

Diffusion rotationnelle de molécules linéaires

DEA de physique statistique et phénomènes non linéaires

Cours de physique de la matière condensée

On se propose d'étudier la rotation aléatoire d'une molécule linéaire. A cause des chocs entre la molécule avec les particules du solvant (supposées beaucoup plus petites), l'orientation de la molécule effectue au cours du temps une marche aléatoire dans l'espace des angles. Suivant l'approche de Debye, nous supposons que le vecteur directeur orientant la molécule diffuse sur la sphère unité.

1) On note $\rho(\mathbf{n}, t)$ la densité de points caractérisés par la direction $\mathbf{n}$ au temps t . Ecrire l'équation vérifiée par ρ .

On donne en coordonnées sphériques :

$$\nabla^2 = \left(\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

Montrer que cette équation est équivalente à l'équation de Schrödinger avec un temps imaginaire.

2) En déduire la solution de l'équation précédente pour la condition initiale $\rho(\mathbf{n}, t = 0) = \delta(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0)$.

On rappelle que les fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}^2$ (avec $\hat{L}$ l'opérateur de moment cinétique) sont les harmoniques sphériques Y_{lm} . On pourra également utiliser la relation de fermeture

$$\delta(\mathbf{n} - \mathbf{n}_0) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} Y_{lm}(\mathbf{n}) Y_{lm}^*(\mathbf{n}_0)$$

Quelle est l'interprétation de la solution associée à cette condition initiale ? Que vaut la densité à la limite du temps infini ?

3) On suppose maintenant que la molécule est soumise à un moment extérieur $\mathbf{C}_{ex}(\mathbf{n}, t)$, dérivant d'un potentiel $V(\mathbf{n})$. Si on introduit μ la mobilité angulaire, reliant de façon phénoménologique la vitesse de rotation angulaire au couple extérieur imposé, indiquer comment est modifiée l'équation de diffusion précédente.

Quelle est la solution d'équilibre pour la densité ? En déduire la relation liant la mobilité, le coefficient de diffusion et la température.

4) Dans la suite, on supposera pour simplifier que la molécule est astreinte à se déplacer dans un plan. Réécrire dans ce cas l'équation simplifiée vérifiée

par la densité $\rho(\phi, t)$, où ϕ caractérise l'orientation de la molécule dans le plan.

5) On suppose de plus que la molécule porte un dipôle électrique μ et est soumise à un champ électrique extérieur E parallèle au plan de rotation de la molécule. L'énergie électrostatique correspondante est :

$$V = -\mu E \cos \phi$$

$$C_{ex}(\phi, t) = -\frac{\partial V}{\partial \phi}$$

Dans un premier temps, le champ E appliqué est constant (égal à E_o) pour $t < 0$, et nul pour $t > 0$.

On se propose de calculer la relaxation diélectrique dans ces conditions en supposant que jusqu'à $t = 0$, la molécule est à l'équilibre thermodynamique dans le champ extérieur, c.a.d. que la fonction de distribution $\rho(\phi, t)$ est stationnaire pour $t < 0$, et donnée par le facteur de Boltzmann :

$$\rho(\phi) = A \exp \left\{ -\frac{V(\phi)}{k_B T} \right\}$$

Calculer la valeur moyenne de la projection μ_z du moment dipolaire suivant E_o pour $t < 0$. On se placera dans la limite où le champ est suffisamment faible, de sorte que l'on peut ne garder que les termes linéaires en E_o .

Pour $t > 0$ (où E et donc C_{ex} sont nuls), chercher une solution de l'équation écrite au 4) sous la forme :

$$\rho(\phi, t) = A \left[1 + \frac{\mu E_o}{k_B T} g(t) \cos \phi \right]$$

Déterminer la fonction de relaxation $g(t)$ et en déduire la valeur moyenne de μ_z en fonction du temps $t > 0$.

6) Reprendre cette étude dans le cas d'un champ extérieur périodique :

$$E(t) = E_o e^{-i\omega t}, \quad -\infty < t < +\infty$$

On négligera les contributions transitoires à $g(t)$.

Calculer le moment dipolaire moyen $\langle \mu_z \rangle$ en fonction du temps et montrer que ce moment induit est déphasé par rapport au champ appliqué. Quelle est l'origine physique de ce déphasage ?