différentiel

La méthode consiste ici à comparer les capacités de deux cellules de mesures de géométrie identiques. Initialement le pont est équilibré lorsque les deux cellules contiennent toutes deux le même solvant. Le soluté est alors ajouté dans l'une des cellules à l'aide d'une microburette ; le pont est rééquilibré en jouant sur une capacité étalon variable placée en parallèle sur l'une des deux cellules.



Cet appareil, réalisé et mis au point au laboratoire par F. BLIOT [114] permet de mesurer la permittivité statique de solutions pour des concentrations comprises entre 10^{-5} et 10^{-2} en fractions molaires, avec une précision relative de l'ordre de 10^{-6} .

III.2. Mesures en gammes hertzienne et ultra hertzienne

Les appareillages utilisés font alors appel aux techniques hyperfréquences

^{*}Cette condition est vérifiée tant que la conductance de la charge reste inférieure à 20 micromhos.

III.2.1. Utilisation de mesureurs de T.O.S.

Nous disposons au laboratoire de plusieurs ensembles de mesure de T.O.S., l'un en structure coaxiale (500 MHz à 5 GHz), les autres en structure guide d'onde rectangulaire (9,5 GHz et 35 GHz).

Le principe consiste à mesurer l'admittance d'entrée d'une cellule de mesure remplie de diélectrique et terminée par un piston de court-circuit dont la position est réglable et repérable (cellule à hauteur variable). On montre [115, 116] que pour certaines hauteurs h_1 de liquide, le coefficient de réflexion est minimum et que dans ces conditions la précision est optimale. Ces hauteurs sont données par :

$$h_1 = (2p + 1) \frac{\lambda}{4n}$$

où p est un entier, n l'indice de réfraction du liquide et λ la longueur d'onde dans le vide (coaxial) ou dans le guide (structure guidée). Connaissant h_1 , λ et p , on en déduit immédiatement l'indice de réfraction n .

La mesure du T.O.S. : S permet alors la détermination de l'indice d'extinction k du liquide à partir de la relation :

$$k = \frac{2n}{(2p + 1)\pi} \text{Arg th } (g/n)$$

où $g = S$ ou $\frac{1}{S}$ suivant que le point représentant l'admittance de la cellule est situé à droite ou à gauche de la charge adaptée, sur l'abaque de SMITH.

La permittivité complexe de la substance est alors donnée par la relation :

$$\sqrt{\epsilon^*} = n^* = n - j k$$

En propagation guidée, les indices n et k mesurés par cette méthode sont des indices fictifs. Ils ne dépendent pas uniquement du liquide mais également de la géométrie du guide. Il faut alors, pour obtenir les indices réels, tenir compte des termes correctifs déterminés à partir des dimensions du guide.

III.2.2. Utilisation de réflectomètres

Le laboratoire dispose de deux de ces ensembles, réalisés en guide standard rectangulaire, en bande K (24 GHz) et en bande Q (35 GHz).

Un coupleur directif, associé à la cellule de mesure, permet de mesurer l'énergie réfléchie par la cellule remplie de diélectrique et, d'une manière générale, nous enregistrons la tension détectée, en fonction de la hauteur h de liquide.

La figure A.1 donne l'allure de la courbe obtenue.

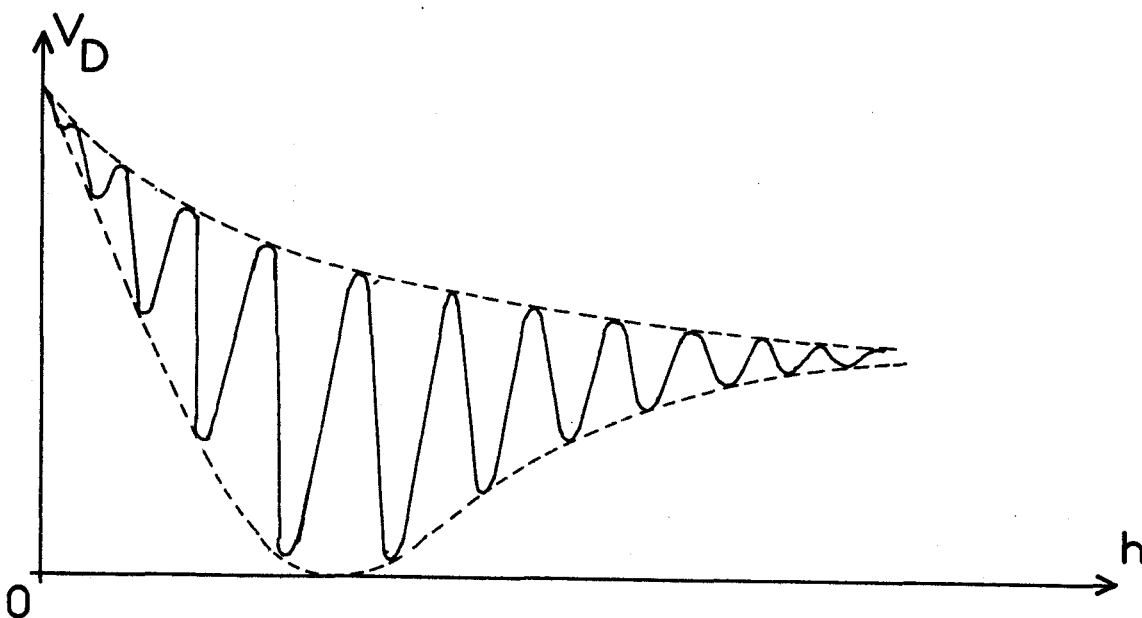


Figure A.1

On opère en général pour des hauteurs assez importantes de liquide de façon à ce que la phase du coefficient de réflexion varie peu lorsque h augmente. On élimine ainsi l'influence des coefficients de réflexion parasites.

L'indice de réfraction n se déduit pratiquement de la distance entre maxima ou minima. La loi de variation des courbes enveloppes de l'enregistrement V_D fonction de h est liée directement au coefficient d'absorption α de la solution étudiée.

La connaissance de n et α permet la détermination de ϵ' et ϵ'' (relations I.5 - Chap. I).

III.2.3. Techniques interférométriques

Ces techniques sont employées non seulement en gammes millimétriques et submillimétriques mais l'ont été également en infrarouge lointain [117]. Le dispositif utilisé est un interféromètre de type Michelson réalisé en guides surdimensionnés.

III.2.3.1. Intérêt des guides surdimensionnés

L'emploi de guides surdimensionnés est en effet très intéressant aux fréquences élevées où nous opérons.

Tout d'abord, les réalisations en guide standard demandent des tolérances d'usinage très sévères ; de plus les pertes d'énergie dans les parois deviennent prohibitives. Enfin, le volume de l'échantillon devenant très faible, les défauts d'homogénéité risquent de perturber gravement la mesure.

Les guides surdimensionnés permettent de pallier à ces graves inconvénients ; ils présentent, en outre, l'avantage d'être facilement interchangeables. En particulier, la même cellule de mesure, peut être utilisée sur tous les dispositifs interférométriques.

III.2.3.2. Principe

Le schéma de principe du dispositif est donné fig. A.2

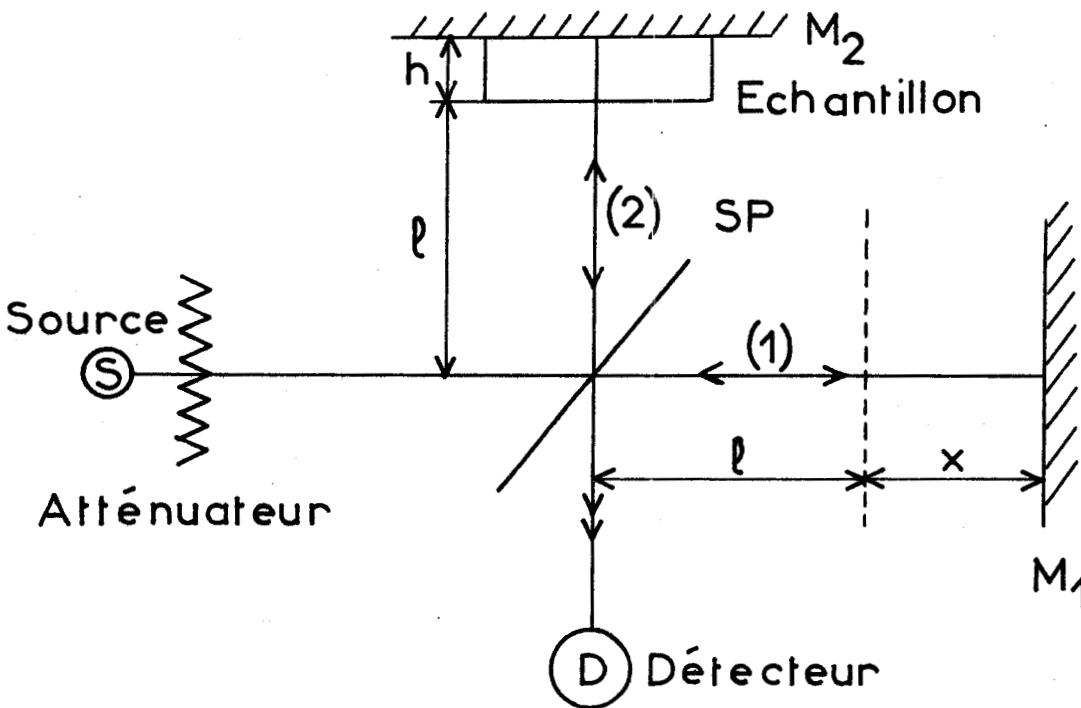


Figure A.2

L'onde émise par la source S est divisée en deux faisceaux (1) et (2) par la séparatrice SP. Les deux faisceaux sont réfléchis par les miroirs M_1 et M_2 avant d'interférer et d'être détectés en D. Le trajet du faisceau (1) a lieu intégralement dans l'air ; le faisceau (2) traverse l'échantillon à étudier. En déplaçant linéairement l'un des miroirs M_1 ou M_2 , le signal

défecté décrit une courbe appelée interférogramme dont l'examen permet d'obtenir les paramètres spectraux ϵ' , ϵ'' et α .

Le tableau ci-dessous rassemble les différents dispositifs existant au laboratoire et fonctionnant sur ce principe avec leur source et détecteur.

Fréquence en GHz	Source	Détecteur
70	klystron Philips YK 1010	cristal (1 N 53)
120	klystron Varian VRT 2123 B 23	cristal ou cellule de Golay
168	diode varactor polarisée en zone avalanche [118, 119]	cellule de Golay
300	carcinotron CSF COE 10	cellule de Golay

III.2.3.3. Détermination de n^* et ϵ^* aux fréquences comprises entre 70 GHz et 300 GHz

Pour une position donnée du miroir M_1 (fig. A.2) l'interférogramme qui correspond aux variations du signal détecté avec l'épaisseur h du liquide est constitué par un système de franges dont l'amplitude diminue.

L'indice de réfraction n du liquide est alors directement déterminé à partir de la distance entre maxima ou minima.

La détermination du coefficient d'absorption en puissance s'effectue à partir de l'examen des courbes enveloppes de l'interférogramme qui ont respectivement pour équations :

$$\Gamma_{\min} = [1 + r - (1 - r^2) \exp(-\alpha h)]^2$$

$$\Gamma_{\max} = [1 + r + (1 - r^2) \exp(-\alpha h)]^2$$

où r est le coefficient de réflexion en tension du dioptre air liquide.

En considérant les points des enveloppes relatifs à une même hauteur h on voit que l'on a :

$$Y = \Gamma_{\max} - \Gamma_{\min} = \text{Cte} \times \exp(-\alpha h)$$

La courbe $\text{Log } Y = f(h)$ doit alors être une droite de pente $-\alpha$.

α et n étant déterminés, on en déduit alors facilement ϵ' et ϵ'' .

Remarque :

Si l'on supprime le miroir M_1 , le faisceau (1) se perd à l'infini et l'on détecte alors l'énergie réfléchiée par la cellule remplie de liquide ; le dispositif fonctionne alors en réflectomètre.

Les dispositifs interférométriques permettent de déterminer ϵ' et ϵ'' avec une précision de l'ordre de quelques % pour les liquides à pertes moyennes (α compris entre 0,5 et 30 neper.cm⁻¹).

III.3. Mesures en infrarouge lointain

Dans le domaine de l'infrarouge lointain (15 à 300 cm^{-1}) nous avons utilisé deux spectromètres commerciaux à source polychromatique (lampe à vapeur de mercure).

III.3.1. Spectromètre CAMECA SI 36

C'est un spectromètre à réseaux construit par CAMECA selon un prototype réalisé par Lecomte et Hadni [120]. Cet appareil permet la détermination du coefficient d'absorption α dans la gamme 15 à 200 cm^{-1} .

Nous avons utilisé deux types de cellules :

- les cellules à épaisseur fixe qui permettent d'opérer sous vide et de décrire rapidement l'ensemble du spectre
- les cellules à hauteur variable qui permettent, en choisissant convenablement les fréquences de manipulation, de mesurer α avec une précision de l'ordre de 2 à 5%, lorsque celui-ci n'excède pas 40 neper.cm^{-1} .

III.3.2. Spectromètre à transformée de FOURIER

C'est un spectromètre BECKMAN (RIIC - modèle FS 720) qui permet de couvrir une gamme de fréquences s'étendant de 10 à 400 cm^{-1} . Le principe est celui d'un interféromètre de Michelson.

Cet appareil offre l'avantage de permettre des mesures rapides : une seule mesure suffit pour déterminer l'absorption dans toute la bande de fréquence explorée. Néanmoins le dépouillement est relativement complexe puisqu'il faut calculer la transformée de Fourier de l'interférogramme enregistré.

Deux solutions sont alors possibles :

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

b) l'interférogramme est enregistré sous forme digitale dans une mémoire électronique : registre à décalage réalisé en circuits intégrés selon la technologie M.O.S.. Cet interférogramme est ensuite injecté périodiquement dans un convertisseur digital-analogique. Il suffit alors de faire l'analyse harmonique du signal disponible en sortie de ce convertisseur, pour obtenir une tension proportionnelle à la grandeur cherchée. Cet appareillage, réalisé dans notre laboratoire [121] est d'une utilisation particulièrement simple et rapide.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 Y. LEROY et E. CONSTANT, C.R. Acad. Sci. Paris, série B, T 262, 1391, (1966)
- 2 Y. LEROY, E. CONSTANT et P. DESPLANQUES, J. Chem. Phys., 64, 10, 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, 273, 1967-68
- 5 G.W. CHANTRY et H.A. GEBBIE, Nature, 208, 398, (1965)
- 6 C. BROT, B. LASSIER, G.W. CHANTRY et H.A. GEBBIE, Spectrochimica Acta, 24 A, 295, (1968)
- 7 R. FAUQUEMBERGUE, Thèse de 3ème cycle, Univ. Lille 1, (1968)
- 8 R. FAUQUEMBERGUE, Y. LEROY et P. DESPLANQUES, CR Acad. Sci. Paris, Série B, T 269, 701, (1969)
- 9 R. KUBO, J. Phys. Soc. Japon, V. 12, n° 6, 570, (1957)
- 10 R. KUBO, dans "Lectures in theoretical Physics", Interscience Pub, New York, 1, 120, (1959)
- 11 S.H. GLARUM, J. Chem. Phys., 33, 5, 1371, (1960)
- 12 R.H. COLE, J. Chem. Phys., 42, 2, 637, (1965)
- 13 E. FATUZZO, P.R. MASON, Proc. Phys. Soc. Lond. 90, 741, (1967)
- 14 U.M. TITULAER, J.M. DEUTCH, J. Chem. Phys., 60, 4, 1502, (1974)
- 15 R.G. GORDON, dans "Advances in Magnetic Resonance", Vol 3, 11, (1968)

- 16 M. CONSTANT, M. DELHAYE et R. FAUQUEMBERGUE, CR. Acad. Sci. Paris, Série B, T 271, 1177, (1970)
- 17 E. MARECHAL, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, (1971)
- 18 S. BRATOS et E. MARECHAL, Phys. Rev. A, 4, 3, 1078, (1971)
- 19 F.J. BARTOLI et T.A. LITOVITZ, J. Chem. Phys., 56, 1, 404, (1972)
- 20 L.A. NAFIE, W.L. PETICOLAS, J. Chem. Phys., 57, 8, 3145, (1972)
- 21 M. CONSTANT, R. FAUQUEMBERGUE, CR Acad. Sci. Paris, série B, T 272, 1293, (1971)
- 22 M. CONSTANT, Thèse de 3ème cycle, Univ. Lille 1, (1972)
- 23 M. CONSTANT et R. FAUQUEMBERGUE, Adv. in Raman Spectroscopy, 1, 413, (1972), Heyden & Son Ltd-London
- 24 M. CONSTANT, R. FAUQUEMBERGUE, P. DESCHEERDER, J. Chem. Phys., 64, 2, 667, (1976)
- 25 C. ALLIOT, Thèse 3ème cycle, Paris VI, (1972)
- 26 C. ALLIOT, CR. Acad. Sc. Paris., Série B, T 274, 630, (1972)
- 27 P.B. CALOINE, Thèse de Docteur-Ingénieur, Univ. Bordeaux 1, (1972)
- 28 M. PERROT, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Bordeaux 1, (1973)
- 29 J. LOISEL, J.P. PINAN-LUCARRE et J. VINCENT-GEISSE, Adv. Mol. Relax. Proc., 6, 201, (1974)
- 30 J. SOUSSEN-JACOB, E. DERVIL et J. VINCENT-GEISSE, Mol. Phys., 28, 4, 935, (1974)
- 31 W.G. ROTHSCHILD, J. Chem. Phys., 57, 2, 991, (1972)

- 32 P. DEBYE, "Polar Molecules" Dover Publications, New-York (1929)
- 33 J.H. VAN VLECK et V.F. WEISSKOPF, Rev. Mod. Phys., 17, 2, 227, (1945)
- 34 R.G. GORDON, J. Chem. Phys., 44, 5, 1830, (1966)
- 35 R.E.D. MAC CLUNG, J. Chem. Phys., 55, 3459, (1971)
- 36 R.E.D. MAC CLUNG, J. Chem. Phys., 57, 12, 5478, (1972)
- 37 F. BLIOT, C. ABBAR et E. CONSTANT, Mol. Phys., 24, 2, 241, (1972)
- 38 F. BLIOT et E. CONSTANT, Chem. Phys. Let., 18, 2, 253, (1973)
- 39 F. BLIOT, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Lille 1, (1973)
- 40 H. FROHLICH, "Theory of dielectrics", Oxford University Press, (1949)
- 41 D. ROBERT, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Besançon, (1967)
- 42 J.F. LE MEN, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Besançon, (1967)
- 43 D. ROBERT et L. GALATRY, Chem. Phys. Let., 1, 399, (1967)
et 1, 526, (1968)
- 44 B. LASSIER et C. BROT, Discuss. Faraday Soc., 48, 39, (1969)
- 45 C. BROT et J. DARMON, Mol. Phys., 21, 5, 785, (1971)
- 46 R. KUBO, J. Phys. Soc. Japon, 17, 7, 1100, (1962)
- 47 H. SHIMIZU, J. Chem. Phys., 43, 2453, (1965)
- 48 H. MORI, Progr. on Theor. Phys., 33, 3, 423, (1965)
et 34, 3, 399, (1965)
- 49 G.D. HARP et B.J. BERNE, Adv. in Chem. Phys., 17, 63, (1970)

- 50 P. DESPLANQUES, E. CONSTANT et R. FAUQUEMBERGUE,
'Molecular motions in liquids'', D. Reidel Pub. Cy, p 115, (1974)
- 51 B. QUENTREC, P. BEZOT, Mol. Phys., 27, 879, (1974)
- 52 L. VERLET, Phys. Rev., 159, 98, (1967) et 165, 201, (1968)
- 53 B. QUENTREC, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, (1974)
- 54 W. FAWCETT, A.D. BOARDMAN et S. SWAIN, J. Phys. Chem. Sol., 31, 1963, (1970)
- 55 C. CANALI, C. JACOBONI, F. NAVA, G. OTTAVIANI et A. ALGERIGI-QUARANTA,
Phys. Rev. B, 12, 4, (1975)
- 56 R. FAUQUEMBERGUE, P. DESCHEERDER et M. CONSTANT
Journal de Physique, 38, 707, (1977)
- 57 S. BRATOS, J. RIOS et Y. GUISSANI, J. Chem. Phys., 52, 1, 439, (1970)
- 58 S. BRATOS, J. Chem. Phys., 52, 1, 142, (1970)
- 59 P. DESPLANQUES, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. de Lille 1, (1974)
- 60 M. CONSTANT et R. FAUQUEMBERGUE, J. Chem. Phys., 58, 9, 4031, (1973)
- 61 R. KUBO, Reports on Progress in Physics, 29, 1, 255, (1966)
- 62 E. MARECHAL, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, (1971)
- 63 J.L. RIVAIL, J. Chimie Physique, 66, 5, 981, (1969)
- 64 D. KLUG, D. KRANBUEHL et W. VAUGHAN, J. Chem. Phys., 50, 9, 3904, (1969)
- 65 T.W. NEE et R. ZWANZIG, J. Chem. Phys., 52, 12, 6353, (1970)
- 66 R.G. GORDON, J. Chem. Phys., 39, 2788, (1963) et 41, 1819, (1964)

- 67 A. GERSCHEL, I. DARMON et C. BROT, *Mol. Phys.*, 23, 317, (1972)
- 68 R. KUBO, "Fluctuation, Relaxation and resonance in magnetic systems"
Ed. Olivier and Boyd, p. 23, (1961)
- 69 J.E. ANDERSON et R. ULLMAN, *J. Chem. Phys.*, 55, 4406, (1971)
- 70 J. KUSHICK et B.J. BERNE, *J. Chem. Phys.*, 59, 4486, (1973)
- 71 D. KIVELSON, *Mol. Phys.*, 28, 321, (1974)
- 72 C. BROT, "Molecular motions in liquids", p. 107, (1974)
- 73 G.D. PATTERSON et J.E. GRIFFITHS, *J. Chem. Phys.*, 63, 2046, (1975)
- 74 J.E. GRIFFITHS, *Chem. Phys. Letters*, 21, 354, (1973)
- 75 C.K. CHENG, D.R. JONES et C.H. WANG, *J. Chem. Phys.*, 64, 3567, (1976)
- 76 E.F. JOHNSON et R.S. DRAGO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1391, (1973)
- 77 J.H. CAMPBELL, J.F. FISCHER et J. JONAS, *J. Chem. Phys.*, 61, 346, (1974)
- 78 D.R. JONES, H.C. ANDERSEN et R. PECORA, *Chem. Phys.*, 9, 339, (1975)
- 79 H.S. GOLDBERG et P.S. PERSHAN, *J. Chem. Phys.*, 58, 3816, (1973)
- 80 J.E. GRIFFITHS, *J. Chem. Phys.*, 59, 751, (1973)
- 81 C. BREUILLARD-ALLIOT et J. SOUSSEN-JACOB, *Mol. Phys.*, 28, 905, (1974)
- 82 T.E. BULL and J. JONAS, *J. Chem. Phys.* 53, 3315, (1970)
- 83 S.L. WHITTENBURG and C.H. WANG, Fifth International Conference
On Raman Spectroscopy, Freiburg, Germany

- 84 S.L. WHITTENBURG et C.H. WANG, J. Chem. Phys. (in press)
- 85 A. LOEWENSCHUSS and N. YELLIN, Spectrochim. Acta. 31A, 207 (1975)
- 86 C. FINI and P. MIRONE, Spectrochim. Acta. 32A, 439, (1976)
- 87 A. LOEWENSCHUSS and N. YELLIN, Spectrochim. Acta., 32A, 1249 (1976)
- 88 G. DOGE, Z. NATURFORSCH, 23A, 1405, (1968)
- 89 I. NAKAGAWA and T. SHIMANOUCI, Spectrochim. Acta., 18, 513, (1962)
- 90 P. VAN KONYNENBURG et W.A. STEELE, J. Chem. Phys., 56, 4776, (1972)
- 91 W.G. ROTHSCHILD, J. Chem. Phys., 53, 3265, (1970)
55, 1402, (1971)
56, 4722, (1972)
- 92 L.C. ROSENTHAL et H.L. STRAUSS, J. Chem. Phys., 64, 282, (1976)
- 93 W.T. HUNTRESS, J. Chem. Phys., 73, 103, (1969)
- 94 J. SOUSSEN-JACOB, E. DERVIL et J. VINCENT-GEISSE
Mol. Phys., 28, 935, (1974)
- 95 W.G. ROTHSCHILD, G.J. ROSASCO et R.C. LIVINGSTON,
J. Chem. Phys., 62, 1253, (1975)
- 96 I. LAULICHT et S. MIERMAN, J. Chem. Phys., 59, 2521, (1973)
- 97 J.E. GRIFFITHS, "Vibrational Spectroscopy", Vol. 6, Elsevier Pub.
Sci. Cy, Holland, (1977)
- 98 P. DESPLANQUES, Thèse de 3ème cycle, Univ. Lille 1, (1969)
- 99 B. POURPRIX, C. ABBAR et E. CONSTANT, CR Acad. Sci. Paris,
série B, T 270, 826, (1970)

- 100 A.G. ST PIERRE et W.A. STEELE, Phys. Rev. A, 184, 172, (1969) et
J. Chem. Phys., 4638, (1972)
- 101 D. KIVELSON et T. KEYRES, J. Chem. Phys., 57, 4599, (1972)
- 102 D. KIVELSON, Mol. Phys., 28, 321, (1974)
- 103 M. FIXMAN et K. RIDER, J. Chem. Phys., 51, 2425, 1969
- 104 J.E. ANDERSON et R. ULLMAN, J. Chem. Phys., 47, 2178, (1967)
- 105 K.T. GILLEN et J.E. GRIFFITHS, Chem. Phys. Letters, 17, 359, (1972)
- 106 D. FRENKEL, G.H. WEGDAM et J. VAN DER ELSKEN
J. Chem. Phys., 57, 2691, (1972) ; J. Chem. Phys., 61, 4671, (1974)
- 107 C. BROT, J. Physique, 28, 789, (1967)
- 108 P.S. HUBBARD, Phys. Rev. 131, 1155, (1963)
- 109 N.E. HILL, Proc. Phys. Soc., 82, 723, (1963)
- 110 C. BREUILLARD-ALLIOT et R. OUILLON, Mol. Phys., 33, 3, 747, (1977)
- 111 D.E. WOESSNER, B.S. SNOWDEN et E. THOMAS-STROM, Mol. Phys., 14, 265, (1968)
- 112 M. CONSTANT, Thèse de Doctorat d'Etat (à paraître)
- 113 R. LIEBAERT, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1962)

- 114 F. BLIOT, R. LIEBAERT et L. RACZY, Cr. Acad. Sci. Paris, Série C
263, 969, (1966)
- 115 E. CONSTANT, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1962)
- 116 A. LEBRUN, Cours D.E.A. Electronique, Lille
- 117 J.L. BAROIS, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, (1967)
- 118 P. DESCHEERDER, D.E.A., Lille, (1971)
- 119 Y. LEROY et M. CHIVE, Coll. Opt. Ultra-Hertz. Bordeaux (1970)
- 120 A. HADNI, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, (1956)
- 121 J. VANBREMEERSCH, Mémoire Ing. CNAM, Lille, (1973)