



HAL
open science

Application de la méthode de Monte Carlo à l'étude de la dynamique moléculaire orientationnelle en phase condensée

R. Fauquembergue, P. Descheerder, M. Constant

► **To cite this version:**

R. Fauquembergue, P. Descheerder, M. Constant. Application de la méthode de Monte Carlo à l'étude de la dynamique moléculaire orientationnelle en phase condensée. *Journal de Physique*, 1977, 38 (6), pp.707-719. 10.1051/jphys:01977003806070700 . jpa-00208630

HAL Id: jpa-00208630

<https://hal.science/jpa-00208630>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
5.440 — 5.480

APPLICATION DE LA MÉTHODE DE MONTE CARLO A L'ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE ORIENTATIONNELLE EN PHASE CONDENSÉE

R. FAUQUEMBERGUE, P. DESCHEERDER

Centre hyperfréquences et semi-conducteurs (*)

Université des Sciences et Techniques, Bât. P3, BP 36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

et

M. CONSTANT

Service de spectroscopie infrarouge et Raman, C.N.R.S. section de Lille,

Université des Sciences et Techniques de Lille, BP 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq, France

(Reçu le 28 décembre 1976, accepté le 9 février 1977)

Résumé. — Nous présentons ici un procédé d'étude numérique, basé sur la méthode de Monte Carlo, du mouvement orientationnel d'une molécule toupie symétrique soumise, en phase condensée, à des interactions aléatoires. Après avoir décrit les différents types d'interactions étudiés, nous donnons les principaux résultats obtenus pour les différentes fonctions de corrélation de la position et de la vitesse. Une comparaison avec des résultats obtenus expérimentalement en phase liquide par absorption dipolaire, spectroscopie de vibration infrarouge et Raman est effectuée.

Abstract. — The Monte Carlo technique has been used to develop a numerical method for studying orientational motions of symmetric top molecules in dense media. First, the different stochastic interactions studied are described and then the corresponding results obtained by computer for any orientational vectorial correlation functions have been compared directly with those determined experimentally using dipolar absorption, infrared and Raman spectroscopic methods.

1. 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 [1, 2].

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 semi-conducteurs pour étudier la dynamique des électrons chauds soumis aux interactions aléatoires du réseau cristallin [3, 4], 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 [5].

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 [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13], 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 ;

(*) E.R.A. au C.N.R.S. n° 454.

— 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.

2. Procédé général d'étude. Types d'interactions étudiés. — 2.1 PROCÉDÉ UTILISÉ. — On se propose d'étudier le mouvement orientationnel d'une molécule toupie symétrique caractérisée par ses moments 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 $\mathbf{u}(t)$.

2.1.1 *Méthode générale.* — Le procédé général utilisé est voisin de celui appliqué à la dynamique des porteurs chauds dans un semi-conducteur. 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 \mathbf{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 instantanée et ne modifient pas la position de la molécule, seul le vecteur moment cinétique est affecté ($\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J}'$). Nous verrons, cependant, qu'il sera possible, par la suite, d'introduire une durée d'interaction.
- 3) La probabilité de transition $\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J}'$ est définie par l'intermédiaire de deux fonctions $\lambda[\mathbf{J}(t)]$ et $K(\mathbf{J}, \mathbf{J}')$ caractérisant respectivement la fréquence et la nature des interactions.

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

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

où t est compris entre $-\infty$ et t_0 . En conséquence, la probabilité de transition peut dépendre des valeurs

antérieures de \mathbf{J} et le processus pourra être non markovien.

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

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

En pratique \mathbf{J} et \mathbf{J}' seront repérés à partir de la position de l'axe de symétrie de la molécule à l'instant t_0 (Fig. 1) et la fonction $K(\mathbf{J}, \mathbf{J}')$ sera définie par des fonctions densités de probabilité dépendant de θ' , α et $|\mathbf{J}'|$.

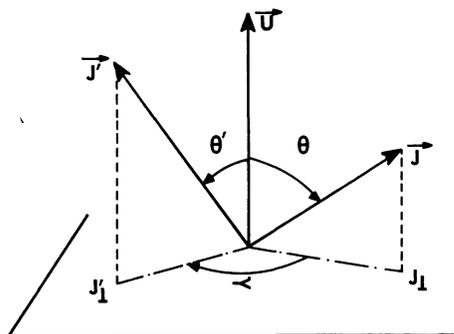


FIG. 1. — Caractérisation de la transition $\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J}'$ au moment de l'interaction.

[Characteristic of the $\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J}'$ transition.]

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.

2.1.2 *Procédé numérique.* — Le temps est discrétisé en un très grand nombre de pas de durée *infinitement* petite Δt . Durant Δt , la rotation de la molécule est libre; en conséquence connaissant $\mathbf{u}(t)$ et $\mathbf{J}(t)$, on en déduit aisément

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

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

Un tirage au sort, basé sur les fonctions $\lambda(\mathbf{J})$ et $K(\mathbf{J}, \mathbf{J}')$, 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 $\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J}'$.

On peut ainsi connaissant la position $\mathbf{u}(0)$ et le moment cinétique $\mathbf{J}(0)$ 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 \mathbf{J} et $\dot{\mathbf{u}} = \mathbf{J}/I \Delta u$.

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 subroutine 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 :

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

Bien qu'ayant utilisé dans certains cas ce procédé, nous avons préféré étudier simultanément en fonction de t le mouvement d'un grand nombre N de molécules. Les valeurs moyennes sont alors calculées sur l'ensemble de ces molécules

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

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 des résultats significatifs dès que le processus est non markovien.

En pratique les grandeurs calculées sont les suivantes :

— Le premier harmonique orientationnel

$$\varphi_{1R} = \langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t) \rangle$$

que l'on peut déterminer expérimentalement à partir des spectres d'absorption dipolaire [14] ou de vibration-rotation infrarouge [15].

— Le second harmonique sphérique

$$\varphi_{2R} = \left\langle \frac{3}{2} (\mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t))^2 - \frac{1}{2} \right\rangle$$

qui peut être déterminé à partir de la spectroscopie Raman (vibration, rotation-vibration) [15, 16] et dont le temps de corrélation peut, dans certaines conditions, être déterminé par R.M.N. [17].

— La fonction de corrélation du moment cinétique $\varphi_J = \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle$.

— Enfin la fonction de corrélation de la vitesse linéaire

$$\varphi_{\dot{\mathbf{u}}} = \langle \dot{\mathbf{u}}(0) \cdot \dot{\mathbf{u}}(t) \rangle$$

qui peut être déterminée à partir des spectres d'absorption en infrarouge lointain ou des ailes des raies de rotation-vibration [18].

Avant de décrire les différents modèles d'interactions, une remarque initiale s'impose. Lorsque les transitions entre \mathbf{J} et \mathbf{J}' sont instantanées, le couple agissant sur la molécule durant l'interaction est infini. En conséquence, les résultats obtenus pour les fonctions de corrélation ne seront qu'approchés, puisque seuls les moments d'ordre inférieur à 3 seront exacts [19].

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.

2.2 MODÈLE D'INTERACTION ÉTUDIÉ. — 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'interactions est complètement défini lorsque l'on connaît les fonctions $\lambda(\mathbf{J}(t))$ et $K(\mathbf{J}, \mathbf{J}')$ 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.

2.2.1 Fréquence des interactions $\lambda(\mathbf{J}(t))$. — a) *Modèle temporel (Gordon) : (distribution de Poisson sur le temps)*. — L'hypothèse la plus simple est d'admettre que λ est indépendant de \mathbf{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 inter-

actions soit compris entre t et $t + dt$ est donné par une distribution de Poisson

$$\frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} dt.$$

C'est l'hypothèse classique effectuée par Van Vleck [20], Gordon [6] : 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 $|d\mathbf{u}|$, 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 $\mathbf{u}(t)$ 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 :

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

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 $\mathbf{u}(t)$ n'est plus plan et les variations successives de $d\mathbf{u}$ ne s'ajoutent plus. Dans ces conditions, pour retrouver une formulation simple, nous admettrons que la probabilité d'interaction n'est plus proportionnelle à $|d\mathbf{u}|$, mais à $|d\mathbf{u}_\perp|$ où \mathbf{u}_\perp est la projection de \mathbf{u} sur un plan perpendiculaire à \mathbf{J} . Les formules précédentes s'appliquent mais γ représente cette fois la variation d'orientation de \mathbf{u}_\perp .

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 $\tau(\mathbf{J})$).

c) *Modèle spatial Dirac.* — Lorsque la densité devient plus élevée, un certain ordre local peut s'instaurer et la molécule active étudiée 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 2 où nous avons représenté la densité de probabilité des temps t de rotation libre pour une distribution de Poisson et de Dirac. On voit que si dans la distribution de Poisson la probabilité diminue constamment avec t , dans le cas de Dirac, 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 utilisé Frenkel pour décrire la dynamique orientationnelle de l'acétonitrile [21]. Par ailleurs on peut constater que malgré l'extrême simplicité de la distribution choisie pour γ (Dirac), les temps de rotation libre sont largement distribués par la distribution des vitesses de Maxwell.

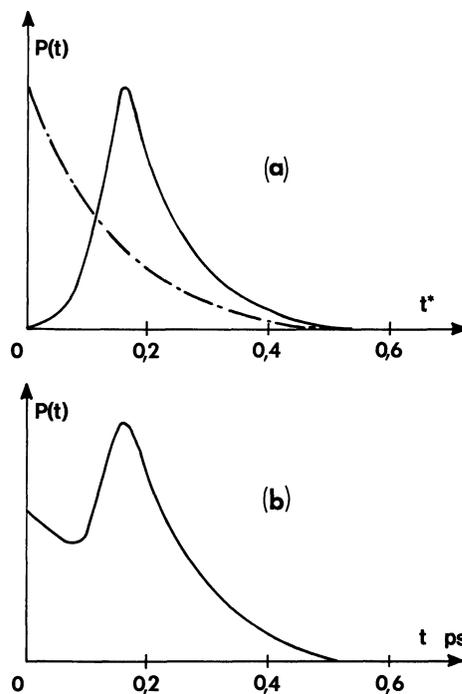


FIG. 2. — Distribution des temps de rotation libre : a) (—) distribution de Dirac ($\bar{\gamma}$); (---) distribution de Poisson ($\bar{\gamma}$); b) distribution utilisée par D. Frenkel [21].

[Distribution of free rotation times : a) (—) spatial Dirac distribution ($\bar{\gamma}$); (---) spatial Poisson distribution ($\bar{\gamma}$); b) distribution used by D. Frenkel [21].]

2.2.2 *Nature des interactions* : $K(\mathbf{J}, \mathbf{J}')$. — 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.

2.2.2.1 *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 précession de la molécule reste inchangée. En conséquence, le vecteur moment cinétique \mathbf{J} garde un module constant ($|\mathbf{J}| = |\mathbf{J}'|$) ainsi que sa projection sur un plan perpendiculaire à \mathbf{u} ($|\mathbf{J}_\perp| = |\mathbf{J}'_\perp|$). Seule l'orientation du vecteur \mathbf{J} est modifiée.

b) Dans le second modèle (modèle J_\perp) l'interaction reste élastique et l'énergie totale de la particule reste constante mais il y a une redistribution de l'énergie entre les degrés de liberté orientationnels actifs (correspondant à la rotation de \mathbf{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 $|\mathbf{J}| \neq |\mathbf{J}'|$. Nous supposerons qu'il n'y a aucune corrélation entre l'angle θ et θ' c'est-à-dire θ' sera tiré au hasard à partir de sa fonction de distribution (obtenue à partir de celle de Maxwell).

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

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

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

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, \mathbf{J}'_\perp est le plus souvent dirigé en sens opposé à \mathbf{J}_\perp et à la limite l'angle α est caractérisé par une densité de probabilité :

$$p(\alpha) = \delta(\alpha - \pi) \tag{2}$$

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 \mathbf{J}'_\perp doit être dirigé dans le même sens que \mathbf{J}_\perp , soit à la limite :

$$p(\alpha) = \delta(\alpha) \tag{3}$$

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

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

expression qui se réduit à :

- (1) si $e = 0$ (interactions isotropes)
- (2) si $e = 1$
- (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 [22].

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 $J_\perp^2/2I$ est petite devant H et au contraire poursuivre sa rotation ($\alpha = 0$) si $J_\perp^2/2I > H$.

Un modèle très simple peut donc être adopté : $\alpha = \pi$, c'est-à-dire $e = 1$ pour les molécules telles que $J_\perp^2/2I < H$, $\alpha = 0$, c'est-à-dire $e = -1$ pour les molécules telles que $J_\perp^2/2I > H$.

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 $e^{-\Delta h/kT}$.

Nous aboutissons ainsi au schéma suivant

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

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

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 $J_\perp^2/2I$.

Ce modèle est assez rudimentaire, mais tous les degrés d'anisotropie peuvent y être décrits et le para-

mètre e va dépendre, comme il doit l'être dans la réalité physique, de la valeur du moment cinétique avant l'interaction.

2.3 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 change progressivement et linéairement en fonction de t de \mathbf{J} à \mathbf{J}' .

2.4 CARACTÉRISTIQUES FINALES DU PROGRAMME DE SIMULATION NUMÉRIQUE. — Le tableau I résume les possibilités du programme de simulation, les données de départ et les différentes options qui peuvent être prises pour caractériser l'interaction.

1) *Données générales*

$$I, \frac{I'}{I} = AT\tau_M = \sqrt{\frac{I}{kT}}$$

γ : angle de rotation entre deux perturbations

τ_i : durée de l'interaction.

2) *Options*

$\lambda[\mathbf{J}(t)]$	$K(\mathbf{J}, \mathbf{J}')$
Fréquence des interactions	Modification de l'orientation de \mathbf{J}
1. Distribution de Poisson temporelle (Gordon)	1. Aucune modification (M)
2. Distribution de Poisson spatiale (Poisson)	2. Modification de J_{\perp} (c'est-à-dire θ) avec $E = \text{Cte}(J_{\perp})$
3. Distribution de Dirac spatiale (Dirac)	3. Modification de E et $\theta(J)$

3. **Résultats 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 :

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

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 :

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

3.1 RÉSULTATS OBTENUS POUR LES TEMPS DE CORRÉLATION. — Les résultats présentés figures 3 et 4 sont relatifs à une molécule quasi linéaire. Nous avons représenté les évolutions des temps de corrélation τ_1 et τ_2 des deux premières fonctions angulaires (Fig. 3) et du temps de corrélation τ_J de $\langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle$ (Fig. 4) en fonction de l'angle moyen de rotation $\bar{\gamma}$, pour les modèles de Dirac et de Poisson et pour différentes valeurs du paramètre d'anisotropie e .

On peut constater que, lorsque $\bar{\gamma}$ croît, τ_1 et τ_2 diminuent et τ_J augmente ; par ailleurs, une augmentation du paramètre d'anisotropie e diminue τ_J et accroît τ_1 et τ_2 . En effet l'existence d'interactions anisotropes provoquant le rebondissement des molécules ($e > 0$) retarde le retour au désordre de l'orientation moléculaire. On peut remarquer que le rapport τ_1/τ_2 est compris entre 1 et 3 et qu'il tend vers 3, comme il fallait s'y attendre, lorsque $\bar{\gamma}$ tend vers zero.

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_1) lorsque

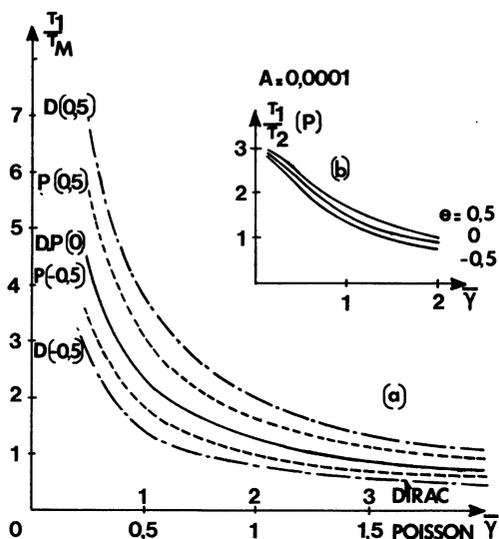


FIG. 3. — Variations du temps de corrélation τ_1 (Fig. 3a) et du rapport τ_1/τ_2 (Fig. 3b) en fonction de l'angle moyen de rotation libre $\bar{\gamma}$ pour une distribution de Dirac (D) et une distribution de Poisson (P) pour différentes valeurs du paramètre e (valeurs entre parenthèses).

[Correlation time τ_1 (Fig. 3a) and τ_1/τ_2 ratio (Fig. 3b) versus the mean free rotation angle $\bar{\gamma}$ for a Dirac distribution (D) and a Poisson distribution (P) (the values of the parameter e are in brackets).]

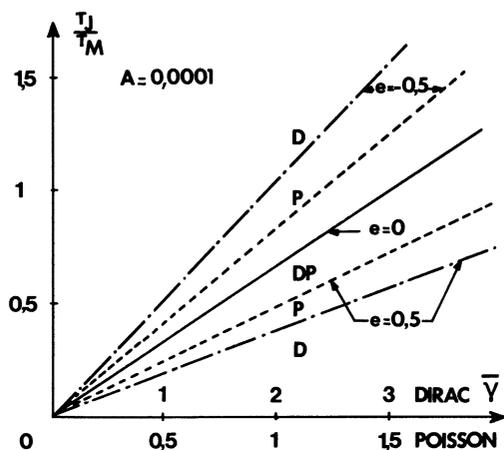


FIG. 4. — Variations du temps de corrélation du moment cinétique τ_J en fonction de l'angle moyen de rotation libre $\bar{\gamma}$ pour une distribution de Dirac (D) et une distribution de Poisson (P) pour $e = -0,5; 0; 0,5$.

[Angular momentum correlation time τ_J versus the mean free rotation angle $\bar{\gamma}$ for a Dirac distribution (D) and a Poisson distribution (P) for $e = -0,5; 0; 0,5$.]

la valeur de $\bar{\gamma}$ utilisé dans le modèle de Dirac est le double de celle prise pour le modèle de Poisson. Ce résultat, *a priori* surprenant, peut s'interpréter à partir des deux considérations suivantes :

— 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 $\bar{\gamma}/2$ 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_1 et τ_2 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 3.

Les figures 5 et 6 sont relatives à une molécule toupie symétrique de rapport de moments d'inertie $I'/I = 0,65$.

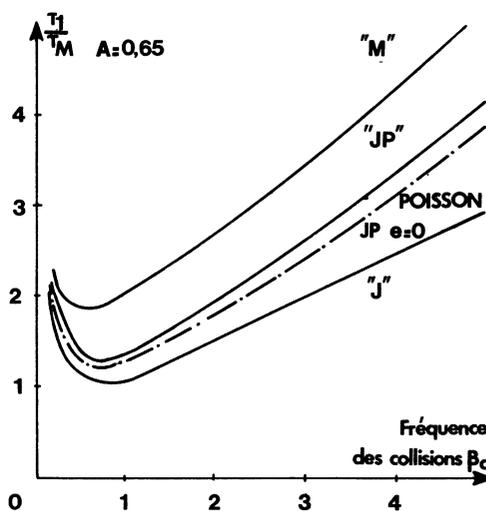


FIG. 5. — Evolution du temps de corrélation τ_1 en fonction de la fréquence des collisions β_c dans le cas d'interactions isotropes ($e = 0$) pour une distribution de Poisson temporelle (Gordon : Modèles M, J_\perp , J : —) et pour une distribution de Poisson spatiale (modèle J_\perp : - - -).

[Correlation time τ_1 versus the collision rate β_c in the case of isotropic interactions ($e = 0$), for a time dependent Poisson distribution (Gordon : M, J_\perp , J models : —) and for a spatial Poisson distribution (J_\perp model : - - -).]

La figure 5 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 des temps de corrélation τ_1, τ_2 .

Sur la figure 6 nous avons reporté les variations relatives de τ_1 et τ_J pour un modèle de Dirac et différentes valeurs du paramètre d'anisotropie. A titre de comparaison, nous avons représenté la relation

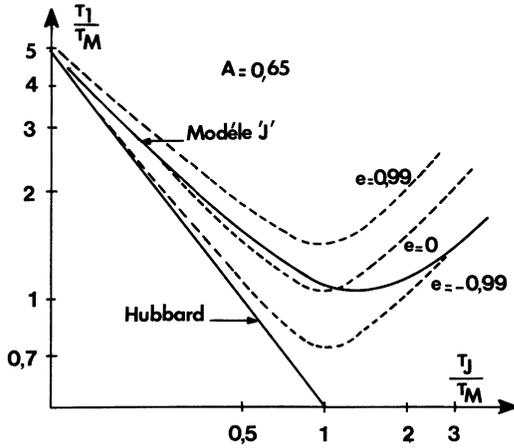


FIG. 6. — Evolution du temps de corrélation τ_1 en fonction du temps de corrélation du moment cinétique τ_J pour un modèle J_\perp Dirac (-----). A titre de comparaison, sont reportés la relation de Hubbard [23] ainsi que les résultats obtenus pour le modèle J de Gordon (——).

[Correlation time τ_1 versus the angular momentum correlation time τ_J for a Dirac J_\perp model. Also shown is the Hubbard relation [23] and the results obtained from Gordon's model.]

de Hubbard [23] ainsi que les résultats relatifs au modèle J de Gordon. Il est à noter que les courbes s'écartent notablement 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).

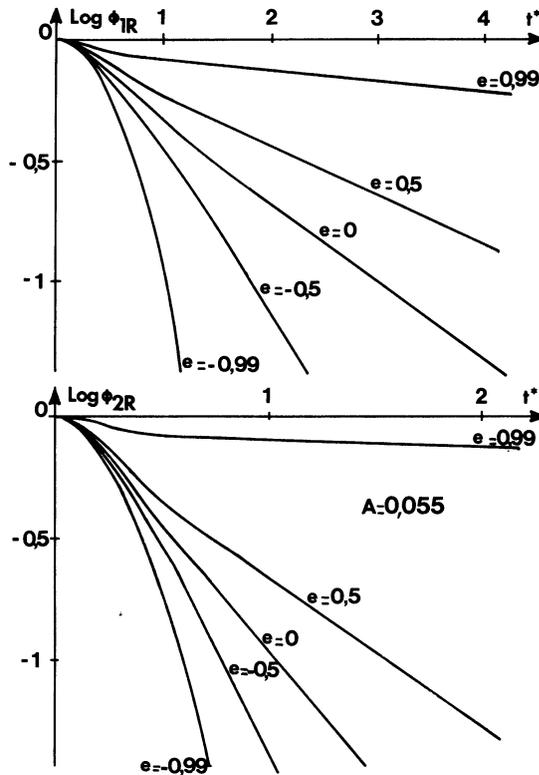


FIG. 7. — Evolution temporelle du logarithme des fonctions ϕ_{1R} et ϕ_{2R} dans le cas d'un modèle J_\perp Dirac ($\bar{\gamma} = 0,7$ rad) pour différentes valeurs du paramètre d'anisotropie.

[Logarithm of the ϕ_{1R} and ϕ_{2R} functions in the case of a Dirac J_\perp model ($\bar{\gamma} = 0.7$ rad) for some anisotropic parameter values.]

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 libratoire ($e \rightarrow 1$), résultat qui a déjà été obtenu par ailleurs [24, 25].

3.2 FONCTIONS DE CORRÉLATION. — Nous avons représenté sur la figure 7 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 avec les fonctions de corrélation du rotateur libre aux temps courts et ont généralement un comportement exponentiel aux temps longs. Les courbes $\log \phi$ présentent 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 8 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.

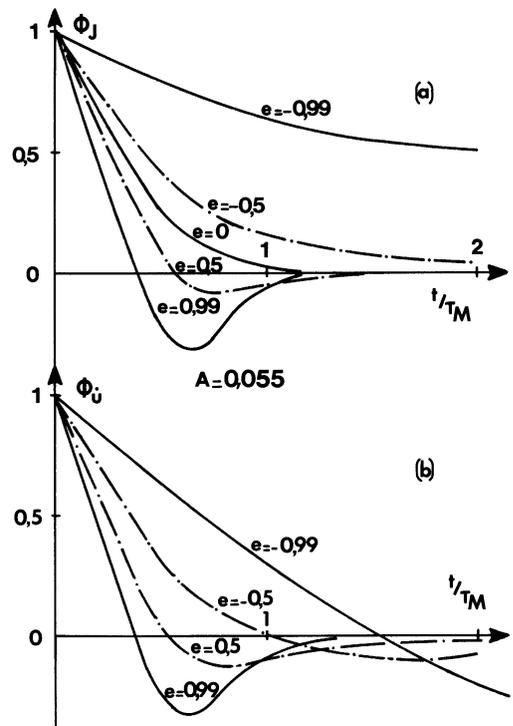


FIG. 8. — Evolution temporelle des fonctions ϕ_J (a) et ϕ_u (b) dans le cas d'un modèle J_\perp Dirac ($\bar{\gamma} = 0,7$ rad) pour différentes valeurs du paramètre d'anisotropie.

[(a) $\phi_J(t)$ and (b) $\phi_u(t)$ functions in the case of a Dirac J_\perp model ($\bar{\gamma} = 0.7$ rad) for some anisotropic parameter values.]

Lorsque les interactions sont faibles ou isotropes ($e < 0$), le vecteur moment cinétique est relativement peu perturbé et la fonction φ_J (Fig. 8a) présente une décroissance exponentielle d'autant plus lente que les interactions sont plus 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. 8b) 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 et a déjà été présenté par ailleurs [26].

Par contre, dans le cas d'une distribution de Poisson (Fig. 9) 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.

Nous présentons, figure 10, 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

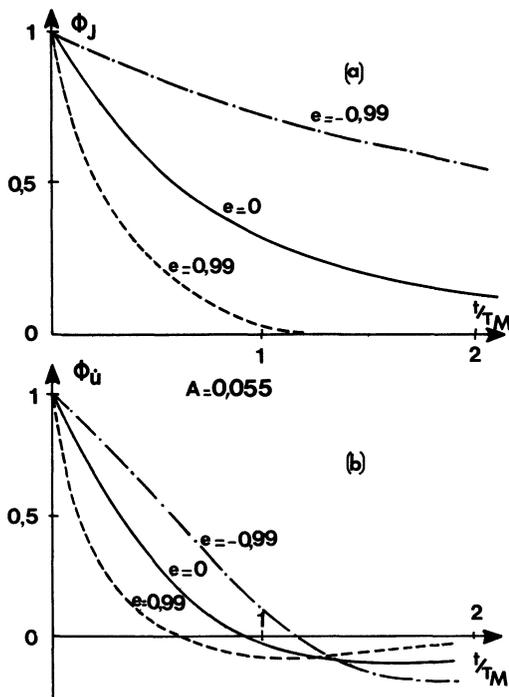


FIG. 9. — Evolution temporelle des fonctions φ_J (a) et φ_u (b) dans le cas d'un modèle J_{\perp} Poisson ($\bar{\gamma} = 0,7$ rad) pour différentes valeurs du paramètre d'anisotropie.

[(a) $\varphi_J(t)$ and (b) $\varphi_u(t)$ functions in the case of a Poisson J_{\perp} model ($\bar{\gamma} = 0.7$ rad) for some anisotropic parameter values.]

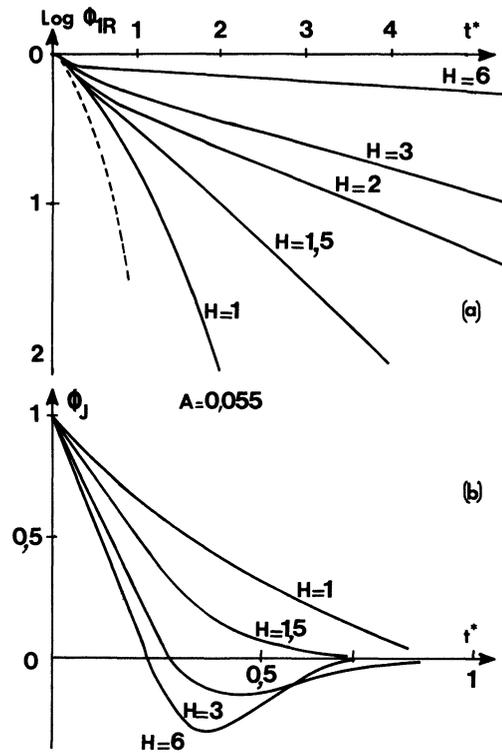


FIG. 10. — Evolution temporelle des courbes $\log \varphi_{1R}$ (a) et φ_J (b) dans le cas d'un modèle J_{\perp} Dirac ($\bar{\gamma} = 0,7$ rad) pour différentes valeurs de la barrière de potentiel H exprimée en unités kT . (----) représente la fonction de corrélation du rotateur libre.

[$\log \varphi_{1R}$ and φ_J functions in the case of a Dirac J_{\perp} model ($\bar{\gamma} = 0.7$ rad) for some values of the potential barrier H (in kT units). (----) represents the free rotator correlation function.]

est peu perturbé et la fonction de corrélation de position φ_{1R} est voisine de la courbe du rotateur libre 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 11. 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 pour deux durées d'interactions $\tau_i = 0$ et $\tau_i = 0,3 \tau_M$.

On peut remarquer que les fonctions de corrélation de position φ_{1R} , 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.

4. Résultats expérimentaux. — Nous ne décrivons pas ici la façon d'obtenir, à partir de résultats expérimentaux, les différentes fonctions de corrélation. Les

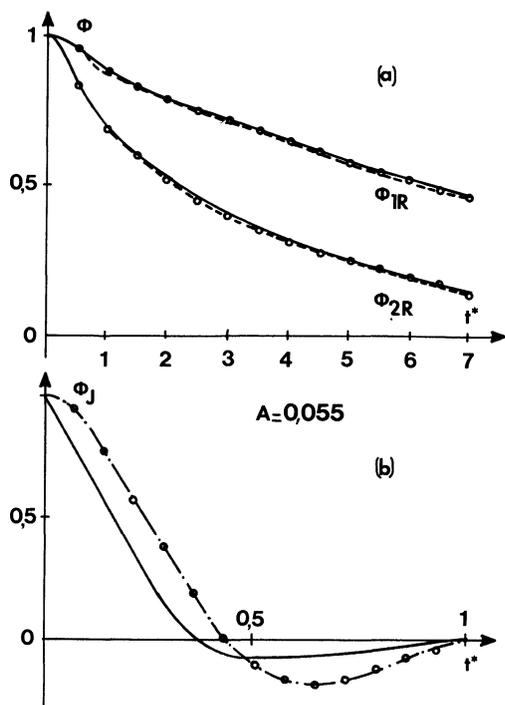


FIG. 11. — Influence d'une durée d'interaction τ_i sur les fonctions φ_{1R} , φ_{2R} (a) et φ_J (b) pour $\tau_i = 0$ (—) et $\tau_i = 0,3 \tau_M$ (- - -) dans le cas d'un modèle J_{\perp} Dirac ($\bar{\gamma} = 0,5$ rad) avec $e = 0,5$.

[Effect of an interaction duration τ_i upon the φ_{1R} , φ_{2R} and φ_J functions for $\tau_i = 0$ (—) and $\tau_i = 0,3 \tau_M$ (- - -) in the case of a Dirac J_{\perp} model ($\bar{\gamma} = 0,5$ rad, $e = 0,5$).]

différentes méthodes et les hypothèses sont décrites en détail par ailleurs [27, 16]. Signalons simplement que les spectres hertziens d'absorption dipolaire et les spectres de vibration infrarouge permettent la détermination de φ_{1R} , les spectres de vibration Raman celle de φ_{2R} et enfin les spectres d'absorption dipolaire relevés en infrarouge lointain la détermination de $\langle \dot{\mathbf{u}}(0) \cdot \dot{\mathbf{u}}(t) \rangle$. Ce sont ces différentes fonctions expérimentales qui vont être confrontées aux résultats théoriques. Dans tous les cas, nous nous sommes efforcés de sélectionner le modèle d'interaction qui permettrait d'obtenir le meilleur accord entre la théorie et l'expérience.

Les premiers résultats présentés (Fig. 12) sont relatifs à une solution de chlorure de tertiobutyle dans l'hexane à une température de 20 °C.

Les fonctions φ_{1R} et $\varphi_{\dot{\mathbf{u}}}$ 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 $\nu(\text{C-Cl})$.

Nous avons également reporté la fonction φ_{1R} déterminée par spectroscopie infrarouge et l'on peut remarquer que les deux types de détermination donnent des résultats très voisins.

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.

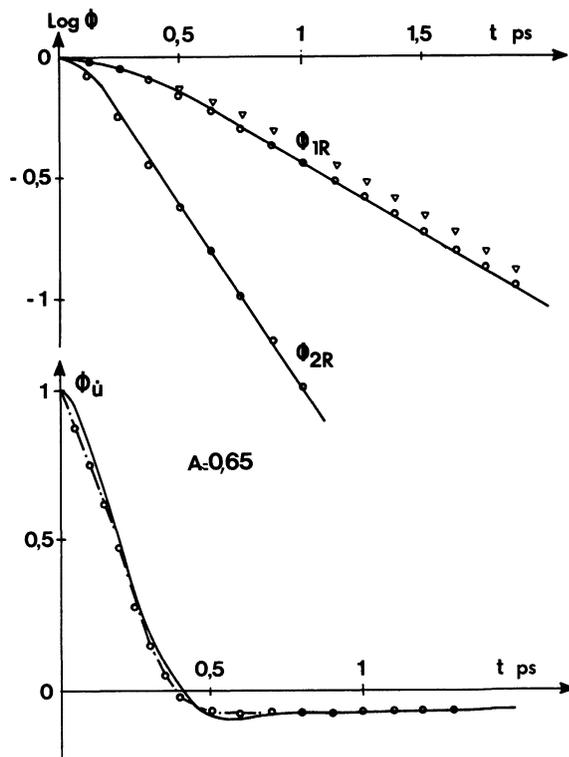


FIG. 12. — Solution de chlorure de tertiobutyle dans l'hexane à $T = 20$ °C. (—) résultats expérimentaux; ($\nabla \nabla$) fonction φ_{1R} obtenue par spectroscopie infrarouge; ($\ominus - \ominus$) résultats théoriques obtenus avec un modèle J_{\perp} Poisson ($\bar{\gamma} = 0,7$ rad) et $e = 0$.

[Terbutyl Chloride-Hexane Solution at $T = 20$ °C. (—) experimental results; ($\nabla \nabla$) φ_{1R} function obtained by means of infrared experiments; ($\ominus - \ominus$) theoretical results obtained using a Poisson J_{\perp} model ($\bar{\gamma} = 0,7$ 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.

Sur la figure 13, sont reportés les résultats relatifs à une solution d'iodure de méthyle dans le tétrachlorure de carbone à la température de 20 °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.

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 $\varphi_{\dot{\mathbf{u}}}$. Ce résultat était prévisible dans la mesure où le spectre d'absorption en infrarouge lointain, dont $\varphi_{\dot{\mathbf{u}}}$ 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 sol-

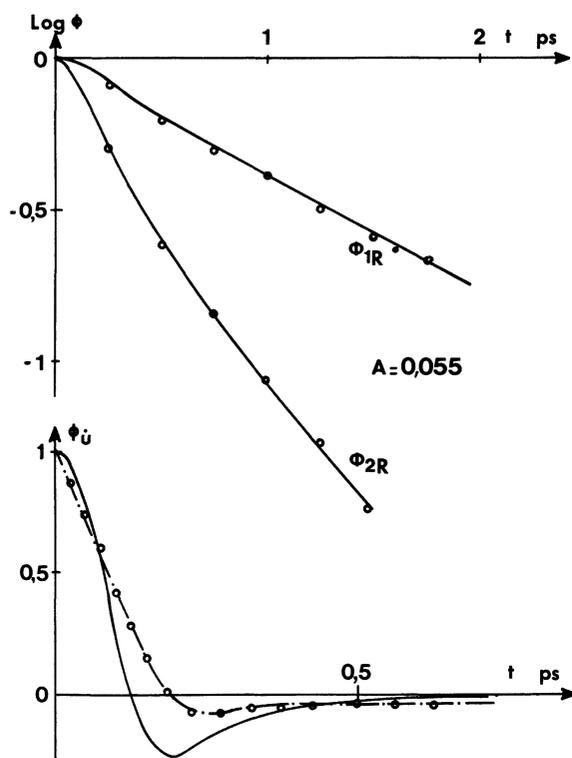


FIG. 13. — Solution d'iodure de méthyle dans CCl_4 à $T = 20^\circ\text{C}$. (—) résultats expérimentaux; (\ominus - \ominus) résultats théoriques obtenus avec un modèle J_1 Dirac ($\bar{\gamma} = 0,6$ rad) et $e = 0,4$.

[Methyl Iodide- CCl_4 solution at $T = 20^\circ\text{C}$. (—) experimental results; (\ominus - \ominus) theoretical results obtained using a Dirac J_1 model ($\bar{\gamma} = 0,6$ rad; $e = 0,4$).

vants très polarisables tel le tétrachlorure de carbone, ces moments induits sont relativement importants.

La même molécule polaire a été mise en solution dans l'hexane à la même température. Les résultats sont présentés figure 14.

Un bon accord entre résultats théoriques et expérimentaux est obtenu pour un angle moyen de rotation libre $\bar{\gamma} = 0,8$ rad 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 rad.

La figure 15 représente les fonctions de corrélation de position obtenues par spectroscopie infrarouge et Raman pour une solution $\text{N}_2\text{O}/\text{CCl}_4$ à température ambiante [28].

L'accord entre courbes expérimentales et théoriques a été obtenu pour un modèle J_1 Dirac avec $\bar{\gamma} = 1,37$ rad et $e = 0,75$. L'angle apparent de rotation libre ($\bar{\gamma}/2 \neq 0,68$ rad) est alors assez important et la probabilité de rebondissement de la molécule

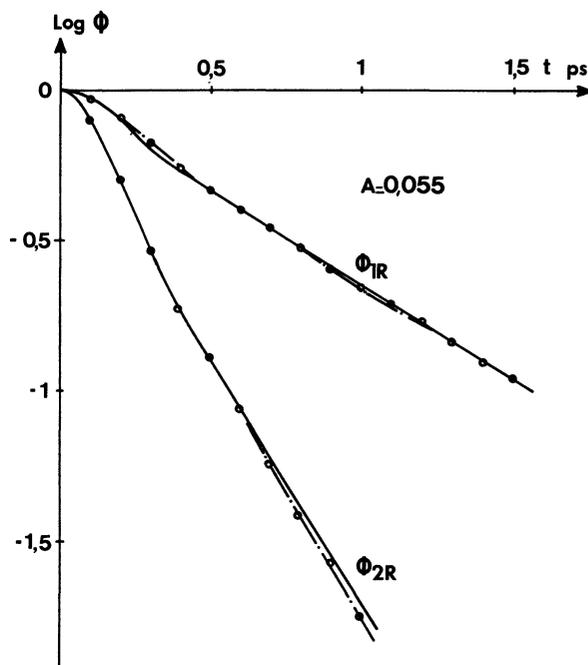


FIG. 14. — Solution d'iodure de méthyle dans l'hexane à $T = 20^\circ\text{C}$. (—) résultats expérimentaux; (\ominus - \ominus) résultats théoriques obtenus avec un modèle J_1 Dirac ($\bar{\gamma} = 0,8$ rad) et $e = 0,2$.

[Methyl Iodide-Hexane solution at $T = 20^\circ\text{C}$. (—) experimental results; (\ominus - \ominus) theoretical results obtained using a Dirac J_1 model ($\bar{\gamma} = 0,8$ rad; $e = 0,2$).]

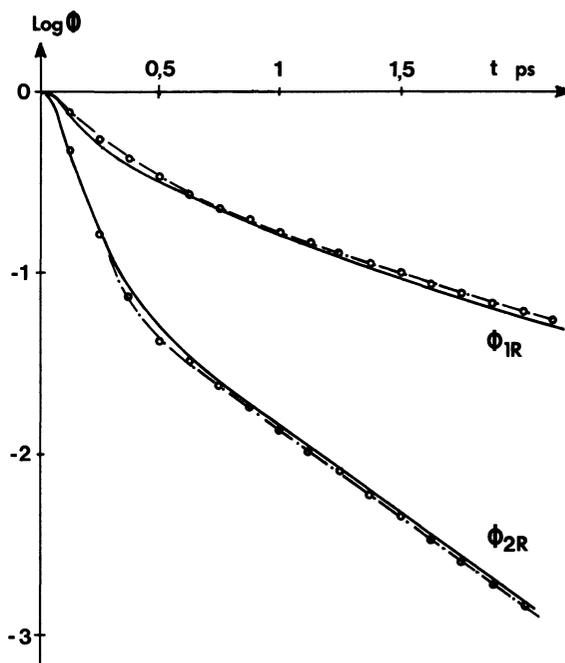


FIG. 15. — Solution $\text{N}_2\text{O}/\text{CCl}_4$ à $T = 23^\circ\text{C}$. (—) résultats expérimentaux [28]; (\ominus - \ominus) résultats théoriques obtenus avec un modèle J_1 Dirac ($\bar{\gamma} = 1,37$ rad) et $e = 0,75$.

[$\text{N}_2\text{O}/\text{CCl}_4$ solution at $T = 23^\circ\text{C}$. (—) experimental results [28]; (\ominus - \ominus) theoretical results obtained using a Dirac J_1 model ($\bar{\gamma} = 1,37$ rad; $e = 0,75$).]

est très grande. Ces résultats peuvent s'expliquer par les tailles et les formes respectives des molécules en présence.

Sur la figure 16 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.

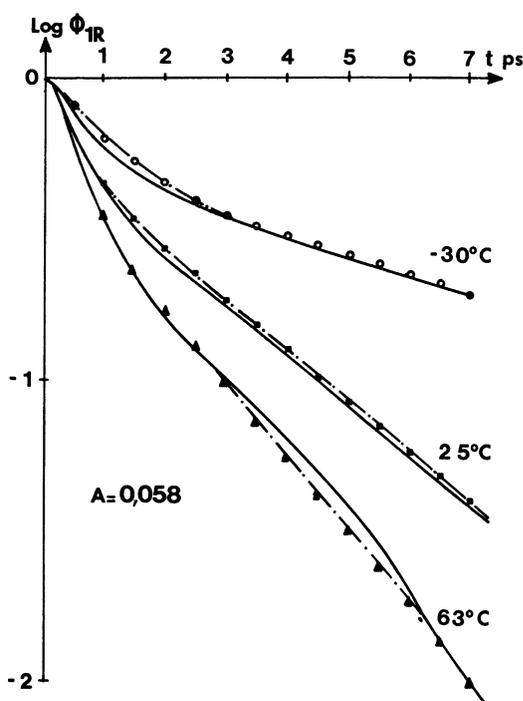


FIG. 16. — Solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$ à $T = -30^\circ\text{C}$, 25°C , 63°C . (—) Résultats expérimentaux. Les résultats théoriques sont obtenus avec un modèle J_\perp Dirac à barrière de potentiel; ($\ominus - \ominus$): $\bar{\gamma} = 0,66$ rad $H = 4,6$ kT; ($\blacksquare - \blacksquare$): $\bar{\gamma} = 0,71$ rad $H = 3,7$ kT; ($\blacktriangle - \blacktriangle$): $\bar{\gamma} = 0,74$ rad $H = 3,3$ kT.

[$\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$ solution at $T = -30^\circ\text{C}$, 25°C , 63°C . (—) Experimental results. Theoretical results are obtained using a Dirac J_\perp model with a potential barrier; ($\ominus - \ominus$) $\bar{\gamma} = 0.66$ rad $H = 4.6$ kT; ($\blacksquare - \blacksquare$) $\bar{\gamma} = 0.71$ rad $H = 3.7$ kT; ($\blacktriangle - \blacktriangle$) $\bar{\gamma} = 0.74$ rad $H = 3.3$ kT.]

Pour décrire ces résultats expérimentaux nous avons utilisé un modèle J_\perp Dirac à barrière de potentiel qui permet de décrire aisément les évolutions en fonction de la température.

Les valeurs des paramètres utilisés sont rassemblées dans le tableau ci-après

TABLEAU II

T	-30°C	25°C	63°C
$\bar{\gamma}$	0,66	0,71	0,74
H/kT	4,6	3,7	3,3
H en eV	0,093	0,092 5	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 kcal/mole (0,092 eV), résultat qui est en bon accord avec les valeurs de l'énergie d'activation déterminées par ailleurs [29, 30].

5. 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 répulsion 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 $\langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle$ 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).

Le travail présenté semble pouvoir être poursuivi dans deux directions principales. En premier lieu, il convient de signaler que le procédé numérique peut être étendu sans grande difficulté aux toupies asymétriques, et à l'étude des fonctions de corrélation orientationnelle des différents axes moléculaires. En second lieu, le procédé doit pouvoir être appliqué avec succès à l'étude de la dynamique en phase mésomorphe et plastique, l'ordre translationnel ou orientationnel devrait permettre la conception de modèle d'interaction encore plus réaliste basé sur l'hypothèse du champ moléculaire.

Remerciements. — Nous tenons à remercier Monsieur Eugène Constant de nous avoir proposé quelques-uns des types d'interactions présentés dans ce travail et pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui.

Bibliographie

- [1] VERLET, L., *Phys. Rev.* **159** (1967) 98; *Phys. Rev.* **165** (1968) 201.
- [2] BERNE, B. J. et HARP, G. D., *Adv. Chem. Phys.* **17** (1970) 63.
- [3] FAWCETT, W., BOARDMAN, A. D. et SWAIN, S., *J. Phys. Chem. Sol.* (Pergamon Press) **31** (1970) 1963.
- [4] CANALI, C., JACOBONI, C., NAVA, F., OTTAVIANI, G. et ALGERIGI-QUARANTA, A., *Phys. Rev. B* **12** (1975) 2265.
- [5] LASSIER, B. et BROT, C., *Discuss. Faraday Soc.* **48** (1969) 39.
- [6] GORDON, R. G., *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 1830.
- [7] MC CLUNG, R. E. D., *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 3842; *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 3459; *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 5478.
- [8] ST PIERRE, A. G. et STEELE, W. A., *Phys. Rev. A* **184** (1969) 172; *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 4638.
- [9] BROT, C. et DARMON, I., *Mol. Phys.* **21** (1971) 785.
- [10] BLIOT, F., ABBAR, C. et CONSTANT, E., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B* **272** (1971) 1248; *Mol. Phys.* **24** (1972) 241.
- [11] KIVELSON, D. et KEYES, T., *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 4599; KIVELSON, D., *Mol. Phys.* **28** (1974) 321.
- [12] FIXMAN, M. et RIDER, K., *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 2425.
- [13] ANDERSON, J. E. et ULLMAN, R., *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 2178.
- [14] LEROY, Y., CONSTANT, E., ABBAR, C. et DESPLANQUES, P., *Adv. Mol. Relaxation Processes* **1** (1967) 273.
- [15] BRATOS, S., RIOS, J. et GUISSANI, Y., *J. Chem. Phys.* **62** (1970) 439.
- [16] CONSTANT, M., FAUQUEMBERGUE, R. et DESCHEERDER, P., *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 667.
- [17] GILLEN, K. T. et GRIFFITHS, J. E., *Chem. Phys. Lett.* **17** (1972) 359; BULL, T. E. et JONAS, J., *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 3315.
- [18] ANDÉRSON, J. E. et ULLMAN, R., *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 4406; GERSCHEL, A., DARMON, I. et BROT, C., *Mol. Phys.* **23** (1973) 317.
- [19] GORDON, R. G., *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 1724.
- [20] VAN VLECK, J. H. et WEISSKOPF, V. F., *Rev. Mod. Phys.* **17** (1945) 227.
- [21] FRENKEL, D., WEGDAM, G. H. et VAN DER ELSKEN, J., *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 2691; *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 4671.
- [22] BROT, C., *J. Physique* **28** (1967) 789.
- [23] HUBBARD, P. S., *Phys. Rev.* **131** (1963) 1155.
- [24] HILL, N. E., *Proc. Phys. Soc.* **82** (1963) 723.
- [25] BROT, C., *Molecular Motions in liquids* (Lascombe, Reidel Pub. Co.) (1974) 107.
- [26] QUENTREC, B., Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1974).
- [27] CONSTANT, M., Thèse de Doctorat 3^e cycle, Lille (1972).
- [28] BREUILLARD-ALLIOT, C. et OUILLON, B., *Mol. Phys.* (à paraître).
- [29] ALLIOT, C., Thèse de Doctorat 3^e cycle, Paris (1971).
- [30] WOESSNER, D. E., SNOWDEN, B. S. et THOMAS-STROM, E., *Mol. Phys.* **14** (1968) 265.
-