

OCT 11 1965

GALA L66 0191

LE SPECTRE DES FLUIDES DENSES

par

L. GALATRY

Théorie Physique, Faculté des Sciences de RENNES (*)

To be published in the book :

~~Communication~~ au Colloque National sur les Fondements théoriques
des recherches sur les interactions moléculaires. Bordeaux, 1965.

~~C.N.R.S. BORDEAUX - Septembre 1965.~~

publisher: CNRS, Paris, 1966.

Now at Faculté des Sciences, Université de Besançon, France.

T A B L E

INTRODUCTION.

Première Partie - Méthodes de la spectroscopie théorique .

- a) Généralités.
- b) Théorie de l'absorption intégrée.
- c) Descriptions classiques et quantiques.
- d) Introduction d'ensembles statistiques.
- e) Comment effectuer le bilan énergétique ?

Deuxième Partie - Exemple d'application des méthodes de la spectroscopie théorique.

- a) Expressions de l'énergie mise en jeu pendant l'interaction.
 - 1) Expression classique.
 - 2) Transposition en mécanique quantique; relation fondamentale.
 - 3) Diverses formes de la relation fondamentale.
- b) Calcul du coefficient d'absorption.

Troisième Partie - Calcul du profil spectral.

- a) Absorption dipolaire de Debye.
- b) Calcul de l'admittance dans le cas général.
 - I - Formulation générale.
 - II- Cas particuliers très simples :
 - 1) Pas de thermostat.
 - 2) Transfert énergétique direct entre rayonnement et degrés de liberté de translation dans un champ extérieur fixe.

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

Alors que la spectroscopie atomique et moléculaire, considérée comme une étude des niveaux énergétiques des systèmes microphysiques isolés, a atteint un stade interprétatif très avancé, particulièrement dans le domaine des transitions rotationnelles et vibrationnelles, il est loin d'en être de même lorsqu'on veut comprendre les mécanismes physiques qui déterminent la forme des profils spectraux dans les milieux denses, c'est-à-dire lorsque les interactions entre systèmes microphysiques ne sont plus négligeables. Dans ce cas, en effet, plusieurs difficultés surgissent, dues à la fois à notre connaissance très imparfaite des interactions moléculaires et à notre ignorance de la structure détaillée des phases condensées non cristallisées. Le caractère varié de ces difficultés fait en sorte que de nombreuses approches théoriques différentes sont possibles et que les travaux afférents sont souvent difficilement comparables, tant par le développement des calculs que par les considérations de départ. Néanmoins, on peut remarquer que la plupart des études théoriques de caractères rigoureux portent sur l'interprétation des spectres des milieux dilués, où l'on peut utiliser l'hypothèse suivant laquelle les interactions moléculaires se réduisent à des chocs de durée négligeable devant la durée d'une mesure; dans le cas contraire, il devient plus difficile de suivre par le calcul le comportement du système microphysique absorbant et d'en décrire les propriétés spectroscopiques. C'est en particulier le cas du spectre des gaz ionisés où la très grande portée des interactions coulombiennes fait en sorte que, même pour des densités très faibles, la particule optiquement active se trouve constamment en interaction avec un ou plusieurs autres perturbateurs. C'est aussi le cas des liquides et des solutions liquides même non ionisées où la faiblesse du rayon d'action des forces intermoléculaires est compensée par la très haute densité du milieu, comparée à celle de l'état gazeux.

Le présent travail n'est pas une mise au point bibliographique (on trouvera dans les références générales placées à la fin de l'ar-

ticle un certain nombre de livres ou de revues effectuant ces mises au point). On a plutôt préféré ici développer une théorie de l'interaction entre rayonnement et fluides denses mettant l'accent sur trois points fondamentaux qui, à notre avis, n'ont pas été suffisamment mis en lumière ou n'ont pas été précédemment abordés dans la littérature relative à ce sujet. Chacun de ces points fait l'objet de l'une des trois parties dont se compose cet article.

Dans la première partie, consacrée à la structure logique de l'interprétation des expériences d'interaction entre matière et rayonnement, on présentera les conceptions de base communes à toutes les théories et on montrera comment la formulation de ces idées fondamentales diffère suivant le cadre théorique choisi (quantification ou non quantification du rayonnement et des agents perturbateurs; description de l'évolution d'un système isolé, ou au contraire, d'un ensemble statistique, prise en considération ou non des caractéristiques physiques impliquant une évolution irréversible des états du système).

La seconde partie est consacrée à une étude détaillée du bilan énergétique, donc des propriétés spectroscopiques dans le cas où rayonnement et agents perturbateurs sont traités par la mécanique classique. Cette étude conduit à trois relations générales, valables quelle que soit la densité du système, la nature des interactions entre le système microphysique et son entourage, et l'intensité des interactions entre matière et rayonnement (ces relations sont valables, en particulier, dans le domaine de l'optique non linéaire).

Enfin, dans la troisième partie, on montre comment les relations précédentes peuvent être utilisées pour calculer effectivement le profil spectral dans les milieux denses. A cet effet, on effectue d'abord une application élémentaire au cas du spectre d'absorption dipolaire de Debye, application qui permet de retrouver des relations déjà connues. Ensuite, on montre, dans le cas général, comment le profil d'absorption dans toute région spectrale peut être relié aux propriétés statistiques du potentiel d'interaction auquel est soumis le système microphysique absorbant de la part du système perturbateur (liquide ou gaz) dans lequel il est plongé. Ces considérations introduisent dans le calcul du profil spectral les facilités offer-

tes par les méthodes de la théorie quantique des champs et de la mécanique statistique moderne. Pour terminer, on particularise ces formules dans le cas d'un comportement réversible du système microphysique, réversibilité d'abord due à l'absence totale de perturbateurs, puis à la présence de perturbateurs fixes et sans structure. De l'étude de ces deux cas particuliers, on tire les conclusions intéressantes, d'une part, la liaison de cause à effet qui relie l'irréversibilité et l'élargissement des raies spectrales et, d'autre part, le rôle important joué par l'énergie attachée aux degrés de liberté de translation dans le cas de l'absorption rotationnelle résonnante ou non résonnante (§).

(§) La lecture de ce texte est possible avec des connaissances élémentaires de mécanique quantique. Néanmoins, une certaine familiarité avec les propriétés de l'opérateur densité⁽⁹⁾ et avec le calcul opératoire de Feynmann⁽¹⁰⁾ pourra parfois être utile.

PREMIERE PARTIE

METHODES DE LA SPECTROSCOPIE THEORIQUEa - Généralités.

La spectroscopie expérimentale est l'étude de l'interaction (émission, absorption, ou diffusion) entre une onde électromagnétique de fréquence connue ou un groupe d'ondes de fréquences contenues dans une petite bande passante $d\omega$, et un système matériel (atomes ou molécules isolés ou en interaction mutuelle). Ainsi les résultats d'une étude de spectroscopie expérimentale sont en général exprimés par la fonction densité spectrale $I(\omega)$; où $I(\omega)$ est l'intensité du rayonnement absorbé, émis, diffusé..., par unité de bande passante.

La spectroscopie théorique a pour but de rendre compte aussi fidèlement que possible de la fonction $I(\omega)$ à partir de modèles représentant les systèmes matériels en interaction avec le rayonnement. On supposera dans tout ce qui suit que la fonction $I(\omega)$ a été corrigée pour tenir compte des causes déformatrices inhérentes à l'appareil dispersif utilisé.

La notion fondamentale de la spectroscopie théorique, notion sous jacente à tous les calculs, est celle du bilan énergétique.

En effet, une expérience de spectroscopie peut être schématisée comme une expérience de collision dans laquelle on fait interagir pendant une durée T un ensemble d'ondes électromagnétiques et un système matériel et où l'on compare le contenu énergétique de l'onde (ou, dans une image quantique, le nombre de photons) avant et après son interaction avec le système matériel.

Quand le physicien s'intéresse plus au système matériel qu'à l'onde elle-même, dont il suppose alors la structure connue, il utilise cette onde électromagnétique (ou ce faisceau de photons) comme une sonde pour explorer les propriétés (principalement les niveaux énergétiques) du système matériel lui-même.

Ainsi la méthode la plus rationnelle pour calculer théoriquement la fonction densité spectrale est de faire un bilan énergétique sur le contenu du rayonnement.

Il faut remarquer que cette méthode ne peut être envisagée que si l'on considère réellement le rayonnement comme un système physique (soit en le quantifiant, soit en admettant une possibilité de variation de l'intensité des champs électrique et magnétique qui le caractérisent). Bien souvent, ces méthodes étant un peu complexes, on considère le rayonnement comme un champ extérieur périodique d'amplitude constante et on se contente de faire un bilan énergétique sur le système matériel, ce qui revient implicitement à admettre le principe de conservation de l'énergie et à poser que l'énergie mise en jeu dans le système matériel, quantité que l'on calcule par ce bilan et qui seule intéresse la spectroscopiste, est égale et de signe contraire à la quantité d'énergie mise en jeu dans le rayonnement, quantité qui est, en définitive, la seule grandeur physique atteinte expérimentalement.

Pourquoi s'intéresse-t-on particulièrement à des mesures d'énergie ? Avant tout parce que l'énergie est une intégrale première, c'est-à-dire une quantité invariante dans le temps, caractérisant le rayonnement lorsqu'il atteint l'organe détecteur du spectrographe (c'est-à-dire en un point où il n'y a plus d'interaction avec la matière étudiée). Mais il existe au moins une autre intégrale première du rayonnement (*), sa quantité de mouvement dont, il est vrai, la mesure expérimentale est plus délicate (pression de radiation). Néanmoins on peut concevoir un bilan portant sur la quantité de mouvement transportée par le rayonnement avant et après son interaction avec le système matériel, bilan qui conduirait à une spectroscopie de la pression de radiation. En réalité c'est ce qu'on fait, mais de façon plus indirecte, lorsqu'on étudie la dispersion c'est-à-dire les variations de l'indice de réfraction avec la fréquence.

Jusqu'à il y a une dizaine d'années environ, l'interaction entre matière et rayonnement pouvait être considérée comme une faible perturbation, c'est-à-dire que l'énergie d'interaction était tou-

(*) Nous faisons ici l'abstraction du moment angulaire du rayonnement (1)

jours très faible devant la différence entre les niveaux énergétiques du système matériel.

Dans ce cas, on peut considérer (et c'est ce que font les théories usuelles) que matière et rayonnement gardent en quelque sorte leur individualité même au cours de l'interaction. Par contre, depuis que la spectroscopie a à sa disposition les très hautes puissances énergétiques fournies par les émetteurs de l'Electronique Quantique, il n'est plus possible de faire cette approximation et l'on doit considérer que, dans le volume où a lieu l'interaction, existe un système au sein duquel matière et rayonnement sont indiscernables car l'énergie d'interaction est trop importante pour être considérée comme une simple perturbation. Dans ces conditions, la notion de photon (excitation du champ électromagnétique) perd son sens au sein de la matière. On doit lui substituer celle d'excitation énergétique propre au nouveau système (matière + rayonnement). Ce sont ces excitations énergétiques que l'on doit considérer pour effectuer le bilan spectroscopique et le fait qu'elles soient de structure différente de celle des excitations du champ électromagnétique isolé entraîne l'apparition de phénomènes nouveaux (par exemple déplacement des fréquences de résonance par effet d'intensité). Ainsi l'utilisation des lumières intenses produites par les lasers conduit à reformuler les méthodes de calcul de la spectroscopie théorique (voir à ce sujet la référence⁽²⁾). Faute de place, cette importante question ne sera pas abordée par la suite. On se bornera à l'étude des phénomènes spectroscopiques mis en évidence avec les sources de rayonnement incohérent.

b - Théorie de l'absorption intégrée.

Si une expérience de spectroscopie se réduisait à l'étude de l'interaction entre une onde électromagnétique et un système microphysique isolé (atome ou molécule), la théorie de cette expérience serait rapidement établie et permettrait d'atteindre immédiatement les niveaux énergétiques du système par la position des raies spectrales observées.

En effet, cette théorie n'est autre que la théorie des perturbations dépendant du temps⁽³⁾ dont le résultat est en général comparé à l'intensité totale ou intégrée de chaque raie d'absorption

($\int I(\omega) d\omega$, l'intégrale étant étendue au domaine spectral occupé par la raie). Sans entrer pour le moment dans les détails, disons que l'intensité intégrée est proportionnelle à la probabilité pour que, par unité de temps, le système passe de l'état initial caractérisé par la fonction propre φ_i de l'Hamiltonien H du système matériel isolé à l'état final φ_f .

Cette probabilité $W_{i \rightarrow f}$ est elle-même donnée par la "règle d'or de Fermi" :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2}{h} \rho_f \left| \int \varphi_f^* F \varphi_i d\tau \right|^2 \quad (I,1)$$

où F est l'Hamiltonien d'interaction entre l'atome et le champ électromagnétique :

$$F = \sum_k \left\{ ih \frac{e_k}{m_k c} \vec{A} \cdot \text{grad}_k + \frac{e_k^2}{2m_k c^2} A^2 \right\}$$

et où ρ_f est le nombre d'états par unité de l'échelle énergétique au voisinage de l'énergie propre E_f de l'état final φ_f . La formule (I,1) n'est donc applicable que si les états finaux du système sont très rapprochés les uns des autres. Dans le cas où il n'en est pas ainsi, il est néanmoins possible de montrer ⁽⁴⁾ à condition que le rayonnement utilisé ne soit pas strictement monochromatique, qu'il existe une probabilité de passage $i \rightarrow f$ par unité de temps, proportionnelle à la quantité

$$\left| \int \varphi_f^* F \varphi_i d\tau \right|^2$$

qui, dans le cas où l'on ne considère que des transitions de type dipolaire, est elle-même proportionnelle à :

$$\left| \int \varphi_f^* \vec{\mu} \varphi_i d\tau \right|^2$$

où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire permanent du système matériel.

Dans le domaine des ondes plus intenses, on peut pousser le calcul de perturbation jusqu'aux termes quadratiques par rapport à l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente. On obtient ainsi la théorie de l'intensité totale des raies correspondant à des transitions à deux quanta (diffusion, absorption de deux quanta, émission de deux quanta) ⁽⁵⁾.

c - Descriptions classiques et quantiques.

Notre but n'est pas ici de développer la théorie de l'absorption intégrale ($\int I d\omega$ évoquée en b), théorie que l'on peut trouver dans les ouvrages de mécanique quantique, mais plutôt d'étudier la fonction $I(\omega)$ elle-même (c'est-à-dire la forme du profil spectral). Or on sait que $I(\omega)$ dépend des conditions physiques du milieu dans lequel se trouve la molécule. Comme on ne considèrera ici que le cas où ce milieu extérieur est composé d'un très grand nombre de molécules ou d'atomes, en équilibre thermodynamique, on le désignera sous le vocable de "thermostat" ou encore de "bain thermique". Cette désignation n'est pas artificielle puisqu'il existe un parallélisme très étroit entre les phénomènes de perturbations spectrales et celui de la relaxation de l'état d'un système physique plongé au sein d'un thermostat (6).

Nous sommes donc conduits à compléter le modèle qui avait été proposé plus haut et à considérer qu'une expérience de spectroscopie est en fait l'étude de l'interaction entre trois partenaires : une onde électromagnétique, un système microphysique et un thermostat.

Or il existe deux façons de décrire l'état et l'évolution de chacun de ces systèmes pris séparément : classique ou quantique. De ce fait on pourrait envisager $2^3 = 8$ théories de la fonction densité spectrale. Les quatre types les plus usuels de théorie sont rassemblés dans le tableau I (ce sont ceux où le système microphysique est décrit par la mécanique quantique). Ces diverses approches théoriques (que nous numérotions Ia, Ib, IIa et IIb) possèdent leurs avantages et leurs inconvénients respectifs.

On peut par exemple considérer que, sur le plan de la rigueur, seule la théorie Ia est acceptable car elle n'introduit aucune inhomogénéité dans la description des partenaires de l'interaction, qui sont tous essentiellement de nature quantique. Mais si l'on se limite aux transitions à un quantum on peut utiliser la théorie Ib

TABLEAU I

N° de la théorie	Description du système micro-physique	Description du rayonnement	Description du thermostat
Ia	Quantique	Quantique	Quantique
Ib	Quantique	Classique	Quantique
IIa	Quantique	Quantique	Classique
I Ib	Quantique	Classique	Classique

Signalons d'ailleurs que dans cette théorie, il est néanmoins possible de suggérer, sans pouvoir les représenter explicitement, l'existence de transitions faisant intervenir deux photons et plus (cette remarque s'applique également à la théorie I Ib comparée à la théorie IIa).

Une seconde remarque générale sur le tableau I est relative aux notions d'absorption résonnante et non résonnante. On appellera absorption résonnante une absorption qui peut être attribuée au passage du système microphysique d'un niveau quantique E_i à un niveau E_f différent, ceci par effet de résonnance avec une onde électromagnétique de fréquence angulaire ω_0 très voisine de $\omega = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$. A cet égard, les transitions dites électroniques, vibrationnelles, rotationnelles, d'inversion, etc..., sont des transitions résonnantes et peuvent donc être décrites dès que le système microphysique qui absorbe l'énergie est quantifié, donc dans le cadre des théories IIa et I Ib.

Mais on sait qu'il existe des possibilités d'absorption dites non résonnantes (absorption dipolaire de Debye par exemple). Ces absorptions ne sont attribuables à aucune transition entre niveaux connus de la molécule étudiée, donc ne sont pas résonnantes au sens défini plus haut. Par contre, on est conduit à considérer que cette absorption correspond en fait à des transitions résonnantes par rapport à des niveaux énergétiques très rapprochés qui, dans les phases condensées, caractérisent les ensembles de plusieurs molécules (mouvement collectif). Il est alors évident que seules les théo-

ries où le thermostat est quantifié (type Ia ou Ib) pourraient faire apparaître ces types d'absorption sans introduction de paramètres phénoménologiques comme le temps de relaxation.

Il n'existe pas de théorie rigoureuse de ce type et l'on tourne, en général, la difficulté en introduisant par exemple, comme dans la théorie de Debye (⁷) un coefficient de viscosité du solvant pour décrire l'influence du thermostat traité classiquement, ou encore, comme dans la théorie de Bloch, certains temps de relaxation attachés à l'interaction entre un spin nucléaire et le bain thermique constitué par l'ensemble de tous les autres spins.

Une dernière remarque relative au tableau I concerne la notion d'irréversibilité. Il est, en effet, facile de montrer que, si le thermostat ne contient qu'un nombre fini de molécules, les raies spectrales se réduisent en fin de calcul, à des singularités de la fonction $I(\omega)$ qui est ainsi nulle sauf dans des domaines de la variable ω très étroits et contenant les $\omega_{fi} = \hbar^{-1} (E_f - E_i)$. Dans ces domaines $I(\omega)$ possède alors une valeur extrêmement élevée (la surface totale de ces singularités restant néanmoins toujours donnée par une relation du type I_1). Ceci est évidemment contraire à l'expérience où les raies spectrales possèdent une largeur non nulle et une intensité maximum finie. Cet effet de largeur est directement relié à l'irréversibilité de l'interaction entre la molécule et le thermostat et ne peut être atteint dans un calcul rigoureux que si on fait tendre vers l'infini (à densité constante) le nombre des particules constituant le thermostat. Lorsque le thermostat est quantifié (théories Ia et Ib) ceci revient à écrire que le nombre de ses niveaux énergétiques dans un intervalle donné tend vers l'infini (dénombrable) et le calcul montre alors que les raies spectrales ne sont plus infiniment étroites. Néanmoins ce passage du comportement réversible au comportement réel (irréversible), bien que formellement aisé, comporte des difficultés de réalisations pratiques car le calcul nécessite alors la connaissance de la structure du spectre énergétique du thermostat. Ce dernier problème rejoint celui plus général, de l'étude des propriétés des systèmes de N corps en interaction dont la résolution présente déjà des difficul-

tés, même lorsque les interactions entre particules du thermostat sont du type le plus simple (forces coulombiennes pures) (8).

En raison de ces difficultés, il est souvent plus simple d'adopter des théories du type IIa et IIb, où l'irréversibilité du comportement du système microscopique au sein du thermostat peut être implicitement introduite par des considérations de nature statistique, au prix, il est vrai, du sacrifice de la description rationnelle du mouvement du thermostat. On introduit ainsi, par exemple, la notion de chocs et celle de durée moyenne entre les chocs (théorie de Lorentz de la largeur des raies spectrales).

d - Introduction d'ensembles statistiques.

Les considérations qui ont été développées jusqu'à présent se rapportaient à l'étude du comportement d'un système microphysique unique, plongé dans un thermostat. Comme il a été dit au début, le calcul des propriétés spectrales consiste essentiellement à faire un bilan avant et après que ne soit intervenue l'interaction entre rayonnement et système microphysique. Ce bilan comporte donc, en particulier, la considération de l'état initial du système total : système microphysique + rayonnement + thermostat. Or, il existe deux façons de considérer cet état initial : soit comme étant parfaitement bien défini, soit comme faisant partie d'un ensemble d'états initiaux tous possibles, mais dotés de probabilités de réalisation distribuées suivant une loi donnée à l'avance comme convenant le mieux aux modalités expérimentales. Ainsi chacune des théories du tableau I pourrait être dédoublée suivant que l'on ferait, soit le bilan sur l'évolution d'un "cas pur" (quitte à faire sur le résultat final une moyenne pondérée portant sur les diverses possibilités initiales), soit le bilan sur l'évolution d'un "mélange" (*). Il va de soi que les deux techniques sont parfaitement équivalentes quant au résultat. Seules des questions d'ordre pratique pourront faire préférer l'une

(*) Les termes "cas pur" et "mélange" ont ici l'acceptation qu'ils revêtent en mécanique statistique quantique (voir la référence (2)).

à l'autre. Rappelons que l'évolution d'un cas pur est décrit en mécanique quantique par une fonction d'état $\Psi(t)$. Cette fonction d'état est une des solutions de l'équation de Schroedinger.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H(t) \Psi(t) \quad (I,2)$$

où $H(t)$ est l'Hamiltonien du système total. Cette équation peut se résoudre formellement suivant :

$$\Psi(t) = \mathcal{C} \cdot e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t H(t') dt'} \cdot \Psi(0) \quad (I,3)$$

où \mathcal{C} est l'opérateur d'ordonnement chronologique (**).

Par contre, un "mélange" est décrit en mécanique quantique par l'opérateur densité $\rho(t)$ (*) satisfaisant à :

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = H\rho - \rho H = H^X \rho \quad (I,4)$$

Cette équation peut également se résoudre formellement suivant

$$\rho(t) = \mathcal{C} \cdot e^{-i\hbar^{-1} \int_0^t H^X(t') dt'} \cdot \rho(0) \quad (I,5)$$

Les équations (I,3) et (I,5) contiennent la description la plus complète que l'on puisse donner de l'évolution du système total; c'est en appliquant l'une ou l'autre de ces relations que l'on fera le bilan nécessaire au calcul des propriétés spectrales.

(**) On suppose ici connues les bases du calcul opératoire introduisant des opérateurs dépendant du temps. Ce calcul a été développé pour la première fois dans la référence (9).

(*) Une introduction très claire à la notion d'opérateur densité et à ses propriétés sera trouvée dans la référence (10).

Remarquons que l'aspect statistique qui apparaît dans l'équation (I,5) ne porte que sur l'état initial du système. Il est totalement indépendant des considérations statistiques évoquées plus haut en c) et qui tendent à rendre compte phénoménologiquement du caractère irréversible de l'évolution du système total entre l'état initial et l'état final.

e - Comment effectuer le bilan énergétique ?

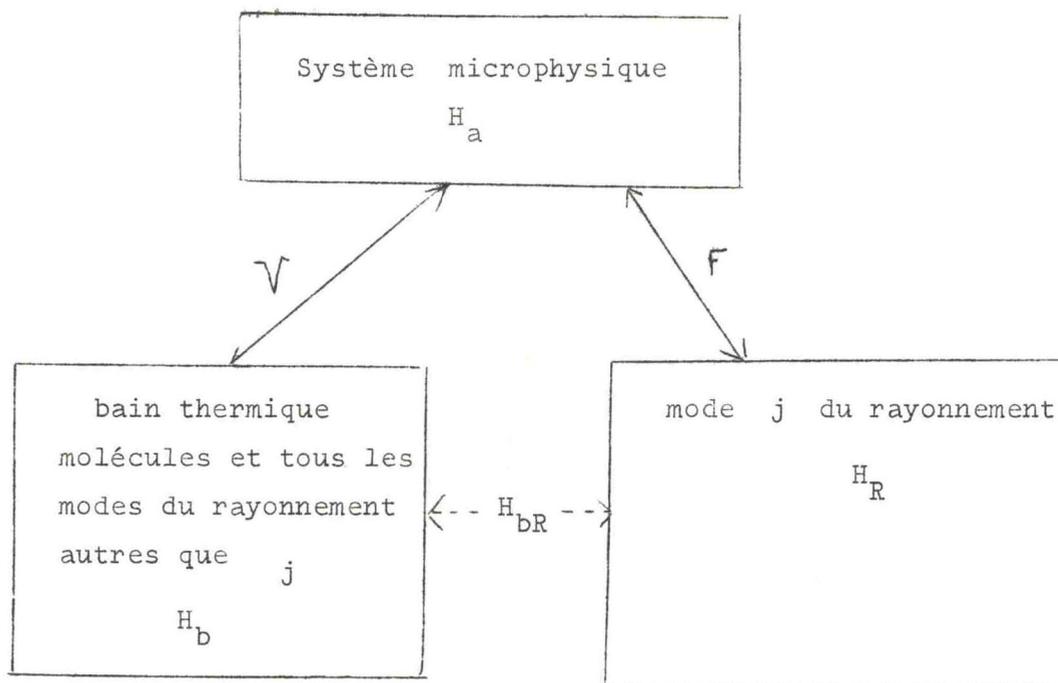
Indiquons maintenant brièvement, sur deux exemples, comment on peut mettre en oeuvre les équations (I,3) et (I,5) pour effectuer le bilan spectroscopique.

1) Dans le cas de la théorie (I,a), on écrira l'Hamiltonien total H sous la forme

$$H = H_a + H_R + H_b + V + F \quad (I,6)$$

(H_a : système microphysique, H_R : rayonnement, H_b : bain thermique, V et F : interactions entre le système microphysique et le bain et entre le système microphysique et le rayonnement. On néglige l'influence de H_{bR} . On introduira alors les jeux de fonctions propres $\{\varphi_a\}$, $\{\varphi_b\}$ et $\{\varphi_R\}$ relatifs aux Hamiltoniens H_a , H_b et H_R .)

Puisque le rayonnement est quantifié, on fera le bilan sur le rayonnement ou plus exactement sur le contenu d'un mode particulier ν_j du rayonnement. Les autres modes seront considérés comme faisant partie du thermostat (l'irréversibilité du comportement du mode ν_j par rapport à tous les autres modes est responsable de la largeur dite naturelle). Leur énergie est incluse dans H_b avec celle du thermostat proprement dit responsable, pour sa part, de l'élargissement par interactions moléculaires (Fig.1).



- Fig.1 -

Avec cette convention le contenu énergétique du rayonnement avant l'interaction est :

$$\text{Trace} \left[\begin{array}{cc} H_R & \text{Trace} \{ \rho(0) \} \\ \{ \varphi_R \} & \{ \varphi_a \} \{ \varphi_b \} \end{array} \right]$$

où ρ est l'opérateur densité attaché au système total atome + bain + rayonnement.

Après l'interaction ce contenu est donné par la même expression dans laquelle on a remplacé $\rho(0)$ par $\rho(T)$ donné par l'expression (I,5) en fonction de $\rho(0)$.

Ainsi l'énergie mise en jeu par unité de temps par le mode γ_j du rayonnement est donnée par :

$$\frac{W_{\gamma_j}}{T} = \frac{1}{T} \text{Trace} \left[\begin{array}{cc} H_R & \text{Trace} \{ \rho(T) - \rho(0) \} \\ \{ \varphi_R \} & \{ \varphi_a \} \{ \varphi_b \} \end{array} \right] \quad (\text{I},7)$$

Signalons, à titre d'exemple d'application de la relation (I,7) que le calcul de l'absorption d'une onde électromagnétique par ce type de bilan énergétique a été effectué (11) dans le cas particulier où le thermostat se compose uniquement des modes du rayonnement autres que γ_j , à l'exclusion de particules matérielles.

2) Pour appliquer la méthode du bilan sur l'état énergétique du système microphysique, cas de la théorie IIb, on calculera la probabilité de transition produite par le champ électromagnétique (non quantifié) entre deux états du système moléculaire.

Dans cette théorie, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = H(t) = H_a + V(t) + F(t)$$

et l'amplitude de probabilité pour que le système microphysique, initialement dans l'état φ_{a_k} , se trouve au temps T dans l'état φ_{a_l} est :

$$P_{k \rightarrow l}(T) = (\varphi_{a_l} | \Psi_k(T))$$

où $\Psi_k(T)$ est donné par la relation (I,3) dans laquelle on a remplacé $\Psi(0)$ par φ_{a_k} .

En réalité, comme l'ont remarqué Bloom et Margenau (12), cette amplitude de probabilité ne peut pas être rattachée au résultat d'une expérience spectroscopique puisque l'opérateur $\exp(-ih^{-1} \int_0^T H(t') dt')$ qui fait passer de $\Psi(0) = \varphi_{a_k}$ à $\Psi_k(T)$ contient également l'influence du thermostat qui peut, par sa propre présence, induire les transitions $k \rightarrow l$. Ces transitions n'intervenant pas sur l'amplitude de l'onde sont inobservables spectroscopiquement. Pour éliminer leur influence sur le résultat du calcul, on modifie l'équation (I,8) de la façon suivante :

$$P_{k \rightarrow l}(T) = \left([\Psi_l(T)]_{F(t') \equiv 0} \middle| \Psi_k(T) \right) \quad (I,9)$$

Dans cette équation $[\Psi_l(T)]_{F(t') \equiv 0}$ est la fonction d'état au temps T provenant de $\Psi(0) \equiv \varphi_{al}$ par une évolution où seule intervient l'interaction $V(T)$ de la molécule avec le thermostat.

La probabilité moyenne par unité de temps de passage $k \rightarrow l$ induit par le rayonnement est donc donnée par :

$$P_{k \rightarrow l} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left\langle \left| P_{k \rightarrow l}(T) \right|^2 \right\rangle \quad (I,10)$$

où le symbole $\langle \rangle$ désigne une moyenne pondérée sur toutes les évolutions du système en l'absence de rayonnement, c'est-à-dire sur toutes les formes possibles de la fonction aléatoire $V(t)$. En vertu du principe de conservation de l'énergie, et bien que cela ne soit pas cohérent avec l'hypothèse faite au départ suivant laquelle l'onde électromagnétique n'est pas quantifiée, on écrit alors que l'énergie mise en jeu sur cette onde par unité de temps par le système microphysique, (énergie effectivement observable dans une expérience de spectroscopie, où l'on mesure l'atténuation de l'onde par traversée de la matière) est donnée par :

$$T \xrightarrow{\infty} \frac{W_{i \rightarrow f}}{T} = h \nu \quad P_{k \rightarrow l} \quad (I,11)$$

Dans cette égalité ν est la fréquence de l'onde électromagnétique utilisée. Notons que la relation (I,11) peut être démontrée rigoureusement ⁽¹²⁾ dans le cadre d'une théorie de type IIa où le rayonnement a été introduit sous forme quantifiée.

DEUXIEME PARTIE

EXEMPLE D'APPLICATION DES METHODESDE LA SPECTROSCOPIE THEORIQUE.

Il n'est pas possible, dans les limites du présent texte, d'envisager le développement de toutes les théories évoquées dans la première partie. Ces théories, ainsi que leurs connexions avec les résultats expérimentaux d'une part et la thermodynamique des processus irréversibles d'autre part, fait l'objet d'un texte plus important actuellement en cours de rédaction. Nous donnerons seulement un exemple de la façon dont on peut effectuer le bilan énergétique dans le cadre de la théorie IIB qui est la plus simple à mettre en oeuvre. Puisque dans cette théorie seul le système matériel est quantifié, c'est sur lui que l'on effectuera le bilan énergétique, en postulant, comme il a été dit plus haut, l'équivalence entre ce bilan et le bilan sur le rayonnement.

Le calcul sera effectué ici en prenant pour point de départ, non pas directement les formules (I,9) et (I,10), mais un raisonnement simple dû à Akhiezer et Pomeranchuk (¹³) et cité par Fano (¹⁰). Ce raisonnement est équivalent à l'emploi des formules (I,9) et (I,10) mais il a de plus l'avantage de présenter comme conséquences d'un même bilan plusieurs relations d'utilisation courante.

a - Expressions de l'énergie mise en jeu pendant l'interaction.

Soit un système physique A, quantifié, une molécule par exemple, plongé dans un thermostat et soumis à l'action d'une onde électromagnétique. On désignera par H_a l'Hamiltonien de A isolé, $V(t)$ l'Hamiltonien d'interaction entre A et le thermostat (non quantifié), et $F(t)$ l'Hamiltonien d'interaction entre A et le rayonnement. On posera de plus $H = H_a + V(t) + F(t)$.

1° Expression classique.

On fera un bilan énergétique sur le système A entre les instants 0 et T. Pour cela, on remarquera qu'il existe dans le problème deux éléments aléatoires qui sont, d'une part, l'énergie du système au temps $t = 0$, et d'autre part la fonction aléatoire $V(t)$ qui représente l'action du thermostat sur la molécule A.

Soit E la variation de la somme des énergies interne et potentielle du système microphysique A pendant l'intervalle $(0, T)$. Introduisons la probabilité $P(E, T)dE$ pour que, pendant l'intervalle $(0, T)$ l'énergie ainsi mise en jeu soit comprise entre E et $E + dE$, donc pour que l'énergie contenue dans A passe d'une valeur E_0 à une valeur E_T comprise entre $E_0 + E$ et $E_0 + E + dE$. On peut ainsi introduire l'énergie moyenne $E(T)$ mise en jeu entre 0 et T :

$$\bar{E}(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} EP(E, T) dE \quad (\text{II}, 1)$$

Exprimons alors $P(E, T)$ à l'aide de la probabilité conditionnelle (ou probabilité de transition) $W(E_0 + E, T ; E_0, 0)$ pour que l'énergie contenue ^{dans} A soit égale à $E_0 + E$ à l'instant T sachant qu'elle est E_0 à l'instant 0 (cette probabilité tient précisément compte du caractère aléatoire de $V(E)$). On a ainsi :

$$P(E, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} W(E_0 + E, T ; E_0, 0) P(E_0) dE_0 \quad (\text{II}, 2)$$

où $P(E_0) dE_0$ est la probabilité pour qu'à un instant origine $t = 0$ l'énergie de A soit comprise entre E_0 et $E_0 + dE_0$. Cette équation peut également s'écrire, d'après la propriété bien connue de la fonction de Dirac :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(a - x) f(x) dx = f(a) \quad (\text{II}, 3)$$

$$P(E, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(E_0) dE_0 \int_{E_T - E_0 = -\infty}^{+\infty} \delta(\Delta E(T) - E) W(E_0 + \Delta E(T), T ; E_0, 0) \cdot d(\Delta E(T)) \quad (\text{II}, 4)$$

ou encore :

$$P(E, T) = \ll \delta(E(T) - E) \gg \quad (\text{II}, 5)$$

Dans (II,5) le crochet $\langle\langle \rangle\rangle$ symbolise une moyenne pondérée prise à l'instant T à la fois sur l'énergie initiale E_0 et sur toutes les évolutions possibles de $V(t)$ entre $t = 0$ et $t = T$.

L'équation (II,1) s'écrit ainsi :

$$\bar{E}(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} E \langle\langle \delta(E(T)-E) \rangle\rangle dE \quad (\text{II,6})$$

2° Transposition en mécanique quantique : Relation fondamentale.

On sait que l'expression d'une moyenne s'écrit en mécanique quantique en prenant la trace du produit de l'opérateur densité par l'opérateur qui représente l'observable dont on veut calculer la moyenne. Ici, puisque la moyenne de (II,6) est prise à l'instant T , l'opérateur densité que l'on introduit se rapportera au système A à l'instant T , soit $\rho(T)$.

D'où :

$$\bar{E}(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} E \left\langle \text{Trace} \left\{ \rho(T) \delta \left(\frac{1}{T} \int_0^T (H(T') - \tilde{H}(t')) dt' - E \right) \right\} \right\rangle dE \quad (\text{II,7})$$

Puisque l'opération $\text{Trace} \left\{ \rho(T) \delta \left(\frac{1}{T} \int_0^T (H(T') - \tilde{H}(T')) dt' - E \right) \right\}$ ne porte en définitive que sur l'état statistique du système A au temps T (donc au temps 0), mais non sur toutes les évolutions possibles entre 0 et T , il subsiste dans (7) une moyenne pondérée $\langle \rangle$ par rapport à toutes les fonctions $V(t)$ possibles.

De plus, pour passer de (II,6) à (II,7) on a écrit l'échange d'énergie sous la forme :

$$\Delta E(T) = \frac{1}{T} \int_0^T (E(t) - E'(t)) dt \quad (\text{II,8})$$

où $E(t)$ est l'énergie qui caractérise le système A à l'instant t dans son évolution réelle sous l'influence de $V(t)$ et de $F(t)$ et où $E'(t)$ est l'énergie que posséderait A s'il évoluait seulement sous l'influence de $V(t)$.

Ainsi, dans le passage de l'expression classique (II,6) à l'expression quantique (II,7), $E(T)$ doit être remplacé par $H(t) = H_a + V(t)$, alors que pour tenir compte du fait que $E'(t)$ est indé-

pendant de $F(t)$, on le remplacera par l'opérateur $\tilde{H}(t) = \tilde{H}_a + \tilde{V}(t)$ qui est analytiquement identique à $H(t)$ mais que l'on dote en plus de la propriété de commuter avec $F(t)$.

En posant

$$\mathcal{H}(T) = \frac{1}{T} \int_0^T H(T') dT'$$

et

$$\tilde{\mathcal{H}}(T) = \frac{1}{T} \int_0^T \tilde{H}(T') dT'$$

il vient ainsi :

$$\bar{E}(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} E \langle \text{Trace} \{ \rho(T) \delta(\mathcal{H}(T) - \tilde{\mathcal{H}}(T) - E) \} \rangle dE \quad (\text{II},9)$$

On exprimera maintenant dans (II,9) la fonction de Dirac à l'aide de définition intégrale bien connue

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ix\tau} d\tau$$

D'où, après avoir interverti les intégrations sur E et sur τ :

$$\bar{E}(T) = (2\pi\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} E e^{-i\hbar^{-1}E\tau} dE \right) \langle \text{Trace} \{ \rho(T) e^{i\hbar^{-1}(\mathcal{H}(T) - \tilde{\mathcal{H}}(T))\tau} \} \rangle d\tau$$

En utilisant les propriétés

$$\int_{-\infty}^{+\infty} E e^{-i\hbar^{-1}E\tau} dE = \hbar^2 2\pi i \delta'(\tau)$$

et

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta'(x-a)g(x) dx = - \left[\frac{dg}{dx} \right]_{x=a}$$

on obtient alors la relation suivante :

$$\bar{E}(T) = -i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial \tau} f(\tau, T) \right]_{\tau=0} \quad (\text{II},10)$$

avec

$$f(\tau, T) = \langle \text{Trace} \{ \rho(T) e^{i\hbar^{-1}(\mathcal{H}(T) - \tilde{\mathcal{H}}(T))\tau} \} \rangle$$

Cette relation généralise au domaine non linéaire en $F(t)$ et pour le moment d'ordre 1 de la distribution spectrale

$$\bar{E} \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \omega I(\omega) d\omega$$

le théorème de spectroscopie théorique linéaire suivant lequel ce moment est égal à la dérivée première prise pour $\tau = 0$ de la fonction d'autocorrélation de $F(t)$.

3° Diverses formes de la relation (II,10).

Nous allons voir maintenant que la relation (II,10) peut être transformée et apparaître sous des formes plus directement liées à la notion de bilan énergétique.

Pour cela, calculons la dérivée par rapport à τ . On a immédiatement

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = \left\langle \text{Trace} \left\{ \rho(T) i\hbar^{-1} (\mathcal{H}(T) - \tilde{\mathcal{H}}(T)) e^{i\hbar^{-1} (\mathcal{H}(T) - \tilde{\mathcal{H}}(T)) \tau} \right\} \right\rangle$$

D'où en portant dans (II,10)

$$\bar{E}(T) = \left\langle \text{Trace} \left\{ \rho(T) (\mathcal{H}(T) - \tilde{\mathcal{H}}(T)) \right\} \right\rangle \quad (\text{II},11)$$

Mais d'après la relation (I,5)

$$\begin{aligned} \rho(T) &= u(T) \rho(0) u^{-1}(T) \\ \text{avec } u(T) &= \mathcal{L} \exp(-i\hbar^{-1} \int_0^T (H(t') + F(t')) dt') \end{aligned}$$

(où $H(t') = H_a + V(t')$)

Puisque $\tilde{\mathcal{H}}(T)$ commute avec $F(t')$ quel que soit t' , donc avec $u(T)$, on peut alors écrire :

$$\begin{aligned}
\text{Trace}\{\rho(T)\tilde{\mathcal{H}}(T)\} &= \text{Trace}\{u(T)\rho(0)u^{-1}(T)\tilde{\mathcal{H}}(T)\} \\
&= \text{Trace}\{u(T)\rho(0)\tilde{\mathcal{H}}(T)u^{-1}(T)\} \\
&= \text{Trace}\{\rho(0)\tilde{\mathcal{H}}(T)\} \\
&= \text{Trace}\{\rho(0)\mathcal{H}(T)\} \\
&= \text{Trace}\left\{\rho(0) \left[H_a + \frac{1}{T} \int_0^T \text{Trace}\{\rho(0)V(T')dT'\} \right]\right\}
\end{aligned}$$

Pour $T \rightarrow \infty$ le second terme est négligeable devant le premier et il vient :

$$\bar{E}(T) = \left\langle \text{Trace}\{\mathcal{H}(T)\rho(T) - \mathcal{H}(0)\rho(0)\} \right\rangle \quad (\text{II},12)$$

Cette relation exprime que l'énergie échangée par le système A avec l'extérieur entre 0 et T est la différence entre les valeurs moyennes de l'opérateur :

$$\frac{1}{t} \int_0^t H(t') dt'$$

calculées aux instants 0 et T, compte tenu de toutes les évolutions possibles du potentiel $V(t)$ dû au thermostat, entre 0 et T; C'est donc un bilan entre 0 et T portant sur l'énergie contenue dans A.

Il est maintenant possible de transformer la relation (II,12) (ou la relation équivalente (II,11)) pour la mettre sous une dernière forme, d'utilisation plus commode en spectroscopie.

Pour cela, on remarquera que :

$$\rho(T) - \rho(0) = \int_0^T \dot{\rho}(t) dt \quad (\text{II},13)$$

D'où, en portant (II,13) dans (II,12) :

$$\bar{E}(T) = \int_0^T \left\langle \text{Trace}\{\mathcal{H}(T)\dot{\rho}(t)\} \right\rangle dt + \left\langle \text{Trace}\{\mathcal{H}(T)\rho(0) - \mathcal{H}(0)\rho(0)\} \right\rangle$$

Ou, en utilisant la loi de dérivation d'un opérateur par rapport au temps en mécanique quantique :

$$\bar{E}(T) = -i\hbar^{-1} \int_0^T \text{Trace} \left\langle \mathcal{H}(T) [H(t) + F(t), \rho(t)] \right\rangle dt \\ + \left\langle \left\{ \frac{1}{T} \int_0^T (V(t') - V(0)) dt' \rho(0) \right\} \right\rangle$$

On verra que le premier terme du membre de droite est proportionnel à T ; or on peut se rendre compte que le second terme reste fini lorsque $T \rightarrow \infty$; comme c'est dans cette limite que l'on considèrera finalement $\bar{E}(T)$ puisqu'on calculera

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \bar{E}(T) \quad)$$

on peut donc négliger ce second terme.

Pour la même raison, on peut également remplacer dans le premier terme $\mathcal{H}(t)$ par sa limite pour les très grandes valeurs de T , c'est à dire $H_a + \frac{1}{T} \int_0^T V(t') dt' \cong H_a$

car la perturbation $V(t)$ due au thermostat à une moyenne nulle lorsque celui est en équilibre thermodynamique comme c'est le cas ici.

On peut ainsi écrire :

$$\bar{E}(T) = -i\hbar^{-1} \int_0^T \left\langle \text{Trace} \left\{ H_a [H(t) + F(t), \rho(t)] \right\} \right\rangle dt \quad (\text{II}, 14)$$

soit, en utilisant la possibilité de permutation circulaire des opérateurs sous le symbole Trace :

$$\bar{E}(T) = -i\hbar^{-1} \int_0^T \left\langle \text{Trace} \left\{ [\rho(t), H_a] (V(t) + F(t)) \right\} \right\rangle dt$$

Or, puisque

$$\text{Trace} \left\{ [\rho(t), V(t) + F(t)] (V(t) + F(t)) \right\} \equiv 0$$

Il vient

$$\begin{aligned} \bar{E}(T) &= -i\hbar^{-1} \int_0^T \left\langle \text{Trace} \left\{ \left[\rho(t), H_a + V(t) + F(t) \right] (V(t) + F(t)) \right\} \right\rangle dt \\ &= - \int_0^T \left\langle \text{Trace} \left\{ (V(t) + F(t)) \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} \right\} \right\rangle dt \quad (\text{II}, 15) \end{aligned}$$

Il convient ici de faire une remarque importante : on constate, en effet, expérimentalement, que lors de l'absorption d'une onde électromagnétique par des molécules plongées dans un thermostat, l'état d'équilibre de celles-ci reste toujours très proche de l'équilibre thermodynamique caractérisé par la température θ du thermostat. Ceci signifie que pendant une durée très longue, l'énergie de chaque molécule est en moyenne restée constante (régime stationnaire de non-équilibre) c'est à dire que :

$$\bar{E}(T) \equiv 0 \quad (\text{II}, 16)$$

ou encore d'après la relation (II, 15) :

$$- \int_0^T \left\langle \text{Trace} \left\{ F(t) \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} \right\} \right\rangle dt = - \left[- \int_0^T \left\langle \text{Trace} V(t) \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} \right\rangle dt \right] \quad (\text{II}, 17)$$

Cette dernière relation exprime que l'énergie puisée par la molécule dans l'onde électromagnétique a été intégralement transmise par la molécule au thermostat. Ainsi la molécule ne joue qu'un rôle d'intermédiaire entre le rayonnement et le thermostat. La quantité d'énergie perdue par le rayonnement et qui est dite, à tort, absorbée par la molécule, n'est autre que la valeur numérique du membre de gauche de (17), que l'on posera égal à $\bar{E}'(T)$. D'où

$$\bar{E}'(T) = - \int_0^T \left\langle \text{Trace} \left\{ F(t) \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} \right\} \right\rangle dt \quad (\text{II}, 18)$$

Cette dernière relation exprime explicitement l'énergie échangée $\bar{E}'(T)$ entre la molécule et le rayonnement électromagnétique

et ceci à l'aide du potentiel dû au rayonnement lui-même, alors que la relation (II,12) mettrait plutôt en évidence la variation d'énergie interne de la molécule. Remarquons que dans l'une et l'autre de ces relations, le thermostat et l'onde incidente interviennent tous deux implicitement dans la variation de $\rho(t)$ avec t à cause de la présence de $V(t)$ et de $F(t)$ dans l'équation du mouvement de $\rho(t)$.

b - Calcul du coefficient d'absorption.

Supposons, à titre d'exemple, que le couplage entre la molécule et le champ électromagnétique soit de type dipolaire électrique. On a alors :

$$F(t) = -\vec{\mu} \vec{\mathcal{E}}^{(i)}(t) = -\sum_{\omega} \mathcal{E}_{\omega}^{(i)} \vec{e}_{\omega} \cos(\omega t + \varphi_{\omega}) \quad (\text{II},19)$$

Il convient de remarquer ici que la valeur $|\vec{\mathcal{E}}^{(i)}(t)|$ du champ qui atteint la molécule est plus faible que celle qui caractérise le champ électromagnétique à l'extérieur du fluide, soit :

$|\vec{\mathcal{E}}^{(e)}(t)|$. Cet amoindrissement est dû à l'effet d'environnement sur la molécule et le rapport $\mathcal{E}_{\omega}^{(i)}/\mathcal{E}_{\omega}^{(e)}$ pourrait être exprimée en fonction des constantes diélectriques ϵ_0 et ϵ_{∞} du fluide lui-même, par exemple ⁽¹⁴⁾ :

$$\left(\frac{\mathcal{E}_{\omega}^{(i)}}{\mathcal{E}_{\omega}^{(e)}}\right)^2 = \frac{(\epsilon_0 + 2)(\epsilon_{\infty} + 2)}{9}$$

Dans (II,19) on a décomposé $\mathcal{E}^{(i)}(t)$ en ondes sinusoïdales de fréquence angulaire ω , d'amplitude $\mathcal{E}_{\omega}^{(i)}$, de polarisation \vec{e}_{ω} et de phase à l'origine du temps φ_{ω} . Soit $\vec{\mu}$ l'opérateur moment dipolaire permanent de la molécule. En portant (II,19) dans (II,18) il vient, après intégration par parties et en ne conservant que le terme dont la contribution sera proportionnelle à T :

$$\bar{E}'(T) = \sum_{\omega} \mathcal{E}_{\omega}^{(i)} \vec{e}_{\omega} \omega \int_0^T \langle \text{Trace} \{ \vec{\mu} \rho(t) \} \sin(\omega t + \varphi_{\omega}) \rangle dt \quad (\text{II},20)$$

Or on peut définir :

$$\langle \text{Trace} \{ \vec{\mu} \rho(t) \} \rangle = \overline{\langle \mu(t) \rangle} \quad (\text{II},21)$$

Dans le domaine de l'optique linéaire où nous nous limitons ici, on introduira une admittance complexe $\chi_\omega = \chi'_\omega - i\chi''_\omega$ attachée à la molécule, indépendante de $\mathcal{E}_\omega^{(i)}$, et on posera :

$$\overline{\langle \vec{\mu}(t) \rangle} = \sum_{\omega'} \mathcal{E}_{\omega'}^{(i)} \frac{e_{\omega'}}{\omega'} \chi_{\omega'} \cos(\omega' t + \varphi_{\omega'} + \Delta\varphi_{\omega'}) \quad (\text{II},22)$$

En portant (II,21) et (II,22) dans (II,20) on obtient, après quelques calculs, l'énergie absorbée par molécule par unité de temps, soit :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{E'(T)}{T} = - \sum_{\omega} \mathcal{E}_{\omega}^{(i)2} \cdot \frac{\omega}{2} \mathcal{J}_m \{ \chi_{\omega} \}$$

Le coefficient d'absorption pour une molécule: $\alpha(\omega)$, n'est autre que le quotient de l'énergie absorbée par cette molécule par unité de temps, à partir de la composante $\mathcal{E}_{\omega}^{(i)}$, divisé par le flux d'énergie incident relatif à cette composante, soit $c \mathcal{E}_{\omega}^{(e)2} / 8\pi$, d'où :

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{c} \cdot \frac{\mathcal{E}_{\omega}^{(i)2}}{\mathcal{E}_{\omega}^{(e)2}} \cdot \omega \cdot [-\mathcal{J}_m \{ \chi_{\omega} \}] \quad (\text{II},23)$$

Il convient d'insister sur le fait que cette relation n'est ensuite utilisable que pour calculer le coefficient d'absorption d'une solution polaire diluée. En effet pour étudier le cas de milieux polaires denses il aurait fallu dès la relation II,1 introduire un bilan énergétique portant sur l'ensemble des molécules polaires en interaction. Ainsi par la suite, sa susceptibilité électrique χ_{ω}^M relative à l'ensemble des molécules polaires en solution sera reliée à l'admittance χ_{ω} définie ci-dessous par la relation

$$\chi_{\omega}^M = N \chi_{\omega}$$

où N est le nombre de molécules polaires par unité de volume.

TROISIEME PARTIE

CALCUL DU PROFIL SPECTRAL

Nous appliquerons la relation (II,23) dans deux cas. Le premier, très simple, est celui où l'on calcule l'admittance à l'aide de la théorie de Debye de la dispersion de la constante diélectrique dans les liquides polaires, (absorption non résonnante par rapport à la rotation). Le second cas, plus général, peut servir de base à un calcul numérique dès que l'on connaît les diverses fonctions d'autocorrélation attachées à la fonction aléatoire $V(t)$ caractérisant l'interaction entre le système microphysique A et le thermostat.

a - Absorption dipolaire de Debye.

On peut montrer ⁽¹⁵⁾ que, pour des fréquences très faibles devant toutes les fréquences de résonnance, les parties réelles et imaginaires ϵ' et ϵ'' de la constante diélectrique complexe $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ d'un liquide polaire sont données par :

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

où ϵ_s et ϵ_{∞} sont les constantes diélectriques caractérisant le liquide pour des excitations de fréquence nulle et de fréquence très grande devant toutes les fréquences résonnantes. La constante τ caractérise le retard entre l'orientation des molécules dans le champ extérieur et la phase de ce champ extérieur.

Puisque l'admittance χ_{ω} est telle que

$$\epsilon = 1 + 4\pi N \chi_{\omega}$$

On a donc

$$-\Im\{\chi_\omega\} = \frac{1}{4\pi N} \epsilon'' = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{4\pi N} \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Or d'après la formule de Langevin-Debye

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{4\pi N \mu^2}{3kT}$$

(N est le nombre de molécules de moment dipolaire permanent μ par unité de volume). D'où le coefficient d'absorption monomoléculaire pour l'absorption non résonnante en milieu polaire dilué :

$$\alpha = \frac{4\pi}{c} \cdot \left[\frac{\epsilon^{(i)}}{\epsilon^{(e)}} \right]^2 \omega \cdot [-\Im\{\chi_\omega\}] = \frac{\omega}{c} \cdot \frac{4\pi N \mu^2}{3kT} \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \left[\frac{\epsilon^{(i)}}{\epsilon^{(e)}} \right]^2$$

(III,1)

b - Calcul de l'admittance dans le cas général (§)

I - Formulation générale.

Dans la théorie de Debye qui a été rappelée en a), on ne tient compte du caractère aléatoire de la fonction $V(t)$ que par l'introduction d'un seul paramètre τ , qui est relié à la friction dynamique subie par une molécule polaire en rotation du fait de la présence des molécules voisines, (friction dynamique que l'on assimile pour le calcul effectif à la viscosité qu'opposerait le liquide à la rotation d'une sphère macroscopique). Il est certain que l'unique paramètre τ ne tient compte que très imparfaitement de la complexité des interactions de la molécule avec le thermostat et on peut espérer qu'une approche plus rigoureuse rende compte avec plus de fidélité de la structure du spectre. C'est une telle approche qui sera présentée ici. Elle ne se rapporte pas seulement au spectre non résonnant, mais peut être appliquée au calcul du coefficient d'absorption dans toute région spectrale même au voisinage de fréquences de résonance de la molécule isolée.

On utilisera pour calculer l'admittance qui intervient dans la relation (II,23) le théorème (¹⁶) valable dans le domaine de linéarité entre réponse et excitation :

$$\chi_\omega = -2\pi G_r(\omega) \quad (\text{III,2})$$

(§) Ce calcul a été effectué avec la collaboration de M. D. Robert.

où $G_r(\omega)$ est la composante de Fourier de fréquence angulaire de la fonction de Green monomoléculaire retardée

$$G_r(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-}^{+} G_r(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (\text{III},3)$$

$$G_r(\tau) = -i\theta(\tau) \langle \text{Trace} \{ \rho(0) [\vec{\mu}, \vec{\mu}(\tau)] \} \rangle \quad (\text{III},4)$$

où

$$\theta(\tau) = \begin{cases} 1 & \text{pour } \tau > 0 \\ 0 & \text{pour } \tau < 0 \end{cases}$$

De plus

$$\vec{\mu}(\tau) = \exp\left\{i\hbar^{-1} \int_0^\tau (H_a + V(t')) dt'\right\} \vec{\mu} \exp\left\{-i\hbar^{-1} \int_0^\tau (H_a + V(t')) dt'\right\} \equiv G(\tau) \vec{\mu}$$

il vient alors

$$G_r(\tau) = -i\theta(\tau) \langle \text{Trace} \{ \rho(0) \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}(\tau) - \rho(0) \vec{\mu}(\tau) \cdot \vec{\mu} \} \rangle \quad (\text{III},5)$$

D'où en prenant la trace dans une base arbitraire complète $\{\Psi_i\}$ définie sur l'ensemble Ω des variables angulaires d'orientation du moment dipolaire $\vec{\mu}$ d'une molécule, il vient

$$G_r(\tau) = -i\theta(\tau) \sum_{i,j,k} \left\{ (i|\rho(0)|j)(j|\vec{\mu}|k)(k|G(\tau)\vec{\mu}|i) - (i|\rho(0)|j)(j|G(\tau)\vec{\mu}|k)(k|\vec{\mu}|i) \right\} \quad (\text{III},6)$$

avec

$$(i|A|j) \equiv \int \Psi_i^* A \Psi_j d\Omega$$

qui fait l'objet de travaux en cours. Rappelons seulement que, si l'on connaît les propriétés statistiques de la fonction aléatoire $V(t)$, on peut calculer $G_r(t)$; donc, en portant III,9 dans III,3 et III,2 et en utilisant la relation fondamentale II,23 on obtient ainsi pour le coefficient d'absorption par molécule :

$$\alpha(\omega) = -\frac{4\pi}{c} \left[\frac{E_w^{(i)}}{E_w^{(e)}} \right]^2 \sum_{l,m} \left[i \sum_{\substack{i,j \\ l,m}} \rho_{ii} (i|\vec{\mu}|j)(l|\vec{\mu}|m) \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(\tau) e^{i\omega\tau} \left\{ (j|i|G(\tau)|lm) - (i|j|G(\tau)|lm) \right\} d\tau \right] \quad (\text{III},10)$$

Cette relation permet de calculer le profil du spectre d'absorption si l'on a pu obtenir au préalable les fonctions d'autocorrélation de la fonction aléatoire $V(t)$ qui caractérise l'effet perturbateur du solvant.

Ce sont les fonctions d'autocorrélation qui interviennent dans les éléments de matrice de $G(\tau)$ qui jouent, eux, le rôle de fonction de relaxation pour le moment dipolaire. Ces éléments de matrice introduisent un élargissement des raies dans le cas des gaz ou déterminent le détail des massifs d'absorption dans le cas des solutions liquides.

II - Cas particuliers très simples.

1°) Nous allons d'abord utiliser la relation (III,10) dans un cas instructif et particulièrement simple qui est celui où il n'existe pas de thermostat. (Soit $V(t) \equiv 0$). Dans ce cas le comportement de la molécule ne peut être que réversible.

On a ainsi $G(\tau) = \exp(ih^{-1}H_0^X\tau)$ et $G(\tau)$

ne peut avoir que des éléments non nuls du type $(lk|G|lm)$, $(jk|G|lk)$ ou $(jk|G|jk)$.

D'où en posant $\omega_{ij} = \pi^{-1} (E_i - E_j)$:

$$G_r(\tau) = -i\theta(\tau) \sum_{ij} \rho_{ii} |(i|\vec{\mu}|j)|^2 (e^{-i\omega_{ij}\tau} - e^{+i\omega_{ij}\tau})$$

et

$$G_r(\tau) = \frac{i}{2\pi} \sum_{ij} \rho_{ii} |(i|\vec{\mu}|j)|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \theta(\tau) [e^{i(\omega+\omega_{ij})\tau} - e^{i(\omega-\omega_{ij})\tau}] d\omega$$

Or on sait que

$$\int_0^{\infty} e^{ix\tau} d\tau = i\mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) + \pi\delta(x) \text{ avec } \mathcal{P}\left(\frac{1}{x}\right) = \begin{cases} \frac{1}{x} & (x \neq 0) \\ 0 & (x = 0) \end{cases}$$

Il vient donc

$$G_r(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \rho_{ii} |(i|\vec{\mu}|j)|^2 \left\{ \mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega-\omega_{ij}}\right) - \mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega+\omega_{ij}}\right) - i[\pi\delta(\omega-\omega_{ij}) - \pi\delta(\omega+\omega_{ij})] \right\}$$

D'où en utilisant les relations

$$\epsilon' = 1 + 4\pi N \operatorname{Re}\{\chi_\omega\} = 1 - 8\pi N \operatorname{Re}\{G_r(\omega)\}$$

$$\epsilon'' = 4\pi N [-\operatorname{Im}\{\chi_\omega\}] = -8\pi N \operatorname{Im}\{G_r(\omega)\}$$

il vient pour les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique et pour le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$:

$$\epsilon' = 1 + 4\pi N \sum_{ij} \rho_{ii} |(i|\vec{\mu}|j)|^2 \mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega+\omega_{ij}} - \frac{1}{\omega-\omega_{ij}}\right)$$

$$\epsilon'' = \frac{cN}{\omega} \alpha(\omega) \left[\frac{\mathcal{E}_\omega^{(e)}}{\mathcal{E}_\omega^{(i)}} \right]^2 = 4\pi^2 N \sum_{ij} \rho_{ii} |(i|\vec{\mu}|j)|^2 [\delta(\omega-\omega_{ij}) - \delta(\omega+\omega_{ij})]$$

(III,11)

Ces deux relations peuvent également, après quelques transformations simples, être décrites sous la forme équivalente :

$$\epsilon' = 1 + 4\pi N \sum_{ij} [\rho_{jj} - \rho_{ii}] |(i|\vec{\mu}|j)|^2 \mathcal{P}\left(\frac{1}{\omega+\omega_{ij}}\right)$$

$$\epsilon'' = \frac{cN}{\omega} \alpha(\omega) \left[\frac{\mathcal{E}_\omega^{(e)}}{\mathcal{E}_\omega^{(i)}} \right]^2 = -4\pi^2 N \sum_{ij} [\rho_{jj} - \rho_{ii}] |(i|\vec{\mu}|j)|^2 \delta(\omega+\omega_{ij})$$

(III,12)

On obtient ainsi pour profil d'absorption un ensemble de singularités δ situées dans le spectre aux endroits des fréquences internes $-\omega_{ij}$ (rotation, vibration, etc...) non perturbées du système microphysique. La présence de ces singularités est directement reliée au caractère reversible du comportement du système. Plus généralement, on peut dire que l'aspect non discret des profils d'absorption est directement dû à l'irréversibilité du comportement du système absorbant plongé dans son thermostat (à l'exception toutefois du cas où le spectre énergétique de la molécule absorbante est lui-même continu ; l'élargissement par effet Doppler serait à ranger dans cette dernière catégorie, car dans ce cas on peut considérer que les niveaux énergétiques du système absorbant isolé accessibles à l'expérience sont donnés par $E'_j = E_j + (1/2)mv_x^2$ où la projection v_x de la vitesse de la molécule sur la direction d'observation peut prendre toutes les valeurs entre $-\infty$ et $+\infty$.

Une conclusion analogue est relative aux propriétés de dispersion mises en évidence par les relations (III,11) ou (III,12). Supposons, en effet, que $E_j > E_i$. Puisqu'on a pris pour ρ une distribution canonique on a donc $\rho_{jj} < \rho_{ii}$; de plus $\omega_{ij} = \frac{1}{\hbar}(E_i - E_j)$ est négatif et, aux environs de $\omega = -\omega_{ij}$,

$$\epsilon' = 1N - \int \left(\frac{1}{\omega - \omega_{ji}} \right)$$

est une fonction toujours croissante de ω . Il n'y a donc pas de dispersion anormale. La dispersion anormale doit en effet être considérée elle aussi comme une conséquence directe de l'irréversibilité du comportement de la molécule absorbante. Ce fait se retrouve dans la théorie classique de la dispersion où l'on montre que la dispersion anormale provient de la présence, dans les équations du mouvement d'un oscillateur, d'un terme de freinage proportionnel à la vitesse de l'oscillateur. Ce terme de freinage correspond à une dissipation de l'énergie de l'oscillateur dans le milieu ambiant et fait disparaître la symétrie des solutions de cette équation par rapport au changement $t \rightarrow -t$; il traduit donc lui aussi, mais en termes macroscopiques, l'irréversibilité du comportement de l'oscillateur.

2°) Transfert énergétique direct entre rayonnement et degrés de liberté de translation dans un champ extérieur constant.

Considérons enfin une molécule caractérisée par deux degrés de liberté : rotation et translation ; on supposera de plus que cette molécule est en interaction avec un ensemble de perturbateurs privés de degrés de liberté internes et fixés en des points répartis arbitrairement. Cet ensemble ne peut pas constituer un thermostat puisqu'il n'est pas apte à échanger de l'énergie avec la molécule et, encore moins, à l'échanger de façon irréversible. Néanmoins il peut servir de modèle pour un solvant liquide, dans la mesure où l'on fait abstraction de l'influence de l'excitation possible des degrés de liberté du thermostat sur la forme du spectre et où l'on se limite à une théorie "réversible", où les transitions se traduiront sur le spectre d'absorption par des singularités sans largeur. Bien que très schématique, ce modèle n'est pas sans intérêt car il met en évidence certaines possibilités d'absorption n'existant pas pour la molécule isolée et pouvant aider à la compréhension des mécanismes qui interviennent dans les processus d'absorption réels.

Soit :

$$H = H_r + H_t + V = \frac{-\hbar^2}{2I} \nabla_{\theta}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(r, \theta)$$

L'Hamiltonien attaché à la molécule; I est le moment d'inertie de la molécule par rapport à son centre de gravité, m sa masse et r et θ symbolisent respectivement l'ensemble des coordonnées de translation et de rotation de cette molécule. V est le potentiel d'interaction avec les molécules voisines. Puisque celles-ci sont supposées fixes et immobiles, V est indépendant du temps et peut être considéré comme un potentiel extérieur constant dans lequel évolue la molécule. Le coefficient d'absorption par molécule en milieu polaire dilué est donné dans ce cas par une relation identique à (III, 11) où les ψ_i sont maintenant les diverses fonctions propres de H et les ω_{ij} les diverses fréquences de transitions possibles entre ces états propres. Le profil est donc constitué, d'après (III, 12)

par la juxtaposition de singularité du type :

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \cdot \left[\frac{\mathcal{E}_\omega^{(i)}}{\mathcal{E}_\omega^{(e)}} \right]^2 (\rho_{ii} - \rho_{jj}) | \langle i | \vec{\mu} | j \rangle |^2 \delta(\omega + \omega_{ij})$$

Il faut remarquer ici que, puisque le volume occupé par la molécule mobile dans le "solvant" peut être très grand, les niveaux E_j peuvent être très rapprochés de sorte qu'en définitive, la sommation sur j se transforme en intégration et que $\sum_{ij} \alpha_{ij}(\omega)$ soit une fonction continue de ω .

Néanmoins, comme le spectre énergétique de H est difficile à connaître à cause de la complexité de $V(r, \theta)$, ce résultat n'a pas beaucoup d'intérêt. Par contre, on peut étudier la structure de ce spectre par approximations en prenant la Trace non plus dans la base des fonctions propres de H mais dans la base des fonctions propres de $H_r + H_t + V(r)$ ou $V(r)$ est un potentiel indépendant de θ qui tient déjà compte, par exemple, des caractéristiques principales des actions répulsives qui s'exercent entre la molécule mobile et les molécules fixes. Les fonctions propres de H_r (rotation) seront désignées par $|\alpha\rangle$ et celles de $H_t + V(r)$ (translation) par $|\xi\rangle$, les valeurs propres correspondantes étant E_α^0 et E_ξ^0 . Avec ces notations, le coefficient d'absorption par molécule, s'écrit :

$$\alpha(\omega) = k \int_0^\infty \text{Trace} \{ \rho(0) \vec{\mu} \vec{\mu}(\tau) - \rho(0) \vec{\mu}(\tau) \vec{\mu} \} e^{i\omega\tau} d\tau \quad (\text{III}, 13)$$

avec

$$k = \frac{4\pi\omega}{c} \cdot \left[\frac{\mathcal{E}_\omega^{(i)}}{\mathcal{E}_\omega^{(e)}} \right]^2$$

$\vec{\mu}$ est l'opérateur moment dipolaire de la molécule polaire (*). Si, comme il a été dit plus haut, la Trace est prise dans la base des $|\alpha\rangle|\xi\rangle = |\alpha\xi\rangle$ l'opérateur $\vec{\mu}(\tau)$ est égal à $U^{-1}(\tau) \vec{\mu} U(\tau)$ avec

$$U(\tau) = \exp(-i\hbar^{-1}(H_r + H_t + V(r) + (V(r, \theta) - V(r))\tau))$$

(*) On remarquera que dans l'équation (III, 13) la moyenne $\langle \rangle$ qui figure dans la relation (III, 10) a disparu. En effet dans le modèle simplifié étudié ici, V n'est pas une fonction aléatoire puisque les molécules perturbatrices sont fixes.

$$U(\tau) = \exp(-i\hbar^{-1}(H_r + H_t + V(r) + \Delta V(r, \theta))\tau)$$

Il est facile de montrer (voir par exemple l'article de Tsao et Curnutte cité dans les références générales, ou encore la référence (12)), que l'équation (III,13) peut s'écrire sous la forme bien connue :

$$\alpha(\omega) = k \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \int_0^T dt' \text{Trace} \left\{ \rho(0) \vec{\mu}(t') \vec{\mu}(t) - \vec{\mu}(t) \vec{\mu}(t') \right\} \times e^{i\omega(t-t')}$$

ou

$$\alpha(\omega) = k \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \text{Trace} \left\{ \rho(0) \int_0^T e^{i\omega t} \vec{\mu}(t) dt \int_0^T e^{-i\omega t} \vec{\mu}^*(t) dt - \rho(0) \int_0^T e^{-i\omega t} \vec{\mu}^*(t) dt \int_0^T e^{i\omega t} \vec{\mu}(t) dt \right\}$$

soit

$$\alpha(\alpha) = k \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{\alpha' \xi'} (\alpha \xi | \rho(0) | \alpha' \xi') \left[\int_0^T dt e^{i\omega t} (\alpha \xi | \vec{\mu}(t) | \alpha' \xi') \times \int_0^T dt e^{-i\omega t} (\alpha' \xi' | \vec{\mu}^* | \alpha \xi) - \int_0^T dt e^{-i\omega t} (\alpha \xi | \vec{\mu} | \alpha' \xi') \times \int_0^T dt e^{i\omega t} (\alpha' \xi' | \vec{\mu} | \alpha \xi) \right]$$

Pour écrire cette équation, on a choisi $\rho(0)$ diagonal dans la base $\{|\alpha \xi\rangle\}$, ce qui revient à prendre un opérateur densité initial fonction de $H_r + H_t + V(r)$, par exemple la distribution canonique

$$\exp(-(H_r + H_t + V)/kT) / \text{Trace} \left\{ \exp(-(H_r + H_t + V)/kT) \right\}$$

Cette équation montre que l'absorption observée sur une onde électromagnétique de fréquence angulaire est attribuable aux composantes de Fourier de fréquence angulaire (ω) des diverses amplitudes de probabilité :

$$(\Psi_{\alpha \xi}(t) | \vec{\mu} | \Psi_{\alpha' \xi'}(t)) \quad (\text{III,14})$$

où $\Psi_{\alpha \xi}$ et $\Psi_{\alpha' \xi'}$ sont les états obtenus à partir de $|\alpha \xi\rangle$ et $|\alpha' \xi'\rangle$ par action de l'opérateur d'évolution

$$\exp(-i\hbar^{-1}(H_r + H_t + V + \Delta V)t)$$

Pour obtenir plus de détails sur la nature de ces transitions, on étudiera maintenant l'élément de matrice (III,14). Il s'écrit, en effet :

$$\exp(-i\hbar^{-1}(E_{\alpha'}^0 + E_{\xi'}^0 - E_{\alpha}^0 - E_{\xi}^0)t) \\ \times \left\{ 1 + \sum_1^{\infty} (-i\hbar^{-1})^n \int_0^t \dots \int_0^t \Delta V(t') \Delta V(t'') \dots \Delta V(t^{(n)}) dt' \dots dt^{(n)} \right\} \langle \alpha \xi | \vec{\mu} | \alpha' \xi' \rangle \quad (III,15)$$

avec

$$\Delta V(t) = \exp(i\hbar^{-1}(H_r + H_t + V(r))t) \Delta V \exp(-i\hbar^{-1}(H_r + H_t + V(r))t)$$

Le terme de (III,15), indépendant de V, peut se mettre, puisque $\vec{\mu}$ ne dépend pas de la coordonnée r, sous la forme :

$$e^{-i\hbar^{-1}(E_{\alpha'}^0 - E_{\alpha}^0)t} \langle \alpha \xi | \vec{\mu} | \alpha' \xi' \rangle \delta_{\xi \xi'} = e^{-i\hbar^{-1}(E_{\alpha'}^0 - E_{\alpha}^0)t} \langle \alpha \xi | \vec{\mu} | \alpha' \xi \rangle$$

Il rend donc compte de transitions rotationnelles pures (analogues à celles rencontrées en 1).

Si le solvant est très dilué, on peut considérer V(t) comme une faible perturbation et se limiter au développement de l'élément de matrice (III,15) jusqu'au terme en $\Delta V(t')$ inclus. Puisque $\Delta V(t')$ dépend à la fois de r et de θ , cet opérateur n'est diagonal ni dans l'ensemble des vecteurs $|\alpha\rangle$ ni dans celui des vecteurs $|\xi\rangle$. Ainsi, les termes du premier ordre en ΔV donnent lieu aux contributions de type suivant (contributions qui sont par la suite à intégrer sur t') :

$$\begin{aligned} & \langle \alpha \xi | V(t') | \alpha'' \xi \rangle \langle \alpha'' \xi | \vec{\mu} | \alpha' \xi \rangle & (A) \\ & \langle \alpha \xi | V(t') | \alpha'' \xi' \rangle \langle \alpha'' \xi' | \vec{\mu} | \alpha' \xi' \rangle & (B) \\ & \langle \alpha \xi | V(t') | \alpha'' \xi' \rangle \langle \alpha'' \xi' | \vec{\mu} | \alpha \xi' \rangle & (C) \end{aligned}$$

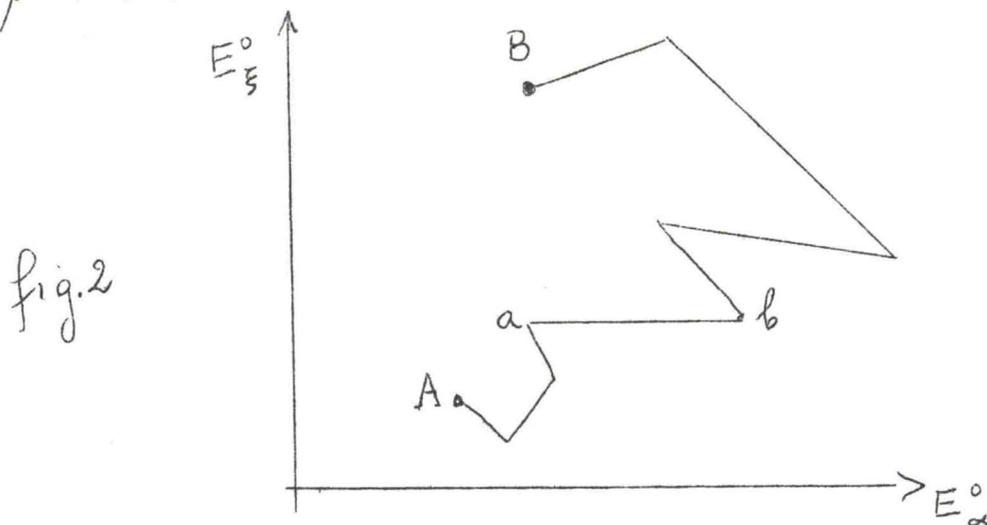
La contribution (A) peut être interprétée comme due à une transition portant sur l'état rotationnel seul. Dans la transition de type (B) au contraire le quantum lumineux mis en jeu par la rotation dans $\langle \alpha'' \xi' | \vec{\mu} | \alpha' \xi' \rangle$ est immédiatement partagé entre rotation et translation. Ainsi l'énergie de translation de la molécule a la possibilité d'augmenter, ou de diminuer, au profit, ou au détriment, de l'énergie qui aurait été mise en jeu par la rotation en l'absence

de toute molécule perturbatrice extérieure. Enfin, dans les termes contenant des éléments de matrice du type (C), c'est la totalité de l'énergie acquise par la rotation à partir du rayonnement qui est, grâce à la présence de l'interaction ΔV , transférée sur la translation.

Enfin, si la dilution du solvant n'est plus telle que ΔV puisse être considéré comme une perturbation (c'est le cas des liquides), on doit tenir compte pour calculer les éléments de matrice (III, 14), de toutes les puissances successives de ΔV . Ainsi le terme général provenant du développement de (III, 15) s'écrira, avant intégration sur les t :

$$\begin{aligned}
 & (i\hbar^{-1})^n (-i\hbar^{-1})^m \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \dots} (\alpha_1 \xi_1 | \Delta V(t^{(1)}) | \alpha_2 \xi_2) \dots (\alpha_{n-1} \xi_{n-1} | \Delta V(t^{(n)}) | \alpha_n \xi_n) \\
 & \quad \xi_1 \xi_2 \dots \quad \alpha_{n+1} \xi_{n+1} | \Delta V(t^{(n+1)}) | \alpha_{n+2} \xi_{n+2}) \dots \\
 & \times (\alpha_n \xi_n | \vec{\mu} | \alpha_{n+1} \xi_{n+1}) \delta_{\xi_n \xi_{n+1}} (\alpha_{n+1} \xi_{n+1} | \Delta V(t^{(n+1)}) | \alpha_{n+2} \xi_{n+2}) \dots \\
 & \quad \alpha_{n+m} \xi_{n+m} | \Delta V(t^{(n+m)}) | \alpha' \xi')
 \end{aligned}$$

Il est possible de représenter graphiquement ce terme dans un système d'axes orthogonaux (E_α^0 , E_ξ^0) par une ligne polygonale ouverte AB dont chacun des segments correspond à une interaction entre états $|\alpha \xi\rangle$, interaction due, soit à un $\Delta V(t^{(p)})$ soit à $\vec{\mu}$ (fig. 2).



L'interaction due à $\vec{\mu}$ se traduit toujours par un segment ab horizontal à cause du facteur $\delta_{\xi_n \xi_{n+1}}$ (équation III,16). Lorsque le point B se trouve sur la même horizontale que le point A, on a une transition multiple qui se réduit à une transition rotationnelle pure ; au contraire, si B est sur la même verticale que A, la transition ne fait intervenir, en fin de compte qu'un échange d'énergie entre rayonnement et niveaux de translation de la molécule. La contribution qui en résulte sur le coefficient d'absorption pourrait être appelée absorption non résonnante (par rapport à la rotation). Il faut remarquer que, bien que n'affectant finalement que le contenu énergétique des degrés de liberté de translation, cette absorption ne peut néanmoins s'effectuer, à cause du facteur.

$$(\alpha_{\xi_n} | \vec{\mu} | \alpha_{\xi_{n+1}}) \delta_{\xi_n \xi_{n+1}}$$

que si l'énergie de rotation est mise en cause au moins deux fois. On peut donc considérer que ce degré de liberté joue alors le rôle d'un catalyseur sans lequel la transition non résonnante ne pourrait avoir lieu. On a montré par ailleurs (22) comment ce mécanisme pourrait induire une absorption non résonnante sans le spectre de molécules qui n'en possèdent pas lorsqu'elles sont complètement isolées.

BIBLIOGRAPHIEI - Revue bibliographique et ouvrages relatifs aux perturbations spectrales.

- R.G. BREENE - The shift and shape of spectral lines Pergamon Press, 1961.
- H.MARGENAU et M.LEWIS - Structure of spectral lines from plasmas. Revs Mod.Phys. 31, 569, 1959.
- G.TRAVING - Ueber die Druckverbreiterung von Spektrallinien. Braun édit, Karlsruhe 1960.
- C.J.TSAO et B.CURNUTTE - Line Width and pressure broadened spectral lines. J.Quant.Spectr.Rad. Transf. 2, 41, 1962.
- N.G.BAKHSHIEF et O.P.GIRIN - The effect of solvent on positions and intensities of bands in infrared molecular spectra. Soviet Physics Uspekhi 6, 106, 1963.
- B.OKSENGORN, H.VU et B.VODAR - Optical aspects of high pressure investigations, in "Physics of High Pressures and the condensed Phase", van Itterbek édit. (North Holland 1965) page 454.
- J.COLPA - Induced absorption in the infra-red, in "Physics of High Pressures and the Condensed Phase" Van Itterbek édit. (North Holland, 1965), page 490.

II - Références particulières.

- (1) W.HEITLER - The Quantum Theory of Radiation 3è édition, Clarendon Press, Oxford, 1954, page 401.
- (2) L.GALATRY et D.ROBERT - J.Physique à paraître 1965.
- (3) L.I. SCHIFF - Quantum Mechanics, 2è édition, Mc Graw-Hill éditeur, New-York 1955, page 195.
- (4) Réf. (3) page 249.
- (5) M.GOEPPERT-MAYER - Ann.Physik 9, 273, 1931.

- (6) L.GALATRY et J.F.LE MEN - Comptes-Rendus, 1965.
- (7) P.DEBYE - Polar Molecules, Dover Publications, New-York chapitre V.
- (8) P.NOZIERES - Le problème à N corps. Dunod Editeur Paris 1963.
- (9) R.P.FEYNMANN - Phys.Rev.84, 108, 1951.
- (10) U.FANO - Revs.Mod.Phys.29, 74, 1957.
- (11) M.MIZUSHIMA, D.ROBERT, L.GALATRY - J.Physique 26, 194, 1965.
- (12) S.BLOOM et H.MARGENAU - Phys.Rev.90, 791, 1953.
- (13) A.AKHIEZER et I.POMERANCHUK - J.Phys.U.S.S.R., 11, 165, 1947.
- (14) WHIFFEN D.M. - Quart.Revs.4, 131, 1950.
- (15) Réf.(7) Chapitre 3.
- (16) D.N.ZUBAREV - Soviet Physics Uspekhi, 3, 320, 1961. (équation 4-19).
- (17) R.KARPLUS et J.SCHWINGER - Phys.Rev.73, 1020, 1948.
- (18) L.GALATRY - J.Physique , 24, 265, 1963.
- (19) R.W.ZWANZIG - in Lectures in Theoretical Physics volume III, Interscience Publisher, New-York, 1961, page 107.
- (20) R.KUBO - J.Physique Soc.Japan, 17, 1100, 1962.
- (21) A.I.ALEKSEEV - Soviet Physics Uspekhi, 4, 23, 1962.
- (22) L.GALATRY - Comptes Rendus, 260, 2159, 1965.

RELATIONS BETWEEN THE RELAXATION THEORY IN DENSE FLUIDS
AND THE NOTION OF NATURAL BREADTH OF SPECTRAL LINES

by

L. GALATRY

(Faculté des Sciences, RENNES, FRANCE)

The natural breadth ν_{ν} of a spectral line is determined by the irreversible nature of the interaction between a frequency (ν_{λ}) of the electro-magnetic field and all the other frequencies which occurs by the intermediary of one of the energy levels of an atom. The classical result is obtained when all the frequencies (ν_{λ} and ν_{μ}) are originally void of photons. According to this result ν_{ν} is the transition probability by spontaneous emission of atoms per unit time (1).

Since the relaxation of a physical system S_1 in interaction with a heat bath S_2 is essentially determined by the irreversible character of the interaction between S_1 and S_2 , one may hypothesize a close analogy between the relaxation time τ_{λ} and the quantity ν_{ν}^{-1} as defined above. This analogy is studied by elaborating a classical theory of relaxation of S_1 , by developing the density function in phase space in a series of functions in terms of Liouville operators relating to S_1 and S_2 . Contrary to the theory of irreversible phenomena as developed by Prigogine (2), the angular variables and the moment variables are not introduced. This permits the derivation of a simple expression for the relaxation time τ_{λ} and the examination of analogies between the relaxation phenomenon and the natural width of spectral lines.

- (1) HEITLER : The quantum theory of radiation, Clarendon Press 1954, p. 182
(2) PRIGOGINE : Non equilibrium statistical mechanics; Interscience
Publisher, 1962, chapitre 2.