



HAL
open science

Etude en fonction de la température de l'élargissement collisionnel des spectres Raman de rotation pure de l'oxygene et de l'azote. Contribution à la détermination de leurs potentiels d'interaction

Michel Berard

► **To cite this version:**

Michel Berard. Etude en fonction de la température de l'élargissement collisionnel des spectres Raman de rotation pure de l'oxygene et de l'azote. Contribution à la détermination de leurs potentiels d'interaction. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1983. Français. NNT: . tel-00011845

HAL Id: tel-00011845

<https://theses.hal.science/tel-00011845>

Submitted on 8 Mar 2006

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.

UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ès Sciences Physiques
présentée à
L'Université Pierre et Marie CURIE
(PARIS VI)

par

Michel BERARD

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de thèse ;

"Etude en fonction de la température de l'élargissement collisionnel des spectres RAMAN de rotation pure de l'oxygène et de l'azote. Contribution à la détermination de leurs potentiels d'interaction".

Soutenue le : 24 Février 1983

Devant le jury composé de :

MM.	J. BROSSEL	Président
	M. GIRAUD	Examineurs
	P. LALLEMAND	
	J.P. PERCHARD	
	D. ROBERT	
	G. BIRNBAUM	Invité

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT

ès Sciences Physiques

présentée à

l'Université Pierre et Marie CURIE
(Paris VI)

par Michel BÉRARD

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences.

Sujet de la thèse:

"Étude en fonction de la température de l'élargissement collisionnel des spectres RAMAN de rotation pure de l'oxygène et de l'azote. Contribution à la détermination de leurs potentiels d'interaction."

soutenue le 24 Février 1983

devant le jury composé de

MM. J. BROSSEL	Président
M. GIRAUD	Examineurs
P. LALLEMAND	
J. P. PERCHARD	
D. ROBERT	
G. BIRNBAUM	Invité

Le mémoire qui suit est le compte-rendu d'une recherche effectuée au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'École Normale Supérieure que dirigent MM. les Professeurs A. KASTLER et J. BROSSEL. Je les remercie de m'y avoir accueilli dans un environnement scientifique et technique qui m'a été précieux.

La direction de mon travail a été assumée par Pierre LALLEMAND qui m'a enseigné le métier de chercheur, la primauté de l'idée sur l'équation et la nécessaire confrontation de la théorie à l'expérience. Je tiens à lui dire ici, outre mon amitié, ma reconnaissance pour l'aide constante et enrichissante qu'il m'a apportée.

J'ai été amené, pour interpréter mes résultats expérimentaux, à travailler en étroite liaison avec M. GIRAUD et J. P. CÈBE, de l'Université de Provence. Je les en remercie, en espérant que cette collaboration a été aussi fructueuse pour eux qu'elle l'a été pour moi.

J'exprime mes vifs remerciements à Messieurs les Professeurs G. BIRNBAUM, J. P. PERCHARD et D. ROBERT qui ont accepté d'examiner mon travail et honoré par leur présence le jury de ma thèse.

Mon travail expérimental n'a été possible que parce que j'ai bénéficié de l'aide et de la compétence de nombreux ingénieurs et techniciens du laboratoire parmi lesquels je désire remercier plus spécialement G. TRENEC, auquel la conception et la longue mise au point de ma cellule intra-cavité doivent beaucoup, J. OLEJNIK et les compagnons mécaniciens qui en ont, le premier dessiné, les seconds réalisé les versions successives, A. CLOUQUEUR qui a conçu l'électronique nécessaire à l'acquisition des données.

J'ai été assisté, dans la réalisation de ce mémoire, par Mme C. EMO qui en a assuré la frappe, par Mme A. MOISSENET et par M. J. P. AUQUIER qui en ont dessiné et photographié les figures, par Mme M. AUDOUIN, qui en a réalisé le tirage, et par M. R. MAN-CEAU qui l'a relié. Je les en remercie très vivement.

A ceux, photons et autres,
qui ne suivent pas inexorablement
leur impulsion initiale.

- TABLE DES MATIÈRES -

INTRODUCTION.	5
CHAPITRE I: STRUCTURE D'UN SPECTRE RAMAN DE ROTATION PURE.	11
I.0. INTRODUCTION.	11
I.1. THÉORIE CLASSIQUE.	14
I.1.1. Origine de la diffusion de la lumière.	14
I.1.2. Expression du champ électrique diffusé.	16
I.1.3. Mise en évidence de l'effet RAMAN.	18
I.1.4. Expression de la puissance spectrale diffusée.	19
I.1.5. Le spectre RAYLEIGH polarisé.	22
I.1.6. Elargissement par effet DOPPLER spectre RAMAN. Effet DICKE.	24
I.1.7. Moyenne angulaire sur le spectre RAMAN. Facteurs de dépolarisation.	27
I.1.8. Intensité intégrée du spectre RAMAN.	31
I.1.9. Cas d'une molécule linéaire.	32
I.2. EFFETS SPECIFIQUEMENT QUANTIQUES.	36
I.2.1. Structure de raies résultant de la quantification de la rotation.	36
I.2.2. Rapport STOKES/anti-STOKES entre les intensités des raies.	38
I.2.3. Comparaison entre les expressions quantique et classique du spectre.	41
I.3. SENSIBILITÉ DES MOMENTS SPECTRAUX AUX INTERACTIONS MOLÉCULAIRES.	43
I.3.1. Intérêt de la question.	43
I.3.2. Relation entre les moments d'ordre pair et impair.	44
I.3.3. Calcul des premiers moments.	45
I.3.4. Conséquences sur l'élargissement des raies.	49
I.A1. RAPPELS SUR LA THÉORIE QUANTIQUE DE L'EFFET RAMAN.	53
I.A1.1. Généralités.	53
I.A1.2. Approximation de la polarisabilité.	55
I.A1.3. Expression de la puissance spectrale diffusée.	59
I.A1.4. Effet RAMAN de rotation pure des molécules linéaires libres.	61
I.A1.5. Cas particulier des molécules possédant un centre de symétrie.	65

I.A2. STRUCTURE FINE DU SPECTRE RAMAN DE L'OXYGÈNE.	68
I.A2.1. Diagramme énergétique de l'oxygène.	70
I.A2.2. Transitions RAMAN permises.	73
I.A2.3. Intensités des transitions.	74
I.A2.4. Corrections au modèle de couplage de type b de HUND.	79
CHAPITRE II: QUELQUES ASPECTS DE LA THÉORIE DES PROFILS SPECTRAUX.	83
II.O. INTRODUCTION.	83
II.1. EFFETS COLLISIONNELS RÉVÉLÉS PAR UN SPECTRE RAMAN DE ROTATION PURE.	86
II.1.1. Formulation du problème.	86
II.1.2. Effet d'une collision.	89
II.1.3. Cas où le seul effet des collisions est un déphasage.	93
II.1.4. Cas où il n'y a pas de collisions inélastiques.	96
II.1.5. Mise en évidence des effets de recouvrement de raies.	99
II.1.6. Cas général.	100
II.2. THÉORIES QUANTIQUE ET SEMI-CLASSIQUE D'IMPACT.	103
II.2.1. Le formalisme de FANO.	104
II.2.2. Développement au premier ordre par rapport à la den- sité.	109
II.2.3. Manifestation de l'isotropie du milieu.	111
II.2.4. L'approximation semi-classique.	113
II.2.5. Effet de la durée finie des collisions.	115
II.2.6. Approximation des raies isolées.	117
II.3. MÉTHODE S.G.C. DE CALCUL DE LA MATRICE S.	119
II.3.1. Méthodes perturbatives.	119
II.3.2. Fondements de la méthode S.G.C.	120
II.3.3. L'approximation du pic et ses conséquences.	123
II.3.4. La seconde approximation S.G.C.	125
II.3.5. Conclusion sur la validité de la méthode S.G.C.	127
II.3.6. Cas de l'oxygène.	128
II.4. SUR LES MÉTHODES APPROCHÉES D'INTÉGRATION DES ÉQUATIONS DE MOUVEMENT.	130
II.4.1. Position du problème.	130
II.4.2. Formulation du problème.	133
II.4.3. Méthode de calcul.	137
II.4.4. Résultats.	144
II.4.5. Remarque concernant l'influence des états liés.	155

CHAPITRE III: ÉTUDE EXPERIMENTALE.	161
III.1. VUE D'ENSEMBLE.	161
III.1.1. Cadre de cette étude.	161
III.1.2. Grandeurs mesurables.	163
III.1.3. Objectifs poursuivis.	164
III.1.4. Limites de ce projet.	165
III.1.5. Choix des gaz étudiés.	167
III.1.6. Travaux expérimentaux antérieurs sur l'oxygène et l'azote.	169
III.1.7. Autres molécules susceptibles d'être étudiées.	175
III.2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.	178
III.2.1. Source excitatrice.	178
III.2.2. Dispositif expérimental classique.	179
III.2.3. Cellule intra-cavité.	182
III.2.4. Limites de ce dispositif.	183
III.2.5. Régulation de température.	185
III.2.6. Gaz et mélanges de gaz.	187
III.2.7. Mesure de la température et de la densité du gaz.	189
III.2.8. Collecte de la lumière diffusée.	190
III.2.9. Analyse spectrale du signal.	192
III.2.10. Détection et enregistrement des spectres.	194
III.3. MÉTHODE D'ANALYSE DES SPECTRES.	196
III.3.1. Vue d'ensemble.	196
III.3.2. Analyse d'un spectre dont les raies se recouvrent.	202
III.3.3. Mise en évidence du "spectre résiduel".	204
III.3.4. Le spectre résiduel est-il la manifestation d'effets parasites?	211
III.3.5. Influence des ailes de la raie RAYLEIGH dépolarisée.	216
III.3.6. Influence de la fonction d'appareil.	219
III.3.7. Analyse des triplets de l'oxygène.	221
III.4. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.	228
III.4.1. Vue d'ensemble.	228
III.4.2. Incertitudes dues au bruit et à la méthode de dépouillement.	230
III.4.3. Incertitudes dues aux mesures de température et de densité.	234
III.4.4. Linéarité des largeurs vis-à-vis de la densité.	236
III.4.5. Oxygène pur.	238
III.4.6. Mélanges oxygène-gaz rares.	242
III.4.7. Azote pur.	247
III.4.8. Mélanges azote-gaz étrangers.	247
III.4.9. Comparaison de nos résultats avec ceux de JAMMU et al.	252
III.4.10. Comparaison avec la largeur de la raie RAYLEIGH dépolarisée.	255
III.4.11. Comparaison de nos résultats avec ceux de ROSASCO et al.	257
III.4.12. Spectre résiduel.	259

III.A1. CELLULE INTRACAVITÉ.	261
III.A1.1. Description.	261
III.A1.2. Quelques inconvénients de ce dispositif.	263
III.A1.3. Géométrie du faisceau.	266
III.A2. MÉTHODE D'ANALYSE D'UNE RAIE LORENTZIENNE.	271
III.A2.1. Objet de cette annexe.	271
III.A2.2. Position du problème.	272
III.A2.3. Hypothèses sur le bruit.	274
III.A2.4. Justification de la méthode des moindres carrés.	275
III.A2.5. Quelques idées simples.	277
III.A2.6. Leur mise en oeuvre.	277
III.A2.7. Quelques remarques.	280
III.A2.8. Dispersion statistique des déterminations de la largeur.	284
III.A2.9. Optimisation de la méthode et discussion des résultats.	286
III.A2.10. Vérifications "expérimentales" et comparaison avec la méthode des moindres carrés.	291
CHAPITRE IV: INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR L'OXYGÈNE.	295
IV.1. Vue d'ensemble.	295
IV.2. Choix du potentiel d'interaction O_2-O_2 .	297
IV.3. Résultat du calcul utilisant le potentiel de MINGELGRIN et GORDON.	301
IV.4. Comparaison avec l'expérience.	305
IV.5. Sensibilité des largeurs aux paramètres du potentiel.	308
CONCLUSION.	315
BIBLIOGRAPHIE.	319

INTRODUCTION.

Parmi les questions que se pose la physique microscopique, il n'en est sans doute pas qui présente un intérêt plus concret que celle de savoir comment les molécules qui constituent notre environnement immédiat se perçoivent mutuellement, s'attirent, se repoussent, s'agrègent, en bref, interagissent.

Dans la démarche qui consiste à relier les propriétés d'objets simples à celles de systèmes plus complexes, la recherche d'informations sur les interactions moléculaires occupe une position intermédiaire. On peut, en effet, se demander quelle est la faible résultante des forces attractives et répulsives qu'exercent l'un sur l'autre deux ensembles, par ailleurs fortement liés, d'électrons et de noyaux. Cette voie, attirante pour l'esprit parce que déductive, est l'apanage des théoriciens; elle trouve ses limites dans notre incapacité à résoudre efficacement un grand nombre d'équations couplées. À l'inverse, beaucoup de propriétés macroscopiques de la matière, donnant lieu à des effets mesurables, sont la manifestation évidente de ces interactions; convenablement interprétées, elles doivent nous apporter des informations à leur sujet.

Dans cette seconde perspective, les données cristallographiques et le second coefficient du viriel font, depuis fort longtemps, l'objet de nombreuses recherches, en raison de leur interprétation relativement simple. Plus généralement, les équations d'état et les coefficients de transport nous renseignent essentiellement sur la partie isotrope des potentiels. Pour accéder à leur partie aniso-

trope, il faut s'intéresser à des phénomènes mettant en jeu des échanges d'énergie rotationnelle ou la réorientation moléculaire. Certaines techniques, relaxation ultra-sonore, étude du profil spectral de la raie RAYLEIGH dépolarisée, mesure de l'influence d'un champ magnétique sur les coefficients de transport ou de la biréfringence d'écoulement, ne donnent que des informations moyennées sur les états rotationnels des molécules. Pour les affiner, il faut avoir recours à des techniques spectroscopiques qui, séparant ces états, permettent de comparer l'effet des interactions sur des systèmes qui possèdent des "horloges internes" distinctes: étude des profils spectraux en diffusion RAMAN ou en absorption micro-onde ou infra-rouge.

Toutes ces méthodes se heurtent plus ou moins à deux types de difficultés.

Les premières résultent de ce que la nature ne nous offre jamais l'objet sur lequel nous aimerions effectuer des mesures, à savoir deux molécules, suffisamment proches l'une de l'autre et isolées du reste du monde à la fois, en sorte que leur interaction et elle seule se manifeste. Il est vrai que les techniques de jets moléculaires et certaines méthodes optiques permettent de préparer - mais au prix de quel dispositif expérimental! - des systèmes dans des états relativement bien définis. A défaut d'y recourir, on doit opérer sur des milieux relativement denses et observer des effets collisionnels inexorablement moyennés par les lois de l'équilibre thermique. La seule méthode simple qui permette d'en éclaircir partiellement l'effet obscurcissant est de faire varier la température.

Par ailleurs, le lien mathématique entre l'effet observé et l'interaction qui en est la cause n'est jamais simple, jamais analy-

tique, sauf dans des modèles excessivement simplistes. Il est parsemé d'approximations, dont la validité n'est souvent pas clairement établie. Il ne permet pas de "remonter" directement de l'effet à la cause. Il faut donc se donner a priori une expression analytique du potentiel, sur laquelle on ne dispose en général que de peu de certitudes préliminaires (comportement asymptotique), "faire tourner" un programme de calcul souvent complexe et constater un plus ou moins bon accord avec l'expérience, dont on ne sait pas toujours précisément en quoi il est significatif.

Notre technique expérimentale, la diffusion spontanée et non-résonnante de la lumière, n'échappe pas à ces contraintes. Elle a, par contre, deux mérites non négligeables. C'est une méthode d'investigation très peu perturbative pour le système étudié, la contrepartie étant qu'elle ne fournit qu'un signal modeste; par ailleurs, son outil de mesure, la spectroscopie, est précis et bénéficie aujourd'hui de nombreux raffinements.

Elle se prête à l'étude des interactions moléculaires de trois façons qui ont fait l'objet de travaux dans notre groupe de recherche. La déformation progressive, lorsque la densité augmente, de la raie RAYLEIGH polarisée, dont le profil DOPPLER se structure en un triplet RAYLEIGH-BRILLOUIN, révèle comment l'effet croissant des interactions donne naissance au comportement hydrodynamique d'un fluide. Plus directement, les spectres induits par collisions décrivent, en transformée de FOURIER, sinon les collisions elles-mêmes, du moins le comportement au cours de celles-ci d'une quantité qui y est éminemment sensible, à savoir la polarisabilité additionnelle d'une paire de molécules. Après avoir consacré à ce sujet quelques travaux, que nous ne rapporterons pas ici, nous l'avons

abandonné, parce qu'il nous semblait plus apte à nous renseigner sur cette polarisabilité - sujet non dénué d'intérêt au demeurant - que sur la dynamique de la collision et le potentiel qui la gouverne. Les interactions moléculaires se manifestent, enfin, sur les spectres RAMAN dont elles élargissent les raies proportionnellement à la densité, tant que celle-ci est suffisamment faible pour que les collisions binaires jouent un rôle prépondérant. Tel est le sujet abordé dans notre mémoire.

Il nous est apparu que seuls l'hydrogène et ses isotopes, dont les raies sont bien séparées, avaient fait l'objet de travaux expérimentaux approfondis, destinés à être confrontés aux calculs raffinés qu'autorise la simplicité de ces molécules. Nous nous sommes donc assez naturellement intéressé à l'oxygène et à l'azote, purs ou mélangés à d'autres gaz, en nous restreignant cependant au spectre de rotation pure. Nous avons cherché, en explorant un large domaine de température et en analysant soigneusement le signal pour un grand nombre de raies, à rassembler un ensemble aussi complet que possible de données expérimentales précises qui puissent servir de référence aux théoriciens. Cette partie, la plus originale, de notre travail est exposée au chapitre III.

Analyser cet effet revient à calculer comment les mouvements de rotation des molécules, qui modulent la lumière diffusée, perdent leur régularité immuable sous l'effet des collisions qui les déphasent, les désorientent ou modifient leurs fréquences. Entre l'effroyable complexité d'un traitement entièrement quantique qui n'accepterait que des approximations incontestablement légitimées et le simplisme excessif auquel conduit le souci de réduire le volume et la non-analyticité des calculs, il nous a semblé que la mé-

thode proposée par SMITH, GIRAUD et COOPER réalisait un bon compromis. Nous donnons, au chapitre II, un exposé de ses fondements qui nous paraît plus simple que celui de ses auteurs. Nous y montrons par ailleurs que l'approximation - attirante parce qu'elle rend analytique une partie du calcul - qui se contente d'une description approchée des trajectoires de collision au voisinage du point d'approche minimum, est moins acceptable qu'on n'aurait pu le croire.

L'interprétation de nos résultats expérimentaux grâce à la méthode de calcul de SMITH, GIRAUD et COOPER est satisfaisante. Il se révèle qu'elle implique un travail considérable, si on cherche, d'une part, à tenir compte des connaissances dont on dispose par ailleurs sur les potentiels intermoléculaires et, d'autre part, à déterminer dans quelle mesure nos expériences apportent des informations significatives. Nous ne présentons, au chapitre IV, qu'une première série de résultats concernant l'oxygène pur.

Ayant entrepris ce travail dans le cadre d'un laboratoire dont l'effet RAMAN n'était pas le pain quotidien, nous avons fait précéder ce mémoire par un premier chapitre qui n'a d'autre prétention que de resituer cet effet dans son contexte expérimental et de clarifier la structure particulière des spectres de l'oxygène résultant du spin électronique de son état fondamental.

CHAPITRE I. STRUCTURE D'UN SPECTRE RAMAN DE ROTATION PURE

I.O. INTRODUCTION.

Lorsque l'on irradie un milieu matériel avec une onde électromagnétique non résonnante pour les molécules qui composent ce milieu et que l'on étudie le spectre de la lumière qu'il diffuse, on y retrouve la manifestation - transposée dans le domaine des fréquences par une transformée de FOURIER - de tout ce qui "bouge" dans ce milieu et affecte son isotropie optique.

Si l'on examine un tel spectre avec une résolution croissante, on voit successivement se manifester des mouvements de plus en plus lents qui mettent en jeu des objets de plus en plus lourds et occupant un volume croissant:

* Avec une résolution de l'ordre de 100 cm^{-1} , seules apparaissent les raies de vibration résultant de ce que le tenseur de polarisabilité d'une molécule est sensible aux mouvements de vibration des noyaux autour de leurs positions d'équilibre.

* Une résolution de l'ordre de quelques cm^{-1} met en évidence une structure de rotation des raies de vibration liée au fait que les molécules, en tournant, entraînent rigidement leurs tenseurs de polarisabilité.

* Dans le même domaine spectral apparaît également le "spectre induit par collisions" par lequel se manifeste le mouvement relatif de deux molécules au cours d'une collision.

* Enfin, une résolution de l'ordre de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ donne accès au profil DOPPLER des raies et à la structure RAYLEIGH-BRILLOUIN de la raie polarisée non déplacée, qui traduisent le comportement hydrodynamique du fluide à l'échelle de la longueur d'onde. La géométrie de l'expérience et l'anisotropie qu'elle induit jouent alors un rôle prépondérant sur le profil spectral lui-même, alors que, dans les effets précédemment décrits, elles n'influaient que sur les intensités intégrées par l'intermédiaire des polarisations incidente et diffusée.

Vu avec l'oeil naïf de l'expérimentateur, le caractère quantique de ces mouvements s'estompe progressivement lorsque l'on passe d'un extrême à l'autre: évident lorsqu'il s'agit de la vibration, inexistant dans la structure RAYLEIGH-BRILLOUIN. La structure rotationnelle, objet de cette étude, occupe à cet égard une place intermédiaire: les raies bien individualisées, liées à la quantification du moment cinétique, que l'on observe dans un gaz dilué, se fondent progressivement, lorsque la densité et la fréquence des collisions augmentent, en un spectre continu, dont la description ne fait pratiquement plus appel à \hbar dans le cas d'un liquide.

C'est pourquoi, dans ce premier chapitre, où nous décrivons les principales caractéristiques du spectre de la lumière diffusée par un fluide peu dense, nous avons tout d'abord adopté un point de vue purement classique (partie I.1), afin de mieux cerner ce que le phénomène a de spécifiquement quantique (partie I.2).

Il nous a semblé que certaines images simples ainsi mises en évidence faciliteraient également la compréhension des mécanismes responsables de l'élargissement des raies sous l'influence des collisions que nous étudions au chapitre suivant.

Nous examinons également, dans le cadre de ce premier chapitre, quelques propriétés des moments du spectre RAMAN et, en particulier, l'insensibilité aux interactions moléculaires des premiers moments, ce qui justifie, dans une certaine mesure, le fait que, pour obtenir des informations sur celles-ci, il faille avoir recours à une analyse plus détaillée des spectres (partie I.3).

Dans une première annexe (I.A1), nous résumons la théorie quantique "orthodoxe" de l'effet RAMAN et son application au spectre de rotation pure des molécules linéaires.

L'oxygène, molécule exceptionnelle à cause du spin électronique non nul de son état électronique fondamental, à laquelle nous avons consacré une part importante de ce travail, fait l'objet de l'annexe I.A2.

I.1. THÉORIE CLASSIQUE.

I.1.1. Origine de la diffusion de la lumière.

L'objet de notre étude est un gaz de molécules relativement peu dense (quelques dizaines d'Amagat), traversé par une onde plane monochromatique et polarisée rectilignement. Au point \vec{r} et à l'instant t , le champ électrique de cette onde est:

$$\vec{E}_L(\vec{r}, t) = E_L(\vec{r}, t) \hat{L} \quad (I.1)$$

avec

$$E_L(\vec{r}, t) = \varepsilon_L \exp[i(\omega_L t - \vec{k}_L \cdot \vec{r})] \quad (I.2)$$

ω_L est la pulsation de l'onde; \vec{k}_L est son vecteur d'onde ($ck_L = \omega_L$, où c est la vitesse de la lumière dans le gaz, pratiquement égale à la vitesse de la lumière dans le vide); \hat{L} est le vecteur unitaire (perpendiculaire à \vec{k}_L) qui définit la direction de polarisation du champ électrique.

Le flux d'énergie transporté par cette onde est:

$$\Phi_L = \varepsilon_0 c \overline{|E_L(\vec{r}, t)|^2} = \varepsilon_0 c \varepsilon_L^2 \quad (I.3)$$

(ε_0 désigne la permittivité électrique du gaz, pratiquement égale à celle du vide).

Le gaz est composé de N molécules identiques occupant le volume ϑ ; leurs positions et leurs tenseurs de polarisabilité sont désignés par $\vec{r}_n(t)$ et $\vec{\alpha}_n(t)$ ($n = 1, 2, \dots, N$). On suppose que ces molécules ne présentent pas de raie d'absorption au voisinage de ω_L (effet RAMAN non résonnant). Le gaz se comporte comme un

ensemble de N dipôles électriques:

$$\begin{aligned}\vec{p}_n(t) &= 4\pi\epsilon_0 \vec{\alpha}_n(t) \cdot \vec{E}_L[\vec{r}_n(t), t] \\ &= 4\pi\epsilon_0 \epsilon_L \exp(i\omega_L t) \exp[-i\vec{k}_L \cdot \vec{r}_n(t)] \vec{\alpha}_n(t) \cdot \hat{L}\end{aligned}\quad (I.4)$$

qui rayonnent dans toutes les directions de l'espace. Telle est l'origine de la diffusion de la lumière.

On voit immédiatement que le dipôle \vec{p}_n oscille - et, par suite, rayonne - à la fréquence ω_L de l'onde incidente, mais qu'il est également modulé par le tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}_n(t)$ des molécules, dont la dépendance vis-à-vis du temps reflète, dans une certaine mesure, la dynamique de leurs degrés de liberté internes. Le spectre de la lumière diffusée reproduit donc, en le déplaçant de ω_L , celui de certains mouvements de rotation et de vibration moléculaires.

Notons que le champ électrique qui polarise la molécule est, en réalité, celui de l'onde incidente augmenté de celui que rayonne le reste du milieu, c'est-à-dire, au premier ordre de perturbation, ses plus proches voisines. En négligeant ce second terme, nous renonçons à décrire ici, d'une part le spectre induit par collisions [I.1] et, d'autre part, des corrections sur l'intensité diffusée, dues au facteur de LORENTZ [I.2], mineures dans le cas d'un gaz.

I.1.2. Expression du champ électrique diffusé.

Pour un observateur, situé au point O, à "grande distance" de la molécule n ($k_L r_n \gg 1$), la composante du champ électrique de l'onde rayonnée dont la polarisation (supposée sélectionnée à l'aide d'un analyseur convenable) est parallèle à \hat{D} vaut [I.3]:

$$\vec{e}_n(t) = e_n(t) \hat{D}$$

avec

$$e_n(t) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \hat{D} \cdot \frac{d^2}{dt^2} \left[\frac{\vec{p}_n[t-r_n(t)/c]}{r_n(t)} \right] \quad (I.5)$$

Si les dimensions du volume ϑ occupé par les molécules sont petites devant la distance moyenne R qui les sépare de l'observateur, il est légitime de remplacer le facteur géométrique $1/r_n(t)$ par $1/R$:

$$e_n(t) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{1}{R} \hat{D} \cdot \ddot{\vec{p}}_n[t-r_n(t)/c] \quad (I.6)$$

Par ailleurs, parmi les trois facteurs qui dépendent de t dans l'expression de $p_n(t)$, seul $\exp(i\omega_L t)$ varie suffisamment vite pour que le retard $r_n(t)/c$ doive y être pris en compte:

$$e_n(t) = - \frac{\epsilon_L}{Rc^2} \frac{d^2}{dt^2} \left[\exp(i\omega_L t) \exp[-i\omega_L r_n(t)/c] \exp[-i\vec{k}_L \cdot \vec{r}_n(t)] \times \right. \\ \left. \times \hat{D} \cdot \ddot{\vec{\alpha}}_n(t) \cdot \hat{L} \right] \quad (I.7)$$

Posons $\vec{k}_D = -\omega_L \hat{R}/c$, en sorte que $\omega_L r_n(t)/c \approx -\vec{k}_D \cdot \vec{r}_n(t)$.

On voit alors apparaître le vecteur d'onde de diffusion

$$\vec{q}_D = \vec{k}_D - \vec{k}_L \quad (I.8)$$

en fonction duquel

$$e_n(t) = - \frac{\epsilon_L}{Rc^2} \frac{d^2}{dt^2} \left[\exp(i\omega_L t) \exp[i\vec{q}_D \cdot \vec{r}_n(t)] \hat{D} \cdot \ddot{\vec{\alpha}}_n(t) \cdot \hat{L} \right] \quad (I.9)$$

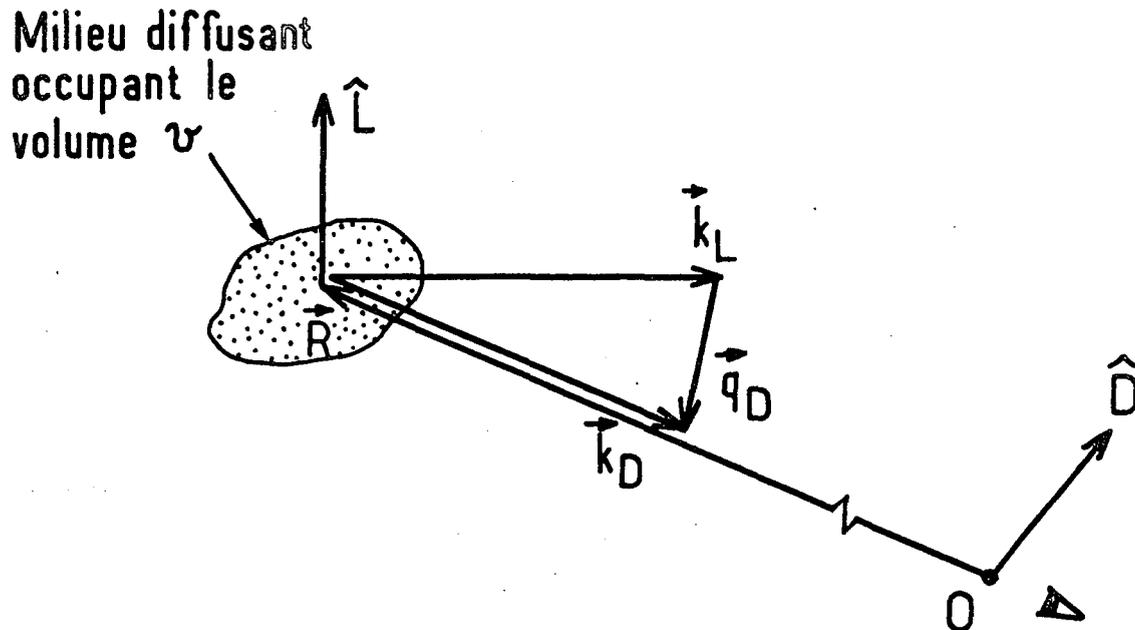


Figure I.1: Géométrie de la diffusion d'une onde monochromatique plane par un milieu gazeux.

À des facteurs géométriques près, ce champ rayonné est celui de l'onde incidente modulé par deux facteurs:

- * $\exp[i\vec{q}_D \cdot \vec{r}_n(t)]$ qui traduit l'effet de la dynamique des degrés de liberté externes et donne naissance à l'effet DOPPLER dans un milieu suffisamment peu dense pour que les molécules passent l'essentiel de leur temps en vol libre.

- * $\hat{D} \cdot \vec{a}_n(t) \cdot \hat{L}$, qui traduit l'effet de la dynamique des degrés de liberté internes et donne naissance à l'effet RAMAN.

Notons enfin que la dérivée seconde par rapport au temps, qui figure dans l'expression de e_n , porte essentiellement sur le facteur $\exp(i\omega_L t)$ et introduit un facteur de l'ordre de k_L^4 dans l'expression de l'intensité diffusée qui explique le bleu du ciel et le rouge du soleil lorsqu'il se lève ou se couche.

I.1.3. Mise en évidence de l'effet RAMAN.

Il est utile de faire apparaître la valeur moyenne $\bar{\alpha}$ - évidemment isotrope - du tenseur de polarisabilité de la molécule, en posant:

$$\vec{\alpha}_n(t) = \bar{\alpha} \vec{I} + \vec{\beta}_n(t) \quad (\text{I.10})$$

où \vec{I} représente le tenseur unité.

Le terme $\vec{\beta}_n(t)$ - évidemment nul si la molécule se réduit à un atome - fait apparaître dans l'expression de \vec{p}_n un terme qui n'est pas nécessairement colinéaire à \vec{E}_L et qui seul subsistera dans l'expression de \vec{e}_n si $\hat{D} \cdot \hat{L} = 0$. Il est donc responsable de la dépolarisation partielle de la lumière diffusée.

Sa dépendance à l'égard du temps a une double origine:

* Par rapport aux axes du laboratoire, la molécule tourne, entraînant avec elle son tenseur de polarisabilité (sauf si elle possède une symétrie suffisante pour que, dans ses axes propres, ce tenseur soit isotrope); il en résulte un effet RAMAN dit "de rotation".

* Par rapport à ses axes propres, la molécule vibre; il en résulte, en général, une modulation de son tenseur de polarisabilité qui donne naissance à l'effet RAMAN dit "de vibration".

Pour la plupart des molécules, ces deux types de mouvements font intervenir des fréquences bien distinctes: de l'ordre de 1 à 10 cm^{-1} pour la rotation, de l'ordre de 100 à 1000 cm^{-1} pour la vibration. On peut donc isoler un spectre RAMAN dit "de rotation pure", relativement étroit, et le traiter sans tenir compte des mouvements de vibration. En d'autres termes, ce spectre peut être calculé en supposant que, dans des axes liés à la molécule, son tenseur de polarisabilité est indépendant du temps.

1.1.4. Expression de la puissance spectrale diffusée.

Filtré à travers un analyseur convenable, qui ne laisse passer que la polarisation parallèle à \hat{D} , le champ électrique total rayonné en 0 par le gaz vaut:

$$E_D(t) = - \frac{\epsilon_L}{Rc^2} \frac{d^2}{dt^2} \left[\exp(i\omega_L t) \sum_{n=1}^N \exp[i\vec{q}_D \cdot \vec{r}_n(t)] \hat{D} \cdot \vec{\alpha}_n(t) \cdot \hat{L} \right] \quad (I.11)$$

En vertu du théorème de WIENER KINCHINE [I.4], la puissance spectrale $I_D(\omega_D)$ ainsi rayonnée (par unité d'angle solide) est proportionnelle à la transformée de FOURIER temporelle de la fonction d'auto-corrélation de $E_D(t)$:

$$I_D(\omega_D) = R^2 \epsilon_0 c \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \exp(-i\omega_D \tau) \overline{E_D(t+\tau) E_D(t)^*} \quad (I.12)$$

$$\text{On peut donc écrire, en posant } \omega_D = \omega_L + \omega: \quad (I.13)$$

$$I_D(\omega_L + \omega) = N \Phi_L \left[\frac{\omega_L + \omega}{c} \right]^4 F_D(\omega) \quad (I.14)$$

avec

$$F_D(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \exp(-i\omega\tau) C_D(\tau) \quad (I.15)$$

et

$$C_D(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} \frac{\{\exp[i\vec{q}_D \cdot \vec{r}_n(t+\tau)] \hat{D} \cdot \vec{\alpha}_n(t+\tau) \cdot \hat{L}\} \times}{\times \{\exp[-i\vec{q}_D \cdot \vec{r}_m(t)] \hat{D} \cdot \vec{\alpha}_m(t) \cdot \hat{L}\}} \quad (I.16)$$

$[(\omega_L + \omega)/c]^4 F_D(\omega)$ représente donc une section efficace différentielle de diffusion de la lumière.

Dans un milieu peu dense, il est légitime de considérer qu'il n'y a pas de corrélations entre degrés de liberté externes $[\vec{r}_n(t)]$ et internes $[\vec{\alpha}_n(t)]$.

Par suite,

$$C_D(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} \overline{\exp\{i\vec{q}_D \cdot [\vec{r}_n(t+\tau) - \vec{r}_m(t)]\}} \overline{[\hat{D} \cdot \vec{\alpha}_n(t+\tau) \cdot \hat{L}] [\hat{D} \cdot \vec{\alpha}_m(t) \cdot \hat{L}]} \quad (I.17)$$

Faisons apparaître la valeur moyenne $\bar{\alpha}$ de $\vec{\alpha}$:

$$\overline{[\hat{D} \cdot \vec{\alpha}_n(t+\tau) \cdot \hat{L}] [\hat{D} \cdot \vec{\alpha}_m(t) \cdot \hat{L}]} = \begin{cases} \bar{\alpha}^2 (\hat{D} \cdot \hat{L})^2 + \\ + \overline{[\hat{D} \cdot \vec{\beta}_n(t+\tau) \cdot \hat{L}] [\hat{D} \cdot \vec{\beta}_m(t) \cdot \hat{L}]} \end{cases} \quad (I.18)$$

Par ailleurs, dans un milieu peu dense, les corrélations entre les variables internes de deux molécules distinctes sont négligeables. Par suite,

$$\overline{[\hat{D} \cdot \vec{\beta}_n(t+\tau) \cdot \hat{L}] [\hat{D} \cdot \vec{\beta}_m(t) \cdot \hat{L}]} = \delta_{n,m} \overline{[\hat{D} \cdot \vec{\beta}_n(t+\tau) \cdot \hat{L}] [\hat{D} \cdot \vec{\beta}_n(t) \cdot \hat{L}]} \quad (I.19)$$

Il vient alors:

$$C_D(\tau) = C_{RP}(\tau) + C_{DO}(\tau) C_{RA}(\tau) \quad (I.20)$$

avec (*)

$$C_{RP}(\tau) = \frac{1}{N} \bar{\alpha}^2 (\hat{D} \cdot \hat{L})^2 \overline{\rho(\vec{q}_D, t+\tau) \rho(\vec{q}_D, t)^*} \quad (I.21)$$

où

$$\rho(\vec{q}_D, t) = \sum_n \exp[i\vec{q}_D \cdot \vec{r}_n(t)] = \int_{\mathcal{V}} d^3r \exp(i\vec{q}_D \cdot \vec{r}) \sum_n \delta[\vec{r} - \vec{r}_n(t)] \quad (I.22)$$

est la composante de FOURIER spatiale, de vecteur d'onde \vec{q}_D , de la densité du gaz:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n \delta[\vec{r} - \vec{r}_n(t)] \quad (I.23)$$

(*) L'indice "RP" se réfère à "RAYLEIGH Polarisé", par opposition à "RD" qui désigne (voir plus loin) la raie RAYLEIGH Dépolarisée.

Par ailleurs,

$$C_{DO}(\tau) = \langle \exp\{i\vec{q}_D \cdot [\vec{r}(\tau) - \vec{r}(0)]\} \rangle \quad (I.24)$$

et

$$C_{RA}(\tau) = \langle [\hat{D} \cdot \vec{\beta}(\tau) \cdot \hat{L}] [\hat{D} \cdot \vec{\beta}(0) \cdot \hat{L}] \rangle \quad (I.25)$$

Dans ces deux dernières expressions, les moyennes sur le temps ... de quantités relatives à une seule molécule ont été remplacées par des moyennes d'ensemble $\langle \dots \rangle$.

Il en résulte que $F_D(\omega)$ et, par suite, $I_D(\omega_L + \omega)$ apparaissent comme la somme de deux termes:

$$F_D(\omega) = F_{RP}(\omega) + \int_{-\infty}^{+\infty} d\Omega F_{DO}(\Omega) F_{RA}(\omega - \Omega) \quad (I.26)$$

Le premier,

$$F_{RP}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \exp(-i\omega\tau) C_{RP}(\tau) \quad (I.27)$$

est le spectre RAYLEIGH polarisé du gaz.

Le second est le produit de convolution du spectre RAMAN de la molécule,

$$F_{RA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \exp(-i\omega\tau) C_{RA}(\tau) \quad (I.28)$$

par le profil DOPPLER (dans un sens large de cette notion; cf. partie I.1.6):

$$F_{DO}(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \exp(-i\Omega\tau) C_{DO}(\tau) \quad (I.29)$$

I.1.5. Le spectre RAYLEIGH polarisé.

Récrivons $F_{RP}(\omega)$ en explicitant $C_{RP}(\tau)$ (cf. éq. I.21 et 27) :

$$F_{RP}(\omega) = \bar{\alpha}^2 (\hat{D} \cdot \hat{L})^2 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \exp(-i\omega\tau) \frac{1}{N} \overline{\rho(\vec{q}_D, t+\tau) \rho(\vec{q}_D, t)^*} \quad (I.30)$$

On observe tout d'abord que ce spectre correspond à une diffusion polarisée - dont témoigne le facteur $(\hat{D} \cdot \hat{L})^2$ - due à la partie isotrope $\bar{\alpha}$ du tenseur de polarisabilité. Il existe même pour un gaz atomique et n'est pas observable si $\hat{D} \cdot \hat{L} = 0$, ce qui est le cas, en particulier, si la direction d'observation \vec{R} est parallèle à la polarisation \hat{L} de l'onde incidente. Notons cependant qu'en pratique, l'ouverture finie de l'angle solide d'observation rend son apparition inévitable.

Sa dépendance vis-à-vis de ω relève uniquement de propriétés dynamiques du gaz. Il est en effet la transformée de FOURIER d'une grandeur hydrodynamique :

$$\overline{\rho(\vec{q}_D, t+\tau) \rho(\vec{q}_D, t)^*}$$

à savoir la fonction de corrélation temporelle de la composante de FOURIER spatiale, sur le vecteur d'onde de diffusion \vec{q}_D , de la densité $\rho(\vec{r}, t)$ du gaz. Les temps d'évolution caractéristiques de cette quantité sont au moins égaux à $1/vq_D$, où v est la vitesse du son dans le milieu; ils sont extrêmement longs par rapport à ceux qui régissent la dynamique des degrés de liberté internes d'une molécule. Il en résulte qu'à l'échelle des fréquences caractéristiques du spectre RAMAN, qui nous intéressent ici, le spectre RAYLEIGH polarisé pourra être assimilé à une raie unique non déplacée et infiniment étroite. Expérimentalement, son profil sera noyé dans la fonction d'appareil du monochromateur.

Calculons son intensité intégrée:

$$I_{RP} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega F_{RP}(\omega) = C_{RP}(0) \quad (I.31)$$

Il est clair qu'à faible densité, lorsque les positions relatives des molécules sont totalement incorrélatées, la seule structure de ce spectre est une structure DOPPLER:

$$F_{RP}(\omega) = \bar{\alpha}^2 (\hat{D} \cdot \hat{L})^2 F_{DO}(\omega) \quad (I.32)$$

en sorte que

$$I_{RP} = \bar{\alpha}^2 (\hat{D} \cdot \hat{L})^2 C_{DO}(0) = \bar{\alpha}^2 (\hat{D} \cdot \hat{L})^2 \quad (I.33)$$

A des densités plus élevées ($\gg 1$ Amagat), il est bien connu [I.7] qu'apparaissent trois raies: la raie RAYLEIGH proprement dite, non déplacée, dont la largeur $\Lambda q_D^2 / \bar{\rho} C_p$ est caractéristique de la conduction de la chaleur par le gaz (Λ est sa conductibilité thermique, $\bar{\rho}$ sa densité moyenne et C_p sa chaleur massique; de part et d'autre de cette raie, les deux raies BRILLOUIN, déplacées de $\pm v q_D$, qui manifestent la propagation et l'amortissement des ondes sonores dans le gaz. Des considérations de thermodynamique statistique montrent que [I.8]:

$$\overline{|\rho(\vec{q}_D, t)|^2} = N k_B T (\partial \rho / \partial P)_T \quad (I.34)$$

(k_B désigne la constante de BOLTZMANN, T la température et $(\partial \rho / \partial P)_T$ la compressibilité isotherme). Il en résulte immédiatement que, dans la limite d'approximation du gaz parfait [$(\partial \rho / \partial P)_T = 1/k_B T$], on a toujours

$$I_{RP} = \bar{\alpha}^2 (\hat{D} \cdot \hat{L})^2 \quad (I.35)$$

Dans le cadre de notre étude (résolution insuffisante pour séparer le triplet RAYLEIGH-BRILLOUIN et densités moyennes où les effets de gaz non parfait restent secondaires), nous pouvons donc

admettre qu'en ce qui concerne la diffusion polarisée, tout se passe comme si les molécules du gaz étaient immobiles et leurs positions totalement incorrélatées:

$$F_{RP}(\omega) = \bar{\alpha}^2 (\hat{D} \cdot \hat{L})^2 \delta(\omega) \quad (I.36)$$

I.1.6. Élargissement par effet DOPPLER du spectre RAMAN. Effet DICKE.

Dans l'expression (I.26) du spectre $F_D(\omega)$ de la lumière diffusée, le spectre RAMAN proprement dit, $F_{RA}(\omega)$, apparaît convolé par le spectre DOPPLER (cf. éq. I.24 et 29):

$$F_{DO}(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \exp(-i\Omega\tau) C_{DO}(\tau)$$

avec

$$C_{DO}(\tau) = \langle \exp\{i\vec{q}_D \cdot [\vec{r}(\tau) - \vec{r}(0)]\} \rangle$$

Contrairement au spectre RAYLEIGH polarisé, les éventuelles corrélations entre les positions des molécules n'interviennent pas ici: la décorrélation entre les ondes diffusées par des molécules distinctes est assurée, sauf à des densités très élevées, par la non-corrélation de leurs mouvements de rotation et de vibration respectifs.

Il y a donc élargissement du spectre RAMAN. Mais cet effet est le plus souvent secondaire. Précisons ce point.

Il est bien connu [I.9] qu'à faible densité (lorsque $\lambda q_D \gg 1$, λ désignant le libre parcours moyen des molécules), le comportement de $C_{DO}(\tau)$ est essentiellement régi par le vol libre des molécules:

$$C_{DO}(\tau) = \frac{\int_0^{\infty} dv \exp(-mv^2/2k_B T) \exp(iq_D v \tau)}{\int_0^{\infty} dv \exp(-mv^2/2k_B T)}$$

$$= \exp[-\bar{v}^2 (q_D \tau)^2 / 6] \quad (I.37)$$

(m désigne la masse des molécules et $\bar{v}^2 = 3k_B T/m$ leur vitesse quadratique moyenne). Par suite,

$$F_{DO}(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\Gamma_{DO}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\Omega}{\Gamma_{DO}}\right)^2\right] \quad (I.38)$$

avec

$$\Gamma_{DO} = q_D \sqrt{\bar{v}^2 / 3} \quad (I.39)$$

Typiquement, pour l'oxygène à température ambiante ($\sqrt{\bar{v}^2} = 480$ m/s), pour une diffusion à 90° et une longueur d'onde incidente de 5000 \AA , on a :

$$q_D = 1,8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

et

$$\Gamma_{DO} = 5,0 \times 10^9 \text{ rad/s} = 0,026 \text{ cm}^{-1}$$

Par contre, toujours pour l'oxygène et, d'une façon plus générale, pour des molécules linéaires pas trop légères telles que N_2 , CO et CO_2 , il est connu et nos mesures confirment que l'élargissement sous l'effet des collisions des raies RAMAN de rotation est de l'ordre de $0,05 \text{ cm}^{-1}/\text{Amagat}$. Il en résulte que, dès que la densité dépasse quelques Amagat, l'élargissement des raies par effet DOPPLER devient secondaire.

Notons qu'il n'en va pas de même pour l'hydrogène. Sa légèreté a deux conséquences: tout d'abord sa largeur DOPPLER est 4 fois plus élevée que celle de l'oxygène, en sorte qu'elle atteint $0,15 \text{ cm}^{-1}$ pour une diffusion vers l'arrière; d'autre part ses ni-

veaux de rotation sont nettement plus espacés ($B = 59 \text{ cm}^{-1}$ à comparer à $1,4 \text{ cm}^{-1}$ pour l'oxygène [I.10]), ce qui revient à dire, dans un langage classique, que la molécule d'hydrogène est un gyroscope extrêmement stable peu sensible aux collisions; par suite, l'élargissement de ses raies de rotation sous l'effet des collisions est nettement moindre (typiquement $0,002 \text{ cm}^{-1}/\text{Amagat}$ [I.11]). Il en résulte que, pour l'hydrogène, même à des densités de l'ordre de 20 Amagat, l'élargissement par effet DOPPLER reste appréciable. À de telles densités, il est d'ailleurs moindre que ne le prévoient les équations précédentes parce que, le paramètre lq_D cessant d'être grand devant 1, le comportement de $C_{DO}(\tau)$ est essentiellement régi par la diffusion (effet DICKE [I.12]). On a alors:

$$C_{DO}(\tau) = \exp(-\mathcal{D} q_D^2 |\tau|) \quad (\text{I.40})$$

ou \mathcal{D} est le coefficient de diffusion du gaz (inversement proportionnel à sa densité). Dans l'hydrogène, où, comme nous l'avons dit, l'élargissement sous l'effet des collisions reste secondaire même à des densités élevées, on peut donc observer, sur le spectre diffusé vers l'arrière, un rétrécissement des raies lorsque la densité augmente [I.13].

Observons enfin que, si besoin est, on peut toujours réduire fortement l'élargissement DOPPLER en utilisant la diffusion vers l'avant (q_D petit). Cette technique est notamment utilisée en spectroscopie RAMAN stimulée [I.14a] ou en diffusion RAMAN anti-STOKES cohérente (DRASC) [I.14b].

I.1.7. Moyenne angulaire sur le spectre RAMAN. Facteurs de dépolari- risation.

L'objet central de notre travail est l'étude détaillée du profil spectral RAMAN proprement dit (cf. éq. I.25 et 28):

$$F_{RA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \exp(-i\omega\tau) C_{RA}(\tau)$$

avec

$$C_{RA}(\tau) = \langle [\hat{D} \cdot \vec{\beta}(\tau) \cdot \hat{L}] [\hat{D} \cdot \vec{\beta}(0) \cdot \hat{L}] \rangle$$

ou $\vec{\beta}(\tau)$ désigne, rappelons-le, le tenseur de polarisabilité de la molécule diminué de sa valeur moyenne $\bar{\alpha}$. Sauf à des densités très élevées (≥ 100 Amagat, pour les molécules moyennement lourdes que nous avons étudiées), ce spectre est composé de raies, dont les positions sont déterminées par les constantes de rotation et de vibration propres à la molécule ou, si l'on préfère, par les fréquences de rotation et de vibration autorisées par la mécanique quantique. Par contre, la largeur de ces raies est déterminée par la plus ou moins grande aptitude qu'ont les collisions à perturber la régularité sinusoïdale de ces mouvements propres.

Avant d'entrer dans le vif de ce sujet, il est utile de constater que la moyenne d'ensemble $\langle \dots \rangle$ figurant dans l'expression (I.25) de $C_{RA}(\tau)$ porte sur trois types de variables aléatoires:

- * D'une part celles qui définissent l'état interne de la molécule (nombres quantiques ou énergies de rotation et de vibration); ainsi seront déterminées les positions et les intensités des diverses raies du spectre.

- * D'autre part celles qui définissent les collisions subies par cette molécule, qui élargissent ces raies.

* Enfin, celles qui définissent la position à l'instant $\tau = 0$ de la molécule par rapport aux axes du laboratoire ou, plus précisément, par rapport aux deux directions privilégiées que sont la polarisation \hat{L} de l'onde incidente et celle \hat{D} de l'onde diffusée.

Cette dernière moyenne, que nous noterons $\langle \dots \rangle_{\text{OR}}$ dans ce qui suit, est totalement indépendante des deux autres, puisqu'elle ne fait que traduire l'isotropie de l'espace. C'est pourquoi nous pouvons l'effectuer en toute généralité à ce stade du calcul.

Considérons un système d'axes Oxyz liés à la molécule à l'instant $\tau = 0$. Son orientation par rapport aux axes du laboratoire OXYZ est parfaitement aléatoire; il en va de même de la rotation $\mathcal{R}(\varphi, \theta, \psi)$, d'angles d'EULER φ , θ et ψ , qui amène OXYZ sur Oxyz. Dans ce dernier système d'axes, le tenseur $\beta(\tau)$ est représenté par une matrice $[\beta_{\rho\sigma}(\tau)]$ ($\rho, \sigma = x, y$ ou z) qu'il est utile de décomposer sur une base de matrices irréductible $M_q^{(k)}$ ($k = 0, 1, 2; q = -k, \dots, k$):

$$[\beta_{\rho\sigma}(\tau)] = \sum_{k,q} \beta_q^{(k)}(\tau) M_{-q}^{(k)} \quad (\text{I.41})$$

Un choix possible pour une telle base est donné par le tableau I.1 (*). Dans le système d'axes OXYZ, ce même tenseur est représenté par la matrice

$$\sum_{k,q} \beta_q^{(k)}(\tau) R(\varphi, \theta, \psi) M_{-q}^{(k)} R^{-1}(\varphi, \theta, \psi) \quad (\text{I.42})$$

* Nous avons adopté ici une normalisation non standard de façon à ce que, si Oz est l'axe de symétrie de la molécule lorsque celle-ci est linéaire, les seules composantes tensorielles irréductibles non nulles soient les quantités qui apparaissent fréquemment par la suite, à savoir:

- la valeur moyenne $\beta_0^{(0)} = (\beta_{//} + 2\beta_{\perp})/3 = \text{Tr } \beta/3$
- l'anisotropie $\beta_0^{(2)} = \beta_{//} - \beta_{\perp}$

$$\beta_0^{(0)} = \frac{1}{3} [\beta_{xx} + \beta_{yy} + \beta_{zz}]$$

$$M_0^{(0)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\beta_1^{(1)} = -\frac{1}{2} [(\beta_{yz} - \beta_{zy}) + i(\beta_{zx} - \beta_{xz})]$$

$$M_{-1}^{(1)} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -1 \\ i & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\beta_0^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\beta_{xy} - \beta_{yx}]$$

$$M_0^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\beta_{-1}^{(1)} = \frac{1}{2} [(\beta_{yz} - \beta_{zy}) - i(\beta_{zx} - \beta_{xz})]$$

$$M_1^{(1)} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 1 \\ i & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\beta_2^{(2)} = \frac{\sqrt{6}}{4} [(\beta_{xx} - \beta_{yy}) + i(\beta_{xy} + \beta_{yz})]$$

$$M_{-2}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 & -i & 0 \\ -i & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\beta_1^{(2)} = -\frac{\sqrt{6}}{4} [(\beta_{zx} + \beta_{xz}) + i(\beta_{yz} + \beta_{zy})]$$

$$M_{-1}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & i \\ -1 & i & 0 \end{bmatrix}$$

$$\beta_0^{(2)} = \frac{1}{2} [-\beta_{xx} - \beta_{yy} + 2\beta_{zz}]$$

$$M_0^{(2)} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

$$\beta_{-1}^{(2)} = \frac{\sqrt{6}}{4} [(\beta_{zx} + \beta_{xz}) - i(\beta_{yz} + \beta_{zy})]$$

$$M_1^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & i \\ 1 & i & 0 \end{bmatrix}$$

$$\beta_{-2}^{(2)} = \frac{\sqrt{6}}{4} [(\beta_{xx} - \beta_{yy}) - i(\beta_{xy} + \beta_{yx})]$$

$$M_2^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} 1 & i & 0 \\ i & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Tableau I.1: Composantes irréductibles du tenseur $\hat{\beta}$ et base de matrices correspondantes.

où $R(\varphi, \theta, \psi)$ est la matrice de passage de OXYZ à Oxyz. L'intérêt du choix de la base de matrices $M_Q^{(k)}$ résulte de ce que [I.15]

$$R(\varphi, \theta, \psi) M_Q^{(k)} R^{-1}(\varphi, \theta, \psi) = \sum_Q R_{Qq}^{(k)}(\varphi, \theta, \psi) M_Q^{(k)} \quad (I.43)$$

les coefficients $R_{Qq}^{(k)}(\varphi, \theta, \psi)$ étant tels que

$$\langle R_{Qq}^{(k)}(\varphi, \theta, \psi) R_{Q'q'}^{(k')}(\varphi, \theta, \psi)^* \rangle_{or} = \frac{1}{2k+1} \delta_{kk'} \delta_{QQ'} \delta_{qq'} \quad (I.44)$$

Il en résulte que

$$\begin{aligned} \langle [\hat{D} \cdot \vec{\beta}(\tau) \cdot \hat{L}] [\hat{D} \cdot \vec{\beta}(0) \cdot \hat{L}] \rangle_{or} &= \langle [\hat{D} \cdot \vec{\beta}(\tau) \cdot \hat{L}] [\hat{D} \cdot \vec{\beta}(0) \cdot \hat{L}]^* \rangle_{or} \\ &= \sum_{k,q} \sum_{k',q'} [\beta_{-q}^{(k)}(\tau) \beta_{-q'}^{(k')}(0)^*] \times \\ &\times \sum_{Q,Q'} [\hat{D} \cdot M_Q^{(k)} \cdot \hat{L}] [\hat{D} \cdot M_{Q'}^{(k')} \cdot \hat{L}]^* \langle R_{Qq}^{(k)}(\varphi, \theta, \psi) R_{Q'q'}^{(k')}(\varphi, \theta, \psi)^* \rangle_{or} \end{aligned} \quad (I.45)$$

On montre alors sans difficulté que

$$\langle [\hat{D} \cdot \vec{\beta}(\tau) \cdot \hat{L}] [\hat{D} \cdot \vec{\beta}(0) \cdot \hat{L}] \rangle_{or} = \sum_k P^{(k)}(\hat{D} \cdot \hat{L}) \sum_q \beta_q^{(k)}(\tau) \beta_q^{(k)}(0)^* \quad (I.46)$$

avec

$$P^{(k)}(\hat{D} \cdot \hat{L}) = \frac{1}{2k+1} \sum_Q |\hat{D} \cdot M_Q^{(k)} \cdot \hat{L}|^2 = \begin{cases} (\hat{D} \cdot \hat{L})^2 & \text{si } k = 0 \\ [1 - (\hat{D} \cdot \hat{L})^2] / 6 & \text{si } k = 1 \\ [3 + (\hat{D} \cdot \hat{L})^2] / 45 & \text{si } k = 2 \end{cases} \quad (I.47)$$

On constate donc que l'isotropie du milieu diffusant et la non-corrélation entre les degrés de liberté interne des molécules ont pour conséquences que:

* Il n'y a pas de corrélations entre les différentes composantes tensorielles irréductibles $\beta_q^{(k)}$ du tenseur de polarisabilité; en d'autres termes, ces composantes diffusent indépendamment les unes des autres.

* La géométrie de l'expérience ne se manifeste que par l'intermé-

diaire des facteurs de dépolarisation $P^{(k)}(\hat{D}, \hat{L})$ qui ne dépendent que de k et de l'angle entre les polarisations incidente et diffusée \hat{L} et \hat{D} .

On sépare ainsi le caractère anisotrope de l'expérience, lié au choix de \hat{L} et de \hat{D} , de celui, intrinsèquement isotrope, du comportement du gaz :

$$C_{RA}^{(k)}(\tau) = \sum_k P^{(k)}(\hat{D}, \hat{L}) C_{RA}^{(k)}(\tau) \quad (I.48)$$

avec

$$C_{RA}^{(k)}(\tau) = \sum_q \langle \beta_q^{(k)}(\tau) \beta_q^{(k)}(0)^* \rangle \quad (I.49)$$

Dans cette dernière expression,

* les $\beta_q^{(k)}(0)$ et les $\beta_q^{(k)}(\tau)$ sont les composantes tensorielles irréductibles de $\vec{\beta}$ aux instants 0 et τ par rapport à un même référentiel Oxyz arbitrairement lié à la molécule à $\tau = 0$ (il sera évidemment commode de le choisir en tenant compte de ses éventuelles symétries).

* La moyenne $\langle \dots \rangle$ ne porte plus désormais que sur les paramètres décrivant l'état interne de la molécule à $\tau = 0$, qui définiraient à eux seuls son évolution ultérieure si elle était libre, et sur les collisions qu'elle subit entre 0 et τ , qui perturbent cette évolution.

I.1.8. Intensité intégrée du spectre RAMAN.

Elle se déduit immédiatement de ce qui précède :

$$I_{RA} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega F_{RA}(\omega) = C_{RA}(0) = \sum_k P^{(k)}(\hat{D}, \hat{L}) C_{RA}^{(k)}(0) \quad (I.50)$$

Elle ne fait intervenir que les trois quantités rotationnellement invariantes:

$$C_{RA}^{(0)}(0) = \langle |\beta_0^{(0)}|^2 \rangle = \langle (\text{Tr} \vec{\beta})^2 \rangle / 3$$

$$C_{RA}^{(1)}(0) = \sum_q \langle |\beta_q^{(1)}|^2 \rangle = \langle (\beta_{xy} - \beta_{yx})^2 + (\beta_{yz} - \beta_{zy})^2 + (\beta_{zx} - \beta_{xz})^2 \rangle / 2$$

$$C_{RA}^{(2)}(0) = \sum_q \langle |\beta_q^{(2)}|^2 \rangle = \langle (\beta_{xx} - \beta_{yy})^2 + (\beta_{yy} - \beta_{zz})^2 + (\beta_{zz} - \beta_{xx})^2 \rangle / 2 + \\ + 3 \langle (\beta_{xy} + \beta_{yx})^2 + (\beta_{yz} + \beta_{zy})^2 + (\beta_{zx} + \beta_{xz})^2 \rangle / 4$$

qui sont expérimentalement accessibles dans le cadre d'une simple mesure de la dépolarisation de la lumière diffusée.

Notons que le spectre réel est le produit de convolution de F_{RA} par F_{DO} , mais que son intensité intégrée n'est pas modifiée pour autant puisque $C_{DO}(0) = 1$.

I.1.9. Cas d'une molécule linéaire.

Pour une telle molécule, si l'on se place dans un système d'axes Oxyz tel que Oz soit l'axe de symétrie, les composantes cartésiennes de $\vec{\alpha}$ sont nécessairement de la forme:

$$\begin{bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{bmatrix}$$

Si nous limitons notre intérêt à l'effet RAMAN de rotation pure, nous pouvons, comme nous l'avons observé précédemment, considérer que α_{\perp} et α_{\parallel} sont indépendants du temps (plus exactement, ce sont les moyennes de quantités qui vibrent très rapidement à l'échelle de temps qui nous intéresse). Il en résulte que

$$\bar{\alpha} = (2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}) / 3 \quad (I.51)$$

et que la seule composante tensorielle irréductible $\beta_q^{(k)}$ qui ne

soit pas nulle à $\tau = 0$ est $\beta_0^{(2)}(0) = \beta$

$$\text{où} \quad \beta = \alpha_{//} - \alpha_{\perp} \quad (\text{I.52})$$

est la polarisabilité anisotrope de la molécule (*).

On montre alors sans difficulté que, $\theta(\tau)$ désignant l'angle dont a tourné l'axe internucléaire entre 0 et τ ,

$$\beta_0^{(2)}(\tau) \beta_0^{(2)}(0)^* = \beta^2 P_2[\cos\theta(\tau)] \quad (\text{I.53})$$

$P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ désignant le polynome de LEGENDRE d'ordre 2.

Par suite, pour une molécule linéaire,

$$\begin{aligned} C_{RA}(\tau) &= P^{(2)}(\hat{D} \cdot \hat{L}) C_{RA}^{(2)}(\tau) \\ &= \beta^2 \frac{3 + (\hat{D} \cdot \hat{L})^2}{45} \langle P_2[\cos\theta(\tau)] \rangle \end{aligned} \quad (\text{I.54})$$

la valeur moyenne $\langle \dots \rangle$ ne portant, rappelons-le, que sur l'état rotationnel de la molécule à $\tau = 0$ et, le cas échéant, sur les collisions aléatoires qui perturbent son comportement entre 0 et τ .

On en déduit immédiatement:

$$\begin{aligned} F_{RA}(\omega) &= \beta^2 \frac{3 + (\hat{D} \cdot \hat{L})^2}{45} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \langle P_2[\cos\theta(\tau)] \rangle \\ &= I_{RA} \left[\frac{1}{4} \delta(\omega) + \frac{3}{8} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \langle e^{-i[\omega\tau - 2\theta(\tau)]} + e^{-i[\omega\tau + 2\theta(\tau)]} \rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{I.55})$$

Imaginons un instant un gaz dont toutes les molécules auraient la même vitesse de rotation angulaire Ω et où les collisions seraient négligeables. On aurait alors:

$$F_{RA}(\omega) = I_{RA} \left[\frac{1}{4} \delta(\omega) + \frac{3}{8} \delta(\omega - 2\Omega) + \frac{3}{8} \delta(\omega + 2\Omega) \right] \quad (\text{I.56})$$

(*) selon une terminologie consacrée par l'usage; il serait plus exact de parler de la composante anisotrope de la polarisabilité.

Le spectre RAMAN de rotation pure d'un tel gaz se réduirait alors à trois raies:

* L'une, non déplacée (dite Q dans la terminologie quantique qui l'associe à une transition telle que $\Delta J = 0$), qui renferme 1/4 de la puissance diffusée.

* Les deux autres, déplacées de $\pm 2\Omega$ (dites S et O dans la terminologie quantique qui les associe à des transitions telles que $\Delta J = +2$ ou -2 respectivement), qui renferment chacune 3/8 de la puissance diffusée. La raison pour laquelle la lumière diffusée par une molécule qui tourne à la fréquence Ω est modulée à la fréquence 2Ω est que, après un demi-tour, même si la molécule n'est pas revenue sur elle-même (cas d'une molécule comme CO par exemple), son tenseur de polarisabilité, qui est invariant par inversion, est revenu sur lui-même.

L'extension de ce qui précède à un gaz de molécules "classiques" (dont le mouvement de rotation ne serait pas quantifié) est immédiate: la distribution statistique des vitesses angulaires serait donnée par la loi de BOLTZMANN:

$$g(\Omega) = \frac{J\Omega}{k_B T} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{J\Omega^2}{k_B T}\right] \quad (I.57)$$

où J est le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe perpendiculaire à son axe internucléaire. On trouverait alors un spectre composé d'une raie RAYLEIGH dépolarisée non déplacée et sans largeur (en l'absence de collisions), renfermant 1/4 de la puissance diffusée, encadrée par une branche anti-STOKES ($\omega > 0$) et une branche STOKES ($\omega < 0$) symétriques, renfermant chacune 3/8 de la puissance diffusée:

$$\begin{aligned}
 F_{RA}^{cl}(\omega) &= I_{RA} \int_0^{\infty} d\Omega g(\Omega) \left[\frac{1}{4} \delta(\omega) + \frac{3}{8} \delta(\omega-2\Omega) + \frac{3}{8} \delta(\omega+2\Omega) \right] \\
 &= I_{RA} \left[\frac{1}{4} \delta(\omega) + \frac{3}{16} g(|\omega|/2) \right] \quad (I.58)
 \end{aligned}$$

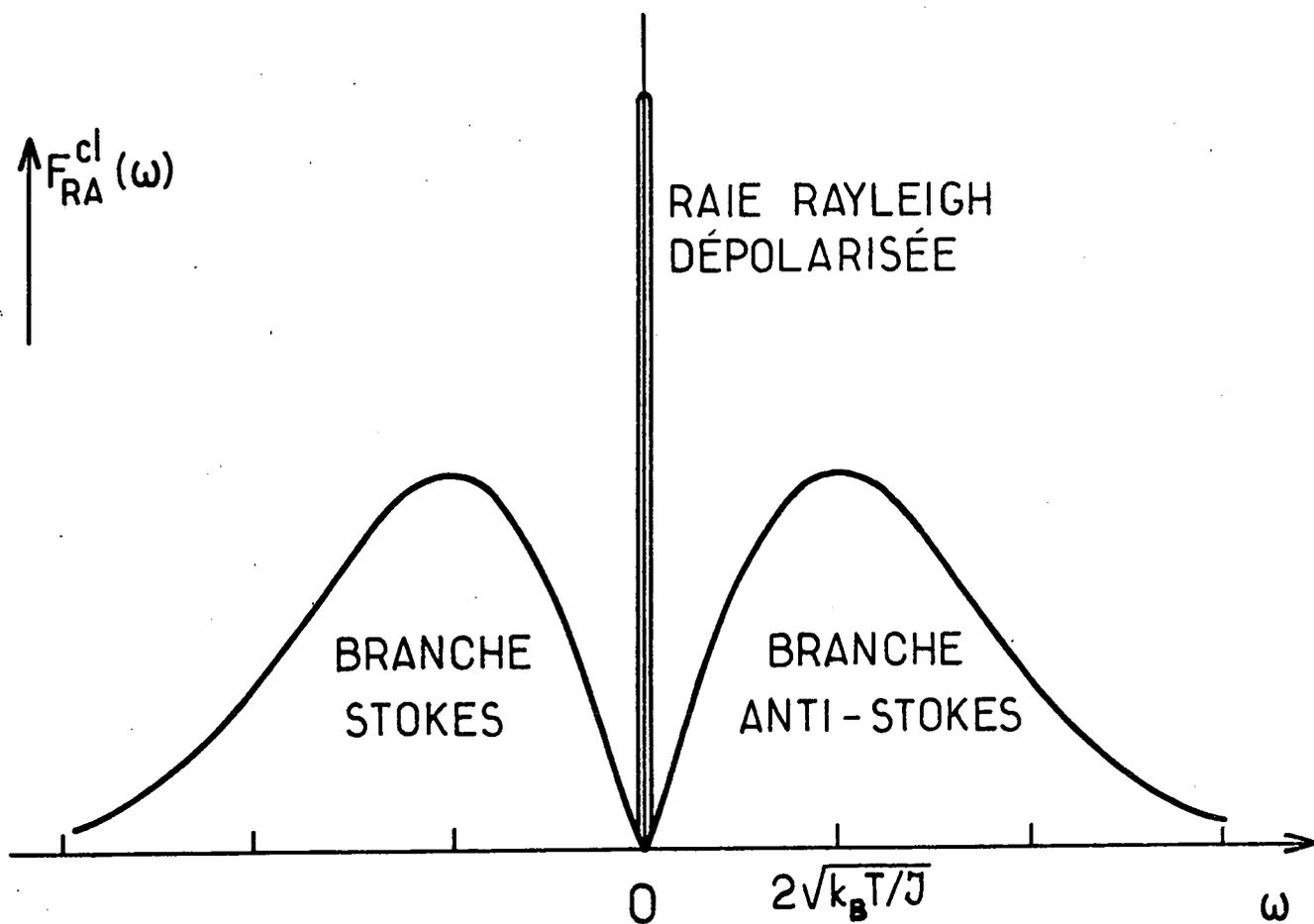


Figure I.2: Spectre de rotation pure d'un gaz de molécules "classiques".

I.2. EFFETS SPÉCIFIQUEMENT QUANTIQUES.

I.2.1. Structure de raies résultant de la quantification de la rotation.

Il est clair qu'une fois parvenus à ce stade, nous ne pouvons pas continuer d'ignorer la nature quantique des choses qui fait qu'une molécule ne peut pas tourner à n'importe quelle vitesse angulaire Ω ou, plus exactement, que son moment cinétique est quantifié.

Nous ne développerons pas ici la théorie quantique de l'effet RAMAN (cf. annexe I.A1). Examinons les conclusions auxquelles elle conduit dans le cas le plus simple, celui de molécules linéaires qui ne possèdent pas de centre de symétrie (cf. I.A1.5). Les niveaux de rotation d'une telle molécule (CO, HD ou HCl par exemple) sont indexés par un nombre quantique de rotation $J = 0, 1, 2, \dots$; ils sont $(2J+1)$ fois dégénérés et, si l'on néglige la distorsion centrifuge, leurs énergies sont de la forme (*):

$$E(J) = B J(J+1) \quad (\text{I.59})$$

où B est la constante de rotation, reliée au moment d'inertie \mathcal{J} de la molécule par la relation:

$$B = h^2 / 2\mathcal{J} \quad (\text{I.60})$$

La population relative du niveau J à l'équilibre thermique est donnée par:

$$\rho(J) = Z^{-1} (2J+1) \exp[-E(J)/k_B T] \quad (\text{I.61})$$

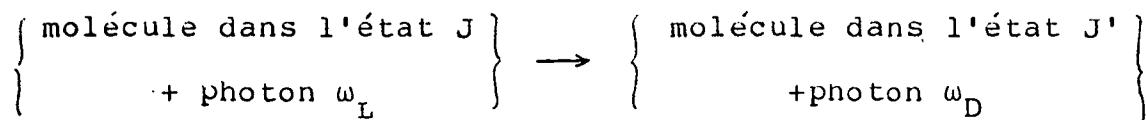
(*) La distorsion centrifuge ajoute un terme correctif de la forme:

$$-D J^2 (J+1)^2$$

avec

$$Z = \sum_J (2J+1) \exp[-E(J)/k_B T] \quad (I.62)$$

Un processus de diffusion RAMAN est de la forme:



assorti de la loi de conservation de l'énergie:

$$\omega = \omega_D - \omega_L = \frac{E(J) - E(J')}{\hbar} \quad (I.63)$$

Si l'on pose $\Delta J = J - J'$, les règles de sélection sont:

- * $\Delta J = 0$ ($J \geq 1$), correspondant à une raie dite Q(J)
non déplacée
- * $\Delta J = +2$ ($J \geq 0$), correspondant à une raie dite S(J)
centrée à la fréquence $\omega_L - 2\Omega_J$
- * $\Delta J = -2$ ($J \geq 2$), correspondant à une raie dite O(J)
centrée à la fréquence $\omega_L + 2\Omega_{J-2}$

avec

$$\Omega_J = \frac{E(J+2) - E(J)}{\hbar} = \frac{B}{\hbar} (2J+3) \quad (I.64)$$

On montre que, comme dans le calcul classique, la section efficace de diffusion à la fréquence $\omega_D = \omega_L + \omega$ (nombre de photons diffusés par unité d'angle solide et par unité d'intervalle spectral, rapporté au flux de photons incidents et au nombre de molécules diffusantes) s'écrit sous la forme (*):

$$k_L k_D^3 F_{RA}(\omega)$$

(*) Le facteur $k_L k_D^3$ de cette expression diffère du facteur k_D^4 de la formule classique (I.14) parce que l'on compte ici des photons et non des puissances.

avec

$$F_{RA}(\omega) = I_{RA} \left\{ \begin{array}{ll} \left[\sum_J I_Q(J) \right] \delta(\omega) & \text{raie RAYLEIGH dépolarisée} \\ + \sum_J I_S(J) \delta(\omega + 2\Omega_J) & \text{branche STOKES} \\ + \sum_J I_O(J+2) \delta(\omega - 2\Omega_J) & \text{branche anti-STOKES} \end{array} \right. \quad (I.65)$$

les intensités normalisées (*) des diverses raies étant données par :

$$I_Q(J) = \frac{1}{4} \frac{J(J+1)}{(J-1/2)(J+3/2)} \rho(J) \quad (I.66a)$$

$$I_S(J) = \frac{3}{8} \frac{(J+1)(J+2)}{(J+1/2)(J+3/2)} \rho(J) \quad (I.66b)$$

$$I_O(J) = \frac{3}{8} \frac{(J-1)J}{(J-1/2)(J+1/2)} \rho(J) \quad (I.66c)$$

1.2.2. Rapport STOKES/anti-STOKES entre les intensités des raies.

Par ailleurs, on constate qu'entre une raie STOKES $S(J)$, déplacée de $-2\Omega_J$, et la raie anti-STOKES symétrique $O(J+2)$, déplacée de $+2\Omega_J$, le rapport des intensités est :

$$\left[\frac{\omega_L - 2\Omega_J}{\omega_L + 2\Omega_J} \right]^3 \frac{I_S(J)}{I_O(J+2)} = \left[\frac{\omega_L - 2\Omega_J}{\omega_L + 2\Omega_J} \right]^3 \exp[2k\Omega_J/k_B T] \quad (I.67)$$

Cette dissymétrie STOKES/anti-STOKES, qui apparaît dans tout spectre diffusé par un milieu à l'équilibre thermique, peut être établie de façon très générale en application du principe du bilan détaillé [I.16]. Elle ne peut être comprise que si l'on tient

* On vérifie sans difficulté que $I_Q(J) + I_S(J) + I_O(J) = \rho(J)$ en sorte que $\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega F_{RA}(\omega) = I_{RA}$

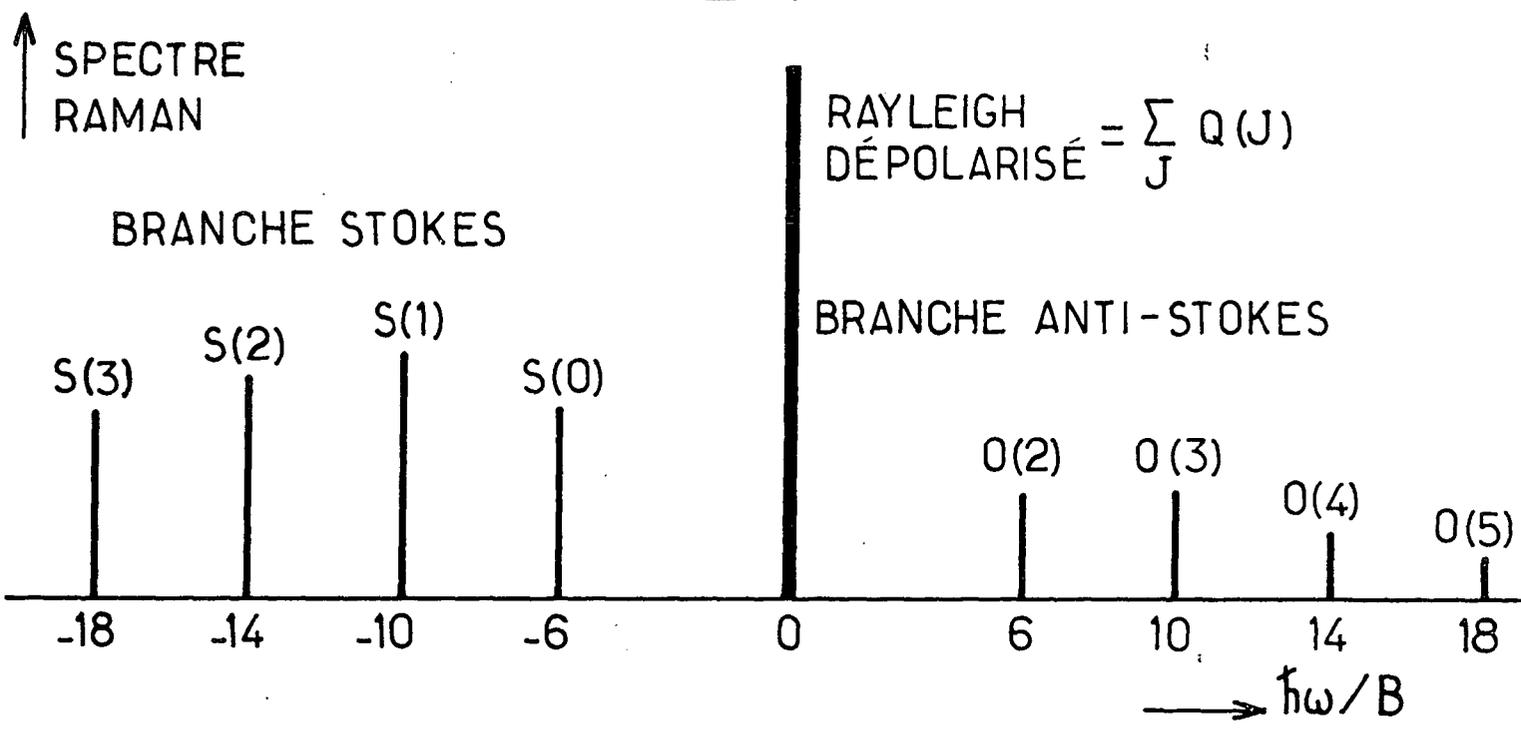
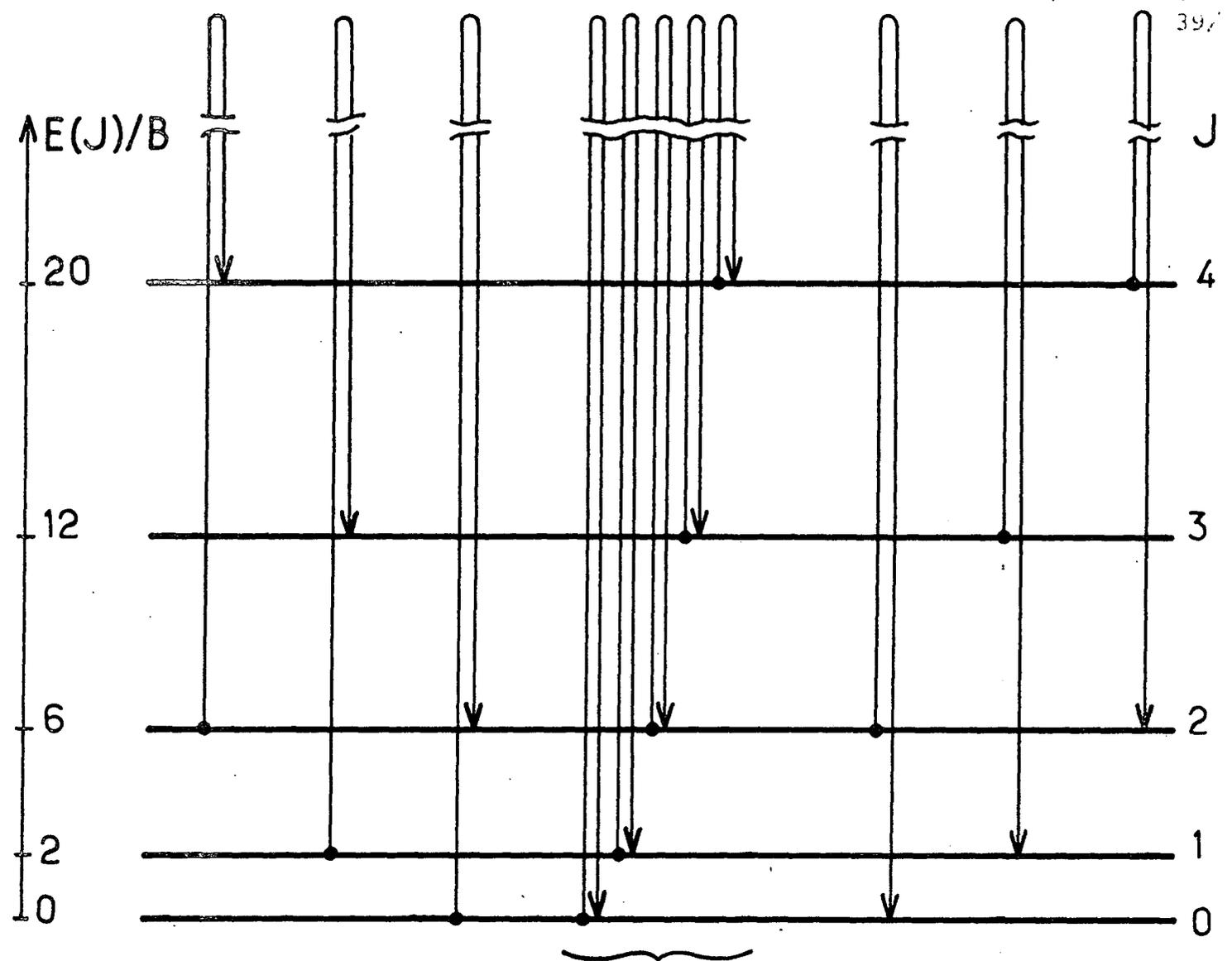


Figure I.3: Transitions et raies spectrales d'un spectre RAMAN de rotation pure. Les intensités ont été calculées en supposant $B/k_B T = 0,1$ (cas de HD à 300 K).

compte du thermostat qui, implicitement, maintient le milieu diffusant à l'équilibre thermique. Elle montre que, soumis à un rayonnement monochromatique (qui n'est donc pas à l'équilibre thermique), le système {milieu diffusant + thermostat} absorbe irréversiblement de l'énergie.

On peut également interpréter cette propriété comme exprimant le fait que le milieu est en équilibre avec le rayonnement du corps noir à la même température et que, par suite, il est transparent pour ce rayonnement. En effet, si nous considérons deux fréquences quelconques ω_1 et ω_2 , avec, pour fixer les idées, $\omega_1 < \omega_2$, le principe du bilan détaillé impose que la section efficace de diffusion des photons de fréquence ω_1 vers la fréquence ω_2 soit plus faible que la section efficace de diffusion des photons de fréquence ω_2 vers la fréquence ω_1 ; plus précisément, on a:

$$\frac{\left[\frac{d^2\sigma}{d\omega_1 d\omega_2} \right]_{\omega_1 \rightarrow \omega_2}}{\left[\frac{d^2\sigma}{d\omega_2 d\omega_1} \right]_{\omega_2 \rightarrow \omega_1}} = \frac{\omega_1 \omega_2^3 \exp(\hbar\omega_1/k_B T)}{\omega_2 \omega_1^3 \exp(\hbar\omega_2/k_B T)} = \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} \right]^2 \exp[-\hbar(\omega_2 - \omega_1)/k_B T] \quad (\text{I.68})$$

Aux fréquences qui nous intéressent ici ($\gg k_B T/\hbar$), la densité de photons du rayonnement du corps noir est donné par la loi de WIEN [I.17]:

$$\Phi_{\text{CN}}(\omega) \approx \omega^2 \exp(-\hbar\omega/k_B T)$$

On voit immédiatement que la relation (I.68) traduit simplement le fait que:

$$\Phi_{\text{CN}}(\omega_1) \left[\frac{d^2\sigma}{d\omega_1 d\omega_2} \right]_{\omega_1 \rightarrow \omega_2} = \Phi_{\text{CN}}(\omega_2) \left[\frac{d^2\sigma}{d\omega_2 d\omega_1} \right]_{\omega_2 \rightarrow \omega_1}$$

Cette relation est l'analogie, pour un processus de diffusion à deux photons, de la relation d'EINSTEIN [I.18] qui lie les taux

d'émission et d'absorption (processus à un photon) d'un système à deux niveaux.

1.2.3. Comparaison entre les expressions quantique et classique du spectre.

Un peu d'algèbre permet d'écrire l'expression quantique du spectre RAMAN de rotation pure d'une molécule linéaire sous la forme:

$$F_{RA}^{qu}(\omega) = I_{RA} \frac{\exp(-3B/4k_B T)}{(2B/k_B T)} \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right] \int_{-\infty}^{+\infty} d\Omega g(\Omega) \sum_J \frac{2B}{\hbar} \delta(\Omega - \Omega_J) \times$$

$$\times \left[\frac{1}{4} \exp\left[\frac{B}{k_B T}\right] \frac{(J+1)(J+2)}{(J+1/2)(J+5/2)} \delta(\omega) + \frac{3}{8} \frac{(J+1)(J+2)}{(J+3/2)^2} [\delta(\omega+2\Omega) + \delta(\omega-2\Omega)] \right]$$

(I.69)

ou $g(\Omega)$ est la distribution classique des fréquences de rotation (cf. éq. I.57).

Si l'on compare à l'expression classique (I.58) de ce même spectre:

$$F_{RA}^{cl}(\omega) = I_{RA} \int_{-\infty}^{+\infty} d\Omega g(\Omega) \left[\frac{1}{4} \delta(\omega) + \frac{3}{8} [\delta(\omega+2\Omega) + \delta(\omega-2\Omega)] \right]$$

on constate que, pour $B/k_B T \ll 1$, les différences essentielles entre ces deux expressions sont:

* la quantification des fréquences de rotation autorisées pour la molécule, exprimée par le facteur $\sum_J (2B/\hbar) \delta(\Omega - \Omega_J)$

* la dissymétrie entre les raies STOKES et anti-STOKES exprimée par le facteur $\exp[-\hbar\omega/2k_B T]$.

Les autres différences sont mineures. Il y a en effet:

*des facteurs de normalisation, fonctions de $B/k_B T$, voisins de 1 si $B/k_B T \ll 1$; on vérifie en effet sans difficulté que

$$\frac{2B}{k_B T} = 1 + \frac{1}{3} \frac{B}{k_B T} + \frac{1}{15} \left[\frac{B}{k_B T} \right]^2 + \dots \quad (\text{I.70})$$

* des facteurs qui ne dépendent que de J et qui ne sont légèrement différents de 1 que pour J petit; ils résultent de ce que les moyennes angulaires sont sensibles à la quantification de la projection de \vec{J} sur un axe fixe de l'espace.

I.3. SENSIBILITÉ DES MOMENTS SPECTRAUX AUX INTERACTIONS MOLÉCULAIRES.

I.3.1. Intérêt de la question.

Parmi les premiers expérimentateurs qui ont cherché à tirer des informations concernant les potentiels d'interaction moléculaires de l'étude des profils spectraux RAMAN (ou d'absorption infra-rouge ou micro-onde), certains se sont naturellement intéressés à des quantités dont la détermination expérimentale n'exigeait pas une grande résolution instrumentale. Les moments du spectre et en particulier les premiers, entrent dans cette catégorie; ils offrent en outre l'avantage d'être proportionnels aux dérivées successives à $t=0$ de la fonction d'autocorrélation de l'observable décrivant l'interaction entre la molécule et le rayonnement (polarisabilité dans le cas de l'effet RAMAN, moment dipolaire dans le cas de l'absorption), en sorte que leur calcul n'implique pas celui des trajectoires de collision.

Il est clair qu'une telle démarche ouvrait un champ prometteur puisque, en passant progressivement de l'état gazeux à l'état liquide, et, corrélativement, d'un spectre de raies bien individualisées à un spectre sans structure, on pouvait espérer accéder, pour un faible coût expérimental, à des grandeurs éminemment sensibles aux potentiels d'interaction. Cette démarche a été suivie par un certain nombre d'auteurs [I.19].

Deux articles de GORDON [I.20] sont cependant venus tempérer cet enthousiasme en montrant que les premiers moments spectraux - ceux dont la détermination expérimentale est la plus facile parce

qu'elle n'implique pas une connaissance précise des ailes lointaines - étaient rigoureusement insensibles aux interactions moléculaires et qu'il fallait pratiquement avoir accès aux moments d'ordre 4, 6 et plus pour détecter leur influence. Nous voudrions, dans cette partie, contribuer à éclaircir quelque peu le calcul de GORDON.

I.3.2. Relation entre les moments d'ordre pair et impair.

Le rapport anti-STOKES/STOKES $\exp(-\hbar\omega/2k_B T)$ (cf. I.2.2.) induit une dissymétrie du spectre et a pour conséquence que ses moments d'ordre impair ne sont pas nuls. Nous allons montrer tout d'abord que ces moments ne sont pas porteurs d'information, en ce sens que le moment d'ordre $(2n+1)$ n'est, à peu de chose près, que la manifestation déguisée du moment d'ordre $(2n+2)$.

On peut en effet écrire:

$$F_{RA}(\omega) = I_{RA} \exp(-\varepsilon\omega/\omega_C) (1/\omega_C) f_{RA}(\omega/\omega_C) \quad (I.71)$$

Dans cette formule,

* $\omega_C = 2\sqrt{Bk_B T/\hbar} = \sqrt{2k_B T/J}$ est une fréquence caractéristique de la largeur du spectre RAMAN;

* f_{RA} est une fonction paire; ses moments

$$m_n = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^n f_{RA}(x) \quad (I.72)$$

sont nuls si n est impair et de l'ordre de 1 si n est pair;

* $\varepsilon = \sqrt{B/k_B T}$ est, sauf cas exceptionnels (molécules très légères et températures très basses) petit devant 1.

Développant en série entière $\exp(-\varepsilon\omega/\omega_C)$, on montre sans

difficulté que les moments de $F_{RA}(\omega)$ sont:

$$\mathcal{M}_n = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega^n F_{RA}(\omega) = I_{RA} \omega_C^n \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-\epsilon)^p}{p!} m_{n+p} \quad (I.73)$$

soit, en distinguant les moments d'ordre impair et pair,

$$\mathcal{M}_{2n+1} = -\epsilon I_{RA} \omega_C^{2n+1} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\epsilon^{2p}}{(2p+1)!} m_{2(n+p+1)} \quad (I.74)$$

$$\mathcal{M}_{2n+2} = I_{RA} \omega_C^{2n+2} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\epsilon^{2p}}{(2p)!} m_{2(n+p+1)} \quad (I.75)$$

Par suite,

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{M}_{2n+1}}{\mathcal{M}_{2n+2}} &= -\frac{\epsilon}{\omega_C} \frac{m_{2(n+1)} + \frac{\epsilon^2}{3!} m_{2(n+2)} + \dots}{m_{2(n+1)} + \frac{\epsilon^2}{2!} m_{2(n+2)} + \dots} \\ &= -\frac{\epsilon}{\omega_C} \left[1 - \frac{\epsilon^2}{3} \frac{m_{2(n+2)}}{m_{2(n+1)}} + \dots \right] \\ &= -\frac{\kappa}{2k_B T} \left[1 - \frac{1}{3} \frac{B}{k_B T} \frac{m_{2(n+2)}}{m_{2(n+1)}} + \dots \right] \end{aligned} \quad (I.76)$$

1.3.3. Calcul des premiers moments.

Comme on le montrera en I.A1.3., le profil spectral

$$F_{RA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp(-i\omega t) C_{RA}(t)$$

est la transformée de FOURIER de la fonction d'auto-corrélation

$$C_{RA}(t) = \text{Tr}\{ \rho \alpha(t) \alpha(0) \}$$

(ρ désigne la matrice densité à l'équilibre thermique des molécules diffusantes, $\alpha(t)$ est une notation simplifiée pour $\hat{D} \cdot \hat{\alpha}(t) \cdot \hat{L}$, où $\hat{\alpha}(t)$ est la représentation de HEISENBERG du tenseur de polarisabi-

lité, \hat{D} et \hat{L} étant les polarisations diffusée et incidente). Il en résulte que ses moments sont:

$$\mathcal{M}_n = I_{RA} (-i)^n \left[\frac{d^n C_{RA}}{dt^n} \right]_{t=0} \quad (I.77)$$

Par ailleurs,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, \alpha(t)] \quad (I.78)$$

où H est le hamiltonien de la molécule, incluant son énergie cinétique de rotation H_0 et ses interactions V avec le reste du milieu. Il en résulte que les moments sont des valeurs moyennes à l'équilibre thermique d'opérateurs qui s'écrivent sous forme de commutateurs emboîtés de H et de $\alpha = \alpha(0)$:

$$\mathcal{M}_0 = I_{RA} \text{Tr} \{ \rho \alpha^2 \} \quad (I.79a)$$

$$\mathcal{M}_1 = I_{RA} \hbar^{-1} \text{Tr} \{ \rho [H, \alpha] \alpha \} \quad (I.79b)$$

$$\mathcal{M}_2 = I_{RA} \hbar^{-2} \text{Tr} \{ \rho [H, [H, \alpha]] \alpha \} \quad (I.79c)$$

etc...

Puisque ρ commute avec H , on montre sans difficulté que:

$$\mathcal{M}_1 = \frac{I_{RA}}{2\hbar} \text{Tr} \{ \rho [[H, \alpha], \alpha] \} \quad (I.80a)$$

et

$$\mathcal{M}_2 = - \frac{I_{RA}}{\hbar^2} \text{Tr} \{ \rho [H, \alpha]^2 \} \quad (I.80b)$$

α qui est un opérateur rigidement lié à la molécule ne commute pas avec H_0 mais commute avec V . C'est la raison pour laquelle \mathcal{M}_1 et \mathcal{M}_2 sont insensibles à V (il n'en va pas de même pour les moments d'ordre supérieur qui font inéluctablement intervenir des commutateurs de H_0 et de V).

Dès lors, il est inutile de poursuivre un fastidieux calcul de \mathcal{M}_1 et \mathcal{M}_2 dans le cadre de ce formalisme: il suffit de revenir à

la définition:

$$\mathcal{M}_n = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega^n F_{RA}(\omega)$$

et de l'utiliser dans le cas d'un spectre non élargi ($V = 0$). Pour une molécule linéaire, on trouve, en utilisant les équations I.65 et 66a-c:

$$\mathcal{M}_0 = I_{RA} \quad (I.81a)$$

$$\mathcal{M}_1 = -\frac{6B}{h} I_{RA} \quad (I.81b)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_2 &= \frac{12B}{h^2} I_{RA} \left[-\frac{\partial \text{Log}(Z)}{\partial (B/k_B T)} + 3 \right] \\ &= \frac{12Bk_B T}{h^2} I_{RA} \left[1 + \frac{8}{3} \frac{B}{k_B T} + \dots \right] \end{aligned} \quad (I.81c)$$

On constate que, à l'ordre le plus bas par rapport à $(B/k_B T)$, la relation (I.76), prévue en I.3.2., qui lie \mathcal{M}_1 à \mathcal{M}_2 est bien vérifiée:

$$\mathcal{M}_1 = -\frac{h}{2k_B T} \mathcal{M}_2$$

Par ailleurs, on notera le fait remarquable que \mathcal{M}_1 est indépendant de T , ce qui veut dire que le "barycentre" du spectre coïncide, quelles que soient la température et la densité, avec la fréquence centrale $-2\Omega_0 = -6B/h$ de la raie $S(0)$ (*).

On constate enfin que les deux premiers termes du développement limité de \mathcal{M}_2 par rapport à $(B/k_B T)$ n'ont rien à voir avec la structure de raie du spectre RAMAN.

(*) On vérifie d'ailleurs que cette raie est la seule dont l'intensité ne s'annule pas si $T = 0$ (cf. éq. I.66a-c et I.61).

Le premier est en effet le second moment du spectre classique (continu et sans facteur anti-STOKES/STOKES), qui s'écrit (cf. éq. I.57-8):

$$F_{RA}^{cl}(\omega) = I_{RA} (1/\omega_c) f_{RA}^{cl}(\omega/\omega_c) \quad (I.82)$$

avec

$$f_{RA}^{cl}(x) = \delta(x)/4 + (3|x|/16) \exp(-x^2/4) \quad (I.83)$$

Quant au terme correctif ($8B/3k_B T$), il n'est que la manifestation prévue en I.3.2. (cf. éq. I.76) de l'existence du facteur anti-STOKES/STOKES; on vérifie en effet sans difficulté que le second et le quatrième moment de f_{RA}^{cl} sont dans le rapport:

$$m_4/m_2 = 8 \quad (I.84)$$

Le calcul de GORDON, pour rébarbatif qu'il soit, a cependant le mérite d'être plus général: il s'applique à n'importe quel type de molécule (y compris à un rotateur complètement asymétrique, dont les trois moments d'inertie principaux sont distincts et dont on ne sait pas exprimer sous une forme analytique simple les niveaux d'énergie).

Moyennant quelques adaptations concernant les normalisations et les unités, l'expression de \mathcal{M}_2 à laquelle il aboutit pour une molécule linéaire est:

$$\mathcal{M}_2 = \frac{12Bk_B T}{h} I_{RA} \left[1 + 3 \frac{B}{k_B T} + 3 \frac{B}{k_B T} \sum_{j \neq i} \langle P_2(\cos \theta_{ij}) \rangle \right] \quad (I.85)$$

Elle comporte, outre une erreur de calcul (*), un terme correctif additionnel proportionnel à la valeur moyenne, sur toutes les molé-

(*) que nous n'avons pas localisée dans son calcul. Notons à tout hasard que c'est celle que l'on ferait si, en calculant $\partial(\text{Log}Z)/\partial(B/k_B T)$ dans l'expression (I.81c) de \mathcal{M}_2 , on tronquait le développement (I.70) de $ZB/k_B T$ à l'ordre le plus bas.

cules j entourant une molécule i donnée, de $P_2(\cos\theta_{ij})$, ou P_2 est le second polynôme de LEGENDRE et θ_{ij} est l'angle entre les axes internucléaires des molécules i et j . Ce terme exprime une dépendance indirecte - et très faible - de \mathcal{N}_2 vis-à-vis du potentiel d'interaction qui résulte de ce que, si celui-ci est capable de corrélérer les orientations des molécules, les ondes qu'elles diffusent ne sont pas incorrélatées.

I.3.4. Conséquences sur l'élargissement des raies.

Les théories, que nous examinerons au chapitre suivant, qui cherchent à rendre compte de la modification du profil spectral résultant des interactions moléculaires conduisent à une expression globale de celui-ci, dans laquelle, en apparence, tous les niveaux d'énergie rotationnelle sont mélangés, en sorte que les notions de transition entre niveaux bien définis et de raie spectrale perdent leur sens.

On montre cependant sans difficulté que, conformément à ce que suggère l'intuition, tant que la densité n'est pas trop élevée, ou, plus exactement, tant que la fréquence des collisions qui perturbent la régularité de la rotation libre des molécules est faible devant celle de ce mouvement, on peut donner du spectre une description en termes de juxtaposition de raies élargies et, éventuellement, déplacées.

La formulation la plus générale que l'on puisse donner a priori de cette approche est la suivante: on part de la fonction spectrale (I.65) du gaz dilué, que l'on écrit sous la forme:

$$F_{RA}(\omega) = I_{RA} \exp(-h\omega/2k_B T) \times \left[I_{RD} \delta(\omega) + \sum_J I_J [\delta(2\Omega_J + \omega) + \delta(2\Omega_J - \omega)] \right] \quad (I.86)$$

où

$$I_{RA} = \mathcal{M}_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega F_{RA}(\omega) \quad (I.87)$$

est l'intensité intégrée du spectre, cependant que

$$I_{RD} = \sum_J I_Q(J) \quad (I.88)$$

est l'intensité normalisée de la raie RAYLEIGH dépolarisée et que

$$I_J = I_S(J) \exp(-h\Omega_J/k_B T) = I_O(J+2) \exp(+h\Omega_J/k_B T) \quad (I.89)$$

est l'intensité commune des raies symétriques S(J) et O(J+2), abstraction faite des facteurs $\exp(\pm h\Omega_J/k_B T)$ qui traduisent le principe du bilan détaillé.

On cherche, pour tenir compte des interactions moléculaires, une description du spectre de la forme:

$$\tilde{F}_{RA}(\omega) = I_{RA} \exp(-h\omega/2k_B T) \times \left[\frac{I_{RD}}{\Gamma_{RD}} f_{RD}\left(\frac{\omega}{\Gamma_{RD}}\right) + \sum_J \frac{I_J}{\Gamma_J} \left[f_J\left(\frac{2\Omega_J - \Delta_J + \omega}{\Gamma_J}\right) + f_J\left(\frac{2\Omega_J - \Delta_J - \omega}{\Gamma_J}\right) \right] \right] \quad (I.90)$$

Une telle expression préserve le principe du bilan détaillé [$\tilde{F}_{RA}(\omega) = \exp(-h\omega/k_B T) \tilde{F}_{RA}(-\omega)$], à condition que f_{RD} soit une fonction paire (par suite, tous ses moments d'ordre impair seront nuls). En mettant en évidence un déplacement Δ_J des raies S(J) et O(J+2), nous sommes autorisés à supposer que le moment d'ordre 1 de f_J est nul (ce qui revient à définir Δ_J). De même, en mettant en évidence des largeurs Γ_{RD} pour la raie RAYLEIGH dépolarisée et Γ_J pour les raies S(J) et O(J+2), nous sommes autorisés à supposer que le rapport entre les moments d'ordre 2 et 0 de ces raies est

égal à 1 (ce qui revient à définir ces largeurs). Enfin, pour que, à la limite où les interactions moléculaires sont négligeables (déplacements et élargissements nuls), on retrouve l'expression (I.86), il faut que les moments d'ordre 0 de f_{RD} et des f_J soient égaux à 1.

Il est clair que, pour qu'une telle description ait un sens, il faut que les largeurs et, a fortiori, les déplacements soient au plus de l'ordre de la distance entre deux raies consécutives, soit B/K . Calculant, à l'ordre 1 inclus par rapport à $(B/k_B T)$, les trois premiers moments de \tilde{F}_{RA}

$$\tilde{M}_n = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega^n \tilde{F}_{RA}(\omega) \quad (I.91)$$

on trouve:

$$\begin{aligned} \tilde{M}_0 &= I_{RA} \\ - \frac{1}{6} \frac{\hbar}{B} \frac{\tilde{M}_1}{I_{RA}} &= \frac{1}{12} \frac{\hbar^2}{B k_B T} \frac{\tilde{M}_2}{I_{RA}} - \frac{8}{3} \frac{B}{k_B T} \\ &= 1 + \frac{1}{12} \frac{B}{k_B T} \left[I_{RD} \left(\frac{\hbar \Gamma_{RD}}{B} \right)^2 + 2 \sum_J I_J \left[\left(\frac{\hbar \Gamma_J}{B} \right)^2 - 4 \left(\frac{\hbar \Omega_J}{B} \right) \left(\frac{\hbar \Delta_J}{B} \right) \right] \right] \end{aligned} \quad (I.92)$$

Puisque ces quantités sont insensibles aux interactions moléculaires, il faut nécessairement que les élargissements et les déplacements vérifient la relation:

$$I_{RD} \Gamma_{RD}^2 + 2 \sum_J I_J [\Gamma_J^2 - 4 \Omega_J \Delta_J] = 0 \quad (I.93)$$

Il en résulte en particulier qu'il ne peut y avoir d'élargissement des raies qui ne soit accompagné d'un déplacement de leur barycentre en direction du centre du spectre. Cela dit, il convient de ne pas entretenir d'illusions sur la possibilité de mettre en évidence expérimentalement ces déplacements: on voit en effet que, sauf à

admettre une variation spectaculaire de ces quantités avec J , les déplacements rapportés aux élargissements sont de l'ordre des élargissements rapportés aux fréquences centrales des raies correspondantes.

ANNEXE I.A1. RAPPELS SUR LA THÉORIE QUANTIQUE DE L'EFFET RAMAN.

I.A1.1. Généralités.

Dans son sens le plus large, l'effet RAMAN décrit l'interaction non résonnante d'un système de charges liées (atome, molécule, cristal) avec une onde électromagnétique considérée comme une faible perturbation.

À l'ordre le plus bas d'un développement perturbatif de cette interaction, le système peut passer d'un état $|G\rangle$, d'énergie ϵ_G à un état $|G'\rangle$, d'énergie $\epsilon_{G'}$, en transitant par un état relais $|K\rangle$, d'énergie ϵ_K , selon l'un des deux processus décrits par les diagrammes suivants:

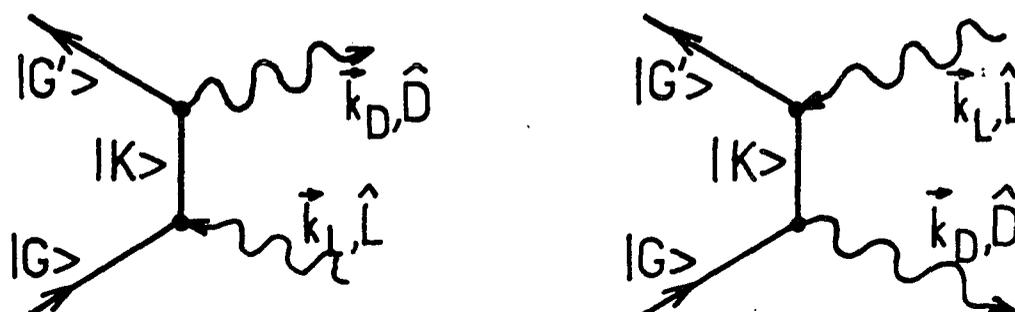


Figure I.4: Diagrammes d'interaction RAMAN à l'ordre perturbatif le plus bas.

Le premier correspond à l'absorption d'un photon incident φ_L , de vecteur d'onde \vec{k}_L et de polarisation \hat{L} , portant le système dans l'état $|K\rangle$, suivie de l'émission d'un photon diffusé φ_D , de

vecteur d'onde \vec{k}_D et de polarisation \hat{D} , le système retombant dans l'état $|G'\rangle$. Dans le second, la chronologie de ces événements est inversée.

Ces deux processus doivent respecter la conservation de l'énergie:

$$\varepsilon_G + \hbar\omega_L = \varepsilon_{G'} + \hbar\omega_D \quad (\text{I.94})$$

soit,

$$\omega_D - \omega_L = \frac{\varepsilon_G - \varepsilon_{G'}}{\hbar} \quad (\text{I.95})$$

L'interaction est supposée fortement non résonnante, ce qui signifie que le séjour du système dans tout état intermédiaire $|K\rangle$, où la conservation de l'énergie est fortement violée, est infiniment bref. On montre alors que, dans l'approximation dipolaire électrique (système dont les dimensions sont petites devant la longueur d'onde du rayonnement incident), la section efficace correspondante (par unité d'angle solide dans lequel est émis le photon φ_D) vaut [I.21]:

$$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{G', \varphi_D; G, \varphi_L} = \frac{k_L k_D^3}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \times$$

$$\times \left| \sum_K \left[\frac{\langle G' | \vec{\mathcal{M}} \cdot \hat{D} | K \rangle \langle K | \vec{\mathcal{M}} \cdot \hat{L} | G \rangle}{\varepsilon_K - \varepsilon_G - \hbar\omega_L} + \frac{\langle G' | \vec{\mathcal{M}} \cdot \hat{L} | K \rangle \langle K | \vec{\mathcal{M}} \cdot \hat{D} | G \rangle}{\varepsilon_K - \varepsilon_G + \hbar\omega_D} \right] \right|^2 \quad (\text{I.96})$$

$\vec{\mathcal{M}}$ désignant l'opérateur moment dipolaire électrique du système.

Chacun des deux termes figurant entre [...] correspond à l'un des deux processus décrits par les diagrammes de la figure I.4, avec, au dénominateur, les défauts d'énergie

$$\varepsilon_K - (\varepsilon_G + \hbar\omega_L) = \varepsilon_K - (\varepsilon_{G'} + \hbar\omega_D) \quad (\text{I.97})$$

et

$$(\varepsilon_K + \hbar\omega_D) - \varepsilon_G = (\varepsilon_K + \hbar\omega_L) - \varepsilon_{G'} \quad (\text{I.98})$$

qui affectent l'ensemble {système matériel + rayonnement} au cours

de l'étape intermédiaire. Le facteur $k_L k_D^3$, qui, dans (I.96), remplace le facteur k_D^4 de la formule classique (I.14), vient de ce que l'on compte ici des photons et non des puissances lumineuses.

I.A1.2. Approximation de la polarisabilité.

Cette théorie a été développée, dans toute sa généralité, par PLACZEK et TELLER [I.22]. Nous la résumons ici, en l'adaptant au cas particulier de la rotation des molécules.

Une simplification importante est apportée lorsque le système matériel peut être décrit dans le cadre d'une approximation de type BORN-OPPENHEIMER [I.23], c'est-à-dire lorsque l'on peut y distinguer des variables rapides - que nous dénoterons globalement par r - et des variables lentes - que nous dénoterons globalement par λ .

Dans le cas qui nous intéresse ici, les variables rapides décrivent les mouvements (très rapides) des électrons dans un référentiel lié aux noyaux et les mouvements de vibration (moyennement rapides) de ceux-ci, cependant que les variables lentes, qui décrivent les mouvements de rotation de la molécule, déterminent l'orientation de ce référentiel par rapport au laboratoire. Mais cette distinction n'est pas fondamentale, en ce sens que les variables de vibration peuvent, dans le cadre plus large de l'effet RAMAN de rotation-vibration, être considérées comme lentes.

La résolution de l'équation de SCHRODINGER se fait alors en deux étapes: tout d'abord, les variables lentes étant considérées comme des paramètres, on met en évidence des états propres $|k\rangle$

(électroniques et de vibration), indexés par un ensemble de nombres quantiques que nous dénoterons globalement par k . L'énergie $U_k(\ell)$ d'un tel état dépend de ℓ et possède en général un minimum $U_k^0 = U_k(\ell_k^0)$ pour $\ell = \ell_k^0$. L'un de ces états, que nous noterons $|g\rangle$, est dit fondamental parce que U_g^0 est minimum (*). Nous désignerons la fonction d'onde de $|k\rangle$ [resp. $|g\rangle$] par $\chi_k(r, \ell)$ [resp. $\chi_g(r, \ell)$].

Dans une seconde étape, où les variables lentes sont considérées comme des opérateurs, on montre que chacun des états précédemment mis en évidence se décompose en une multiplicité de sous-niveaux, indexés par un ensemble de nombres quantiques, que nous dénoterons globalement par R . Leurs énergies sont de la forme:

$$\varepsilon_{kR} = U_k^0 + E_{kR} \quad (I.99)$$

et leurs états propres $|k, R\rangle$ ont des fonctions d'onde de la forme:

$$\chi_k(r, \ell) \psi_{kR}(\ell) \quad (I.100)$$

La distinction entre variables rapides et lentes est équivalente au fait que les E_{kR} sont petits devant les $(U_k^0 - U_{k'}^0)$.

Nous nous limiterons désormais à des états initiaux $|G\rangle = |g, R\rangle$ et finaux $|G'\rangle = |g, R'\rangle$ appartenant à la multiplicité fondamentale (tant du point de vue électronique que vibrationnel), dont les énergies diffèrent de:

$$\varepsilon_G - \varepsilon_{G'} = \varepsilon_{gR} - \varepsilon_{gR'} = E_{gR} - E_{gR'} \quad (I.101)$$

L'approximation de la polarisabilité s'applique lorsque, pour tous les états $|K\rangle = |k, R''\rangle$, l'interaction avec le rayonnement est suffisamment non résonnante pour que l'on puisse écrire

(*) Il est essentiel que l'état fondamental, auquel nous nous intéresserons désormais soit stable [existence d'un minimum de $U_g(\ell)$].

Par contre, cette hypothèse peut ne pas s'appliquer aux autres états; mais nous la ferons pour ne pas alourdir le formalisme en indexant les sous-niveaux par un indice continu.

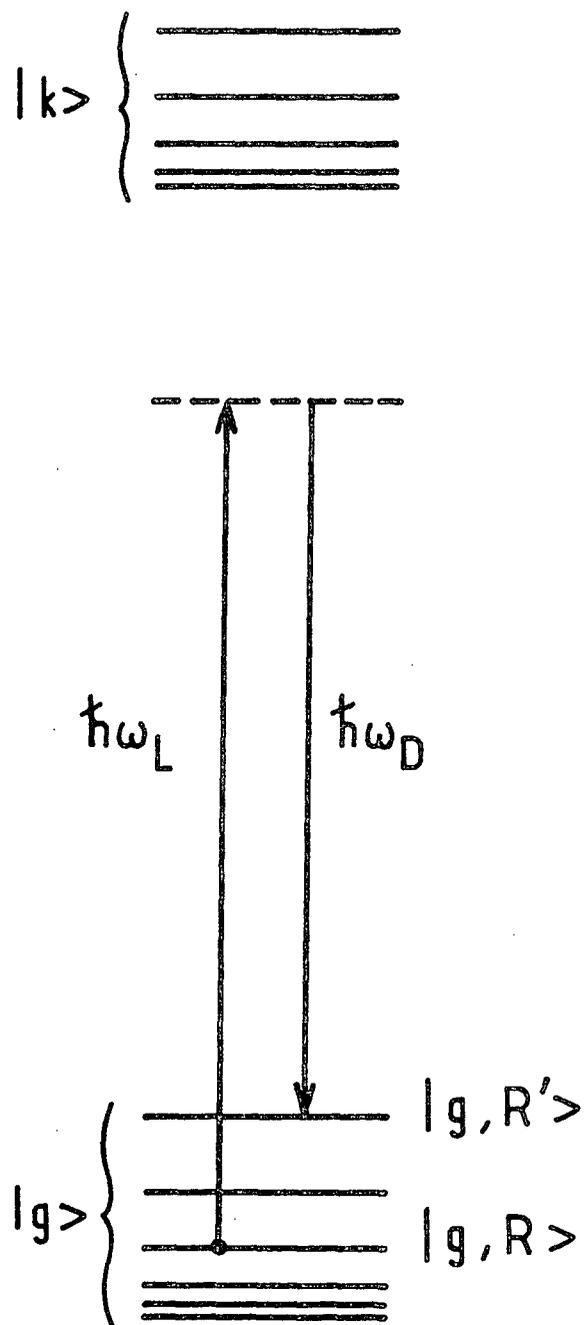


Figure I.5: Diagramme d'énergie et transition RAMAN dans l'approximation de la polarisabilité.

les dénominateurs d'énergie de la formule (I.96) sous la forme:

$$\begin{aligned} \text{et} \quad \varepsilon_K - \varepsilon_G - \hbar\omega_L &= U_k^0 - U_g^0 - \hbar\omega_L \\ \varepsilon_K - \varepsilon_G + \hbar\omega_D &= U_k^0 - U_g^0 + \hbar\omega_D \end{aligned} \quad (\text{I.102})$$

On voit alors que, dans les opérations

$$\begin{aligned} \sum_K \frac{|K\rangle\langle K|}{\varepsilon_K - \varepsilon_G - \hbar\omega_L} &= \sum_{k, R''} \frac{|k, R''\rangle\langle k, R''|}{U_k^0 - U_g^0 - \hbar\omega_L} \\ \text{et} \quad \sum_K \frac{|K\rangle\langle K|}{\varepsilon_K - \varepsilon_G + \hbar\omega_D} &= \sum_{k, R''} \frac{|k, R''\rangle\langle k, R''|}{U_k^0 - U_g^0 + \hbar\omega_D} \end{aligned}$$

la sommation sur les sous-niveaux R'' se réduit à une relation de fermeture.

Ainsi apparaît la polarisabilité $\vec{\alpha}_g(\ell)$ de l'état fondamental, qui est un opérateur tensoriel agissant uniquement sur les variables lentes à l'intérieur de l'espace des sous-niveaux de rotation $|g, R\rangle$. On peut en effet écrire:

$$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{g, R', \varphi_D; g, R, \varphi_L} = k_L k_D^3 \left| \int d\ell \psi_{gR'}(\ell)^* [\hat{D} \cdot \vec{\alpha}_g(\ell) \cdot \hat{L}] \psi_{gR}(\ell) \right|^2 \quad (\text{I.103})$$

avec

$$\begin{aligned} \hat{D} \cdot \vec{\alpha}_g(\ell) \cdot \hat{L} &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \\ &\times \sum_k \left[\frac{[\hat{D} \cdot \vec{\mathcal{N}}_{gk}(\ell)] [\vec{\mathcal{N}}_{kg}(\ell) \cdot \hat{L}]}{U_k^0 - U_g^0 - \hbar\omega_L} + \frac{[\hat{D} \cdot \vec{\mathcal{N}}_{kg}(\ell)] [\vec{\mathcal{N}}_{gk}(\ell) \cdot \hat{L}]}{U_k^0 - U_g^0 + \hbar\omega_L} \right] \end{aligned} \quad (\text{I.104})$$

où

$$\vec{\mathcal{N}}_{gk}(\ell) = \vec{\mathcal{N}}_{kg}(\ell)^* = \int dr \chi_g(r, \ell)^* \vec{\mathcal{N}}(r, \ell) \chi_k(r, \ell) \quad (\text{I.105})$$

Adoptant désormais des notations plus condensées, nous écrivons (I.103) sous la forme:

$$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{R', \varphi_D; R, \varphi_L} = k_L k_D^3 \left| \langle R' | \hat{D} \cdot \vec{\alpha} \cdot \hat{L} | R \rangle \right|^2 \quad (\text{I.106})$$

et, de façon systématique, nous omettrons l'indice g .

Observons que $\vec{\alpha}$ dépend de ω_L (ainsi s'explique la dispersion de l'indice de réfraction), mais que cette dépendance est peu prononcée à cause de l'hypothèse de non-résonance.

Observons également que $\vec{\alpha}$ est un tenseur symétrique:

$$\hat{D} \cdot \vec{\alpha} \cdot \hat{L} = \hat{L} \cdot \vec{\alpha} \cdot \hat{D}^* \quad (\text{I.107})$$

I.A1.3. Expression de la puissance spectrale diffusée.

Si on considère maintenant un ensemble de molécules à l'équilibre thermique et si l'on désigne par ρ_R la population du sous-niveau $|R\rangle$, la section efficace de diffusion à la fréquence $\omega_D = \omega_L + \omega$, pour une polarisation incidente \hat{L} et une polarisation diffusée \hat{D} vaut:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} &= \sum_R \rho_R \sum_{R'} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{R', \varphi_D; R, \varphi_L} \delta \left[\omega - \frac{E_R - E_{R'}}{\hbar} \right] \\ &= k_L^3 k_D^3 F(\omega) \end{aligned} \quad (\text{I.108})$$

avec

$$F(\omega) = \sum_R \rho_R \sum_{R'} \left| \langle R' | \hat{D} \cdot \vec{\alpha} \cdot \hat{L} | R \rangle \right|^2 \delta \left[\omega - \frac{E_R - E_{R'}}{\hbar} \right] \quad (\text{I.109})$$

Utilisons la représentation de FOURIER de la fonction de DIRAC:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \exp(-ix\tau) \quad (\text{I.110})$$

Il vient:

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \exp(-i\omega\tau) C(\tau) \quad (\text{I.111})$$

avec

$$C(\tau) = \sum_R \rho_R \sum_{R'} \exp[i(E_R - E_{R'})\tau/\hbar] \left| \langle R' | \hat{D} \cdot \vec{\alpha} \cdot \hat{L} | R \rangle \right|^2 \quad (\text{I.112})$$

soit encore,

$$C(\tau) = \sum_R \rho_R \sum_{R'} \langle R | e^{iE_R\tau/\hbar} \hat{D} \cdot \vec{\alpha} \cdot \hat{L} e^{-iE_{R'}\tau/\hbar} | R' \rangle \langle R' | \hat{D} \cdot \vec{\alpha} \cdot \hat{L} | R \rangle \quad (\text{I.113})$$

On voit apparaître la représentation de HEISENBERG de $\vec{\alpha}$:

$$\vec{\alpha}(\tau) = e^{H\tau/\hbar} \vec{\alpha} e^{-H\tau/\hbar} \quad (\text{I.114})$$

qui vérifie l'équation différentielle:

$$\frac{d}{d\tau} \vec{\alpha}(\tau) = \frac{i}{\hbar} [H, \vec{\alpha}(\tau)] \quad (\text{I.115})$$

où H est le hamiltonien de la molécule.

On peut alors écrire:

$$\begin{aligned} C(\tau) &= \sum_R \rho_R \sum_{R'} \langle R | \hat{D} \cdot \vec{\alpha}(\tau) \cdot \hat{L} | R' \rangle \langle R' | \hat{D} \cdot \vec{\alpha}(0) \cdot \hat{L} | R \rangle \\ &= \text{Tr} \left\{ \rho \left(\hat{D} \cdot \vec{\alpha}(\tau) \cdot \hat{L} \right) \left(\hat{D} \cdot \vec{\alpha}(0) \cdot \hat{L} \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{I.116})$$

Ce résultat présente une grande similitude avec celui d'un calcul purement classique (cf. éq. I.25 de I.1.4); les seules différences sont que $\vec{\alpha}$ est ici un opérateur et que l'opération $\text{Tr}\{\rho.. \}$ remplace la moyenne classique sur les énergies et les orientations des molécules.

Notons que nous n'avons pas eu besoin de supposer que les molécules étaient libres. Les formules qui précèdent s'appliquent aussi bien si le hamiltonien des molécules contient un terme d'interaction avec le milieu environnant, pourvu que cette interaction ne couple pas l'état fondamental aux états électroniquement excités.

I.A1.4. Effet RAMAN de rotation pure des molécules linéaires libres.

Limitons désormais notre propos aux molécules linéaires dont les sous-niveaux de rotation peuvent être indexés par deux nombres quantiques seulement: leur moment cinétique $J = 0, 1, \dots$ et sa projection $M = -J, \dots, J$ sur un axe de quantification arbitraire. Nous noterons donc ces sous-niveaux:

$$|R\rangle = |J, M\rangle \quad (\text{I.117})$$

En l'absence de tout champ magnétique extérieur appliqué et de toute interaction, leurs énergies sont de la forme [I.25]:

$$E_{J,M} = E(J) = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2 \approx B J(J+1) \quad (\text{I.118})$$

où

$$B = \hbar^2/2J \quad (\text{I.119})$$

est la constante de rotation de la molécule, inversement proportionnelle à son moment d'inertie \mathcal{J} par rapport à un axe perpendiculaire à son axe internucléaire. Le terme correctif de distortion centrifuge $D J^2(J+1)^2$ peut être négligé ici puisque notre propos n'est pas de faire de la spectroscopie de raies de très haute résolution.

Ces niveaux sont donc $(2J+1)$ fois dégénérés. À l'équilibre thermique, la population correspondante vaut:

$$\rho_{J,M} = \frac{\rho(J)}{2J+1} = \exp[-E(J)/k_B T] / \sum_{J'} (2J'+1) \exp[-E(J')/k_B T] \quad (\text{I.120})$$

La fonction spectrale $F(\omega)$ s'écrit alors:

$$F(\omega) = \sum_J \frac{\rho(J)}{2J+1} \sum_{J'} \delta \left[\omega - \frac{E(J) - E(J')}{\hbar} \right] Q_{J',J} \quad (\text{I.121})$$

avec

$$Q_{J',J} = \sum_{M=-J}^J \sum_{M'=-J'}^{J'} \left| \langle J, M | \hat{D} \cdot \hat{\alpha} \cdot \hat{L} | J', M' \rangle \right|^2 \quad (\text{I.122})$$

Décomposons $\hat{\alpha}$ sur une base tensorielle irréductible (cf. tableau I.1, en I.1.7.):

$$\hat{D} \cdot \hat{\alpha} \cdot \hat{L} = \sum_{k,q} [\hat{D} \cdot M_{-q}^{(k)} \cdot \hat{L}] \alpha_q^{(k)} \quad (\text{I.123})$$

et appliquons le théorème de WIGNER-ECKART [I.26a]:

$$\langle J, M | \alpha_q^{(k)} | J', M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \langle J || \alpha^{(k)} || J' \rangle \quad (\text{I.124})$$

où $\langle J || \alpha^{(k)} || J' \rangle$ est un élément de matrice réduit qui contient toute la physique du problème, cependant que le coefficient de CLEBSCH-GORDAN

$$\begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}$$

en décrit la géométrie. Il vient:

$$Q_{J',J} = \sum_{k,k'} \langle J || \alpha^{(k)} || J' \rangle \langle J || \alpha^{(k')} || J' \rangle^* \sum_{q,q'} [\hat{D} \cdot M_{-q}^{(k)} \cdot \hat{L}] [\hat{D} \cdot M_{-q'}^{(k')} \cdot \hat{L}]^* \times \sum_{M,M'} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & k' & J' \\ -M & q' & M' \end{pmatrix} \quad (\text{I.125})$$

On sait que [I.26b]:

$$\sum_{M,M'} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & k' & J' \\ -M & q' & M' \end{pmatrix} = \frac{\delta_{kk'} \delta_{qq'}}{2k+1} \quad (\text{I.126})$$

On voit ainsi se découpler les composantes tensorielles de $\hat{\alpha}$ d'ordres k différents et se factoriser la géométrie de l'expérience sous la forme:

$$Q_{J',J} = \sum_k P^{(k)}(\hat{D} \cdot \hat{L}) \left| \langle J || \alpha^{(k)} || J' \rangle \right|^2 \quad (\text{I.127})$$

avec les mêmes facteurs de dépolarisation

$$P^{(k)}(\hat{D} \cdot \hat{L}) = \frac{1}{2k+1} \sum_q \left| \hat{D} \cdot M_q^{(k)} \cdot \hat{L} \right|^2 \quad (\text{I.128})$$

que nous avait donné le calcul classique [cf. I.1.7., formule (I.47)]

Il reste à évaluer les éléments de matrice réduits:

$$\langle J || \alpha^{(k)} || J' \rangle = (-1)^J \langle J, 0 | \alpha_0^{(k)} | J', 0 \rangle \begin{pmatrix} J & k & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \quad (\text{I. 129})$$

À cet effet, on peut observer que, dans un référentiel Oxyz lié à la molécule, l'axe Oz étant axe de symétrie, les composantes cartésiennes de $\vec{\alpha}$ sont nécessairement de la forme:

$$\begin{bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{bmatrix} = \bar{\alpha} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \frac{\beta}{3} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \quad (\text{I.130})$$

$$\text{où } \bar{\alpha} = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3 \quad (\text{I.131a})$$

$$\text{et } \beta = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \quad (\text{I.131b})$$

sont des nombres vis-à-vis des variables de rotation. Il en résulte que, $R(\varphi, \theta, \psi)$ désignant l'opérateur de rotation qui permet de passer des axes de la molécule à ceux du laboratoire, on a, dans ce dernier référentiel:

$$\alpha_0^{(0)} = \bar{\alpha} R_{00}^{(0)}(\varphi, \theta, \psi) = \bar{\alpha} \sqrt{4\pi} Y_0^0(\theta, \varphi) \quad (\text{I.132a})$$

$$\alpha_0^{(1)} = 0 \quad (\text{I.132b})$$

$$\alpha_0^{(2)} = \beta R_{00}^{(2)}(\varphi, \theta, \psi) = \beta \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^0(\theta, \varphi) \quad (\text{I.132c})$$

Sachant que [I.26c]

$$\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \langle J, 0 | Y_k^0 | J', 0 \rangle = \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \quad (\text{I.133})$$

il vient:

$$\langle J || \alpha^{(0)} || J' \rangle = \bar{\alpha} (-1)^J \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} J & 0 & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I.134a})$$

$$\langle J || \alpha^{(1)} || J' \rangle = 0 \quad (\text{I.134b})$$

$$\langle J || \alpha^{(2)} || J' \rangle = \beta (-1)^J \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{I.134c})$$

Les règles de sélection sont données par la non-nullité de certains des coefficients de CLEBSCH-GORDAN figurant ci-dessus :

$$(-1)^J \sqrt{2J'+1} \begin{pmatrix} J & 0 & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \delta_{JJ'} \quad (I.135a)$$

$$(-1)^J \sqrt{2J'+1} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{cases} -\sqrt{\frac{3}{8} \frac{(J+1)(J+2)}{(J+1/2)(J+3/2)}} & \text{si } J' = J+2 \\ \sqrt{\frac{1}{4} \frac{J(J+1)}{(J-1/2)(J+3/2)}} & \text{si } J' = J \\ -\sqrt{\frac{3}{8} \frac{(J-1)J}{(J-1/2)(J+1/2)}} & \text{si } J' = J-2 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (I.135b)$$

On trouve ainsi que la fonction spectrale

$$F(\omega) = F_{RP}(\omega) + F_{RA}(\omega) \quad (I.136)$$

est la superposition d'une raie RAYLEIGH polarisée non déplacée

$$F_{RP}(\omega) = \bar{\alpha}^2 (\hat{D} \cdot \hat{L})^2 \delta(\omega) \quad (I.137)$$

et d'un spectre RAMAN de rotation pure

$$F_{RA}(\omega) = \beta^2 \frac{3 + (\hat{D} \cdot \hat{L})^2}{45} \times \sum_J \left[I_Q(J) \delta(\omega) + I_S(J) \delta(\omega + 2\Omega_J) + I_O(J) \delta(\omega - 2\Omega_{J-2}) \right] \quad (I.138)$$

Celui-ci comporte :

* une superposition de raies Q(J), correspondant à des transitions $J' = J$, non déplacées, d'intensités proportionnelles à

$$I_Q(J) = \frac{1}{4} \frac{J(J+1)}{(J-1/2)(J+3/2)} \rho(J) \quad (I.139)$$

l'ensemble constituant la raie RAYLEIGH dépolarisée

* une branche STOKES, composée de raies S(J), correspondant à des transitions $J' = J + 2$, d'intensités proportionnelles à

$$I_S(J) = \frac{3}{8} \frac{(J+1)(J+2)}{(J+1/2)(J+3/2)} \rho(J) \quad (\text{I.140})$$

centrées aux fréquences

$$-2\Omega_J = - \frac{E(J+2) - E(J)}{h} = - \frac{B}{h} (4J+6) \quad (\text{I.141})$$

* une branche anti-STOKES, composée de raies $O(J)$, correspondant à des transitions $J' = J - 2$ ($J' \geq 2$), d'intensités proportionnelles à

$$I_O(J) = \frac{3}{8} \frac{(J-1)J}{(J-1/2)(J+1/2)} \rho(J) \quad (\text{I.142})$$

centrées aux fréquences $+2\Omega_{J-2}$.

I.A1.5. Cas particulier des molécules possédant un centre de symétrie.

Les résultats qui précèdent doivent être nuancés dans le cas de molécules telles que H_2 , D_2 , N_2 , CO_2 et O_2 (avec, dans ce dernier cas, quelques effets supplémentaires dus au spin électronique non nul de l'état fondamental, cf. annexe I.A2) qui possèdent un centre de symétrie. Le principe d'exclusion de PAULI veut que la fonction d'onde totale de la molécule soit symétrique ou antisymétrique selon que les noyaux susceptibles de s'échanger dans cette symétrie sont des bosons (nombre de nucléons M pair; spin nucléaire I entier) ou des fermions (M impair; I demi-entier).

Si on néglige toute interaction hyperfine entre les spins nucléaires et les autres mouvements des noyaux et des électrons, il y a $(2I+1)^2$ états de spin possibles pour un couple de noyaux

identiques, parmi lesquels

$(2I+1)(I+1)$ sont symétriques (états dits ortho),

$(2I+1)I$ sont antisymétriques (états dits para).

La fonction d'onde électronique de l'état fondamental est, en général symétrique (sauf pour O_2). L'état vibrationnel fondamental est toujours symétrique. Quant à l'état de rotation, il est symétrique ou antisymétrique selon que J est pair ou impair. Il en résulte que des états de rotation de parité donnée seront systématiquement associés à des états de spin de parité déterminée et que, comme les états ortho sont $(I+1)/I$ fois plus nombreux que les états para, le poids statistique des états de J pair sera différent de celui des états de J impair. Le tableau I.2 donne le poids statistique relatif de ces deux populations pour quelques molécules simples dans leur état vibrationnel fondamental.

On y voit que, pour l'oxygène, les raies correspondant à un niveau de départ de J pair sont totalement absentes, ce qui "écarter" artificiellement l'intervalle spectral libre et favorise l'étude des élargissements. En outre, la puissance lumineuse diffusée étant répartie sur un nombre moindre de raies, celles-ci sont plus intenses.

Quant à l'azote, les populations de ses niveaux de rotation seront:

$$\rho(J) = Z^{-1} (2J+1) \exp[-E(J)/k_B T] \times \begin{cases} g_p & \text{pour } J \text{ pair} \\ g_i & \text{pour } J \text{ impair} \end{cases} \quad (I.143)$$

avec

$$\frac{g_p}{g_i} = 2 \frac{\sum_{J \text{ impairs}} (2J+1) \exp[-E(J)/k_B T]}{\sum_{J \text{ pairs}} (2J+1) \exp[-E(J)/k_B T]} \quad (\text{I.144})$$

et

$$Z = g_p \sum_{J \text{ pairs}} (2J+1) \exp[-E(J)/k_B T] + g_i \sum_{J \text{ impairs}} (2J+1) \exp[-E(J)/k_B T] \quad (\text{I.145})$$

Il est clair que g_p/g_i ne diffère sensiblement de 2 qu'à basse température.

Rapport des populations

État de spin

Nombre quantique de rotation J

Fonction d'onde électronique

Fonction d'onde totale

Spin nucléaire

Molécule

				pair (s) → ortho (s)	2
D ₂ ou N ₂	1	s	s	imp. (a) → para (a)	1
H ₂	1/2	a	s	pair (s) → para (a)	1
				imp. (a) → ortho (s)	3
O ₂	1	s	a	pair (s) → para (a)	0
				imp. (a) → ortho (s)	1
CO ₂	0	s	s	pair (s) → ortho (s)	1
				imp. (a) → para (a)	0

Tableau I.2: Influence du spin nucléaire sur la statistique des niveaux de rotation de molécules symétriques dans leur état vibrationnel fondamental.

ANNEXE I.A2. STRUCTURE FINE DU SPECTRE RAMAN DE L'OXYGÈNE.

Parmi les molécules simples, l'oxygène est un cas exceptionnel parce que son état électronique fondamental \sum_g^- possède un spin électronique $S=1$, qui se couple au moment cinétique de rotation nucléaire (noté N dans ce cas, conformément à la tradition), conférant ainsi une structure fine aux niveaux d'énergie correspondants. Cette structure a été mise en évidence par BABCOCK et HERZBERG sur les spectres d'absorption dans le visible de l'oxygène atmosphérique [I.27]. En ce qui concerne les spectres RAMAN, elle a été mise en évidence par JAMMU et coll. [I.28], qui ont observé deux satellites situés de part et d'autre des raies $O(3)$ et $S(1)$ du spectre de rotation pure, puis par RENSCHLER et coll. [I.29] qui ont observé en outre deux satellites de part et d'autre de la raie RAYLEIGH et de la raie $S(3)$. RICH et LEPARD [I.30], ALTMANN et coll. [I.31] puis LOETE et BERGER [I.32] ont confirmé ces résultats et les ont complétés en observant quelques satellites sur le spectre de rotation-vibration.

La figure I.6 montre une partie d'un spectre RAMAN de rotation pure de l'oxygène, s'étendant de la raie $S(9)$ à la raie $O(3)$, enregistré par nos soins avec une résolution de $0,2 \text{ cm}^{-1}$. La pression de l'oxygène étant de 1 atm., l'élargissement dû aux collisions est suffisamment faible (de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$) pour qu'apparaissent nettement les satellites précédemment évoqués.

L'objet de cette annexe est de décrire le diagramme des énergies rotationnelles de l'oxygène et de calculer les positions et

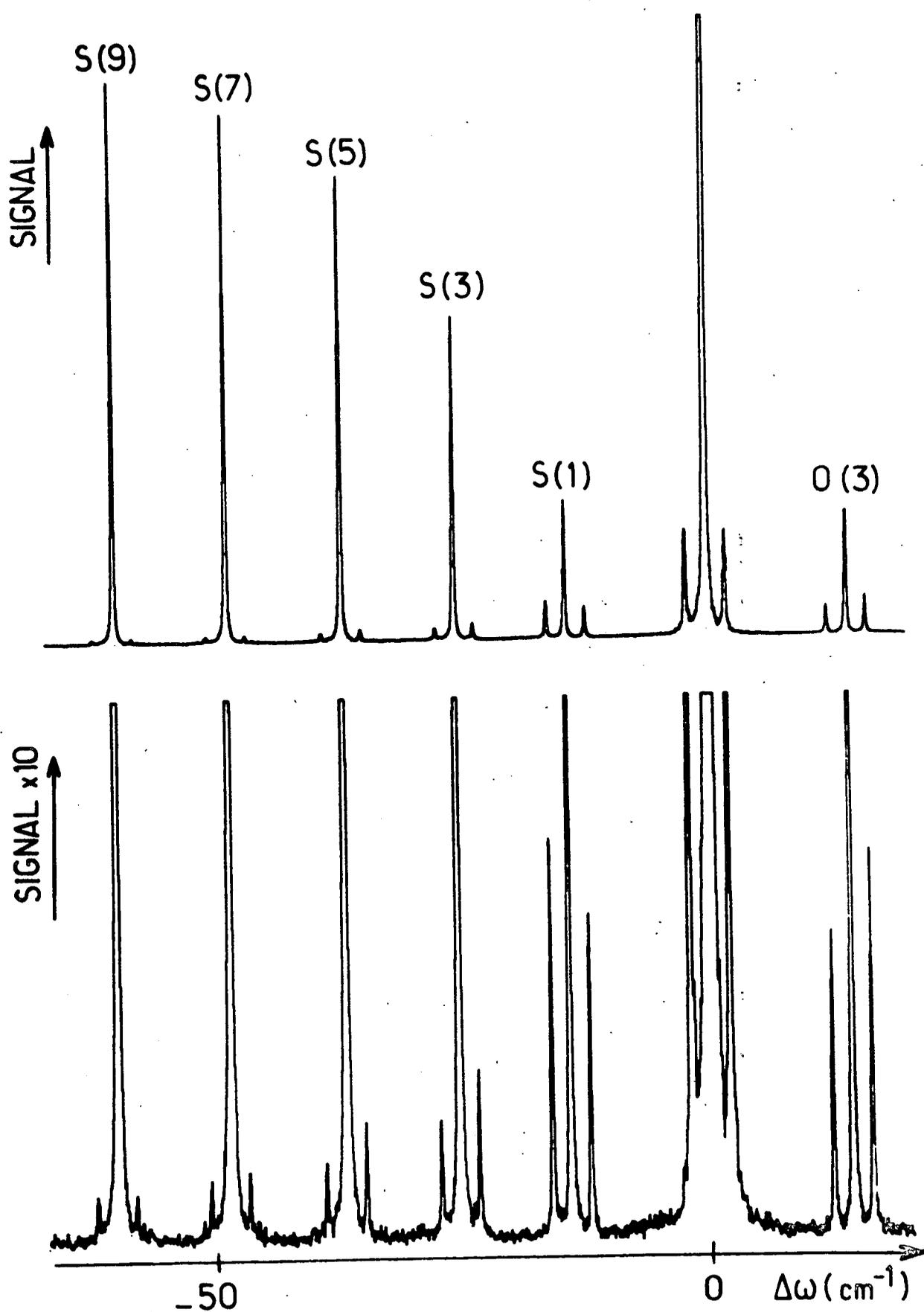


Figure I.6: Spectre RAMAN de rotation pure de l'oxygène (1 atm.; 293 K). Sur la courbe du bas, le signal a été multiplié par 10 pour faire ressortir les satellites.

les intensités des raies correspondant à des transitions RAMAN permises. Nous donnons de ces résultats une vérification expérimentale précise, particulièrement en ce qui concerne les intensités.

Par ailleurs, nous définissons à cette occasion quelques notations auxquelles nous aurons fréquemment recours par la suite.

I.A2.1. Diagramme énergétique de l'oxygène.

Les bons auteurs [I.33] admettent que le cas de l'oxygène relève d'un couplage de type b de HUND dans lequel les bons nombres quantiques sont le spin électronique $S=1$, le moment cinétique nucléaire (noté traditionnellement N) qui ne peut prendre que des valeurs impaires (à cause du spin nucléaire $I=0$; cf. I.A1.5), le moment cinétique résultant (*) $J = N-1, N$ ou $N+1$ et sa projection M_J sur un axe de quantification arbitraire. Les états propres correspondants sont:

$$|N, S, J, M_J\rangle = (-1)^{N-S-M_J} \sqrt{2J+1} \sum_{M_N, M_S} \begin{pmatrix} S & N & J \\ M_S & M_N & -M_J \end{pmatrix} |N, M_N\rangle |S, M_S\rangle \quad (\text{I.146})$$

Dans le souci de simplifier les notations, nous écrirons désormais $|N, J, M_J\rangle$ au lieu de $|N, S, J, M_J\rangle$.

Pour déterminer les niveaux d'énergie correspondants, il faut prendre en compte

* d'une part un couplage spin électronique-rotation nucléaire: ce dernier mouvement crée un champ magnétique parallèle à \vec{N} et donne naissance à un terme proportionnel à $\vec{N} \cdot \vec{S}$ dans le hamiltonien;

(*) Pour la plupart des molécules simples, $S=0$, en sorte que J s'identifie à N .

* d'autre part un couplage spin électronique-spin électronique d'où résulte une correction qui ne dépend que faiblement de N.

Les niveaux d'énergie sont donnés par [I.33]:

$$E(J,N) = BN(N+1) - DN^2(N+1)^2 - \begin{cases} \Delta_+ & \text{si } J = N+1 \\ 0 & \text{si } J = N \\ \Delta_- & \text{si } J = N-1 \end{cases} \quad (\text{I.147})$$

avec

$$\Delta_+(N) = \lambda + \sqrt{B^2(2N+3)^2 + \lambda^2 - 2B\lambda - B(2N+3) - \gamma(N+1)} \quad (\text{I.148a})$$

$$\Delta_-(N) = \begin{cases} \lambda - \sqrt{B^2(2N-1)^2 + \lambda^2 - 2B\lambda + B(2N-1) + \gamma N} & \text{si } N \geq 2 \\ 2\lambda + \gamma & \text{si } N=1 \end{cases} \quad (\text{I.148b})$$

Les constantes λ et γ ont été déterminées expérimentalement par BABCOCK et HERZBERG [I.27]:

$$\lambda = 1,984 \text{ cm}^{-1} \quad \gamma = -0,0084 \text{ cm}^{-1},$$

à comparer à $B = 1,438 \text{ cm}^{-1}$.

Il en résulte que, sauf pour $N=1$ et $J=0$, on a:

$$\Delta_+(N) \simeq \lambda - \gamma(N+1) - \lambda(\lambda-2B)/2B(2N+3) \quad (\text{I.149a})$$

$$\Delta_-(N) \simeq \lambda + \gamma N + \lambda(\lambda-2B)/2B(2N-1) \quad (\text{I.149b})$$

soit, en première approximation, pour N pas trop grand,

$$\Delta_+(N) \simeq \Delta_-(N) \simeq \lambda \simeq 2,0 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{I.150})$$

La figure I.7 met en évidence la situation particulière du niveau ($J=0, N=1$) et le croisement des niveaux ($J=N+1, N$) et ($J=N-1, N$) pour $N \geq 7$.

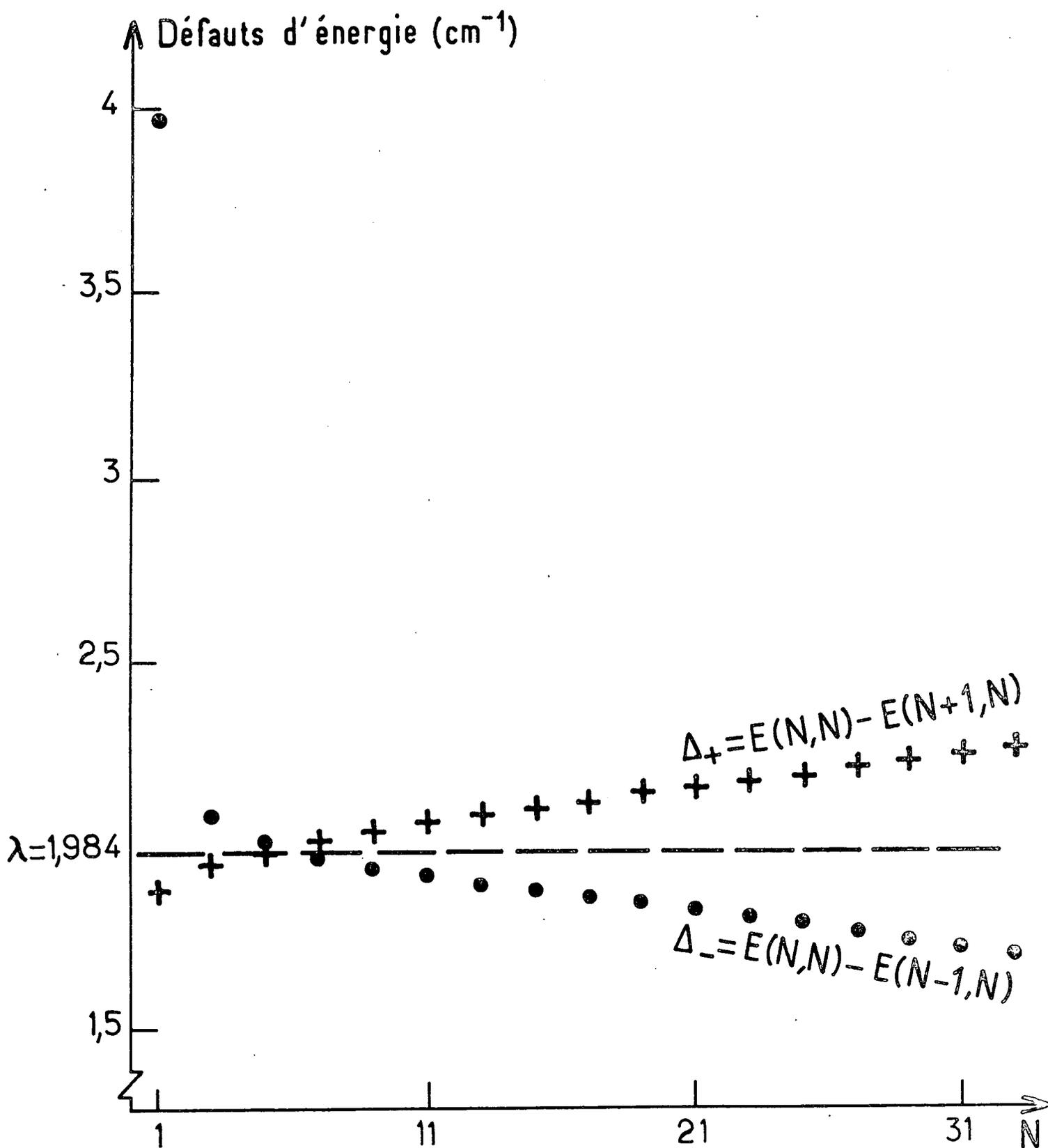


Figure I.7: Défauts d'énergie des niveaux ($J=N\pm 1, N$) par rapport au niveau ($J=N, N$), dans l'hypothèse d'un couplage de type b de HUND. On notera la valeur particulière de Δ_- pour $N=1$.

I.A2.2. Transitions RAMAN permises.

On montre alors sans difficulté que les transitions RAMAN permises

$$(J, N) \longrightarrow (J' = J + \Delta J, N' = N + \Delta N)$$

obéissent aux règles de sélection suivantes:

$$\Delta N = \begin{cases} +2 & \text{(branche STOKES)} \\ 0 & \text{("raie" RAYLEIGH dépolarisée)} \\ -2 & \text{(branche anti-STOKES)} \end{cases}$$

et $\Delta J = 0, \pm 1$ ou ± 2 .

Quoiqu'elles soient, dans ce cas, peu commodes, nous utiliserons les notations consacrées par l'usage:

$${}^X Y(J, N)$$

où (J, N) indique le niveau de départ

$X = 0, Q$ ou S selon que $\Delta N = -2, 0,$ ou $+2$

$Y = 0, P, Q, R$ ou S selon que $\Delta J = -2, -1, 0, +1$ ou $+2$

Ainsi, à une transition STOKES, qui serait notée $S(N)$ pour une molécule ne possédant pas de spin électronique, correspondent, dans le cas de l'oxygène, 6 transitions ${}^S Y(J, N)$ qui sont:

$${}^S S(N+1, N), \quad {}^S S(N, N), \quad {}^S S(N-1, N),$$

$${}^S R(N+1, N), \quad {}^S R(N, N)$$

et ${}^S Q(N+1, N)$.

Nous allons voir que certaines de ces transitions ont des fréquences tellement voisines qu'elles sont pratiquement confondues en sorte que, sauf à avoir recours à une spectroscopie de très haute résolution (10^{-2} cm^{-1}), la seule structure apparente est celle d'un triplet que, par abus de notation, nous continuerons à noter $S(N)$, composé de trois raies, que nous noterons $S_-(N)$, $S_0(N)$ et

$S_+(N)$, par ordre d'éloignement croissant par rapport à la fréquence incidente. Par ailleurs, lorsque N augmente, l'intensité des satellites $S_-(N)$ et $S_+(N)$ décroît rapidement, en sorte que, pour $N \geq 9$, ne subsiste pratiquement que la raie $S_0(N)$, superposition des trois transitions intenses $S_{S(N+1,N)}$, $S_{S(N,N)}$ et $S_{S(N-1,N)}$ et de la transition très faible $S_{Q(N+1,N)}$. Cette structure apparaît clairement sur le spectre de la figure I.6.

I.A2.3. Intensité des transitions.

On montre en effet sans difficulté que l'intensité d'une transition $(J,N) \rightarrow (J',N')$ est proportionnelle à

$$I_{J',N',JN} = (2N+1) (2N'+1) \begin{pmatrix} N & 2 & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 (2J'+1) \begin{Bmatrix} N' & N & 2 \\ J & J' & 1 \end{Bmatrix}^2 \rho(J,N) \quad (\text{I.151})$$

$$\text{où} \quad \rho(J,N) = Z^{-1} (2J+1) \exp[-E(J,N)/k_B T] \quad (\text{I.152})$$

$$\text{avec} \quad Z = \sum_{N,J} (2J+1) \exp[-E(J,N)/k_B T] \quad (\text{I.153})$$

$\rho(J,N)$ est la population du niveau de départ (J,N) , $(2J+1)$ fois dégénéré.

Observons que

$$Z = \sum_N [(2N-1) \exp(\Delta_-/k_B T) + (2N+1) + (2N+3) \exp(\Delta_+/k_B T)] \times \exp[-BN(N+1)/k_B T] \quad (\text{I.154})$$

soit, puisque Δ_- et Δ_+ sont très inférieurs à $k_B T$,

$$Z \approx 3 \sum_N (2N+1) \exp[-BN(N+1)/k_B T] \quad (\text{I.155})$$

Dans cette approximation, on voit se factoriser l'intensité

que nous aurions trouvée, en l'absence de spin électronique et de structure fine, pour la transition $N \rightarrow N'$, intensité que nous notons (cf. I.A1.4) $I_X(N)$ ($X = 0, Q$ ou S selon que $\Delta N = -2, 0$ ou $+2$), et qui vaut:

$$I_X(N) = (2N'+1) \begin{pmatrix} N & 2 & N' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \frac{3}{2} (2N+1) \exp[-BN(N+1)/k_B T] \quad (\text{I.156})$$

On peut en effet écrire:

$$I_{J'N',JN} = K_{J'N',JN} I_X(N) \quad (\text{I.157})$$

avec

$$K_{J'N',JN} = \frac{1}{3} (2J+1) (2J'+1) \left\{ \begin{matrix} N' & N & 2 \\ J & J' & 1 \end{matrix} \right\}^2 \quad (\text{I.158})$$

Si, laissant provisoirement de côté les petites valeurs de N , on examine le comportement asymptotique des symboles 6-j intervenant dans la formule précédente, on constate que $K_{J'N',JN}$ est de l'ordre de

$$\begin{array}{ll} 1 & \text{si } \Delta J - \Delta N = 0 \\ N^{-2} & \text{si } |\Delta J - \Delta N| = 1 \\ N^{-4} & \text{si } |\Delta J - \Delta N| = 2 \end{array}$$

C'est la raison pour laquelle, pour N fixe et pour $\Delta N = 2$ par exemple, sur les 6 transitions STOKES $S_Y(J,N)$, il n'y en a que 3 dont l'intensité ne soit pas négligeable dès que N n'est pas trop petit, à savoir $S_S(N+1,N)$, $S_S(N,N)$ et $S_S(N-1,N)$. Comme en outre les fréquences des transitions $S_S(N+1,N)$ et $S_S(N-1,N)$ ne diffèrent de celle de la transition $S_S(N,N)$ que de $[\Delta_+(N+2) - \Delta_+(N)]$ et de $[\Delta_-(N+2) - \Delta_-(N)]$ respectivement, quantités qui, comme nous l'avons vu, sont négligeables (de l'ordre de γ), ces 3 transitions sont pratiquement confondues. La même chose se passe pour les 6 transitions $Q_Y(J,N)$ d'une part et pour les 6 transitions $O_Y(J,N)$ d'autre part qui, en l'absence de spin électronique, constitueraient les transitions $Q(N)$ et

$O(N)$ respectivement. En somme, pour $N \geq 9$, on peut ignorer le spin de l'état électronique fondamental de l'oxygène.

Pour $3 \leq N \leq 7$, l'intensité des satellites $S_-(N) = S_{R(N,N)}$ et $S_+(N) = S_{R(N+1,N)}$ n'est pas totalement négligeable devant celle de la raie centrale $S_0(N)$ qui regroupe les 3 transitions intenses $S_{S(N+1,N)}$, $S_{S(N,N)}$ et $S_{S(N-1,N)}$ ainsi que la transition très faible $S_{Q(N+1,N)}$. Ils sont disposés à peu près symétriquement par rapport à la raie $S_0(N)$ (à $\pm 2,0 \text{ cm}^{-1}$ de celle-ci).

Pour $N = 1$, la position particulière du niveau ($J=0, N=1$) a pour conséquence que la transition $S_{S(0,1)}$ s'incorpore à $S_+(1)$ et non pas à $S_0(1)$. Les satellites $S_-(1)$ et $S_+(1)$ ont des intensités comparables à celle de $S_0(1)$, ce qui nous a permis de mettre en évidence expérimentalement [I.38] le fait qu'ils ne sont pas exactement disposés symétriquement par rapport à $S_0(1)$.

La figure I.8 montre, pour $1 \leq N \leq 7$, la position relative des sous-niveaux (J, N) et la façon dont les transitions STOKES ($\Delta N = +2$) se regroupent en triplets. La figure I.9 montre, pour $1 \leq N \leq 5$, la décomposition en raies des trois composantes de chaque triplet, telle qu'on l'observerait à l'aide d'une spectroscopie à très haute résolution.

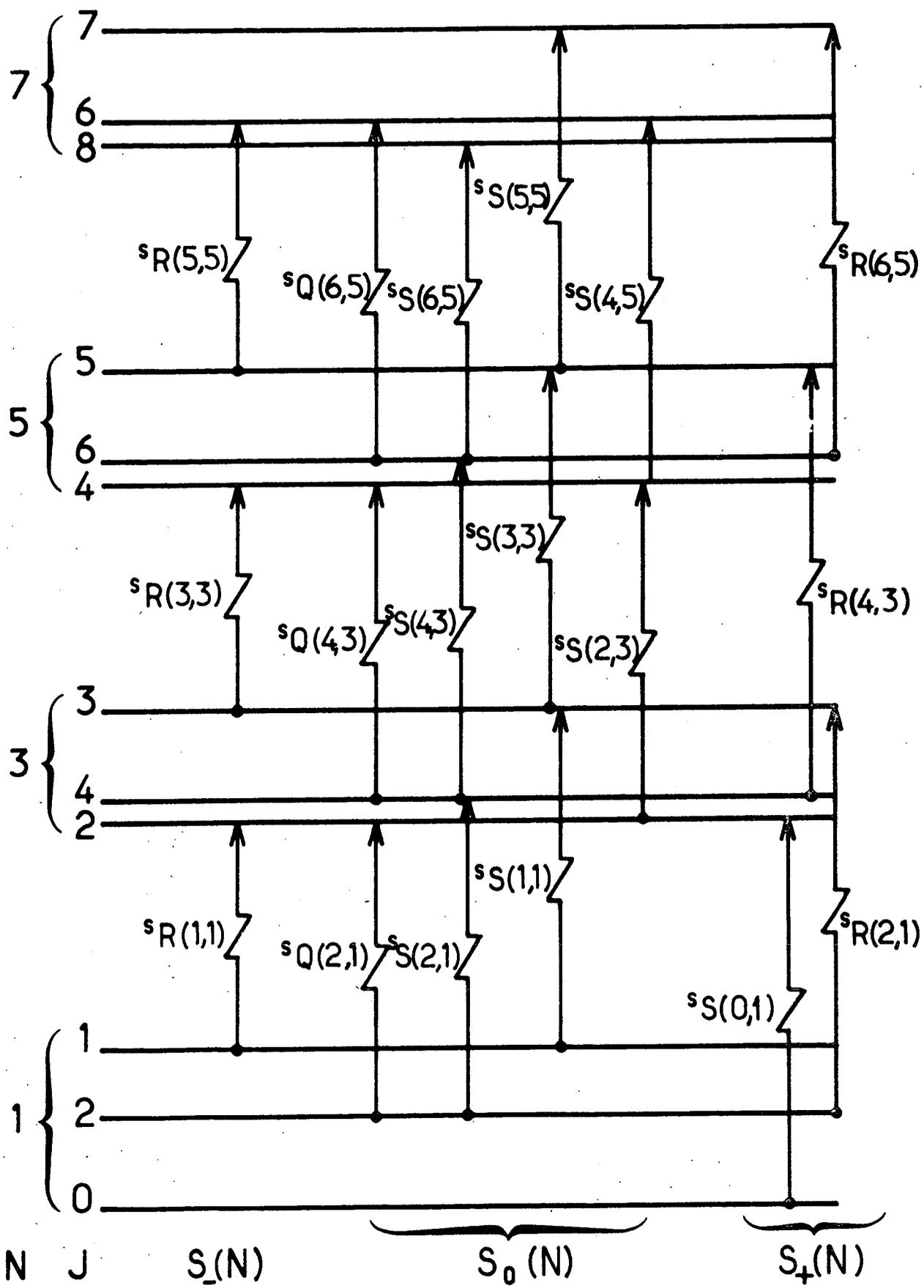


Figure I.8: Structure fine des premiers sous-niveaux de rotation de la molécule d'oxygène et transitions RAMAN STOKES permises. L'échelle verticale n'est pas linéaire, l'écart entre les multiplicités (N fixe; $J = N-1, N, N+1$) étant beaucoup plus grand que ne le laisse paraître la figure. Les notations des transitions ne sont orthodoxes que dans la terminologie d'un couplage de type b de HUND pur.

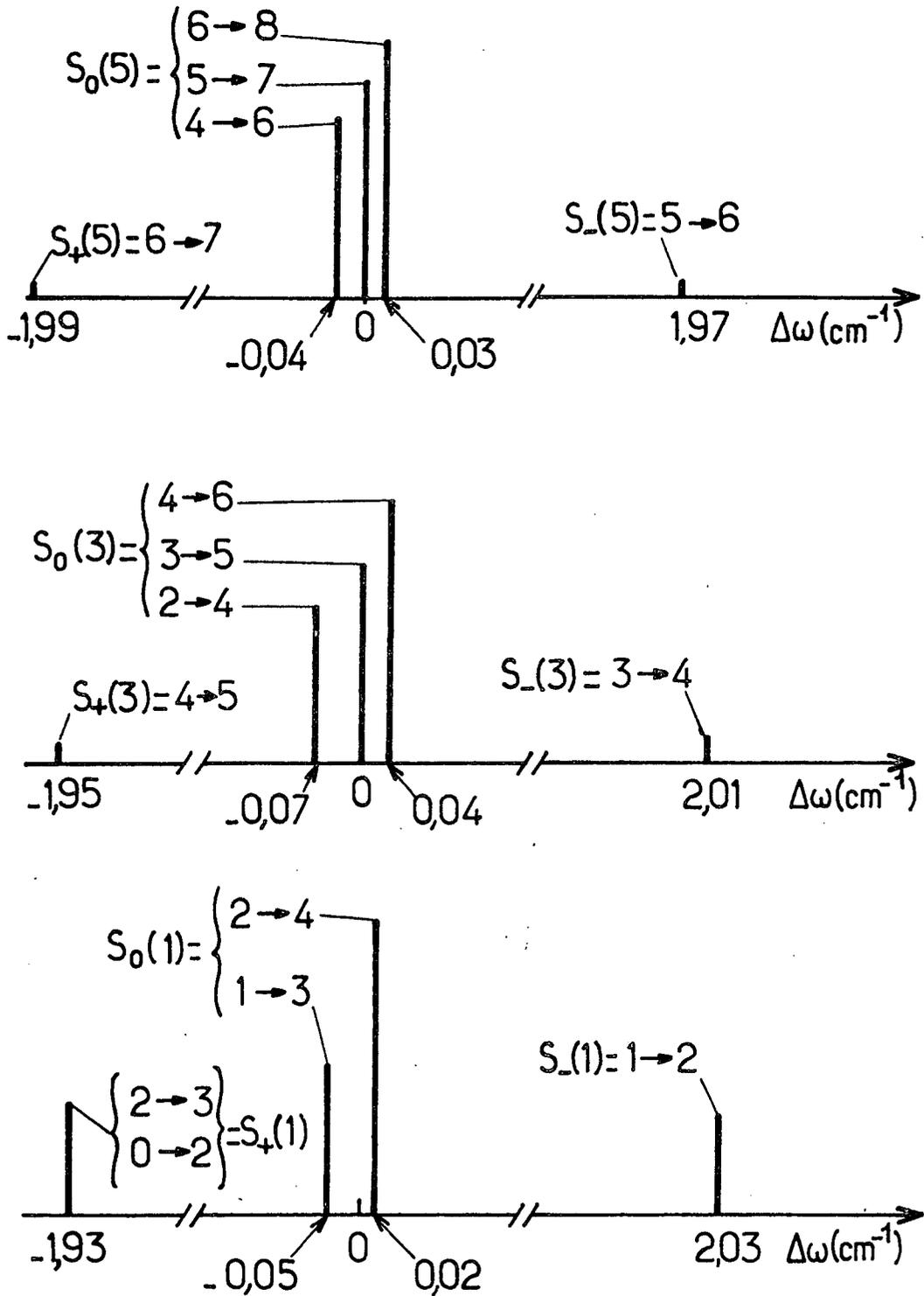


Figure I.9: Positions des raies constituant les trois premiers triplets $[S_-(N), S_0(N), S_+(N)]$; celles-ci sont identifiées par $J \rightarrow J'$. L'origine des fréquences est prise au barycentre des transitions $S_0(N)$. Les transitions ${}^5Q(N+1, N)$ très peu intenses ne sont pas représentées.

I.A2.4. Corrections au modèle de couplage de type b de HUND.

Le modèle de couplage de type b de HUND, sur lequel s'appuient les considérations qui précèdent, se révèle légèrement incorrect en ce qui concerne les intensités relatives des trois composantes des triplets et ce de façon particulièrement flagrante pour $N = 1$. Selon ce modèle, les intensités des raies $S_-(1)$, $S_0(1)$ et $S_+(1)$ devraient être dans un rapport $1 / 6 / 2$; il s'avère expérimentalement qu'elles sont dans un rapport $1,3 / 6 / 1,5$.

Divers auteurs [I.34] ont proposé une interprétation théorique satisfaisante de cet effet sur la base d'un couplage intermédiaire entre les cas a et b de HUND [I.35]. Nous ne développerons pas ici le détail de leurs calculs. Résumons-en simplement les conclusions: le moment cinétique total J et sa projection M_J sur un axe de quantification arbitraire restent de bons nombres quantiques; par contre, N n'est pas un bon nombre quantique. Sur la base des états propres $|N, J, M_J\rangle$ adaptés à un cas b de HUND pur (cf. éq. I.146), les véritables états propres sont de la forme:

$$|0, J, M_J\rangle = |J, J, M_J\rangle \quad J \text{ impair} \quad (\text{I.159a})$$

$$|+, J, M_J\rangle = a(J) |J+1, J, M_J\rangle - b(J) |J-1, J, M_J\rangle \quad \left. \vphantom{|+, J, M_J\rangle} \right\} J \text{ pair} \quad (\text{I.159b})$$

$$|-, J, M_J\rangle = a(J) |J-1, J, M_J\rangle + b(J) |J+1, J, M_J\rangle \quad \left. \vphantom{|-, J, M_J\rangle} \right\} \quad (\text{I.159c})$$

Les coefficients $a(J)$ et $b(J)$, calculés par ALTMANN et coll. [I.31], sont donnés par le tableau I.3.

Il est clair que, puisque $a(J) \simeq 1$ et $b(J) \ll 1$, les états $|+, J, M_J\rangle$ et $|-, J, M_J\rangle$ sont très voisins respectivement des états $|N=J+1, J, M_J\rangle$ et $|N=J-1, J, M_J\rangle$ du cas b de HUND. En ce qui concerne les énergies des niveaux et les fréquences des transitions RAMAN,

les corrections sont minimales (*), indétectables avec la résolution dont nous disposons ($0,1 \text{ cm}^{-1}$).

J	a(J)	b(J)
2	0,9904	0,1386
4	0,9971	0,0766
6	0,9986	0,0530
.....		
20	0,9999	0,0017
.....		
30	0,9999	0,0011

Tableau I.3: Coefficients $a(J)$ et $b(J)$ intervenant dans la décomposition des états propres $|+, J, M_J\rangle$ et $|-, J, M_J\rangle$ sur les états $|N, J, M_J\rangle$, pour J pair, calculés par ALTMANN et coll. [I.31].

Ce point a cependant fait l'objet d'une vérification expérimentale précise grâce à l'analyse du spectre micro-onde [I.36] et une formule proposée par WELCH et MIZUSHIMA [I.37] rend parfaitement compte des énergies des niveaux.

Par contre, nous avons pu vérifier expérimentalement avec une précision satisfaisante les valeurs calculées par ALTMANN et coll. des intensités relatives des composantes des 4 premiers triplets, ce point n'ayant fait l'objet que de mesures sommaires de la part des auteurs qui s'étaient précédemment intéressés à cette ques-

(*) On peut donc, sans inconvénient, conserver les notations adaptées à un cas b de HUND pur pour ces transitions.

tion. Cette étude préliminaire [I.38], réalisée à faible pression (quelques atm.) de façon à ce que les raies restent bien individualisées, était indispensable pour nous permettre de dépouiller ultérieurement des spectres enregistrés sous des pressions plus élevées. Nos résultats figurent dans le tableau I.4.

N	Raie non résolue	$S_{-}(N)$	$S_{0}(N)$				$S_{+}(N)$
1	Transition	$S_{R}(1,1)$	$S_{Q}(2,1)$	$S_{S}(2,1)$	$S_{S}(1,1)$		$S_{R}(2,1)$ $S_{S}(0,1)$
	Fréquence (cm^{-1})	-12,29	-14,17	-14,30	-14,38		-16,25 -16,29
	Intensité relative (%)	{ calc. 15,0 exp. 14,8 \pm ,5	{ 1,7 43,9 22,3 67,9				{ 8,6 8,6 17,3 \pm ,5
3	Transition	$S_{R}(3,3)$	$S_{Q}(4,3)$	$S_{S}(4,3)$	$S_{S}(3,3)$	$S_{S}(2,3)$	$S_{R}(4,3)$
	Fréquence (cm^{-1})	-23,86	-25,81	-25,84	-25,87	-25,95	-27,82
	Intensité relative (%)	{ calc. 3,9 exp. 3,4 \pm ,2	{ 0,1 39,6 30,0 23,4 93,9				{ 2,9 2,7 \pm ,2
5	Transition	$S_{R}(5,5)$	$S_{S}(6,5)$	$S_{S}(5,5)$	$S_{Q}(6,5)$	$S_{S}(4,5)$	$S_{R}(6,5)$
	Fréquence (cm^{-1})	-35,40	-37,34	-37,37	-37,38	-37,41	-39,36
	Intensité relative (%)	{ calc. 1,8 exp. 1,9 \pm ,2	{ 27,8 31,8 0,0 27,2 96,7				{ 1,4 1,4 \pm ,2
7	Transition	$S_{R}(7,7)$	$S_{S}(8,7)$	$S_{S}(7,7)$	$S_{S}(6,7)$	$S_{Q}(8,7)$	$S_{R}(8,7)$
	Fréquence (cm^{-1})	-46,91	-48,83	-48,86	-48,88	-48,93	-50,87
	Intensité relative (%)	{ calc. 1,0 exp. 0,9 \pm ,2	{ 36,9 32,4 28,9 0,0 98,4				{ 0,8 0,7 \pm ,2
9	Transition	$S_{R}(9,9)$	$S_{S}(10,9)$	$S_{S}(9,9)$	$S_{S}(8,9)$	$S_{Q}(10,9)$	$S_{R}(10,9)$
	Fréquence (cm^{-1})	-58,41	-60,31	-60,34	-60,36	-60,45	-62,38
	Intensité relative (%)	{ calc. 0,6 exp. ?	{ 36,3 32,7 29,8 0,0 100,0				{ 0,6 ?

Tableau I.4: Positions et intensités des 6 transitions RAMAN permises $(J,N) \rightarrow (J',N+2)$, pour $N = 1, 3, 5, 7$ et 9 . Sur la première ligne est indiquée la notation de la transition dans la terminologie adaptée au cas b de HUND. La seconde et la troisième ligne donnent respectivement la position (en cm^{-1}) et l'intensité relative de chaque transition calculées par ALTMANN et coll. [I.31]. La quatrième ligne donne, quand elle est mesurable, la valeur expérimentale correspondante déterminée par nos soins pour chaque raie non résolue.

CHAPITRE II. QUELQUES ASPECTS DE LA THÉORIE DES PROFILS SPECTRAUX.

II.O. INTRODUCTION.

Dans ce second chapitre, nous abordons quelques aspects du problème que pose l'interprétation théorique d'un spectre RAMAN de rotation pure, puisque tel est l'objet de notre travail, et, plus généralement, d'un spectre moléculaire, lorsque le milieu étudié est dense. Il s'agit de déterminer comment les interactions moléculaires se révèlent en perturbant, au cours de collisions aléatoires, les processus d'interaction entre la matière et le rayonnement.

Il est clair que ce problème est fort complexe et qu'aucune théorie prétendant l'aborder dans toute sa généralité n'est aujourd'hui opérationnelle. Il y a à cela plusieurs raisons:

- * Tout d'abord, nous n'avons a priori que des idées assez sommaires sur les potentiels d'interaction; il s'agit d'ailleurs plus de les déduire de résultats expérimentaux ou, au moins, de les tester que de prévoir ces résultats.

- * D'autre part, la théorie même des collisions, dont le livre de BERNSTEIN [II.1] donne une récente et volumineuse revue, est loin d'être simple.

- * Par ailleurs, en laissant à la nature le soin d'établir un équilibre thermique, nous nous imposons une moyenne des phénomènes collisionnels sur les paramètres d'impact.

- * Enfin, la liaison entre ce qui se passe au cours d'une collision

et ce que nous en révèle un spectre RAMAN par exemple n'est simple ni à décrire ni à interpréter.

Ce problème a fait l'objet, au cours des vingt dernières années surtout, d'un grand nombre de travaux, faisant appel à des méthodes entièrement quantiques [II.2] ou presque entièrement classiques [II.3], dont nous ne prétendons pas donner une revue exhaustive. Au fil des articles de revue [II.4-7] qui ont périodiquement fait le point sur cette question, on peut mesurer la complexité croissante des techniques de calcul proposées - grandement liée au développement des moyens de calcul informatiques - et constater que des effets de plus en plus subtils ont reçu, au moins dans certains cas où ils se manifestaient nettement, une interprétation satisfaisante. Il n'en demeure pas moins que, dans des cas relativement standard, tels que ceux auxquels nous nous sommes intéressé, les quantités expérimentalement accessibles, c'est-à-dire les profils spectraux, restent séparées de celles qui sont l'objet ultime de ces recherches, à savoir les potentiels d'interaction, par un épais écran de calculs entièrement numériques et d'approximations, dont les limites de validité ne sont pas toujours clairement établies, ce qui obscurcit passablement toute confrontation entre la théorie et l'expérience.

Dans une première partie (II.1.), nous cherchons à montrer, sur un modèle aussi simple et aussi peu quantique que possible, comment se manifestent sur un spectre RAMAN les différents effets des collisions et à cerner les limites de l'approximation dite des raies isolées.

Dans une seconde partie (II.2.), nous partons au contraire de la formulation la plus générale du problème, celle de FANO [II.8], pour montrer par quelle succession d'approximations on aboutit à une méthode de calcul semi-classique opérationnelle dans les cas que nous avons étudiés.

Parmi les méthodes semi-classiques, celle qu'ont proposée SMITH, GIRAUD et COOPER [II.9] est séduisante parce que, sans exiger un volume de calculs prohibitif, elle permet d'éviter les écueils, en grande partie artificiels, auxquels conduisent les méthodes perturbatives de VAN KRANENDONK [II.10]. Nous en donnons, en II.3., un exposé un peu différent de celui de ses auteurs, qui permet, nous semble-t-il, d'en mieux comprendre la démarche et les hypothèses.

Enfin, dans la dernière partie (II.4.), nous montrons que, dans ce problème comme dans d'autres, tels celui des spectres induits par collisions, on ne peut faire l'économie d'un calcul exact des trajectoires de collision et nous justifions, par la même occasion, l'une des hypothèses qui se trouve à la base de la théorie de SMITH, GIRAUD et COOPER.

II.1. EFFETS COLLISIONNELS RÉVÉLÉS PAR UN SPECTRE RAMAN DE ROTATION PURE.

II.1.1. Formulation du problème.

Notre propos n'est pas ici de présenter une méthode de calcul opérationnelle, mais plutôt d'introduire des concepts qui permettent une discussion physique. Nous chercherons, d'une part, à voir quels sont les mécanismes qui, dans les hypothèses d'impact (succession de chocs binaires infiniment brefs et incorrélés), contribuent à l'élargissement du spectre et, d'autre part, à mettre en évidence certains effets qui se manifestent lorsque l'on sort du domaine de stricte application des hypothèses d'impact.

Cette présentation s'inspire d'une méthode proposée par GORDON [II.3] qui lui a permis de rendre compte de façon satisfaisante de certains résultats expérimentaux (*). Toutefois, contrairement à cet auteur, nous ne nous placerons pas d'emblée dans une approximation de raies isolées.

Nous adopterons un modèle aussi simple et aussi classique que possible. Cependant, nous ne pouvons faire l'économie d'un principe, de type BOHR, qui discrétise les fréquences de rotation de la molécule et donne naissance, dans le spectre du gaz dilué, à des raies bien individualisées susceptibles d'être élargies par les collisions. Par exemple, pour une molécule ne possédant pas de cen-

(*) Élargissement de quelques raies du spectre infra-rouge de HCl, CO et OCS perturbés par He ainsi que de OCS perturbé par Ar.

tre de symétrie (cf. I.A1.5.),

$$\Omega_J = (B/h) (2J+3) \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{II.1})$$

Il nous faut, par ailleurs, adopter une loi de répartition des populations à l'équilibre qui, comme nous l'avons vu en I.2.3., peut, sans inconvénient majeur (*) être une loi classique:

$$\rho_J = g(\Omega_J) = (\beta \Omega_J / k_B T) \exp(-\beta \Omega_J^2 / 2k_B T) \quad (\text{II.2})$$

ou $\mathcal{J} = h^2 / 2B$ est le moment d'inertie de la molécule.

Pour la commodité du raisonnement, nous supposerons que le potentiel d'interaction est strictement nul au delà d'une certaine distance de façon à pouvoir distinguer sans ambiguïté les paires de molécules en collision de celles qui ne le sont pas et à définir une probabilité de transition par unité de temps $w_{JJ'}$, d'un état de rotation Ω_J à un état de rotation $\Omega_{J'}$, ainsi qu'une probabilité de collision par unité de temps pour une molécule dans l'état J

$$W_J = \sum_{J'} w_{JJ'} \quad (\text{II.3})$$

incluant la probabilité w_{JJ} pour que le choc soit élastique. Observons que, dans les hypothèses d'impact, les $w_{JJ'}$ et les W_J sont proportionnels à la densité. Nous ne nous préoccupons pas ici de savoir comment on calcule ces quantités. Observons seulement que l'équilibre thermique maintenu impose la loi de conservation

$$\rho_J W_J = \rho_J \sum_{J'} w_{JJ'} = \sum_{J'} \rho_{J'} w_{J'J} \quad (\text{II.4})$$

Comme nous l'avons montré en I.1.7., il s'agit de calculer

(*) Nous ne rendrons pas compte ainsi de la dissymétrie entre les branches STOKES et anti-STOKES (cf. I.2.2.).

la distribution spectrale (*)

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} C(t) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} C(t) \quad (\text{II.5})$$

transformée de FOURIER de la fonction de corrélation rotationnellement invariante

$$C(t) = \sum_q \langle \beta_q(t) \beta_q(0)^* \rangle \quad (\text{II.6})$$

Rappelons que, dans la formule (II.6), la moyenne notée $\langle \dots \rangle$ porte, d'une part, sur la vitesse angulaire à $t=0$ et, d'autre part, sur les chocs qu'elle subit entre 0 et t , mais non sur son orientation à $t=0$. On peut donc supposer que, par rapport à un référentiel fixe Oxyz, toutes les molécules ont, à $t=0$, leur axe internucléaire aligné avec Oy et leur moment cinétique \vec{J} parallèle à Oz (cf. fig. II.1), en sorte que (cf. tableau. I.1)

$$\beta_0(0) = -\beta/2 \quad (\text{II.8a})$$

$$\beta_2(0) = \beta_{-2}(0) = -\sqrt{6}\beta/4 \quad (\text{II.8b})$$

$$\beta_1(0) = \beta_{-1}(0) = 0 \quad (\text{II.8c})$$

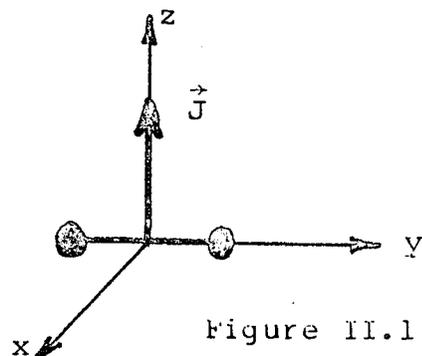


Figure II.1.

(*) Dans le souci de simplifier les notations, le $C_{RA}^{(2)}(t)$ de I.1.7. est devenu $C(t)$ et nous omettons le facteur de dépolarisation purement géométrique $P^{(2)}(\hat{D} \cdot \hat{L})$, en sorte que l'intensité intégrée du spectre vaut désormais

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega F(\omega) = C(0) = \beta^2 \quad (\text{II.7})$$

où $\beta = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ est la polarisabilité anisotrope de la molécule. De même, nous écrivons $\beta_q(t)$ au lieu de $\beta_q^{(2)}(t)$.

Séparant les deux moyennes précédemment évoquées, on peut écrire:

$$C(t) = \sum_J \rho_J C(t|J) \quad (\text{II.9})$$

où

$$C(t|J) = \sum_q \langle \beta_q(t|J) \rangle \beta_q(0) \quad (\text{II.10})$$

est la fonction de corrélation que l'on trouverait si toutes les molécules avaient, à $t=0$, la vitesse angulaire Ω_J ; $\langle \beta_q(t|J) \rangle$ est la valeur, pour une telle molécule, de $\beta_q(t)$ moyennée sur toutes les collisions qu'elle subit entre 0 et t .

II.1.2. Effet d'une collision.

Dans les hypothèses d'impact, l'histoire d'une molécule est une succession de vols libres, entrecoupés par des collisions aléatoires, infiniment brèves et incorrélatées entre elles, dont l'effet moyen ne dépend que de sa vitesse de rotation immédiatement avant la collision.

Négligeant tout effet vibrationnel, nous considérerons que le tenseur de polarisabilité reste rigidement lié à la molécule quoi qu'il lui arrive et que, par suite, l'effet le plus général d'une collision est, outre une éventuelle modification de Ω_J , une rotation $\mathcal{R}(\varphi, \theta, \psi)$ de ses axes propres qui, en un temps infiniment bref τ_c , transforme les $\beta_q(t)$ en

$$\beta_q(t+\tau_c) = \sum_{q'} R_{q'q}^{(2)}(\varphi, \theta, \psi) \beta_{q'}(t) \quad (\text{II.11})$$

avec [II.11]

$$R_{q'q}^{(2)}(\varphi, \theta, \psi) = e^{-iq'\varphi} r_{q'q}^{(2)}(\theta) e^{-iq\psi} \quad (\text{II.12})$$

Les $r_{q'q}^{(2)}(\theta)$ sont donnés dans le tableau II.1.

Les angles d'EULER (φ, θ, ψ) peuvent être interprétés de la façon suivante, qu'illustre la figure II.2: tout se passe comme si

- * la rotation libre de la molécule à la vitesse Ω_J subissait un premier déphasage φ ,
 - * le moment cinétique passait de la valeur $J = \mathfrak{J}\Omega_J$ à la valeur $J' = \mathfrak{J}\Omega_{J'}$, et tournait d'un angle θ autour de l'axe internucléaire,
 - * avant de reprendre son vol libre à la vitesse $\Omega_{J'}$, la molécule subissait un nouveau déphasage ψ ,
- toutes ces opérations étant instantanées.

Puisque nous supposons que les chocs successifs subis par une molécule sont incorrélés, les quantités qui vont naturellement intervenir par la suite sont les

$$A_{qq'}^{JJ'} = \langle R_{qq'}^{(2)}(\varphi, \theta, \psi) \rangle^{JJ'} \quad (\text{II.13})$$

la moyenne $\langle \dots \rangle^{JJ'}$ portant sur toutes les collisions au cours desquelles la vitesse de rotation passe de Ω_J à $\Omega_{J'}$. Nous ne cherchons pas à calculer ces quantités, mais nous notons que la réversibilité dans le temps des équations de la mécanique implique qu'à toute collision $J \rightarrow J'$ accompagnée d'une rotation $\mathcal{R}(\varphi, \theta, \psi)$ correspond une collision $J' \rightarrow J$ accompagnée de la rotation inverse $\mathcal{R}^{-1}(\varphi, \theta, \psi) = \mathcal{R}(-\psi, -\theta, -\varphi)$ équiprobable, en sorte que

$$\rho_J w_{JJ'} A_{qq'}^{JJ'} = \rho_{J'} w_{J'J} A_{q'q}^{J'J}^* \quad (\text{II.14})$$

En particulier,

$$A_{qq'}^{JJ} = A_{q'q}^{JJ}^* \quad (\text{II.15})$$

Par contre, si, entre les instants t et $(t+\tau)$, la molécule

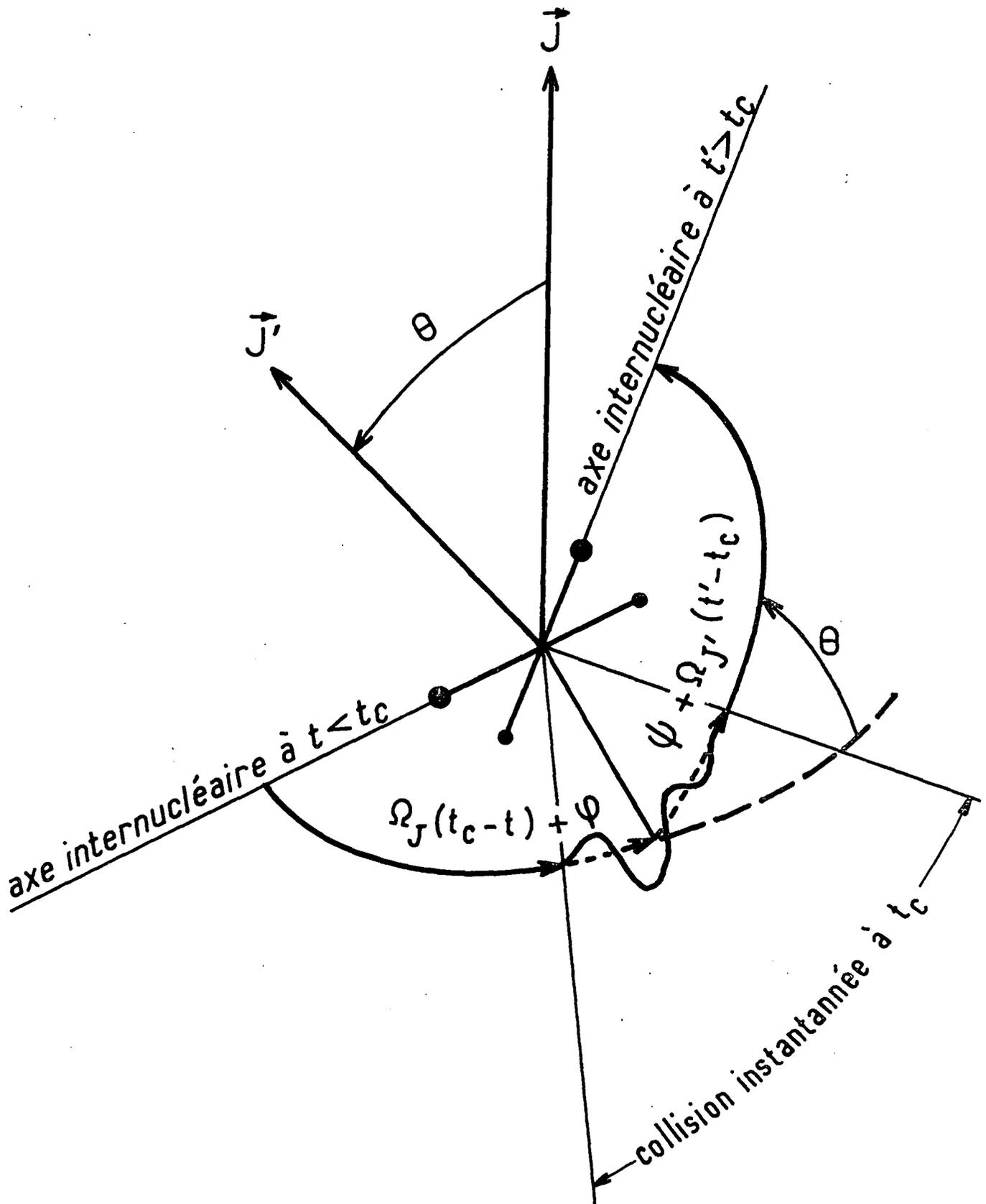


Figure II.2: Effet global d'une collision.

$q \backslash q'$	2	1	0	-1	-2
2	$\cos^4(\theta/2)$	$+2 \cos^3(\theta/2) \sin(\theta/2)$	$(\sqrt{6}/4) \sin^2 \theta$	$+2 \sin^3(\theta/2) \cos(\theta/2)$	$\sin^4(\theta/2)$
1	$-2 \cos^3(\theta/2) \sin(\theta/2)$	$\cos^2(\theta/2) [2 \cos \theta - 1]$	$+(\sqrt{6}/4) \sin(2\theta)$	$\sin^2(\theta/2) [2 \cos \theta + 1]$	$+2 \sin^3(\theta/2) \cos(\theta/2)$
0	$(\sqrt{6}/4) \sin^2 \theta$	$-(\sqrt{6}/4) \sin(2\theta)$	$P_2(\cos \theta)$	$+(\sqrt{6}/4) \sin(2\theta)$	$(\sqrt{6}/4) \sin^2 \theta$
-1	$-2 \sin^3(\theta/2) \cos(\theta/2)$	$\sin^2(\theta/2) [2 \cos \theta + 1]$	$-(\sqrt{6}/4) \sin(2\theta)$	$\cos^2(\theta/2) [2 \cos \theta - 1]$	$+2 \cos^3(\theta/2) \sin(\theta/2)$
-2	$\sin^4(\theta/2)$	$-2 \sin^3(\theta/2) \cos(\theta/2)$	$(\sqrt{6}/4) \sin^2 \theta$	$-2 \cos^3(\theta/2) \sin(\theta/2)$	$\cos^4(\theta/2)$

Table II.1: Coefficients $r_{q'q}^{(2)}(\theta)$ intervenant dans la rotation des composantes irreductibles d'ordre 2 d'un tenseur.

ne subit aucun choc, elle tourne librement à la vitesse angulaire Ω_J qu'elle avait à l'issue de la dernière collision qu'elle a subie, en sorte que

$$\beta_q(t+\tau) = \sum_{q'} R_{q',q}^{(2)}(\Omega_J \tau, 0, 0) \beta_{q'}(t) = e^{-iq\Omega_J \tau} \beta_q(t) \quad (\text{II.16})$$

La difficulté du problème résulte de ce que les rotations qui décrivent successivement les vols libres et les collisions ne commutent pas.

II.1.3. Cas où le seul effet des collisions est un déphasage.

Supposons que la molécule soit un gyroscope extrêmement stable, en sorte que les collisions ne puissent ni modifier sa vitesse de rotation ($w_{JJ'} = \delta_{JJ'} w_J$) ni même désorienter son moment cinétique ($\theta = 0$ dans toute collision). Leur seul effet est donc d'introduire un déphasage

$$\eta = \varphi + \psi \quad (\text{II.17})$$

dans le mouvement de rotation de l'axe internucléaire. Ce cas, quelque peu simpliste, a le mérite de se prêter à des calculs simples qui mettent en évidence certains effets.

La probabilité pour qu'une molécule tournant à la vitesse Ω_J ait subi p collisions et p seulement pendant le temps t est:

$$e^{-W_J t} \frac{(W_J t)^p}{p!} \quad (\text{II.18})$$

Pour une telle molécule,

$$\beta_q(t) = \exp[-iq(\Omega_J t + \eta_1 + \dots + \eta_p)] \beta_q(0) \quad (\text{II.19})$$

η_1, \dots, η_p désignant les p déphasages successifs qu'elle a subis.

Par suite,

$$\langle \beta_q(t|J) \rangle = \sum_{p=0}^{\infty} e^{-W_J t} \frac{(W_J t)^p}{p!} e^{-iq\Omega_J t} \langle e^{-iq(\eta_1 + \dots + \eta_p)_{JJ}} \rangle \beta_q(0). \quad (\text{II.20})$$

Comme ces chocs sont incorrélés,

$$\langle e^{-iq(\eta_1 + \dots + \eta_p)_{JJ}} \rangle = \left[\langle e^{-iq\eta_{JJ}} \rangle \right]^p \quad (\text{II.21})$$

Il en résulte que

$$\langle \beta_q(t|J) \rangle = \beta_q(0) e^{-iq\Omega_J t} \exp \left[-W_J t \left(1 - \langle e^{-iq\eta_{JJ}} \rangle \right) \right] \quad (\text{II.22})$$

et que

$$F(\omega) = \beta^2 \sum \rho_J \left[\frac{1}{4} \delta(\omega) + \frac{3}{8\pi} \frac{\Gamma_J}{(\omega + 2\Omega_J + \Delta_J)^2 + (\Gamma_J)^2} + \frac{3}{8\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - 2\Omega_J - \Delta_J)^2 + (\Gamma_J)^2} \right] \quad (\text{II.23})$$

avec

$$\Gamma_J = W_J \left[1 - \langle \cos 2\eta \rangle^{JJ} \right] \quad (\text{II.24a})$$

et

$$\Delta_J = W_J \langle \sin 2\eta \rangle^{JJ} \quad (\text{II.24b})$$

On voit donc que

* chaque classe de vitesse donne toujours naissance à 3 raies $Q(J)$, $S(J)$ et $O(J+2)$, dont les collisions n'altèrent pas les intensités;

* la raie $Q(J)$ est rigoureusement insensible aux collisions et reste infiniment étroite;

* par contre les raies symétriques $S(J)$ et $O(J+2)$ ont un profil lorentzien de largeur Γ_J et sont déplacées de Δ_J ; Γ_J et Δ_J sont, comme W_J , proportionnels à la densité.

Cette différence entre les comportements des raies $Q(J)$ d'une part, $S(J)$ et $O(J+2)$ d'autre part, est un phénomène très gé-

néral, qui, comme on le verra par la suite, déborde le cadre des hypothèses simplistes faites ici. On voit d'ailleurs fort bien quelle est son origine dans ce cas. Tout se passe comme si les molécules qui, en l'absence de collisions, auraient eu une vitesse angulaire Ω_J ont, du fait de celles-ci, une distribution aléatoire de vitesses centrée sur $(\Omega_J + \Delta_J)/2$ d'écart-type $\Gamma_J/2$. Mais la raie $Q(J)$, qui reflète le comportement de $\beta_0(t|J)$, y est insensible parce que $R_{00}^{(2)}(\Omega_J t, 0, 0) = 1$ ne dépend pas de Ω_J . On peut dire, d'une certaine façon, que les photons de type Q ignorent la fréquence de rotation de la molécule qui les a diffusés.

Notons également un autre point qui apparaît ici, mais ne résulte pas de l'hypothèse selon laquelle les collisions ne peuvent être que déphasantes: le caractère lorentzien des raies est physiquement inacceptable, puisqu'il rend divergents les moments spectraux d'ordre supérieur ou égal à 2. Ceci résulte de l'hypothèse $\tau_c = 0$ qui crée artificiellement une discontinuité des dérivées à $t = 0$ des fonctions de corrélation. Il est clair que l'on ne peut corriger cette incohérence et décrire correctement comment, pour $\Delta\omega \gg 1/\tau_c$, les ailes des raies décroissent plus vite que celles d'une lorentzienne (effet dit "de durée finie des collisions" [II.12]) sans sortir, au moins partiellement, des hypothèses d'impact.

II.1.4. Cas où il n'y a pas de collisions inélastiques.

Complicons quelque peu le cas précédemment envisagé en supposant que les collisions peuvent désorienter le moment cinétique (θ non nécessairement nul), tout en continuant à supposer qu'elles sont élastiques ($w_{JJ'} = \delta_{JJ'} w_J$). Elles "mélangent" alors les β_q parce que, les $r_{q'q}^{(2)}(\theta)$ n'étant plus nécessairement nuls lorsque $q \neq q'$, il en va de même des $A_{q'q}^{JJ}$.

On observe cependant sur le tableau II.1 que, pour θ petit, $r_{q'q}^{(2)}(\theta)$ est de l'ordre de $\theta^{|q-q'|}$, ce qui revient à dire que, si les collisions ne sont, en moyenne, que faiblement désorientantes, leur aptitude à mélanger deux composantes β_q et $\beta_{q'}$, décroît rapidement lorsque $|q-q'|$ augmente.

L'équation d'évolution de $\langle \beta_q(t|J) \rangle$ s'écrit:

$$\begin{aligned} \langle \beta_q(t|J) \rangle &= e^{-W_J t} R_{qq}^{(2)}(\Omega_J t, 0, 0) \beta_q(0) + \\ &+ \int_0^t e^{-W_J(t-t')} R_{qq}^{(2)}(\Omega_J(t-t'), 0, 0) w_J dt' \sum_{q'} A_{q'q}^{JJ} \langle \beta_{q'}(t'|J) \rangle \end{aligned} \quad (II.25)$$

Le premier terme représente la contribution des molécules qui n'ont subi aucun choc entre 0 et t. Dans le second, on réécrit leur histoire depuis l'instant t' où elles ont subi leur dernier choc. On y trouve en effet, de droite à gauche

* leur évolution moyenne de 0 à t' $\langle \beta_{q'}(t'|J) \rangle$

* la probabilité d'un choc ($w_J dt'$) et l'effet moyen de ce choc

$$\sum_{q'} A_{q'q}^{JJ}$$

* la probabilité $\exp[-W_J(t-t')]$ pour qu'il n'y ait pas d'autre choc entre t' et t et l'évolution libre $R_{qq}^{(2)}(\Omega_J(t-t'), 0, 0)$ pen-

dant ce temps.

Il est clair que cette équation n'est exacte que parce que l'on suppose que les chocs successifs sont incorrélés.

Elle s'écrit encore, sous forme différentielle:

$$\left[\frac{d}{dt} + iq\Omega_J + W_J \right] \langle \beta_q(t|J) \rangle = W_J \sum_{q'} A_{q'q}^{JJ} \langle \beta_{q'}(t|J) \rangle \quad (\text{II.26a})$$

avec la condition initiale

$$\langle \beta_q(0|J) \rangle = \beta_q(0) \quad (=0 \text{ si } |q|=1) \quad (\text{II.26b})$$

On obtient ainsi, pour chaque classe de vitesse Ω_J , un système de 5 équations couplées dont 2 sont, en fait, redondantes parce que

$$\beta_{-q} = (-1)^q \beta_q^* \quad (\text{II.27})$$

On note également (cf. tableau II.1) que, si $q'-q$ est impair, $r_{q'q}^{(2)}(\theta)$ est une fonction impaire de θ , en sorte que les $A_{q'q}^{JJ}$ sont nuls. Par suite, $\langle \beta_1(t|J) \rangle$ et $\langle \beta_{-1}(t|J) \rangle$, qui ne sont couplés qu'entre eux et qui sont nuls à $t=0$, le restent à tout instant, ce qui signifie que les collisions ne peuvent pas faire émerger dans le spectre l'équivalent d'une raie P ou R.

Au premier ordre d'approximation, négligeons les termes non-diagonaux des équations (II.26) qui s'écrivent alors:

$$\left[\frac{d}{dt} + iq\Omega_J + W_J (1 - A_{qq}^{JJ}) \right] \langle \beta_q(t|J) \rangle = 0 \quad (\text{II.28})$$

Il vient alors:

$$\langle \beta_0(t|J) \rangle = -\frac{1}{2} \beta e^{-\tilde{\Gamma}_J t} \quad (\text{II.29a})$$

et

$$\langle \beta_2(t|J) \rangle = \langle \beta_{-2}(t|J) \rangle^* = -\frac{\sqrt{6}}{4} \beta e^{-\Gamma_J t} e^{-i(2\Omega_J + \Delta_J)t} \quad (\text{II.29b})$$

avec

$$\tilde{\Gamma}_J = W_J [1 - \langle P_2(\cos\theta) \rangle^{JJ}] \quad (\text{II.30})$$

$$\Gamma_J = W_J [1 - \langle \cos^4(\theta/2) \cos 2(\varphi+\psi) \rangle^{JJ}] \quad (\text{II.31})$$

$$\Delta_J = W_J \langle \cos^4(\theta/2) \sin 2(\varphi+\psi) \rangle^{JJ} \quad (\text{II.32})$$

On trouve ainsi une expression approchée $F^{[0]}(\omega)$ du spectre $F(\omega)$, dans laquelle chaque classe de vitesse donne encore naissance à trois raies lorentziennes $Q(J)$, $S(J)$ et $O(J+2)$, dont les intensités sont celles du gaz dilué:

$$F^{[0]}(\omega) = \frac{\beta^2}{\pi} \sum_J \rho_J \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4} \frac{\tilde{\Gamma}_J}{\omega^2 + (\tilde{\Gamma}_J)^2} \quad [\text{raie } Q(J)] \\ + \frac{3}{8} \frac{\Gamma_J}{(\omega + 2\Omega_J + \Delta_J)^2 + (\Gamma_J)^2} \quad [\text{raie } S(J)] \\ + \frac{3}{8} \frac{\Gamma_J}{(\omega - 2\Omega_J - \Delta_J)^2 + (\Gamma_J)^2} \quad [\text{raie } O(J+2)] \end{array} \right. \quad (\text{II.33})$$

On note que, sauf circonstances exceptionnelles, la largeur $\tilde{\Gamma}_J$ de la raie $Q(J)$ n'est pas égale à celle Γ_J des raies $S(J)$ et $O(J+2)$. Ainsi, si les déphasages sont négligeables ($\varphi + \psi = 0$) et si la désorientation est faible ($P_2(\cos\theta) = 1 - 3\theta^2/4$ et $\cos^4\theta/2 = 1 - \theta^2/2$), on a:

$$\tilde{\Gamma}_J = \frac{3}{2} \Gamma_J = \frac{3}{4} W_J \langle \theta^2 \rangle^{JJ}$$

Cette approximation est celle dite "des raies isolées".

II.1.5. Mise en évidence des effets de recouvrement de raies.

A l'ordre d'approximation suivant, on tient compte des termes non-diagonaux de (II.26a) en y remplaçant les $\langle \beta_q, (t|J) \rangle$ par les expressions approchées (II.29a-b) obtenues précédemment. On trouve alors dans l'expression de $F(\omega)$ un terme correctif:

$$F(\omega) = F^{[0]}(\omega) + F^{[1]}(\omega) \quad (\text{II.34})$$

avec

$$F^{[1]}(\omega) = \frac{\beta^2}{\pi} \sum_J \rho_J \frac{W_J}{\Omega_J} K_J \left\{ \begin{array}{l} \frac{\omega + 2\Omega_J + \Delta_J}{(\omega + 2\Omega_J + \Delta_J)^2 + (\Gamma_J)^2} - \\ - \frac{\omega - 2\Omega_J - \Delta_J}{(\omega - 2\Omega_J - \Delta_J)^2 + (\Gamma_J)^2} \end{array} \right. \quad (\text{II.35})$$

avec

$$\begin{aligned} K_J &= \text{Re} \left[\frac{\beta_0(0) \beta_2(0)}{\beta^2} A_{02}^{JJ} + \frac{1}{2} \frac{\beta_{-2}(0) \beta_2(0)}{\beta^2} A_{-22}^{JJ} \right] \\ &= \frac{3}{16} \text{Re} \left[\frac{4}{\sqrt{6}} A_{02}^{JJ} + A_{-22}^{JJ} \right] \\ &= \frac{3}{16} \langle \sin^2 \theta \cos(\varphi - \psi) \cos(\varphi + \psi) + \sin^4(\theta/2) \cos 2(\varphi - \psi) \rangle^{JJ} \end{aligned} \quad (\text{II.36})$$

On trouve ainsi que chacune des raies lorentziennes $S(J)$ et $O(J+2)$ est superposée à une courbe de dispersion. L'amplitude de celle-ci est proportionnelle, d'une part, au rapport (w_J/Ω_J) entre la probabilité de collision par unité de temps et la fréquence de rotation (ce rapport est supposé petit, sinon la méthode perturbative utilisée pour résoudre (II.26) est injustifiée), d'autre part, à la quantité K_J , somme de deux termes qui représentent le couplage de la raie considérée $S(J)$ [resp. $O(J+2)$] avec les deux autres, à

savoir $Q(J)$ et $O(J+2)$ [resp. $S(J)$]. Par contre, il n'y a pas d'effet sur la raie $Q(J)$ dont les couplages avec les raies symétriques $S(J)$ et $O(J+2)$ se compensent.

Il ne semble pas que l'on puisse prédire, dans le cas le plus général, le signe de K_J . Notons cependant que, si les déphasages sont petits, K_J est positif, en sorte que les courbes de dispersion (II.35) ont pour effet de rapprocher les maxima des raies O et S . Ainsi se manifeste, de façon embryonnaire, le rétrécissement par le mouvement [II.13].

II.1.6. Cas général.

Si l'on ne suppose plus que les collisions sont élastiques, les équations (II.25-6) doivent être remplacées par

$$\begin{aligned} \langle \beta_q(t|J) \rangle &= e^{-w_J t} e^{-iq\Omega_J t} \beta_q(0) + \\ &+ \int_0^t e^{-w_J(t-t')} e^{-iq\Omega_J(t-t')} \sum_{J'} w_{J'J} dt' \sum_{q'} A_{q'q}^{J'J} \langle \beta_{q'}(t'|J') \rangle \end{aligned} \quad (II.37)$$

et

$$\left[\frac{d}{dt} + iq\Omega_J + w_J \right] \langle \beta_q(t|J) \rangle = \sum_{J'} w_{J'J} \sum_{q'} A_{q'q}^{J'J} \langle \beta_{q'}(t|J') \rangle \quad (II.38)$$

Il y a alors couplage entre toutes les raies du spectre. Même si $w_J \ll \Omega_J$, l'approximation des raies isolées (cf. II.1.3.), qui consiste à négliger les termes non-diagonaux, n'est a priori plus justifiée pour calculer les $\langle \beta_0(t|J) \rangle$, puisque ces termes n'évoluent pas à des fréquences bien distinctes. Par contre, elle s'applique aux raies S et O ($q = +2$ et -2), pour lesquelles on

trouve un profil lorentzien, de largeur

$$\Gamma_J = W_J - w_{JJ} \langle \cos^4(\theta/2) \cos 2(\varphi + \psi) \rangle^{JJ} \quad (\text{II.39})$$

et un déplacement

$$\Delta_J = w_{JJ} \langle \cos^4(\theta/2) \sin 2(\varphi + \psi) \rangle^{JJ} \quad (\text{II.40})$$

On pourrait encore ici traiter les couplages $w_{JJ} A_{qq}^{JJ}$ entre les raies $S(J)$ d'une part ($q = +2$) et $O(J+2)$ d'autre part ($q = -2$), selon une méthode identique à celle de II.1.4., et on aboutirait à des conclusions analogues. Toutefois, de même que, dans le cas I.1.4., l'effet de ces couplages sur une raie $Q(J)$ était en définitive nul à cause de la symétrie entre les raies $S(J)$ et $O(J+2)$, de même, ici, l'effet sur une raie donnée sera d'autant plus faible que les raies situées de part et d'autre auront des intensités voisines.

Notons enfin que, si l'on définit 3 matrices ρ , L et M , dont les lignes et les colonnes sont indexées par (J, q) - c'est-à-dire, en définitive, par la transition RAMAN de fréquence $q\Omega_J$ - en posant

$$\rho_{Jq;J'q'} = \rho_J \delta_{qq'} \delta_{JJ'} \quad (\text{II-41})$$

$$L_{Jq;J'q'} = q\Omega_J \delta_{qq'} \delta_{JJ'} \quad (\text{II-42})$$

$$M_{Jq;J'q'} = -i \left[W_J \delta_{JJ'} \delta_{qq'} - w_{JJ'} A_{qq'}^{JJ'} \right] \quad (\text{II-43})$$

l'expression (II.5) du spectre s'écrit, compte tenu de (II.9), (II.10) et (II.37)

$$F(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\beta \right] \left[\omega - L - M \right]^{-1} \left[\rho \right] \left[\beta \right] \quad (\text{II.44})$$

où ω désigne le produit par ω de la matrice unité
 où $[\beta]$ est une matrice ligne dont les éléments sont

$$\beta_{Jq} = \beta_q(0) \quad (\text{II.45})$$

et où $\left[\beta \right]$ est la matrice colonne transposée

Cette expression est formellement identique, comme on le verra en II.2., à celle à laquelle conduit une formulation quantique du problème, M jouant le rôle de la matrice de relaxation $\langle M_c \rangle$ et L celui de l'opérateur de LIOUVILLE non perturbé.

II.2. THÉORIES QUANTIQUE ET SEMI-CLASSIQUE D'IMPACT.

Depuis la première théorie d'ANDERSON [II.14], le calcul et l'interprétation des spectres moléculaires dans un milieu relativement dense, où les interactions moléculaires jouent un rôle, ont fait l'objet de multiples travaux (*), à travers lesquels on discerne deux tendances. D'une part, on a cherché, au prix d'approximations de moins en moins brutales, à contourner l'écueil évident que représente le volume considérable de calculs à effectuer, tout en tirant profit des facilités croissantes qu'offraient les ordinateurs. D'autre part, on a progressivement tenté de clarifier certains concepts et de mesurer aussi précisément que possible la portée d'hypothèses qui se ramènent toutes plus ou moins à celle que la densité n'est pas trop élevée.

Sans prétendre à l'exhaustivité d'une revue, nous voudrions ici parcourir la hiérarchie des approximations qui séparent la formulation du problème de la solution que nous avons adoptée pour interpréter nos résultats expérimentaux, à savoir la méthode proposée par SMITH, GIRAUD et COOPER [II.9] désignée désormais comme SGC.

(*) cf. [II.1] et les articles de revue [II.4-7]).

II.2.1. Le formalisme de FANO.

Reprenant les travaux de BARANGER [II.15a-c] et ceux de KOLB et GRIEM [II.16] ainsi que la notion d'opérateur de relaxation introduite par ZWANZIG [II.17], FANO [II.8] a proposé, en 1963, un formalisme compact et rigoureux qui sert désormais de référence.

Réduit à sa plus simple expression, le problème est celui du calcul d'une densité spectrale

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} C(t) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} C(t) \quad (\text{II.46})$$

qui est la transformée de FOURIER d'une fonction de corrélation

$$C(t) = \operatorname{Tr}\{\rho \alpha(t) \alpha(0)\} = C(-t)^* \quad (\text{II.47})$$

où ρ est la matrice densité du milieu matériel, incluant les interactions moléculaires et où $\alpha(t)$ est la représentation de HEISENBERG d'un opérateur décrivant l'interaction, supposée faible, entre le champ électromagnétique et une molécule dite "active". Dans le cas qui nous intéresse, $\alpha = \hat{D} \cdot \vec{\alpha} \cdot \hat{L}$ est une composante du tenseur de polarisabilité; mais ce pourrait aussi bien être une composante du dipole électrique, dans le cas de l'émission ou de l'absorption infra-rouge, ou une composante du moment magnétique, dans celui de la R.M.N. Le parallèle entre ces situations, qui ne diffèrent en définitive que par l'ordre tensoriel de l'opérateur α , est clairement mis en évidence, entre autres, par GORDON [II.3b et 18].

On peut aussi bien écrire, en représentation de SCHRÖDINGER,

$$C(t) = \operatorname{Tr}\{\alpha \rho(t) \alpha\} \quad (\text{II.48})$$

l'évolution de la matrice densité étant gouvernée par l'équation

$$\dot{\rho}(t) = (-i/\hbar) [H, \rho(t)] = -i L\rho(t) \quad (\text{II.49})$$

où L est l'opérateur de LIOUVILLE [II.19] associé au hamiltonien H du milieu.

On a donc

$$\rho(t) = e^{-iLt} \rho(0) = e^{-iLt} \rho \quad (\text{II.50})$$

et

$$F(\omega) = - (1/\pi) \text{Im Tr}\{\alpha (\omega-L)^{-1} (\rho\alpha)\} \quad (\text{II.51})$$

où ω est une notation simplifiée désignant le produit par ω de l'opérateur identité dans l'espace de LIOUVILLE et où $(\omega-L)^{-1}$ est l'opérateur inverse de $(\omega-L)$ dans ce même espace. Nous allons maintenant chercher à isoler dans (II.51) l'effet des interactions moléculaires.

Le hamiltonien du milieu, composé de $(N+1)$ molécules, peut s'écrire:

$$H = \sum_{i=0}^N h_i + \sum_{i=0}^N \sum_{j=i+1}^N v_{ij} \quad (\text{II.52})$$

où h_i est le hamiltonien de la molécule libre i et où v_{ij} est son interaction avec la molécule j . Distinguons une "molécule active" particulière ($i=0$) et le "bain de perturbateurs" que constituent les N autres, on peut écrire:

$$H = h_0 + H^{(b)} + V = H_0 + V \quad (\text{II.53})$$

où

$$H^{(b)} = \sum_{i=1}^N h_i \quad (\text{II.54})$$

commute avec h_0 , cependant que

$$V = \sum_{i=1}^N v_{0i} + \sum_{i=2}^N \sum_{j=i+1}^N v_{ij} \quad (\text{II.55})$$

ne commute en général pas avec h_0 à cause des interactions v_{0i} .

Parallèlement, L peut être mis sous la forme:

$$L = L_0 + L^{(b)} + L_1 = L_0 + L_1 \quad (\text{II.56})$$

Un peu d'algèbre permet de définir, à partir de L_1 , un autre opérateur

$$M(\omega) = L_1 [1 - (\omega - L_0)^{-1} L_1]^{-1} \quad (\text{II.57})$$

$$= L_1 \sum_{p=0}^{\infty} [(\omega - L_0)^{-1} L_1]^p \quad (\text{II.58})$$

tel que

$$(\omega - L)^{-1} = (\omega - L_0 - L_1)^{-1} = (\omega - L_0)^{-1} [1 + M(\omega) (\omega - L_0)^{-1}] \quad (\text{II.59})$$

On fait alors deux hypothèses:

(A1) La matrice densité ρ du milieu peut, avec une très bonne approximation, être factorisée sous la forme:

$$\rho = \rho^{(0)} \rho^{(b)} \quad (\text{II.60})$$

d'un produit de deux facteurs concernant, l'un, la molécule active, l'autre, le bain de perturbateurs. Ceci veut dire qu'à tout instant, les perturbateurs ignorent l'état de la molécule active avec laquelle ils vont interagir.

(A2) la matrice densité $\rho^{(b)}$ du bain de perturbateurs est diagonale, hypothèse qui est incluse dans celle que l'on fait le plus souvent, à savoir que celui-ci est à l'équilibre thermique.

Observons que, si ces hypothèses étaient strictement vérifiées, la molécule active évoluerait indépendamment des perturbateurs, en sorte que le problème de l'élargissement des raies ne se poserait pas. Elles signifient que, dans l'expression (II.51) de $F(\omega)$, l'essentiel de l'effet se trouve dans $(\omega - L)^{-1}$ et non dans ρ . Elles traduisent ce que suggère fortement l'intuition, à savoir que,

dans un milieu même relativement dense, les interactions se révèlent de façon prépondérante à travers des effets à deux corps entre lesquels n'existent pas de corrélations suffisantes pour qu'elles affectent sensiblement les propriétés moyennes de l'environnement immédiat d'une molécule donnée.

Il en résulte que la trace sur les variables du bain n'a d'effet que sur $M(\omega)$ et moyenne à 0 le terme $L^{(b)}$ dans L_0 , en sorte que

$$F(\omega) = -(1/\pi) \operatorname{Im} \operatorname{Tr}_0 \{ \alpha (\omega - \ell_0)^{-1} [1 + \langle M(\omega) \rangle (\omega - \ell_0)^{-1}] \rho^{(0)} \bar{\alpha} \} \quad (\text{II.61})$$

avec

$$\langle M(\omega) \rangle = \operatorname{Tr}_b \{ M(\omega) \rho^{(b)} \} \quad (\text{II.62})$$

On récrit alors l'identité (II.59), qui a servi à définir $M(\omega)$, sous la forme:

$$(\omega - \ell_0)^{-1} [1 + \langle M(\omega) \rangle (\omega - \ell_0)^{-1}] = [\omega - \ell_0 - \langle M_c(\omega) \rangle] \quad (\text{II.63})$$

avec

$$\begin{aligned} \langle M(\omega) \rangle &= \langle M_c(\omega) \rangle [1 - (\omega - \ell_0)^{-1} \langle M_c(\omega) \rangle]^{-1} \\ &= [1 - \langle M_c(\omega) \rangle (\omega - \ell_0)^{-1}]^{-1} \langle M_c(\omega) \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.64})$$

soit

$$\begin{aligned} \langle M_c(\omega) \rangle &= \langle M(\omega) \rangle [1 + (\omega - \ell_0)^{-1} \langle M(\omega) \rangle]^{-1} \\ &= \langle M(\omega) \rangle \sum_{p=0}^{\infty} [-(\omega - \ell_0)^{-1} \langle M(\omega) \rangle]^p \end{aligned} \quad (\text{II.65})$$

On a ainsi mis en évidence un opérateur de LIOUVILLE effectif, $\ell_0 + \langle M_c(\omega) \rangle$, en fonction duquel

$$F(\omega) = -(1/\pi) \operatorname{Im} \operatorname{Tr}_0 \{ \alpha [\omega - \ell_0 - \langle M_c(\omega) \rangle] \rho^{(0)} \} \quad (\text{II.66})$$

tout l'effet de l'environnement étant décrit par l'opérateur de relaxation $\langle M_c(\omega) \rangle$.

Nous avons examiné, en II.1., une formulation équivalente

presque classique de ce problème (cf. II.1.6.), dont nous avons discuté la signification.

Le formalisme de FANO a un double mérite: en premier lieu, il montre tout l'intérêt que l'on a à travailler, non pas sur la base $\{|i\rangle\}$ des états propres du hamiltonien moléculaire non perturbé h_0 , mais sur celle $\{|i, f^{\dagger}\rangle\rangle\}$ des états propres de \mathcal{L}_0 (*) (dont les valeurs propres ω_{if} sont les fréquences des transitions) c'est-à-dire sur les cohérences ρ_{if} qu'induit l'interaction avec le champ électromagnétique et que révèle l'effet RAMAN. On rejoint ainsi l'idée, fortement suggérée par la mécanique classique, selon laquelle l'élargissement du spectre résulte de la perturbation par les collisions du mouvement de rotation de la molécule active plutôt que de celle de ses états stationnaires. Par ailleurs, FANO a montré clairement que les seules hypothèses (A1) et (A2) étaient nécessaires pour déduire (II.66) de (II.51).

(*) selon la notation proposée par BARANGER [II.15].

II.2.2. Développement au premier ordre par rapport à la densité.

FANO montre ensuite comment $\langle M(\omega) \rangle$ et $\langle M_c(\omega) \rangle$ peuvent être développés en série de puissances de la densité n des perturbateurs (nous les supposerons désormais être tous de même nature, pour ne pas alourdir le formalisme). Tronquer ce développement à l'ordre 1 inclus revient à négliger, dans l'expression (II.55) de V , le second terme, qui regroupe les interactions v_{ij} (i et $j \neq 0$) entre perturbateurs, soit encore à faire la première des approximations d'impact:

(A3) Il n'y a aucune corrélation entre les interactions qu'exercent sur une même molécule active deux perturbateurs distincts. En d'autres termes, un perturbateur qui va entrer en collision avec une molécule active ignore tout des collisions qu'elle a précédemment subies.

Notons que cette approximation n'est pas sans rapports avec les approximations (A1) et (A2) de FANO, mais qu'elle est probablement plus contraignante.

On considère généralement qu'elle est justifiée par la condition

$$\tau_c \ll \tau_{ic} \quad (\text{II.67})$$

ou τ_c et τ_{ic} désignent la durée moyenne d'une collision et l'intervalle de temps moyen qui sépare deux collisions successives. Il serait sans doute plus exact, surtout lorsque les perturbateurs ne sont pas de même nature que la molécule active, de l'exprimer sous la forme:

$$\sigma \ll d \quad (\text{II.68})$$

ou σ et d désignent la portée du potentiel d'interaction entre perturbateurs et la distance moyenne qui les sépare. Quoi qu'il en soit, il conviendrait, si l'on veut mettre en oeuvre ces critères, de définir les quantités mises en oeuvre avec plus de précision et de savoir ce que l'on entend par \ll . On admet généralement que cette condition est vérifiée, pour un milieu moléculaire qui n'est le siège que d'interactions à courte portée, tant que $n \lesssim 50$ Amagat, sans en apporter d'ailleurs de preuves évidentes, celles-ci ne pouvant résulter que d'une étude des effets à 3 corps.

On montre sans difficulté que, dans cette approximation, la distinction entre $\langle M(\omega) \rangle$ et $\langle M_c(\omega) \rangle$ disparaît:

$$\langle M_c(\omega) \rangle = \langle M(\omega) \rangle = n \langle m(\omega) \rangle \quad (\text{II.69})$$

avec

$$\langle m(\omega) \rangle = \text{Tr}_1 \{ \ell_{01} [1 - (\omega - \ell_0)^{-1} \ell_{01}] \rho^{(1)} \} \quad (\text{II.70})$$

où ℓ_{01} est l'opérateur de LIOUVILLE associé à l'interaction v_{01} entre la molécule active (0) et le perturbateur (1), considéré comme prototype de tous les autres et sur les états duquel porte l'opération $\text{Tr}_1 \{ \dots \rho^{(1)} \}$.

Toutefois, l'expression de $\langle m(\omega) \rangle$ donnée par FANO (*) est fort compliquée, "monstrueuse" si l'on en croit BEN-REUVEN [II.20], et n'évoque que d'assez loin, pour un esprit peu averti, la physique du phénomène.

(*) Formule (55) de [II.8], qui n'occupe pas moins de 5 lignes.

II.2.3. Manifestation de l'isotropie du milieu.

BEN-REUVEN [II.20] a montré tout l'intérêt que l'on avait à faire apparaître l'invariance rotationnelle du milieu en utilisant la base de l'espace de LIOUVILLE

$$|(\tau_i J_i), (\tau_f J_f)^{\dagger}; KQ\rangle\rangle = \sum_{M_i M_f} (1)^{J_f - M_f} \begin{pmatrix} J_i & K & J_f \\ M_i & Q & -M_f \end{pmatrix} |(\tau_i J_i M_i), (\tau_f J_f M_f)^{\dagger}\rangle\rangle \quad (\text{II.71})$$

où τ représente l'ensemble des nombres quantiques autres que le moment cinétique total J et sa projection M sur un axe de quantification arbitraire. Entrent dans cette catégorie les degrés de liberté de translation (qui, comme nous le verrons en II.2.4., vont être traités classiquement), les nombres quantiques électroniques et de vibration ainsi que N , dans le cas de l'oxygène (cf. I.A2). Dans le souci de ne pas alourdir les notations, nous les omettrons désormais, ce qui signifie que nous nous intéressons au spectre de rotation pure d'une molécule autre que l'oxygène et dont le premier niveau de vibration est suffisamment éloigné pour que les collisions ne puissent pas l'exciter appréciablement. Mais cette restriction n'est en rien essentielle.

BEN-REUVEN montre ensuite que $\langle M_c(\omega) \rangle$ est diagonal par rapport à K et à Q , dans la base (II.71), et que ses éléments de matrice sont indépendants de Q . Il en résulte que

$$F(\omega) = \sum_K P^{(K)}(\hat{D} \cdot \hat{L}) F^{(K)}(\omega) \quad (\text{II.72})$$

avec

$$F^{(K)}(\omega) = - \sum_{\{J\}} \frac{\rho_{J_i}}{2J_i + 1} \langle J_i || \alpha^{(K)} || J_f \rangle \langle J_i' || \alpha^{(K)} || J_f' \rangle \times \\ \times (1/\pi) \text{Im} \langle\langle J_i' J_f' K | [\omega - \epsilon_0 - n \langle m(\omega) \rangle]^{-1} | J_i J_f K \rangle\rangle \quad (\text{II.73})$$

Dans ces formules,

* $p^{(K)}(\hat{D}, \hat{L})$ est le facteur de dépolarisation, calculé en I.1.7., qui ne dépend que de K et de l'angle entre les polarisations \hat{L} et \hat{D} .

* $\rho_J = \sum_M \langle JM | \rho^{(0)} | JM \rangle = (2J+1) \exp(-E_J/k_B T)$ est la population à l'équilibre thermique du niveau J.

* $\langle J_i || \alpha^{(K)} || J_f \rangle$ est l'élément de matrice réduit du tenseur de polarisabilité, calculé, pour une molécule linéaire, en I.A1.5 (*).

* $\langle \langle J_i' J_f' K | [\omega - \omega_0 - n \langle m(\omega) \rangle]^{-1} | J_i J_f K \rangle \rangle$ est une notation condensée pour $\sum_Q \langle \langle J_i', J_f' ; KQ | [\omega - \omega_0 - n \langle m(\omega) \rangle]^{-1} | J_i, J_f ; KQ \rangle \rangle$

justifiée par le fait que ces éléments de matrice sont indépendants de Q.

La formule (II.73) exprime comment les cohérences induites par l'effet RAMAN entre les paires de niveaux (J_i, J_f) d'une part et (J_i', J_f') d'autre part sont à leur tour couplées par les interactions moléculaires $n \langle m(\omega) \rangle$.

L'expression quantique de $\langle \langle J_i' J_f' K | \langle m(\omega) \rangle | J_i J_f K \rangle \rangle$ est notamment donnée par SHAFER et GORDON [II.2] qui se sont intéressés au cas simple de H_2 perturbé par He.

(*) Rappelons que, dans ce cas,

$$\langle J || \alpha^{(0)} || J' \rangle = \bar{\alpha} \sqrt{2J+1} \delta_{JJ'}$$

$$\langle J || \alpha^{(1)} || J' \rangle = 0$$

$$\langle J || \alpha^{(2)} || J' \rangle = \beta (-1)^J \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

K=0 correspond à la raie RAYLEIGH polarisée, K=2 au spectre RAMAN de rotation pure. Notre définition de ces coefficients est celle de FANO et RACAH [II.21], qui diffère, par un facteur $\sqrt{2J+1}$ de celle d'autres auteurs, notamment ROSE [II.22].

II.2.4. L'approximation semi-classique.

Même sans avoir sous les yeux l'expression quantique de $\langle m(\omega) \rangle$, on devine aisément que le problème est grandement simplifié si l'on fait l'approximation dite semi-classique:

(A4) Le mouvement relatif des centres de masse du perturbateur et de la molécule active est traité classiquement. En outre, les trajectoires correspondantes sont entièrement gouvernées par la partie isotrope du potentiel d'interaction.

Ceci ne veut pas dire que nous négligeons l'éventualité d'un transfert ΔE entre l'énergie cinétique orbitale E_c de la collision et l'énergie interne de la molécule active; c'est même un des effets que nous cherchons à calculer. Par contre, nous négligeons l'influence d'un tel transfert sur la trajectoire.

La validité de cette approximation est notamment discutée par SMITH et al. [II.23a] qui, à l'issue d'un raisonnement trop brillant pour ne pas être sommaire, montrent que

$$\Delta E/E_c \lesssim 2\hbar/(\mu r_m v_m) = 2/\ell \quad (\text{II.74})$$

ou μ , r_m , v_m et ℓ désignent la masse réduite, la distance minimum d'approche, la vitesse relative en ce point et le moment cinétique orbital (en unité \hbar). Ils en concluent que l'approximation semi-classique est justifiée si la longueur d'onde de DE BROGLIE ($\hbar/\mu v_m$) est petite devant r_m . Il serait sans doute plus exact de dire que cette longueur d'onde doit être petite devant la longueur caractéristique sur laquelle varie notablement le potentiel anisotrope dont on aura à calculer les éléments de matrice. On trouvera une discussion plus approfondie sur ce sujet dans la référence [II.23b].

On en retiendra qu'il n'existe pas de critère à la fois simple et convaincant de la validité de l'approximation semi-classique et qu'il faudrait, pour la justifier véritablement, être en mesure de s'en affranchir.

Dans l'approximation semi-classique, l'interaction anisotrope, qui seule intervient dans le calcul de $m(\omega)$, devient une fonction du temps, par l'intermédiaire des trajectoires classiques $\vec{r}(t)$, et l'opération $\text{Tr}_1 \{ \dots \rho^{(1)} \}$ comporte une moyenne classique sur les vitesses initiales v et sur les paramètres d'impact b des collisions. Elle doit éventuellement être assortie d'une moyenne quantique sur les degrés de liberté internes des perturbateurs. Il est clair qu'une simplification importante apparaît si l'on admet que:

(A5) les perturbateurs peuvent être assimilés à un gaz rare sans degrés de liberté internes.

Cette approximation ne va pas de soi lorsque l'on cherche à calculer l'auto-élargissement d'un spectre, puisque l'on exclut ainsi l'éventualité de transferts résonnants d'excitations dont l'influence se manifeste clairement dans le cas de l'hydrogène [II.24] ainsi que, quoiqu'avec moins d'évidence, dans celui des hydracides [II.25].

Il est à peu près inévitable de la faire, dans le cas de l'oxygène et de l'azote, à cause du nombre important des niveaux rotationnels peuplés; le meilleur argument que l'on puisse fournir en sa faveur est qu'elle ne conduit pas à des résultats contradictoires avec l'expérience.

A ce stade d'approximations, on montre que [II.7]:

$$\begin{aligned}
\langle\langle J_i' J_f' K | \langle m(\omega) \rangle | J_i J_f K \rangle\rangle &= i \sum_{\{M\}, Q} (-1)^{J_f + J_f' - M_f - M_f'} \begin{pmatrix} J_i' & K & J_f' \\ M_i' & Q & -M_f' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & K & J_f \\ M_i & Q & -M_f \end{pmatrix} \\
\int_0^\infty dv v g(v) \int_0^\infty 2\pi b db \int_{-\infty}^{+\infty} dt_0 (\omega - \omega_{if}) e^{i(\omega - \omega_{if})t_0} \int_{t_0}^\infty dt (\omega - \omega_{i'f'}) e^{-i(\omega - \omega_{i'f'})t} \\
[\delta_{ff'} \delta_{ii'} - \langle f' | \hat{U}(t, t_0) | f \rangle \langle i' | \hat{U}(t, t_0) | i \rangle^*] \quad (II.75)
\end{aligned}$$

Dans cette expression,

* $g(v)$ est la distribution de MAXWELL-BOLTZMANN des vitesses relatives;

* i, i', f et f' sont des notations condensées pour $(J_i, M_i), \dots$

* $\hat{U}(t, t_0)$ est l'opérateur d'évolution entre t_0 et t en représentation d'interaction (qui dépend de b et de v au même titre que l'interaction).

Rappelons que la sommation sur Q revient à multiplier par $(2K+1)$ l'un quelconque des termes sommés sur $\{M\} = \{M_i, M_f, M_i', M_f'\}$, puisque ceux-ci ne dépendent pas de Q et notons que, pour Q fixe, cette dernière sommation ne porte en fait que sur deux nombres quantiques magnétiques, par exemple M_i et M_i' , puisque nécessairement

$$Q = M_f' - M_i = M_f - M_i' \quad (II.76)$$

II.2.5. Effet de la durée finie des collisions.

Le fait que $\langle M_c(\omega) \rangle$ dépende de ω indique que l'évolution de la molécule active sous l'influence du bain de perturbateurs est un phénomène non-markovien qui est à chaque instant partiellement déterminé par son passé. Une partie de cet effet a été éliminée par la première approximation d'impact (A3) qui supprime toute corrél-

tion entre des collisions successives et donc tout effet de mémoire à des échelles de temps de l'ordre de τ_{ic} . L'équation (II.75) montre que le seul effet de mémoire qui subsiste alors se manifeste à des échelles de temps de l'ordre de τ_c . On voit en effet que, si l'interaction est strictement nulle sauf pour $-\tau_c < t < \tau_c$, on a $\hat{U}(t, t_0) = 1$ si $t < -\tau_c$ ou si $t_0 > \tau_c$, en sorte que la dépendance de $\langle m(\omega) \rangle$ vis-à-vis de ω ne se manifeste que si $|\omega - \omega_{if}|$ ou $|\omega - \omega_{i'f'}|$ sont grands devant $1/\tau_c$. Cet effet, dit "de durée finie des collisions" a été étudié par BOULET et al. [II.12], dans le cas du spectre d'absorption I-R de HCl en solution diluée dans de l'argon. A première vue, il semble que, dans le cas d'un spectre de raies bien isolées, l'effet devrait se manifester essentiellement dans les ailes, en les faisant décroître plus vite que celles, physiquement inacceptables, d'une lorentzienne. Mais la figure 7 présentée par ces auteurs montre que, lorsque les raies se recouvrent notablement, l'effet est nettement moins simple.

Négliger cet effet revient à faire la seconde approximation d'impact:

(A6): les collisions sont infiniment brèves.

Supposant donc que le choc a lieu à l'instant 0 et passant à la limite

$$\tau_c = 0 \quad (II.77)$$

on a:

$$\hat{U}(t, t_0) = \begin{cases} \hat{U}(+\infty, -\infty) = S(b, v) & \text{si } t_0 < 0 \text{ et } t > 0 \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (II.78)$$

$\langle m(\omega) \rangle$ est alors indépendant de ω et ses éléments de matrice sont donnés par:

$$\langle\langle J_i' J_f' K | \langle m \rangle | J_i J_f K \rangle\rangle = -i \sum_{\{M\}, Q} (-1)^{J_f + J_f' - M_f - M_f'} \begin{pmatrix} J_i' & K & J_f' \\ M_i' & Q & -M_f' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & K & J_f \\ M_i & Q & -M_f \end{pmatrix} \int_0^\infty dv v g(v) \int_0^\infty 2\pi b db [\delta_{ff'}, \delta_{ii'} - \langle f' | S(b, v) | f \rangle \langle i' | S(b, v) | i \rangle^*]$$

(II.79)

II.2.6. Approximation des raies isolées.

A ce stade d'approximation (théorie semi-classique d'impact), on voit que trois problèmes techniques restent à résoudre pour calculer $F(\omega)$. Il faut en effet

- * savoir calculer les trajectoires classiques de collision $\vec{r}(t)$;
- * savoir calculer les éléments de matrice $\langle J' M' | S(b, v) | J M \rangle$;
- * savoir inverser la matrice $[\omega - \ell_0 - n \langle m \rangle]$.

Nous examinerons, en II.4. et en II.3., des solutions qui peuvent être apportées aux deux premiers problèmes. Observons que le dernier est grandement simplifié si $\langle m \rangle$ est diagonal dans la base $\{|J_i J_f K\rangle\rangle$. On trouve alors les mêmes raies qu'en l'absence d'interactions, à ceci près qu'au lieu d'être infiniment étroites, elles ont un profil lorentzien, de largeur $\Gamma_{if}^{(K)}$, et que leur centre est déplacé de $\Delta_{if}^{(K)}$:

$$F^{(K)}(\omega) = \sum_{J_i J_f} \frac{\rho_{J_i}}{2J_i + 1} \langle J_i || \alpha^{(K)} || J_f \rangle^2 \operatorname{Im} \left[-\frac{1}{\pi} \frac{1}{\omega - \omega_{if} - (\Delta_{if}^{(K)} - i\Gamma_{if}^{(K)})} \right]$$

(II.80)

avec

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{if}^{(K)} + i\Delta_{if}^{(K)} &= i n \langle J_i J_f K | | \langle m \rangle | | J_i J_f K \rangle \rangle \\
 &= 2\pi n \int_0^\infty dv \cdot v g(v) \int_0^\infty b db \sum_{\{M\}, Q} (-1)^{M_f + M'_f} \begin{pmatrix} J_i & K & J_f \\ M'_i & Q & -M'_f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & K & J_f \\ M_i & Q & -M_f \end{pmatrix} \times \\
 &\quad \times [\delta_{M_i M'_i} \delta_{M_f M'_f} - \langle J_f M'_f | S(b, v) | J_f M_f \rangle \langle J_i M'_i | S(b, v) | J_i M_i \rangle^*] \\
 &= 2\pi n \int_0^\infty dv v g(v) \int_0^\infty b db \left[1 - \sum_{\{M\}, Q} (-1)^{M_f + M'_f} \begin{pmatrix} J_i & K & J_f \\ M'_i & Q & -M'_f \end{pmatrix} \right. \\
 &\quad \left. \times \begin{pmatrix} J_i & K & J_f \\ M_i & Q & -M_f \end{pmatrix} \langle J_f M'_f | S(b, v) | J_f M_f \rangle \langle J_i M'_i | S(b, v) | J_i M_i \rangle^* \right] \\
 &\hspace{15em} (II.81)
 \end{aligned}$$

En fait, la matrice des $\langle \langle J'_i J'_f K | \langle m \rangle | J_i J_f K \rangle \rangle$ n'a aucune raison d'être diagonale. Mais, comme on l'a montré en II.1.4-5., si l'on calcule $F(\omega)$ dans une région où les largeurs des raies sont petites devant les intervalles qui les séparent et si les éléments non-diagonaux sont comparables aux éléments diagonaux (approximation (A7), dite "des raies isolées"), on ne commet pas une grosse erreur en négligeant les termes non diagonaux. Cependant, comme on l'a noté, cet argument ne s'applique pas à la raie RAYLEIGH dépolarisée.

II.3. MÉTHODE S.G.C DE CALCUL DE LA MATRICE S.

Une fois résolu le problème posé par l'intégration des équations classiques du mouvement relatif, au sujet duquel nous ferons quelques observations en II.4., l'interaction V entre une molécule active et un perturbateur (*) devient une fonction du temps et, implicitement, des paramètres d'impact b et v .

Pour calculer $S(b,v) = \hat{U}(+\infty, -\infty)$, il faut intégrer l'équation d'évolution:

$$\partial/\partial t \hat{U}(t, t_0) = -i \hat{V}(t) \hat{U}(t, t_0) \quad (\text{II.82})$$

avec la condition initiale

$$\hat{U}(t_0, t_0) = 1 \quad (\text{II.83})$$

où

$$\hat{V}(t) = e^{iH_0 t} V(t) e^{-iH_0 t} \quad (\text{II.84})$$

est l'expression de $V(t)$ en représentation d'interaction.

II.3.1. Méthodes perturbatives.

Un grand nombre d'auteurs, notamment les pionniers ANDERSON [II.14] et VAN KRANENDONK et coll. [II.10], ont, faute de mieux, fait appel à un développement perturbatif:

$$\hat{U}(t, t_0) = \sum_{p=0}^{\infty} \hat{U}^{(p)}(t, t_0) \quad (\text{II.85})$$

(*) Nous utilisons désormais des notations plus classiques: H_0 et V représentent le hamiltonien de la molécule active isolée et son interaction avec le perturbateur, que nous notions précédemment h_0 et v_{01} ; ces quantités sont mesurées en rad/s ($\hbar = 1$).

avec

$$\tilde{U}^{(0)}(t, t_0) = 1 \quad (\text{II.86a})$$

et

$$\hat{U}^{(p)}(t, t_0) = -i \int_{t_0}^t dt' \hat{V}(t') \hat{U}^{(p-1)}(t', t_0) \quad (\text{II.86b})$$

Ce développement est en général tronqué à l'ordre 2 inclus, en sorte qu'il devient incorrect lorsque l'interaction est forte, c'est-à-dire pour les faibles valeurs de la distance minimum d'approche. Un grand nombre de procédures ont été proposées pour remédier plus ou moins empiriquement à ce défaut et pour conserver à la matrice S son caractère unitaire [II.26-7], la plus simple étant de décider que les éléments de matrice de S sont égaux à 1 lorsque le calcul perturbatif leur attribue une valeur supérieure à 1. Quoique l'on arrive généralement ainsi à rendre compte de certains résultats expérimentaux, il se révèle que le résultat du calcul est extrêmement sensible à ces procédures, en sorte qu'aucune d'entre elles ne s'applique simultanément à un grand nombre de situations expérimentales différentes.

II.3.2. Fondements de la méthode S.G.C.

SMITH, GIRAUD et COOPER [II.9] ont proposé, en 1976, une méthode pour "resommer", au prix d'approximations raisonnables, le développement perturbatif (II.85), sans pour autant exiger des volumes prohibitifs de calculs. S est ainsi unitaire et la méthode n'implique aucune des procédures arbitraires précédemment évoquées; elle a permis, par ailleurs, une interprétation satisfaisante [II.28] de l'auto-élargissement du spectre micro-onde de l'oxygène, étudié expérimentalement par LIEBE et al. [II.29].

C'est pourquoi nous y avons fait appel.

Sans entrer dans les détails techniques du calcul, nous voudrions en donner ici un exposé légèrement différent de celui de ses auteurs, qui ôte à la resommation de la série perturbative son caractère quelque peu miraculeux. Son succès tient en réalité au fait qu'il y a un cas particulier (peut-être bien connu par ailleurs) où, quoique V ne soit pas diagonal par rapport aux états propres de H_0 , on sait simplement intégrer l'équation d'évolution (II.82) de \hat{U} .

Supposons en effet que l'on puisse mettre en évidence une base $\{|g\rangle\}$ de l'espace des états, indexée par un entier $g \in \mathbb{Z}$, telle que tous les éléments de matrice de \hat{V} situés sur une parallèle à la diagonale principale soient égaux; en d'autres termes,

$$\langle g+s | \hat{V}(t) | g \rangle = \langle s | \hat{V}(t) | 0 \rangle \quad (\text{II.87})$$

ne dépend que du "saut" s et non de g . Considérons alors des combinaisons linéaires d'éléments de matrice de \hat{U} de la forme:

$$G_g(x; t, t_0) = \sum_{s=-\infty}^{+\infty} e^{-ixs} \langle g+s | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle \quad (\text{II.88})$$

G_g , considéré comme une fonction de x est la transformée de FOURRIER de la fonction de s $\langle g+s | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle$. On a:

$$\frac{\partial}{\partial t} G_g(x; t, t_0) = -i \sum_s e^{-ixs} \sum_{s'} \langle g+s | \hat{V}(t) | g+s' \rangle \langle g+s' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle \quad (\text{II.89})$$

soit encore, en sommant sur s' et sur $s'' = s - s'$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G_g(x; t, t_0) &= -i \sum_{s' s''} e^{-ix(s'+s'')} \langle g+s'+s'' | \hat{V}(t) | g+s' \rangle \times \\ &\quad \times \langle g+s' | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle \\ &= \left[-i \sum_{s''} e^{-ixs''} \langle s'' | \hat{V}(t) | 0 \rangle \right] G_g(x; t, t_0) \quad (\text{II.90}) \end{aligned}$$

Compte tenu de la condition initiale

$$G_g(x; t_0, t_0) = \sum_s e^{-ixs} \langle g+s | g \rangle = 1 \quad (\text{II.91})$$

on en déduit

$$G_g(x; t, t_0) = \exp \left[-i \int_{t_0}^t dt' \sum_{s'} e^{-ixs'} \langle s' | \hat{V}(t') | 0 \rangle \right] \quad (\text{II.92})$$

Par ailleurs, on sait inverser la relation (II.88):

$$\langle g+s | \hat{U}(t, t_0) | g \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dx e^{ixs} G_g(x; t, t_0) \quad (\text{II.93})$$

On a donc:

$$\langle g+s | \hat{U}(t, t) | g \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dx \exp i \left[xs - \int_{t_0}^t dt' \sum_{s'} e^{-ixs'} \langle s' | \hat{V}(t') | 0 \rangle \right] \quad (\text{II.94})$$

d'où

$$\langle g+s | S | g \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dx \exp i \left[xs - \sum_{s'} e^{-ixs'} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle s' | \hat{V}(t) | 0 \rangle \right] \quad (\text{II.95})$$

C. Q. F. D.

Observons que, si l'espace des états se décompose en sous-espaces, fermés pour \hat{V} et donc pour \hat{U} , qui possèdent chacun la propriété (II.87), on peut encore résoudre sans approximation l'équation d'évolution de \hat{U} .

Cela constaté, la démarche de la démonstration S.G.C. est la suivante. Tout d'abord, on montre (cf. II.3.3.) que, si l'on néglige la partie angulaire du mouvement relatif, ce que justifie l'approximation dite "du pic", \hat{V} est diagonal par rapport au nombre quantique magnétique M ; ainsi sont mis en évidence les sous-espaces fermés pour \hat{V} et pour \hat{U} $\{|JM\rangle, M \text{ fixe}, J \text{ variable}\}$. Ensuite on montre (cf. II.3.4.) que l'hypothèse (II.87) est localement vérifiée, en ce sens que $\langle J'M | \hat{V} | JM \rangle$ dépend surtout du saut

$\Delta J = J - J'$ mais peu de J , et que cette propriété est suffisante pour justifier la solution (II.94) de l'équation d'évolution de \hat{U} .

II.3.3. L'approximation du pic et ses conséquences.

On sépare, dans l'interaction V , la partie isotrope $V_0(r)$, qui, à elle seule, détermine la trajectoire relative $\vec{r}(t)$ de la collision, et la partie anisotrope $V'(r, \theta)$, qui dépend de l'angle θ entre l'axe de la molécule active et $\vec{r}(t)$ (cf. figure II.3).

$$V = V_0(r) + V'(r, \theta) \quad (\text{II.96})$$

$V_0(r)$ est sans influence sur les éléments de matrice $\langle J'M' | S | JM \rangle$.

$V'(r, \theta)$ est décomposé sous la forme:

$$V'(r, \theta) = \sum_{\ell} V_{\ell}(r) P_{\ell}(\cos \theta) \quad (\text{II.97})$$

ou P_{ℓ} est le polynome de LEGENDRE d'ordre ℓ .

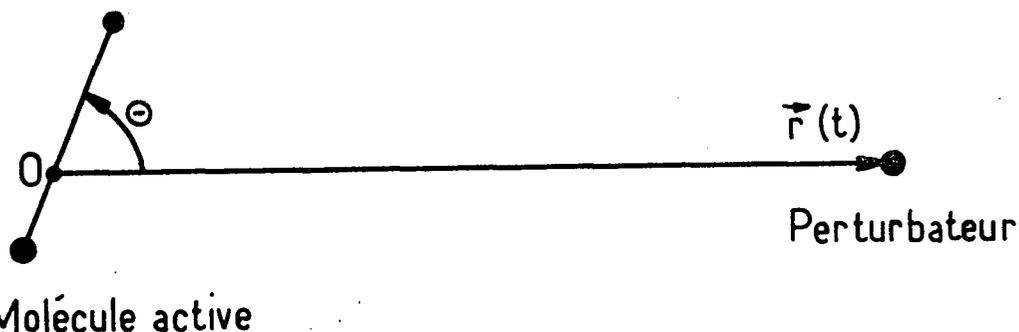


Figure II.3.

On se place dans un référentiel $Oxyz$ tel que la trajectoire du perturbateur se trouve dans le plan xOz , Oz coïncidant avec la position au minimum d'approche \vec{r}_m (cf. figure II.4), en sorte

que les angles qui repèrent la position du perturbateur sont $\varphi = 0$ et $\theta(t)$, ce dernier étant calculé classiquement en intégrant les équations de mouvement. Dans ce référentiel (comme dans tout autre d'ailleurs), on peut écrire:

$$P_{\ell}(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_m Y_{\ell}^m(\theta(t), 0) \star Y_{\ell}^m(\tilde{\theta}, \tilde{\varphi}) \quad (\text{II.98})$$

Y_{ℓ}^m désignant une harmonique sphérique et $(\tilde{\theta}, \tilde{\varphi})$ les angles qui, dans le référentiel Oxyz, repèrent la direction de l'axe de la molécule active.

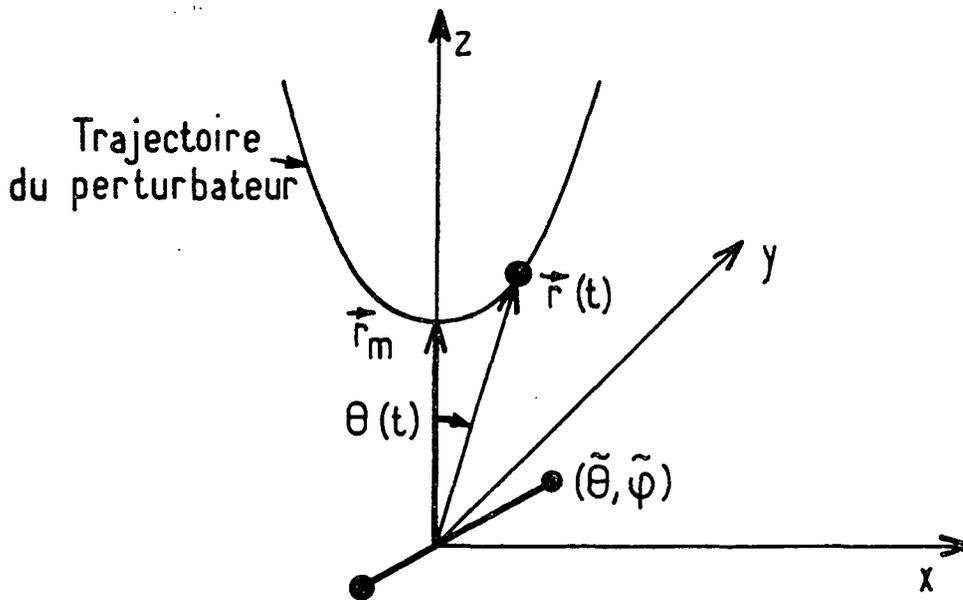


Figure II.4.

L'approximation du pic ("peaking approximation") consiste à remplacer $\theta(t)$ par $\theta(0)=0$ dans (II.98). Alors

$$Y_{\ell}^m(\theta(t), 0) = Y_{\ell}^m(0, 0) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \delta_{m0} \quad (\text{II.99})$$

et

$$\begin{aligned}
\langle J'M' | P_\ell(\cos\theta) | JM \rangle &= \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \langle J'M' | Y_\ell^0 | JM \rangle \\
&= (-1)^M \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} \ell & J & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & J & J' \\ 0 & M & -M \end{pmatrix} \delta_{MM'}
\end{aligned}
\tag{II.100}$$

\hat{V} est donc diagonal en M .

Pour une discussion détaillée de cette approximation, on se reportera à l'article original S.G.C. [II.9] ainsi qu'à un article de ROBERTS [II.30] que citent ces auteurs. La justification la plus simple est sans doute la suivante: l'interaction anisotrope ne se manifeste efficacement que pour les trajectoires qui permettent au perturbateur de s'approcher très près de la molécule active, soit pour les faibles valeurs du paramètre d'impact; pour de telles trajectoires, fortement "repliées" sur elles-mêmes, $\theta(t)$ varie peu avant que le perturbateur ne se soit notablement éloigné de la molécule active. Nous verrons, en II.4.4., une autre justification, moins rapide, mais sans doute aussi plus convaincante.

Notons que cette approximation a au moins le mérite de rendre superflu le calcul de $\theta(t)$.

II.3.4. La seconde approximation S.G.C.

Posant

$$\Delta J = J' - J \tag{II.101}$$

on a

$$\begin{aligned}
\langle J'M' | \hat{V}(t) | JM \rangle &= e^{i\omega_{J'J}t} \sum_{\ell} V_{\ell}[r(t)] \times \\
&\times (-1)^M \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{pmatrix} \ell & J & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & J & J' \\ 0 & M & -M \end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{II.102}$$

avec

$$\omega_{J',J} = BJ'(J'+1) - BJ(J+1) \approx B(J'+J+1) \Delta J \quad (\text{II.103})$$

et, d'après EDMONDS [II.31],

$$\begin{aligned} (-1)^M \frac{1}{\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}} \begin{pmatrix} \ell & J & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & J & J' \\ 0 & M & -M \end{pmatrix} \approx \\ \approx \frac{(\ell - \Delta J)!}{(\ell + \Delta J)!} P_{\ell}^{\Delta J}(0) P_{\ell}^{\Delta J} \left(\frac{M}{\sqrt{J(J+1)}} \right) \quad (\text{II.104}) \end{aligned}$$

où P_{ℓ}^m désigne une fonction de LEGENDRE associée.

On voit donc que, pour J pas trop petit et pour ΔJ petit (ce qui est forcément le cas si le développement (II.97) de V' ne contient que des termes d'ordre ℓ peu élevé), l'élément de matrice $\langle J'M | \hat{V} | JM \rangle$ dépend fortement de ΔJ mais peu de J . La seconde approximation S.G.C. consiste à ignorer cette seconde dépendance, ce qui permet d'intégrer l'équation de mouvement de \hat{U} , comme on l'a montré en II.3.2.

Il saute aux yeux que cette approximation est fort discutable pour les petites valeurs de J . Aussi est-il prudent, dans ce cas, d'effectuer des corrections qui sont décrites dans la partie II.C de la référence [II.28] et, en ce qui concerne spécifiquement le spectre RAMAN de l'oxygène, dans la référence [II.35].

De toute façon, il convient de justifier que la propriété locale " $\langle J'M | \hat{V} | JM \rangle$ dépend peu de J pour ΔJ et M fixes" peut être confondue avec la propriété " $\langle J'M | \hat{V} | JM \rangle$ ne dépend que de ΔJ et de M " qui rend possible l'intégration de l'équation d'évolution de \hat{U} . Pour ce faire, il convient de se souvenir que l'on cherche, dans l'approximation des raies isolées (cf. II.2.6.), à calculer les éléments de matrice diagonaux $\langle JM | S | JM \rangle$ (cf. éq. II.81) et de garder présent à l'esprit le développement perturbatif de S , dans lequel

le terme d'ordre p regroupe tous les processus au cours desquels p interactions $V(t_1), \dots, V(t_p)$ préservent M mais entraînent des "sauts" $\Delta J_1, \dots, \Delta J_p$ avec la condition

$$\Delta J_1 + \dots + \Delta J_p = 0 \quad (\text{II.105})$$

Si seuls figurent dans le développement (II.97) de V' des termes correspondants à de petites valeurs de λ , les "sauts" ne peuvent être que petits, en sorte que la grande majorité des "chemins"

$$\{J, (J+\Delta J_1), (J+\Delta J_1+\Delta J_2), \dots, (J+\Delta J_1+\dots+\Delta J_p=J)\}$$

ne passent que par des valeurs du moment cinétique voisines de la valeur initiale et finale J . Ainsi s'explique qu'il suffise que la propriété requise des éléments de matrice $\langle J'M'|\hat{V}|JM\rangle$ ne soit que localement vérifiée.

II.3.5. Conclusion sur la validité de la méthode S.G.C.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la méthode S.G.C. a le grand mérite de conserver à S son caractère unitaire pour toutes valeurs des paramètres d'impact b et v et donc de ne pas comporter de procédure de coupure pour tenir compte des situations où les méthodes perturbatives conduisent à $|\langle JM|S|JM\rangle| > 1$. En ce sens, ses auteurs peuvent dire qu'il s'agit d'un "développement perturbatif resommé jusqu'à l'ordre infini", quoique, comme nous l'avons montré, telle ne soit pas fondamentalement sa démarche: dire que l'on est capable de resommer le développement perturbatif (II.85) c'est dire que l'on sait intégrer l'équation d'évolution (II.82).

Il est possible qu'une étude plus attentive des éléments de matrice $\langle J'M'|\hat{V}|JM\rangle$ permette d'aboutir à une approximation plus subtile que

$$\langle J'M' | \hat{V} | JM \rangle \begin{cases} = 0 & \text{si } M \neq M' \\ \text{ne dépend que de } J' - J \end{cases}$$

qui permette cependant encore de diagonaliser l'équation d'évolution de \hat{U} .

Il est clair qu'il est extrêmement délicat de déterminer un critère qui permettrait de distinguer a priori les cas justiciables de ce traitement. On consultera, à ce sujet, la discussion qu'en donnent ses auteurs [II.9 et 28], dont on notera qu'elle fait, dans une certaine mesure, appel à des justifications a posteriori (comparaison, dans le cas de HC Σ perturbé par Ar, avec le calcul entièrement quantique de NEILSEN et GORDON [II.32]).

Le critère ultime reste l'accord avec l'expérience. Mais on voit bien que aussi longtemps que, d'une part, on ne disposera pas de connaissances a priori indiscutables sur les potentiels d'interaction injectés en amont du calcul et que, d'autre part, on ne prendra pas les moyens, fort onéreux en temps de calcul, de tester chaque étape d'approximation, les potentiels d'interaction ainsi ajustés resteront sujets à caution.

II.3.6. Cas de l'oxygène.

Dans un souci de clarté, nous avons négligé, dans l'exposé qui précède, les degrés de liberté de vibration de la molécule active, ce qui est justifié, puisque nous nous intéressons au spectre de rotation pure de molécules dont le premier niveau de vibration est fort éloigné du niveau fondamental (1580 cm^{-1} pour l'oxygène et 2360 cm^{-1} pour l'azote [II.33]); aux températures où nous avons o-

péré, les collisions ne pouvaient pas exciter significativement ces degrés de liberté.

Par contre, dans le cas de l'oxygène, il faut tenir compte d'un degré de liberté supplémentaire, soit N , si l'on admet le modèle de couplage de type b de HUND (cf. I.A2). On doit alors considérer la base rotationnellement invariante $|(J_i N_i), (J_f N_f)^+; KQ\rangle$ de l'espace de LIOUVILLE, dans laquelle les éléments de la matrice de relaxation $\langle m \rangle$ sont encore donnés par une formule analogue à (II.79) à ceci près que i, i', f et f' signifient maintenant $(J_i, N_i, M_i), \dots$. Le calcul montre que ces éléments de matrice ne dépendent pratiquement pas de N [II.34], ce qui justifie que l'on ne cherche pas à tenir compte de ce que le couplage n'est pas exactement de type b de HUND (cf. I.A2.4.).

Nous n'exposerons pas ici le détail des calculs à effectuer pour mettre en oeuvre la méthode S.G.C. Les formules sont passablement complexes et ne nous semblent pas se prêter à une interprétation simple. Le lecteur consultera à ce sujet les références [II.9, 28, 34] et, en ce qui concerne spécifiquement le spectre RAMAN de rotation pure de l'oxygène, la référence [II.35]; il ne s'étonnera pas compte tenu de la forme de l'équation (II.95), de voir apparaître des fonctions de BESSEL.

II.4. SUR LES MÉTHODES APPROCHÉES D'INTÉGRATION DES ÉQUATIONS DE MOUVEMENT.

II.4.1. Position du problème.

La mise en oeuvre de la méthode de calcul semi-classique des élargissements et des déplacements des raies spectrales moléculaires pose, entre autres, le problème technique de l'intégration des équations classiques du mouvement relatif du perturbateur et de la molécule active, opération que, sauf circonstances exceptionnelles, on ne sait pas résoudre analytiquement. Divers auteurs [II.37-9] ont proposé des méthodes approchées, moins sommaires que celle qu'utilisaient ANDERSON [II.14] et VAN KRANENDONK et coll. [II.10],, que nous voudrions discuter ici.

Pour ce faire, nous nous placerons dans le cadre d'un développement perturbatif au second ordre de la matrice S (cf. II.3.1.). On montre alors [II.10c,46] que, pour calculer la largeur Γ_{if} et le déplacement Δ_{if} de la raie correspondant à une transition $J_i \rightarrow J_f$ (cf. éq. II.81), il faut, pour chacun des termes $V_\ell(r) P_\ell(\cos\theta)$ de l'expression (II.97) de l'interaction, calculer une fonction, dite "de résonance"

$$F_\ell(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{i\omega\tau} C_\ell(\tau) \quad (\text{II.115})$$

où

$$C_\ell(\tau) = \int_0^\infty dv v g(v) \int_0^\infty b db \int_{-\infty}^{+\infty} dt V_\ell[r(t+\tau)] V_\ell[r(t)] \times \\ \times P_\ell\{\cos[\theta(t+\tau) - \theta(t)]\} \quad (\text{II.116})$$

$\theta(t+\tau) - \theta(t)$ désignant l'angle dont a tourné, entre t et (t+ τ), le

perturbateur par rapport à la molécule active, $r(t)$ désignant la distance qui les sépare à l'instant t .

Pour une transition $J_i \rightarrow J_f$ donnée, $F_\ell(\omega)$ intervient

* par les $F_\ell(\omega_{i'f'})$ et par les $F_\ell(\omega_{ff'})$, qui déterminent la contribution des collisions inélastiques;

* par $F_\ell(0)$, qui détermine la contribution des collisions élastiques.

Afin de simplifier la discussion qui va suivre, nous supposons que $V_\ell(r)$ est développé en puissances de $1/r$.

En fait, ce type de problème dépasse largement le cadre du spectre RAMAN de rotation pure, que nous étudions ici, et se retrouve, sous une forme ou sous une autre, dans tout calcul de relaxation moléculaire.

On le retrouve également lorsque l'on veut calculer un spectre induit par collisions [II.47], qui n'est, en définitive, pas autre chose que le spectre RAMAN d'une "supermolécule", éminemment transitoire, constituée par deux atomes (éventuellement deux molécules [II.48]) au cours d'une collision. Dans le cas le plus simple d'un milieu atomique (ou constitué de molécules suffisamment symétriques pour que leur polarisabilité anisotrope soit nulle, par exemple CH_4 ou SF_6), on montre que, dans l'approximation dipole induit-dipole (DID) [II.49], une paire d'atomes, de polarisabilité isotrope α_0 , situés à la distance r , est équivalente à une "supermolécule" dont la polarisabilité, purement anisotrope, vaut

$$\beta_p(r) = 6\alpha_0^2/r^3 \quad (\text{II.117})$$

Pour tenir compte des déformations des nuages électroniques, lorsque r est très petit, on introduit souvent des corrections plus ou moins

empiriques au modèle DID, de la forme:

$$\beta_p(r) = 6\alpha_0^2 \left[1/r^3 + \sum_{n>3} \lambda_n/r^n \right] \quad (\text{II.118})$$

On montre sans difficulté que le spectre induit par collisions est de la forme (II.115) avec $\ell = 2$ et

$$V_\ell(r) = \beta_p(r) \quad (\text{II.119})$$

II.4.2. Formulation du problème.

Réduite à sa plus simple expression, la question est la suivante: nous cherchons à calculer la puissance spectrale

$$F_{n\ell}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{i\omega\tau} C_{n\ell}(\tau) \quad (\text{II.120})$$

transformée de FOURIER d'une fonction de corrélation

$$C_{n\ell}(\tau) = \int_0^{\infty} dv v g(v) \int_0^{\infty} b db \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{P_{\ell}\{\cos[\theta(t+\tau)-\theta(t)]\}}{[r(t+\tau) r(t)]^n} \quad (\text{II.121})$$

où

$$g(v) = \sqrt{2/\pi} (\mu/k_B T)^{3/2} v^2 \exp(-\mu v^2/2k_B T) \quad (\text{II.122})$$

est la distribution de MAXWELL-BOLTZMANN des vitesses relatives de deux particules de masse réduite μ à la température T .

La trajectoire du mouvement relatif $\{r(t), \theta(t)\}$ est déterminée par le paramètre d'impact b et l'énergie

$$E = \mu v^2/2 \quad (\text{II.123})$$

de la collision ainsi que par le potentiel d'interaction isotrope $V_0(r)$. Elle est solution des équations de mouvement classiques:

$$\begin{cases} \mu \dot{r}^2/2 = E(1 - b^2/r^2) - V_0(r) & (\text{II.124a}) \\ \dot{\theta} = bv/r^2 & (\text{II.124b}) \end{cases}$$

que l'on ne sait en général pas intégrer analytiquement.

Tirant argument de la faible portée de l'interaction anisotrope en r^{-n} , certains auteurs ont proposé d'utiliser une description approchée de la trajectoire au voisinage du point d'approche minimum $\vec{r}_m = \vec{r}(0)$ de la forme:

$$\vec{r}(t) = \vec{r}_m + \vec{v}_m t + \vec{\gamma}_m t^2/2 + \dots \quad (\text{II.125})$$

où (cf. fig. II.5)

r_m est la plus grande racine (*) de l'équation

$$1 - b^2/r_m^2 - V_0(r_m)/E = 0 \quad (\text{II.126})$$

$$v_m = bv/r_m \quad (\text{II.127})$$

$$\gamma_m = -\frac{1}{\mu} \left(\frac{dV_0}{dr} \right)_{r_m} \quad (\text{II.128})$$

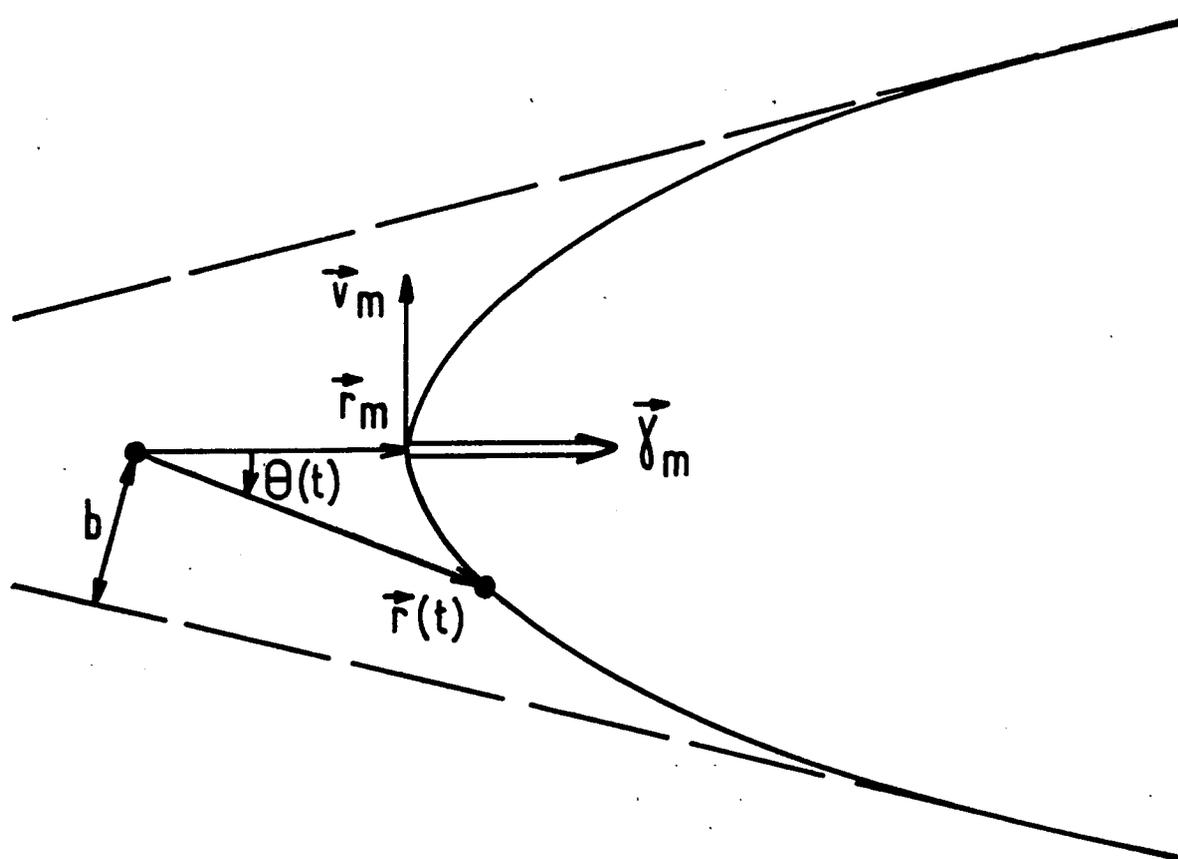


Figure II.5.

Nous avons représenté, sur la figure II.6, r_m en fonction de b , pour quelques valeurs de E , lorsque $V_0(r)$ est un potentiel de LENNARD-JONES (II.132).

(*) ce qui implique que l'on ne tient pas compte des états liés, stables ou métastables; cf. [II.36] et la discussion de II.4.5.

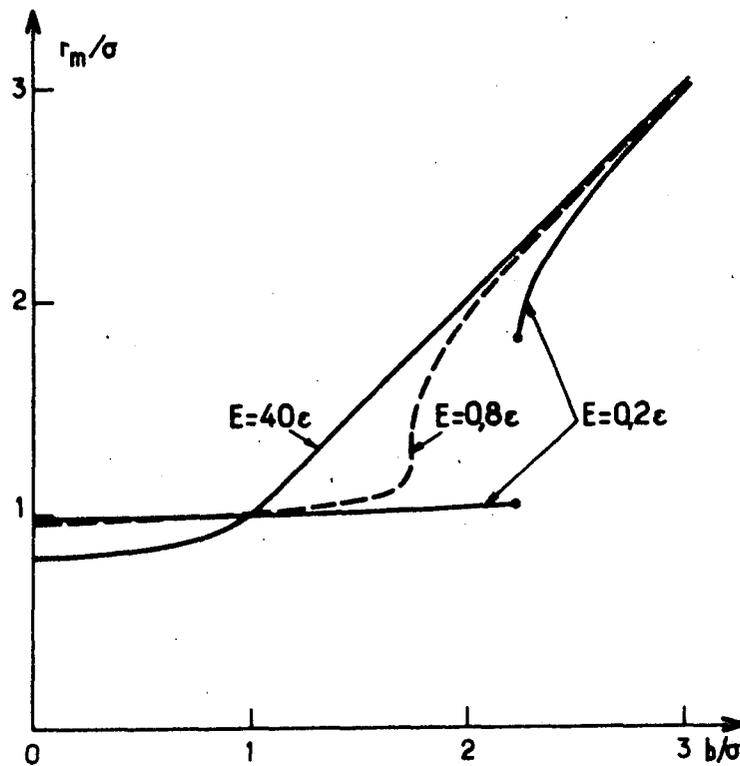


Figure II.6: Distance minimum d'approche r_m en fonction du paramètre d'impact b pour un potentiel de LENNARD-JONES. Pour $E = 0,2\epsilon$, la discontinuité correspond à la collision orbitante.

Ces approximations sont évidemment moins sommaires que celle utilisée par ANDERSON [II.14] ou VAN KRANENDONK et coll. [II.10] ($V_0(r) = 0$, donc $r_m = b$; les trajectoires sont rectilignes et parcourues à la vitesse v) qui conduisait, pour les faibles valeurs de b , à surestimer considérablement l'interaction au voisinage du minimum d'approche et imposait l'introduction de procédures de coupure plus ou moins arbitraires. Elles évitent cependant l'intégration des équations de mouvement (II.124) et permettent même, dans certains cas, de réaliser analytiquement certaines des quadratures figurant dans (II.121). Nous nous proposons de montrer que ces approximations ne sont cependant pas toujours correctes. Nous en considérerons particulièrement trois, désignées désormais par A, B et C.

* l'approximation A, proposée par TIPPING et HERMAN [II.37], limite le développement (II.125) à l'ordre 1 inclus (trajectoires rectilignes parcourues à la vitesse \vec{v}_m):

$$\left\{ \begin{array}{l} r(t) = \sqrt{r_m^2 + (v_m t)^2} \end{array} \right. \quad (\text{II.129a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta(t) = \text{Arctg}(v_m t / r_m) \end{array} \right. \quad (\text{II.129b})$$

* l'approximation B, proposée par GERSTEN [II.38], limite (II.125) à l'ordre 2 inclus (trajectoires paraboliques):

$$\left\{ \begin{array}{l} r(t) = \sqrt{(r_m + \gamma_m t^2 / 2)^2 + (v_m t)^2} \end{array} \right. \quad (\text{II.130a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta(t) = \text{Arcsin}[v_m t / r(t)] \end{array} \right. \quad (\text{II.130b})$$

* l'approximation C, proposée par BONAMY et al. [II.39], voisine de la précédente, utilise des trajectoires rectilignes:

$$\left\{ \begin{array}{l} r(t) = \sqrt{r_m^2 + (v'_m t)^2} \end{array} \right. \quad (\text{II.131a})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta(t) = \text{Arctg}(v'_m t / r_m) \end{array} \right. \quad (\text{II.131b})$$

mais la vitesse

$$v'_m = \sqrt{v_m^2 + r_m \gamma_m} \quad (\text{II.131c})$$

est telle que, au second ordre inclus par rapport à t , les expressions (II.131a-b) coïncident avec les expressions (II.130a-b).

Nous allons comparer les puissances spectrales (II.120) calculées dans ces approximations à celles que l'on obtient en intégrant "exactement" les équations de mouvement (II.124). Dans cette perspective, nous choisirons quelques valeurs typiques de n et de ℓ ($n = 3, 6, 12$; $\ell = 0, 1, 2$) et nous utiliserons un potentiel isotrope de type LENNARD-JONES:

$$V_0(r) = 4\epsilon \left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right] \quad (\text{II.132})$$

Nous ferons par ailleurs varier la température ($k_B T / \epsilon = 100/120, 200/120, 300/120$; $\epsilon = 120$ K typiquement pour l'argon [II.40]).

II.4.3. Méthode de calcul.

Nous avons déjà publié des résultats à ce sujet [II.41]; mais notre comparaison avait porté sur les fonctions de corrélation (II.121). Nous aurions évidemment pu en déduire les transformées de FOURIER (II.120) correspondantes. Mais, comme nous allons le voir, celles-ci peuvent être obtenues par une méthode un peu plus directe (qui supprime une intégration) que nous utiliserons ici pour confirmer nos précédentes conclusions.

On peut en effet écrire:

$$P_\ell(\cos\theta) = \sum_{\lambda=-\ell}^{\ell} a_\ell^\lambda e^{i\lambda\theta} \quad (\text{II.133})$$

avec

$$a_\ell^\lambda = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta e^{-i\lambda\theta} P_\ell(\cos\theta) = a_\ell^{-\lambda} \quad (\text{II.134})$$

On montre alors sans difficulté que

$$F_{n\ell}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dv v g(v) \int_0^\infty b db \sum_\lambda a_\ell^\lambda \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \frac{\exp[i\lambda\theta(t)]}{[r(t)]^n} \right|^2 \quad (\text{II.135})$$

Parmi les nombreuses méthodes possibles permettant d'intégrer numériquement les équations (II.124) ou, plus exactement, d'obtenir, pour un incrément de temps h fixe, un jeu de valeurs

$$\{[r_p = r(ph), \theta_p = \theta(ph)]; p = 0, 1, \dots, P\} \quad (\text{II.136})$$

nous avons choisi l'algorithme suivant [II.42]:

$$\left\{ \begin{array}{l} r_0 = r_m \\ r_1 = r_0 + \frac{h^2}{2} \ddot{r}_0 + \frac{h^4}{24} \ddot{\ddot{r}}_0 \\ r_{p+1} = 2r_p - r_{p-1} + h^2 \ddot{r}_p + \frac{h^4}{12} \ddot{\ddot{r}}_p \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \theta_0 = 0 \\ \theta_1 = h \dot{\theta}_0 + \frac{h^3}{6} \ddot{\theta}_0 \\ \theta_{p+1} = \theta_{p-1} + 2h \dot{\theta}_p + \frac{h^3}{3} \ddot{\theta}_p \end{array} \right. \quad (\text{II.137})$$

Ces relations récurrentes sont exactes à l'ordre h^5 inclus pour r et à l'ordre h^4 inclus pour θ . Les dérivées \ddot{r} , $\ddot{\theta}$, $\dot{\theta}$, \dot{r} se calculent analytiquement à partir des équations (II.124), sans cependant faire intervenir de racine carrée, ce qui représente un gain de temps de calcul appréciable.

Pour chaque valeur de b , de E et de n , l'incrément de temps h a été choisi suffisamment petit pour que l'erreur résultant du caractère approché de cet algorithme soit négligeable; nous verrons plus loin quels contrôles peuvent être faits à ce sujet. Une fois atteinte une valeur P de p telle que, r_p étant suffisamment grand, $V_0(r_p)/E$ soit négligeable devant $(1-b^2/r_p^2)$, les trajectoires sont rectilignes et peuvent être calculées analytiquement. On peut vérifier que

$$\theta_p + \text{Arcsin}(b/r_p) = \theta_\infty \quad (\text{II.138})$$

où θ_∞ peut être calculé directement par la formule

$$\theta_\infty = \int_{r_m}^{\infty} \frac{b \, dr/r^2}{[1 - b^2/r^2 - V_0(r)/E]^{1/2}} \quad (\text{II.139})$$

tabulée dans [II.43].

Un algorithme de transformée de FOURIER rapide [II.44] permet alors de calculer, pour E et b fixes

$$F_{n\ell}(\omega; E, b) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\lambda} a_{\lambda}^{\lambda} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \frac{\exp[i\lambda\theta(t)]}{[r(t)]^n} \right|^2 \quad (\text{II.140})$$

Il faut ensuite procéder à une quadrature numérique pour calculer

$$F_{n\ell}(\omega; E) = \int_0^{\infty} b \, db F_{n\ell}(\omega; E, b) \quad (\text{II.141})$$

Cette opération demande quelques précautions, surtout lors-

que, pour $E < 0,8\varepsilon$, des collisions orbitantes ($\dot{r}(0)=0$) peuvent avoir lieu pour une valeur b_{co} de b en laquelle $F_{nl}(\omega;E,b)$ diverge. Nous avons donc divisé l'intervalle d'intégration sur b $[0,+\infty]$ en trois régions sur chacune desquelles nous avons utilisé une technique de quadrature de GAUSS [II.45] utilisant 10 valeurs de b . Pour choisir au mieux ces sous-intervalles, nous avons systématiquement étudié le comportement de la puissance spectrale intégrée (indépendante de l):

$$I_n(E,b) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega F_{nl}(\omega;E,b) \quad (\text{II.142a})$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dt r(t)^{-2n} \quad (\text{II.142b})$$

$$= \frac{2}{v} \int_{r_m}^{\infty} \frac{dr}{r^{2n}} \left[1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V_0(r)}{E} \right] \quad (\text{II.142c})$$

Notons qu'en comparant les valeurs de $I_n(E,b)$ obtenues par (II.142a) et, sans intégrer les équations de mouvement, par (II.142c), on vérifie que l'incrément de temps h de l'algorithme (II.137) a été choisi suffisamment petit.

Sur la figure II.7, nous avons représenté, pour $n = 3, 6, 12$, $I_n(E,b)$ en fonction de b dans le cas $E = 0,45\varepsilon$ où la collision peut être orbitante ($b_{co} = 1,96\sigma$) et dans le cas $E = 2,5\varepsilon$ où il n'y a pas de collision orbitante. Cette figure illustre clairement les précautions qui s'imposent pour intégrer sur b .

Il faut ensuite, pour diverses valeurs de la température T , procéder à une seconde quadrature numérique pour calculer

$$F_{nl}(\omega) = \int_0^{\infty} dv v g(v) F_{nl}(\omega;E) \quad (\text{II.143})$$

Ici encore des précautions doivent être prises, compte tenu du com-

portement non-trivial de la quantité à intégrer qu'illustre la figure II.8 sur laquelle nous avons reporté la variation en fonction de E de la puissance spectrale intégrée (indépendante de ℓ)

$$I_n(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega F_{n\ell}(\omega; E) = \int_0^{\infty} b db I_n(E, b) \quad (\text{II.144})$$

$I_n(E)$ croît avec E (parce que r_m décroît), d'autant plus rapidement que n est élevé. Par ailleurs, la "bosse" pour les petites valeurs de E est la manifestation, d'autant plus nette que n est petit, des collisions orbitantes. On voit en particulier que l'approximation

$$F_{n\ell}(\omega) = \langle v \rangle F_{n\ell}(\omega; \mu \langle v \rangle^2 / 2) \quad (\text{II.145})$$

parfois utilisée pour éviter la quadrature (II.143) doit être maniée avec précautions.

La même procédure a été utilisée en remplaçant les trajectoires $\{(r_p, \theta_p)\}$ calculées "exactement" grâce à (II.137) par celles que l'on obtient, dans les approximations A, B et C, en utilisant (II.129), (II.130) et (II.131). En particulier, les méthodes de quadrature n'ont pas été modifiées (bien que ces approximations permettent certaines simplifications), de façon à ce que les résultats soient aussi comparables que possible.

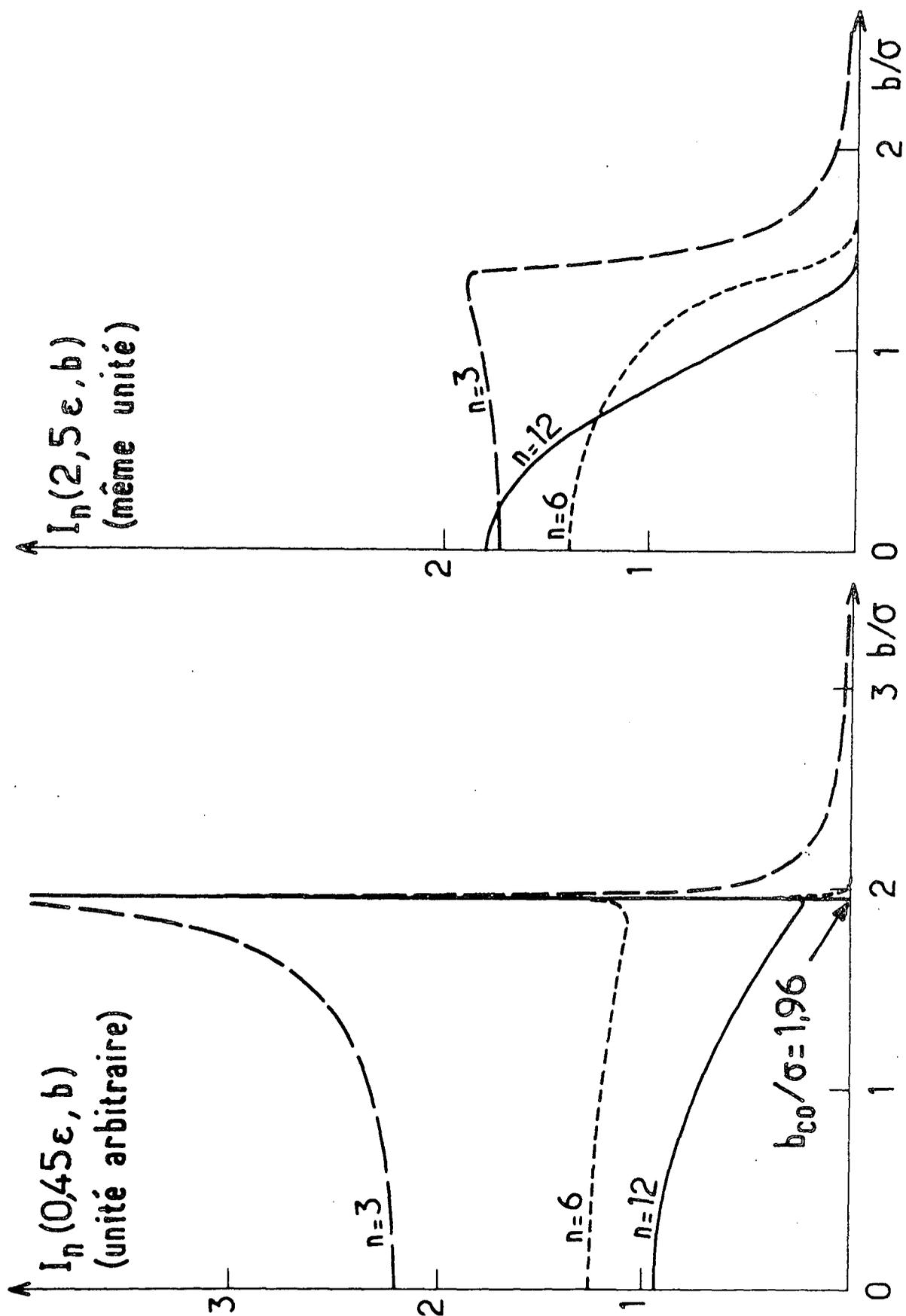


Figure II.7: Puissance spectrale intégrée $I_n(E, b)$, calculée pour

des trajectoires "exactes", en fonction de b/σ , pour diverses valeurs de n et de E . Noter, lorsque $E = 0,45\epsilon$, la divergence due à la collision orbitante.

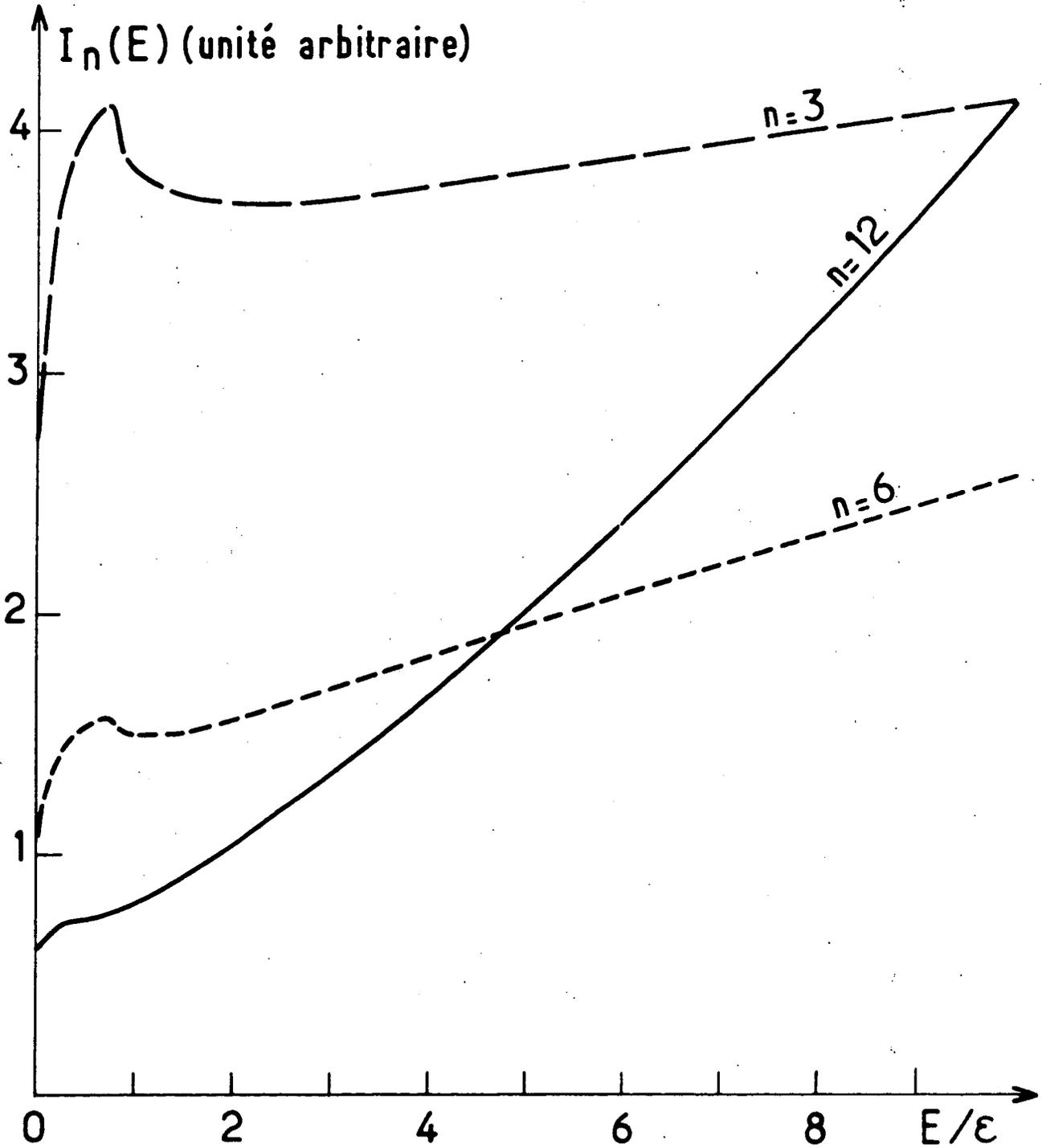


Figure II.8: Puissance spectrale intégrée $I_n(E)$, calculée pour les trajectoires "exactes" et moyennée sur b , en fonction de E/ϵ .

II.4.4. Résultats.

Nous avons procédé à un grand nombre de simulations, en faisant varier la portée de l'interaction ($n = 3, 6, 12$), son anisotropie ($\ell = 0, 1, 2$) et la température ($k_B T/\epsilon = 100/120, 200/120, 300/120$). Les résultats essentiels sont résumés dans les tables II.2-4 qui permettent de comparer, pour trois quantités caractéristiques, les approximations A, B et C au résultat "exact".

Dans la table II.2, nous reportons la puissance spectrale intégrée (qui dépend de T et de n , mais non de ℓ)

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega F_{n\ell}(\omega) = C_{n\ell}(0) \quad (\text{II.146})$$

La signification physique de cette quantité est simple: multipliée par la densité et par π , elle représente la valeur moyenne de r^{-2n} (*). On constate que la valeur exacte de I_n croît avec la température, de façon d'autant plus nette que n est grand. Les approximations B et C ne se distinguent guère l'une de l'autre, ce qui prouve que l'on gagne peu à pousser le développement de $r(t)$ jusqu'à l'ordre t^4 ; mais elles donnent des valeurs de I_n sensiblement inférieures à la valeur exacte, surtout si l'interaction est à longue portée ($n = 3$). Ceci tient à ce que on surestime alors la vitesse à laquelle les molécules s'éloignent l'une de l'autre. Néanmoins, pour des interactions à courte portée ($n = 12$), ces approximations sont satisfaisantes. Il n'en va pas de même pour l'approximation A qui, au contraire, sous-estime la vitesse relative et aboutit ainsi

(*) A ceci près que l'on néglige les états liés de la paire de molécules en collision, qui, comme on le verra en II.4.5., jouent parfois un rôle appréciable.

n	T (K)	Exact	Ap. B	Ap. C	Ap. A
3	100	5,32	3,67	3,86	13,4
	200	5,36	3,99	4,18	12,8
	300	5,39	4,19	4,36	12,7
6	100	2,15	1,74	1,78	8,6
	200	2,33	1,95	1,99	8,9
	300	2,53	2,15	2,20	9,5
12	100	1,25	1,13	1,15	7,2
	200	1,76	1,61	1,64	9,8
	300	2,37	2,19	2,21	13,0

a: Valeurs exactes et approchées; l'unité est σ^{3-2n}

n	T (K)	Ap. B	Ap. C	Ap. A
3	100	0,69	0,73	2,52
	200	0,74	0,78	2,39
	300	0,78	0,81	2,36
6	100	0,81	0,83	4,00
	200	0,84	0,85	3,82
	300	0,85	0,87	3,75
12	100	0,90	0,92	5,76
	200	0,91	0,93	5,57
	300	0,92	0,93	5,49

b: Rapport entre la valeur approchée et la valeur exacte correspondante.

Table II.2: Puissance spectrale intégrée $I_n = C_{n\ell}(0)$, en fonction de la portée n de l'interaction et de la température T . Comparaison entre le résultat du calcul exact et ceux des approximations B [II.38], C [II.39] et A [II.37].

à des résultats d'autant plus catastrophiques que l'interaction est à courte portée.

Dans la table II.3, nous reportons la demi-largeur à mi-hauteur $\omega_{1/2}$ des puissances spectrales $F_{n\ell}(\omega)$, définie par

$$F_{n\ell}(\omega_{1/2}) = F_{n\ell}(0)/2 \quad (\text{II.147})$$

dont l'inverse, $\tau_{1/2} = 1/\omega_{1/2}$, représente le temps d'auto-corrélation de l'interaction. Sur les valeurs exactes, on constate que les puissances spectrales sont d'autant plus étroites - et les temps d'auto-corrélation d'autant plus longs - que, d'une part, l'interaction est à plus longue portée ($n = 3$), que, d'autre part, son anisotropie est moindre ($\ell = 0$), et qu'enfin la température est basse, toutes choses qui s'expliquent aisément. Les approximations B et C conduisent ici encore à des valeurs de $\omega_{1/2}$ voisines mais qui sont trop élevées parce qu'elles surestiment la vitesse relative. L'accord est satisfaisant pour les interactions à courte portée mais, paradoxalement, il est meilleur pour $n = 3$ que pour $n = 6$ et il devient excellent, dans l'approximation C, pour $n = 3$ et $\ell = 1$, ce qui résulte probablement d'une compensation de certains effets. Par contre, pour $n = 6$ et, surtout, pour $n = 12$, où ces approximations sont mieux justifiées, on constate que la seconde, qui évalue mieux $\theta(t)$ est meilleure lorsque $\ell = 2$. Quant à l'approximation A, elle conduit à des valeurs de $\omega_{1/2}$ inacceptablement trop faibles, surtout - et contrairement à ce qu'un raisonnement simpliste laisserait croire - pour les interactions à courte portée.

n	T (K)	λ	Exact	Ap. B	Ap. C	Ap. A
3	200	0	0,127	0,193	0,169	0,050
		1	0,281	0,386	0,286	0,076
		2	0,449	0,663	0,598	0,141
	300	0	0,158	0,227	0,202	0,061
		1	0,323	0,438	0,344	0,092
		2	0,526	0,748	0,719	0,171
6	200	0	0,516	1,017	0,930	0,125
		1	0,681	1,155	1,158	0,143
		2	0,876	1,361	1,736	0,193
	300	0	0,637	1,134	1,049	0,152
		1	0,806	1,287	1,305	0,173
		2	1,026	1,524	1,951	0,233
12	200	0	1,340	2,035	1,939	0,155
		1	1,400	2,070	2,134	0,164
		2	1,495	2,134	2,580	0,184
	300	0	1,736	2,471	2,360	0,225
		1	1,800	2,515	2,597	0,236
		2	1,911	2,598	3,136	0,264
300	200	0	2,110	2,905	2,777	0,283
		1	2,179	2,956	3,055	0,297
		2	2,301	3,052	3,689	0,330
	300	0	1,38	1,32	0,13	
		1	1,36	1,40	0,14	
		2	1,33	1,60	0,14	

a: Valeurs exactes et approchées. L'unité est

$$2\pi\sqrt{\epsilon/\mu}/\sigma.$$

b: Rapport entre la valeur approchée et la valeur exacte correspondante.

Table II-3 : Demi-largeurs $\omega_{1/2}$ des densités spectrales $F_{n\lambda}(\omega)$

Dans la table 11.4, nous reportons la puissance spectrale à fréquence nulle

$$F_{n\ell}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau C_{n\ell}(\tau) \quad (11.148)$$

qui intervient dans le calcul de la contribution des collisions élastiques à l'élargissement des raies [11.46]. Cette quantité décroît lorsque la portée de l'interaction diminue, lorsque son anisotropie augmente et lorsque la température augmente. Elle fournit, pour les méthodes approchées, un test plus sévère que les précédentes, parce qu'elle est de l'ordre de $\tau_{1/2} I_n$, en sorte que le défaut d'estimation de la vitesse relative joue doublement. Les approximations B et C conduisent donc à des valeurs sous-estimées et qui, contrairement à ce que l'on aurait pu espérer, ne s'améliorent pas nettement lorsque la portée de l'interaction diminue. Quant à l'approximation A, elle est évidemment inacceptable, surtout pour des interactions à courte portée.

n	T (K)	λ	Exact	Ap. B	Ap. C	Ap. A	n	T (K)	λ	Ap. B	Ap. C	Ap. A	
3	200	0	1.907	.847	1.004	9.64	3	200	0	0,44	0,53	5,06	
		1	1.087	.562	.639	6.56			1	0,52	0,59	6,03	
		2	.774	.385	.350	3.94			2	0,50	0,45	5,09	
	300	0	1.564	.782	.909	8.03		3	300	0	0,50	0,58	5,13
		1	.937	.521	.578	5.45				1	0,56	0,62	5,82
		2	.650	.353	.316	3.27				2	0,54	0,49	5,03
6	200	0	.292	.117	.133	4.30	6		200	0	0,40	0,46	14,7
		1	.228	.108	.109	3.66				1	0,47	0,48	16,1
		2	.191	.097	.078	2.78				2	0,51	0,41	14,6
	300	0	.239	.115	.128	3.25		6	300	0	0,48	0,54	13,6
		1	.197	.105	.106	2.86				1	0,53	0,54	14,5
		2	.164	.093	.075	2.18				2	0,57	0,46	13,3
12	200	0	.213	.112	.124	2.97	12		200	0	0,53	0,58	13,9
		1	.180	.103	.102	2.54				1	0,57	0,57	14,1
		2	.160	.090	.072	1.94				2	0,56	0,45	12,1
	300	0	.0588	.0383	.0405	2.31		12	300	0	0,65	0,69	39,3
		1	.0569	.0377	.0370	2.15				1	0,66	0,65	37,8
		2	.0541	.0368	.0312	1.88				2	0,68	0,58	34,8
12	200	0	.0634	.0437	.0461	2.25	12		200	0	0,69	0,73	35,5
		1	.0616	.0430	.0421	2.10				1	0,70	0,68	34,1
		2	.0589	.0419	.0355	1.84				2	0,71	0,60	31,2
	300	0	.0701	.0497	.0524	2.42		12	300	0	0,71	0,75	34,5
		1	.0684	.0490	.0479	2.25				1	0,72	0,70	32,9
		2	.0655	.0477	.0404	1.98				2	0,73	0,62	30,2

a: Valeurs exactes et approchées. L'unité est

$$\sigma^{4-2n} \sqrt{\nu/\epsilon}$$

b: Rapport entre la valeur approchée et la valeur exacte correspondante.

Table II-4 : Densités spectrales à fréquence nulle $F_{n_0}(0)$

Les figures II.9-11 permettent de comparer quelques spectres exacts à ceux que fournissent les seules approximations acceptables B et C.

Sur la figure II.9, on voit, à température et à anisotropie constante ($T = 300 \text{ K}$; $\ell = 2$), les spectres s'élargir lorsque la portée de l'interaction diminue (cf. échelles de fréquence).

Sur la figure II.10, on note un point fort important, que confirment les tables II.2-4: lorsque la portée de l'interaction est faible ($n = 12$), son anisotropie ($\ell = 0, 1$ ou 2) a peu d'influence, ce qui justifie l'approximation "du pic" de la théorie S.G.C. (cf. II.3.3.), dans laquelle on remplace $\theta(t)$ par $\theta(0)$.

La figure II.11 concerne directement les spectres induits par collision dans l'approximation D.I.D. ($n = 3$; $\ell = 2$); ils s'élargissent, mais faiblement, lorsque la température augmente. On y voit nettement apparaître, surtout à basse température, un spectre relativement large, reflétant le comportement d'une molécule qui aurait sensiblement la vitesse thermique moyenne, et un spectre plus étroit qui doit probablement être attribué aux faibles énergies, où les collisions presque orbitantes (à temps de corrélation long) jouent un rôle important. C'est la raison pour laquelle, lorsque la température varie, ces spectres ne se déduisent pas les uns des autres par un facteur d'échelle \sqrt{T} sur les fréquences et ceci explique également que, si nous comparons les valeurs de $\omega_{1/2}$, obtenues ici, aux valeurs de la demi-largeur $\tau_{1/2}$ des fonctions de corrélation $C_{n\ell}(\tau)$, que nous avons précédemment publiées [II.41], nous constatons que $\omega_{1/2} \tau_{1/2}^n$ n'est pas indépendant de la température.

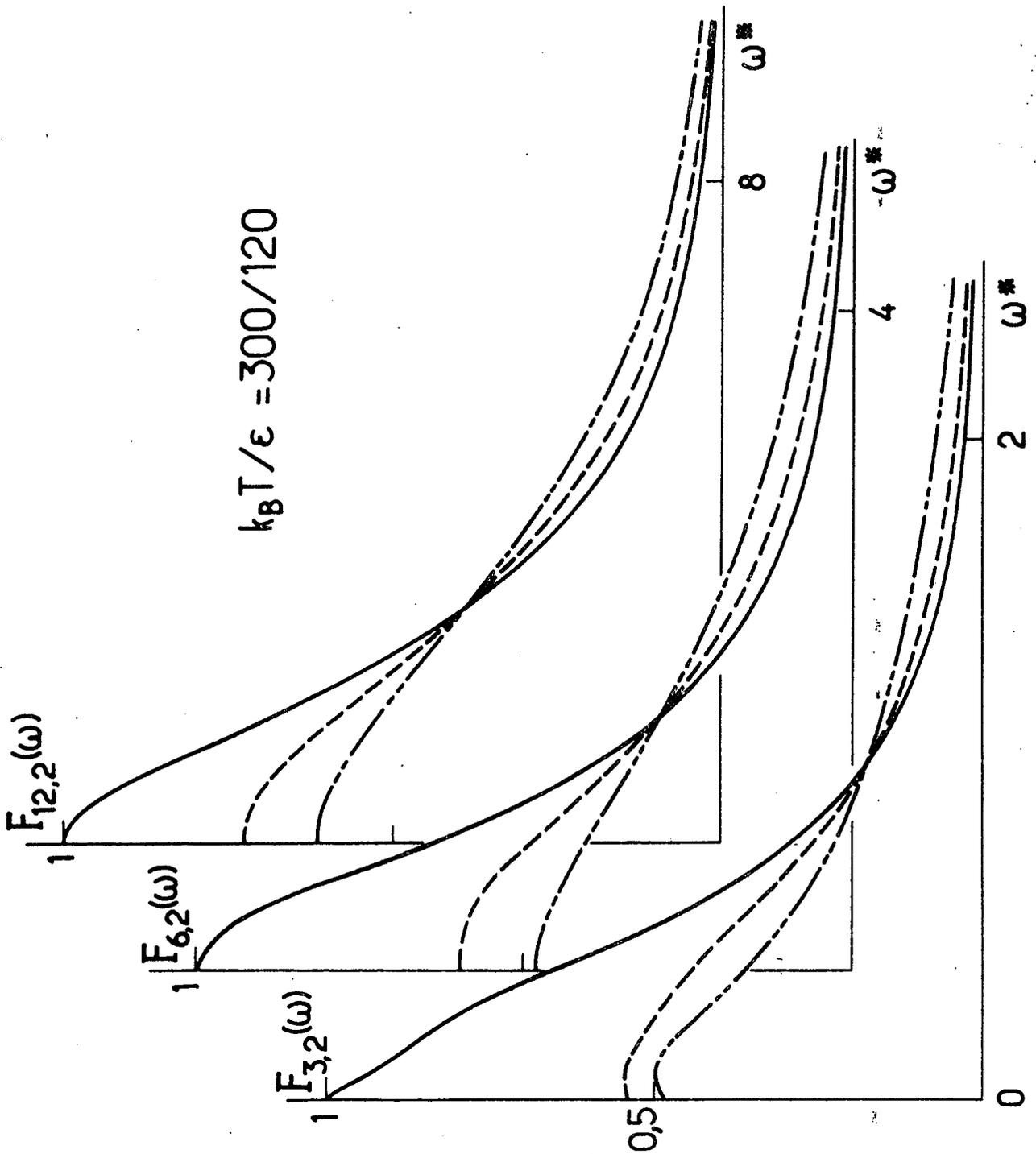


Figure II.9: Comparaison, pour $\ell = 2$, $T = 300$ K et $n = 3, 6, 12$, entre les densités spectrales $F_{n\ell}(\omega)$. La normalisation

est $F_{n\ell}(0) = 1$ pour les trajectoires calculées exacte-

ment. L'unité de pulsation est $2\pi\sqrt{\epsilon/\mu}/\sigma$.

Calcul exact: _____
 Approxim. B: _____
 Approxim. C: _____

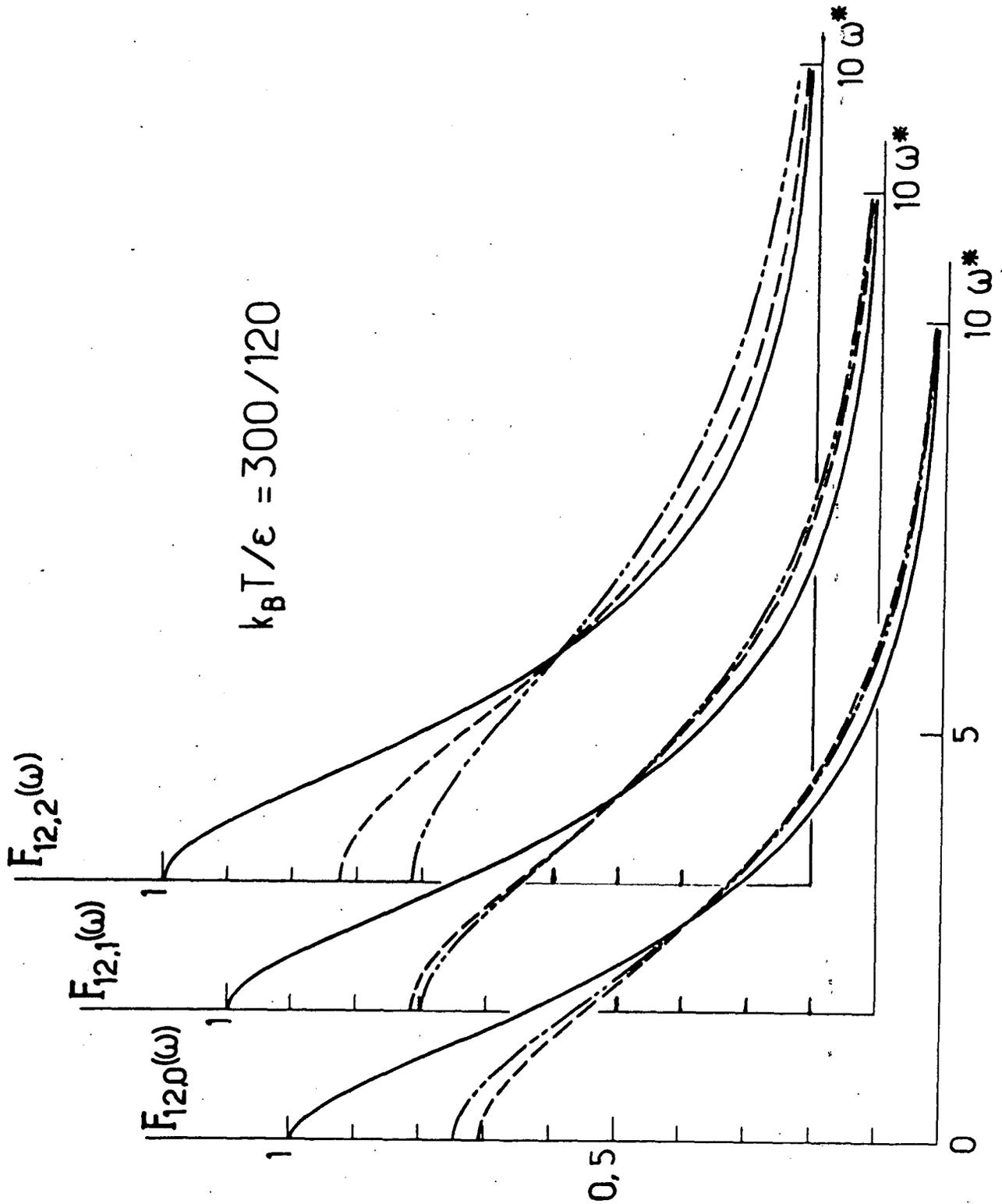


Figure II.10: Comparaison, pour $n = 12$, $T = 300$ K et $\ell = 0, 1, 2$, entre les densités spectrales $F_{n\ell}(\omega)$. Même code et

mêmes unités que pour la figure II.9. On note que l'approximation B est meilleure que l'approximation C pour $\ell = 2$, parce que $\theta(t)$ est mieux évalué. On note également que le profil spectral exact ne dépend guère de ℓ , ce qui justifie l'approximation "du pic" de la théorie S.G.C.

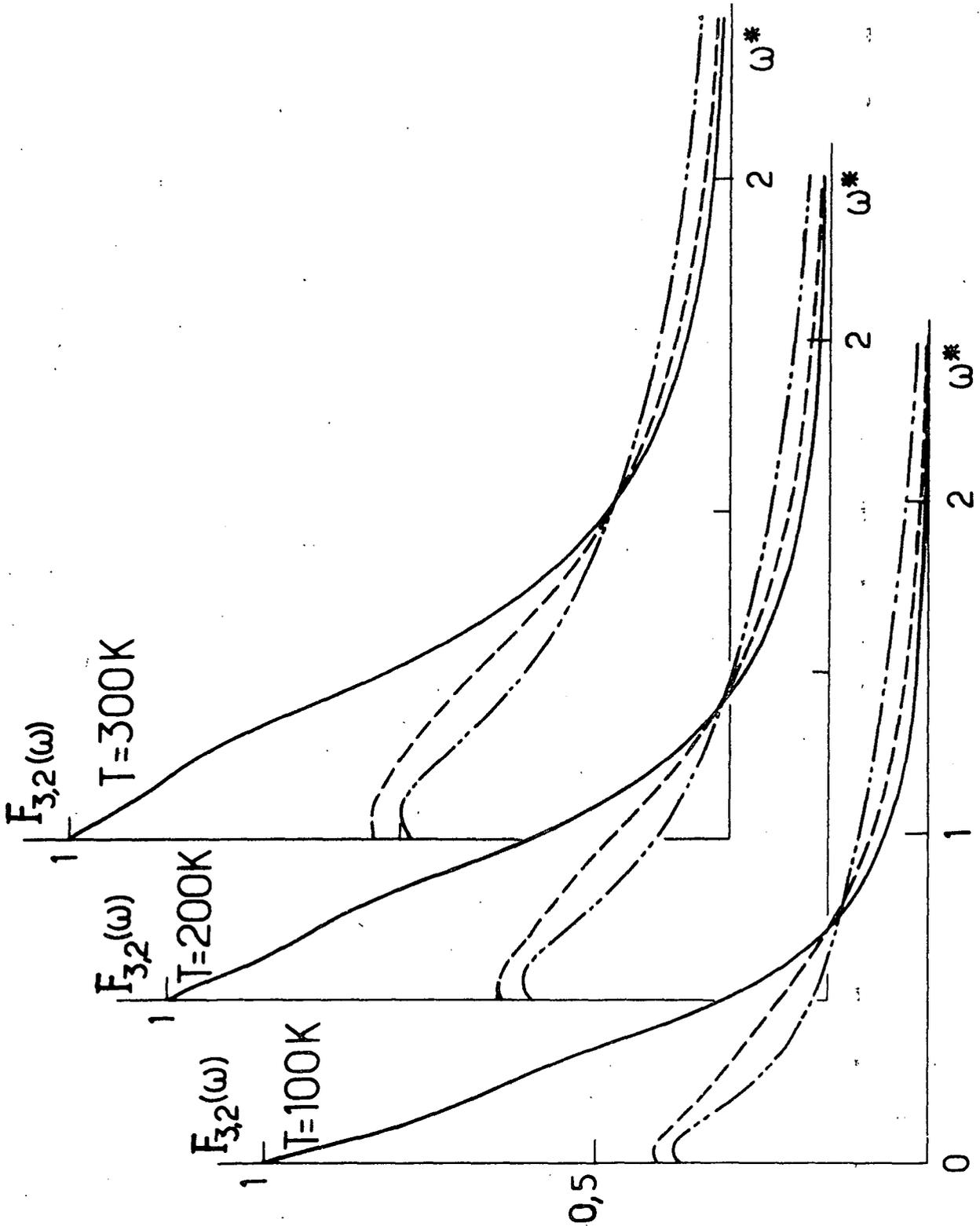


Figure II.11: Comparaison, pour $T = 100, 200$ et 300 K, entre les densités spectrales $F_{3,2}(\omega)$. Meme code et mêmes unités que pour la figure II.9. On note, pour les trajectoires exactes, la superposition d'un spectre large et d'un spectre étroit dû aux collisions presque orbitantes, importantes surtout à basse température.

En conclusion, on retiendra que les approximations B et C constituent un net progrès par rapport à l'approximation A; cependant, quoiqu'elles permettent d'éliminer une fraction non négligeable de calculs non analytiques, elles ne sont pas acceptables dans un calcul qui se veut précis. On ne peut faire l'économie d'une intégration "exacte" des équations du mouvement.

Par ailleurs, nous avons montré que, au moins pour les interactions à courte portée, l'approximation du pic, qui néglige la partie angulaire du mouvement relatif, est bien justifiée.

II.4.5. Remarque concernant l'influence des états liés.

Alors que le calcul détaillé des densités spectrales (II.120) ou des fonctions de corrélation (II.121) exige l'intégration des équations du mouvement (II.124), il est bien connu [II.50] que les moments spectraux (soit encore les dérivées à l'origine des fonctions de corrélation) peuvent être obtenus directement par un calcul de mécanique statistique. On peut notamment utiliser cette propriété pour tester la méthode de calcul de $C_{n\ell}(\tau)$ et de $F_{n\ell}(\omega)$ en comparant la valeur de $C_{n\ell}(0)$ à celle, obtenue sans intégrer les équations de mouvement, du premier moment spectral \mathcal{M}_0 . Il convient cependant de tenir compte de ce que, dans un cas, on ne compte pas les états liés des molécules en collision (parce que l'on impose $r = \infty$ à $t = \pm \infty$), alors que, dans l'autre, ils sont pris en considération.

Reprenons en effet l'expression (II.121) de $C_{n\ell}(0)$ (qui ne dépend pas de ℓ), sous la forme:

$$\begin{aligned}
 C_n(0) &= \int_0^\infty dE \tilde{g}(E) \int_0^\infty b db \int_{-\infty}^{+\infty} v dt [r(t)]^{-2n} \\
 &= \int_0^\infty dE \tilde{g}(E) \int_0^\infty b db 2 \int_{r_m}^\infty dr (v/\dot{r}) r^{-2n} \quad (II.149)
 \end{aligned}$$

où

$$\tilde{g}(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{E}}{(k_B T)^{3/2}} \exp(-E/k_B T) \quad (II.150)$$

est la distribution de MAXWELL-BOLTZMANN des énergies de collision et où

$$\dot{r}/v = \sqrt{1 - b^2/r^2 - V_0(r)/E} \quad (II.151)$$

Si le potentiel d'interaction $V_0(r)$, qui régit la collision, est purement répulsif, on peut, sans précautions particulières, intervertir l'ordre des intégrations dans (II.149), ce qui donne:

$$C_n(0) = \mathcal{N}_0 \quad (\text{II.152})$$

avec

$$\mathcal{N}_0 = 2 \int_0^\infty dr r^{-2n} \int_{V_0(r)}^\infty dE \tilde{g}(E) \int_0^{r\sqrt{1-V_0(r)/E}} b db [1 - b^2/r^2 - V_0(r)/E]^{-1/2} \quad (\text{II.153a})$$

$$= 2 \int_0^\infty dr r^{-2n} \int_{V_0(r)}^\infty dE \tilde{g}(E) r^2 [1 - V_0(r)/E]^{1/2} \quad (\text{II.153b})$$

$$= 2 \int_0^\infty r^2 dr \exp[-V_0(r)/k_B T] r^{-2n} \quad (\text{II.153c})$$

(II.153a-c) sont des expressions équivalentes et purement statistiques du moment d'ordre 0 de $F_{n\ell}(\omega)$. Mais, si $V_0(r)$ contient à la fois une partie répulsive et une partie attractive, ce qui est le cas pour le potentiel de LENNARD-JONES considéré ici, $C_n(0)$, calculé selon la procédure décrite en II.4.3., ne contient pas la contribution $\Delta_S \mathcal{N}_0$ des états liés stables ($E < 0$) ni celle $\Delta_M \mathcal{N}_0$ des états liés métastables. Par suite, au lieu de (II.152), on doit avoir:

$$C_n(0) = \mathcal{N}_0 - \Delta_S \mathcal{N}_0 - \Delta_M \mathcal{N}_0 \quad (\text{II.154})$$

Nous allons calculer ces deux corrections, selon une méthode analogue à celle proposée par LEVINE [II.36a].

La contribution des états liés stables est évidente. Dans (II.153b), ils sont caractérisés par

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma \leq r \leq \infty \\ V_0(r) \leq E \leq 0 \end{array} \right.$$

en sorte que

$$\Delta_S \mathcal{N}_0 = 2 \int_{\sigma}^{\infty} r^2 dr r^{-2n} \int_{V_0(r)}^{\infty} dE \tilde{g}(E) [1 - V(r)/E]^{1/2}$$

$$= 2 \int_{\sigma}^{\infty} r^2 dr \exp[-V_0(r)/k_B T] r^{-2n} G[-V_0(r)/k_B T] \quad (\text{II.155})$$

avec

$$G(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x du \sqrt{u} \exp(-u^2) \quad (\text{II.156})$$

L'existence des états liés métastables résulte de ce que, pour certaines valeurs de E et de b , le potentiel effectif

$$\tilde{V}(r; E, b) = V_0(r) + Eb^2/r^2 \quad (\text{II.157})$$

présente une barrière (cf. fig. II.12) qui ne peut être franchie classiquement. L'équation (II.126), qui détermine la distance d'approche minimum r_m , a alors trois racines, dont on adopte la plus grande. Dans le cas d'un potentiel de LENNARD-JONES, cela ne peut avoir lieu que si

$$E/\epsilon \leq 0,8 \quad (\text{II.158})$$

On montre alors sans difficulté qu'une collision orbitante peut avoir lieu en

$$r_{co}(E) = \sigma \left[\frac{1 - \sqrt{1 - E/0,8\epsilon}}{5} \right]^{-1/6} \quad (\text{II.159})$$

lorsque le paramètre d'impact vaut

$$b_{co}(E) = r_{co} \sqrt{1 - V_0(r_{co})/E} \quad (\text{II.160})$$

Les états métastables sont donc caractérisés par

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 \leq E \leq 0,8\epsilon \\ r'_{co}(E) \leq r \leq r_{co}(E) \\ b_{co}(E) \leq b \leq r \sqrt{1 - V_0(r)/E} \end{array} \right.$$

$r'_{co}(E)$ étant la racine positive autre que $r_{co}(E)$ de l'équation

$$\tilde{V}(r'_{co}; E, b_{co}) = E \quad (\text{II.161})$$

(qui ne peut être résolue que numériquement, même pour un potentiel de LENNARD-JONES). On a donc:

$$\begin{aligned} \Delta_M \mathcal{N}_0 &= 2 \int_0^{0,8\epsilon} dE \tilde{g}(E) \int_{r'_{co}}^{r_{co}} dr r^{-2n} \int_{b_{co}}^{r \sqrt{1-V_0(r)/E}} b db [1 - b^2/r^2 - V_0(r)/E]^{-1/2} \\ &= 2 \int_0^{0,8\epsilon} dE \tilde{g}(E) \int_{r'_{co}}^{r_{co}} r^2 dr r^{-2n} [1 - b_{co}^2/r^2 - V_0(r)/E]^{1/2} \quad (\text{II.162}) \end{aligned}$$

Les corrections $\Delta_S \mathcal{N}_0$ et $\Delta_M \mathcal{N}_0$ sont négligeables si $k_B T \gg \epsilon$, mais ne le sont pas dans certains cas envisagés ici, comme le montre la table II.5. On constate par ailleurs que $\mathcal{N}_0 - \Delta_S \mathcal{N}_0 - \Delta_M \mathcal{N}_0$ est égal, à mieux que 1% près, à $C_n(0)$ tel que nous le calculons en intégrant les équations de mouvement, ce qui montre que notre calcul dit "exact" est correct.

	n = 3		n = 6		n = 12	
	100 K	300 K	100 K	300 K	100 K	300 K
\mathcal{N}_0	8,95	5,95	3,73	2,77	1,75	2,46
$\Delta_S \mathcal{N}_0$	2,91	0,41	1,31	0,19	0,43	0,06
$\Delta_M \mathcal{N}_0$	0,78	0,18	0,28	0,06	0,08	0,02
$\mathcal{N}_0 - \Delta_S \mathcal{N}_0 - \Delta_M \mathcal{N}_0$	5,27	5,36	2,13	2,52	1,24	2,38
$C_n(0)$	5,32	5,39	2,15	2,53	1,25	2,37

Table II.5: Contribution des états liés stables et métastables au premier moment. Comparaison entre le calcul statistique direct et celui où on intègre les équations de mouvement.

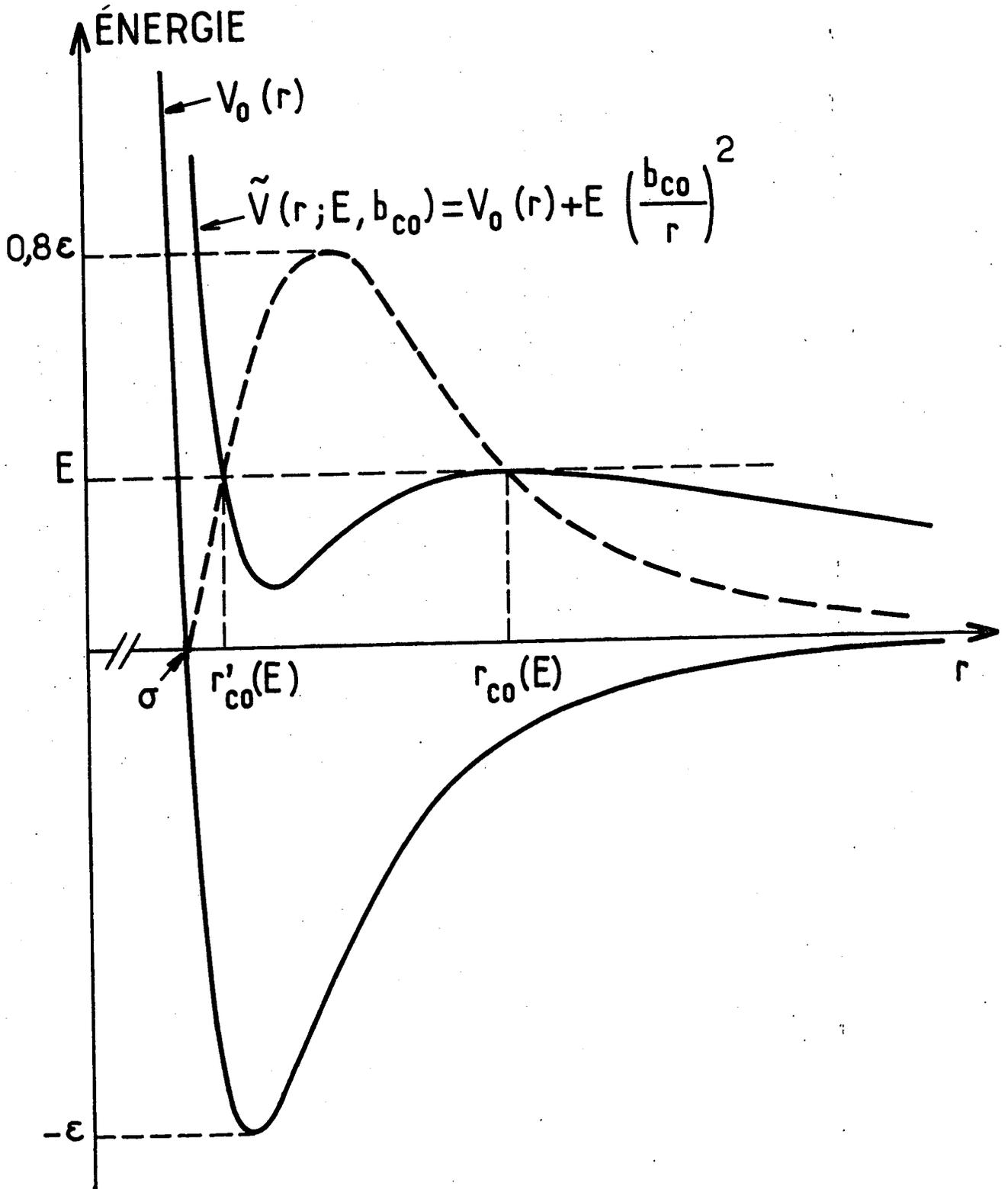


Figure II.12: Diagramme énergie-distance montrant les états liés stables et, pour une énergie $E < 0,8\varepsilon$ donnée, les états liés métastables.

CHAPITRE III. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

III.1. VUE D'ENSEMBLE.III.1.1. Cadre de cette étude.

Le travail expérimental que nous rapportons ici concerne l'oxygène et l'azote, dont nous avons étudié les spectres RAMAN de rotation pure en fonction de la densité (5-40 Amagat) et de la température (100-400 K).

Il se distingue de ceux qui l'ont précédé sur trois points:

- * un large domaine de températures a été exploré;
- * la cellule contenant le gaz diffusant a été placée à l'intérieur de la cavité du laser excitateur, afin d'augmenter le signal;
- * nous nous sommes attaché à analyser les spectres avec un soin particulier.

Nous avons utilisé un laser multimode et un monochromateur à réseau. Les élargissements parasites des raies qui en résultent sont comparables à l'élargissement DOPPLER (cf. I.1.6.), soit $0,04 \text{ cm}^{-1}$ dans notre cas. Toutes causes confondues, notre résolution expérimentale atteignait $0,2 \text{ cm}^{-1}$, ce qui représente typiquement l'élargissement d'une raie dû aux collisions sous 2 atm.

Comme nous l'avons exposé en II.1., il aurait été fort intéressant de pouvoir comparer, pour une même valeur de J, les largeurs d'une raie S(J) et d'une raie Q(J); mais ce projet est irréalisable sur un spectre de rotation pure, puisque toutes les raie

Q(J) sont superposées. Pour le mettre en oeuvre, il aurait fallu étudier le spectre de rotation vibration (*). La résolution dont nous disposons ne nous l'a pas permis.

Le dispositif expérimental que nous avons adopté ne s'y prêtant pas (nous verrons ultérieurement pourquoi), nous n'avons pas cherché à analyser la raie RAYLEIGH dépolarisée. Notons cependant que des travaux ont été consacrés à cette question, notamment dans le cas de l'azote [III.8] (l'oxygène s'y prête mal, à cause de la présence des satellites; cf. I.A2.). Nous n'avons donc étudié que la branche STOKES des spectres; il n'y a pas lieu, en effet, d'espérer tirer des informations supplémentaires de la branche anti-STOKES qui présente en outre le désavantage d'être moins intense (cf. I.2.2.). Sauf mention du contraire, les raies dont nous parlerons par la suite seront donc des raies S.

Après avoir exposé, dans cette première partie, les grandes lignes de notre travail expérimental et les raisons qui nous ont conduit à l'entreprendre, nous décrirons, dans la seconde partie, notre dispositif expérimental puis, dans la troisième, la méthode que nous avons mise au point pour analyser les quelque 500 spectres que nous avons enregistrés. Certains détails plus technologiques, concernant notre cellule intra-cavité, et un algorithme rapide destiné à analyser un profil de raie sont reportés dans les annexes III.A1 et III.A2. Enfin, dans une quatrième partie, nous présentons une synthèse de nos résultats expérimentaux.

(*) A cause du couplage rotation-vibration [III.1], les raies Q(J) du spectre de rotation-vibration ne coïncident pas (transitions $\Delta J = 0$ et $\Delta v = \pm 1$; à la température ambiante, seules les transitions $v=0 \rightarrow v=1$ sont observables).

III.1.2. Grandeurs mesurables.

Compte tenu de la complexité du calcul d'un spectre (cf. chap. II), on peut a priori adopter deux attitudes pour exploiter les spectres expérimentaux. La première, la plus confortable pour l'expérimentateur, est d'éliminer, autant que faire se peut, tous les phénomènes parasites (élargissement par la fonction d'appareil, raie RAILEIGH polarisée ...) et de confronter directement, dans sa totalité et dans sa complexité, un spectre expérimental au résultat du calcul correspondant, puis de chercher, plus ou moins empiriquement, à ajuster quelques paramètres pour améliorer l'accord. C'est la méthode dont on ne peut que se contenter dès lors qu'une description en termes de raies juxtaposées n'est plus adéquate. Ainsi ont été mis en évidence, par exemple, des effets de rétrécissement par le mouvement [III.5-7, 30a-b, 31]. Mais on voit trop en quoi cette méthode est lourde et peu satisfaisante.

Toutefois, tant que l'on reste dans le domaine des densités modérées où les raies sont relativement isolées, une analyse plus détaillée des spectres expérimentaux est possible, en termes de raies lorentziennes juxtaposées et légèrement déformées par la fonction d'appareil. Adoptant cette démarche, nous avons vérifié que cette description était adéquate (nous verrons cependant que certaines restrictions doivent être apportées). Nous avons donc mesuré des largeurs de raie et, après avoir constaté qu'elles variaient linéairement avec la densité - manifestation de ce que les collisions faisant intervenir plus de deux molécules jouent un rôle négligeable -, nous en avons déduit des coefficients d'élargissement $w_J(T)$, fonctions du nombre quantique de rotation J et de la tempé-

rature T. Toute l'information disponible dans nos spectres expérimentaux se trouve donc résumée dans ces nombres (aucun déplacement significatif des centres de raie n'a été mis en évidence).

III.1.3. Objectifs poursuivis.

Les résultats numériques que nous avons obtenus concernant ces gaz présentent assurément un intérêt par eux-mêmes (*).

Néanmoins, l'époque des travaux exploratoires étant révolue, le problème auquel nous devons essayer d'apporter une réponse est le suivant: l'effet RAMAN spontané peut-il apporter des contributions significatives à l'étude des potentiels d'interaction? Fournit-il sur ceux-ci une information fiable, sensible et complète? Nos méthodes expérimentales sont certainement susceptibles d'être améliorées; le méritent-elles? Ces questions, auxquelles nous ne donnerons ici que quelques éléments de réponse éclaireront l'esprit dans lequel nous avons mené ce travail.

Quelques arguments simples incitent de prime abord à répondre positivement. En premier lieu, l'élargissement des raies est un phénomène où l'interaction entre molécules se manifeste à l'ordre le plus bas et non pas comme un terme correctif dont la détermina-

(*) On utilise actuellement cette technique - ou, mieux, la diffusion RAMAN anti-STOKES cohérente (DRASC) - pour analyser, en composition, en température et en densité, certains mélanges gazeux, par exemple dans une tuyère [III.9]. La technique du DRASC, à cause notamment de l'ampleur du signal qu'elle fournit, suscite un intérêt croissant. Mais l'analyse des profils de raie est notablement plus compliquée [III.10] et serait simplifiée si l'on disposait des largeurs de raie dans le cas de l'effet RAMAN spontané.

tion expérimentale est malaisée (coefficients du viriel, typiquement). Il s'agit donc d'un effet a priori sensible.

Par ailleurs, on peut faire varier deux paramètres: d'une part, en comparant les comportements des diverses raies du spectre, on verra comment "réagissent" dans une collision des molécules qui, tournant à des vitesses différentes, possèdent, si l'on peut dire, des "horloges internes" différentes; d'autre part, en faisant varier la température, on déplace à volonté la distribution de BOLTZMANN des énergies de collision, atténuant ainsi l'effet obscurcissant de la moyenne thermique que nous impose la nature.

On aura donc accès à un nombre relativement élevé de grandeurs expérimentales dont on peut raisonnablement espérer qu'elles seront riches en information, au moins dans un certain domaine, sur le potentiel (fonction au minimum de deux variables) que l'on cherche à déterminer.

Mais ce premier enthousiasme doit être tempéré.

III.1.4. Limites de ce projet.

Nous avons longuement exposé, au chapitre II, les difficultés qui résultent de l'état actuel de la théorie: les potentiels d'interaction à tester doivent être injectés en amont de calculs longs, presque entièrement numériques et parsemés d'approximations incertaines. En outre la sensibilité des résultats n'est pas toujours aussi grande qu'on aurait pu l'espérer et il n'est pas immédiat de savoir quelle est la partie du potentiel dont l'influence est déterminante.

Faute d'accomplir des progrès spectaculaires dans ce domaine (ils sont assurément possibles, mais feront vraisemblablement appel à des moyens de calcul considérables), on peut au moins se proposer d'obtenir des résultats expérimentaux précis, quitte à ce que leur interprétation ne soit pas, dans un premier temps, parfaitement satisfaisante.

Sans doute n'est ce pas le fait du hasard si aucun des travaux précédents consacrés à ce type de mesure n'a abordé sérieusement le problème de la précision des mesures. Il s'agit en effet d'une question délicate, où interviennent à la fois la nature du bruit qui affecte le signal et la méthode de dépouillement des spectres utilisée; nous l'examinerons en III.A2. Nous pensons avoir atteint une précision de quelques % dans les cas les plus favorables; mais nous verrons que de multiples raisons concourent à rendre cette affirmation discutable. En dernière analyse, la question, à laquelle nous ne savons pas véritablement répondre, est: en quoi le plus ou moins bon accord que l'on constate a posteriori entre le spectre expérimental et la description analytique que nous en donnons nous renseigne-t-il sur la précision des valeurs des largeurs que nous mesurons?

Il est clair que le seul facteur véritablement irréductible dans ce domaine est le "bruit de grenaille" (shot noise) résultant de ce que le signal enregistré est un nombre de photons. Nous pensons que, dans les conditions où nous avons opéré, en plaçant la cellule à l'intérieur de la cavité du laser excitateur (ce point sera développé en III.2.) ce phénomène était prépondérant. Il est clair, dès lors, que les progrès que l'on peut espérer accomplir en matière de précision sont proportionnels à la racine carrée du

signal, ce qui n'est guère encourageant. Contrairement aux mesures de position de raie, où des progrès spectaculaires ont pu être obtenus en s'affranchissant de l'élargissement DOPPLER, il n'y a pas de miracle à espérer concernant les largeurs.

III.1.5. Choix des gaz étudiés.

Si l'on excepte l'hydrogène et ses isotopes, dont le cas est tout à fait exceptionnel, à cause de leur légèreté, et qui ont d'ailleurs été amplement étudiés (cf. III.1.7.), les meilleurs candidats pour le type de mesure que nous nous proposons sont à rechercher parmi les molécules relativement légères, dont les raies ne sont pas trop rapprochées, de façon à ce qu'un large domaine de densité puisse être exploré sans que les ailes de raies se recouvrent exagérément. L'oxygène ($B=1,437 \text{ cm}^{-1}$ [III.4]) et l'azote ($B = 1,990 \text{ cm}^{-1}$ [III.3]) entrent dans cette catégorie.

Par ailleurs il s'agit de molécules simples et usuelles dont les potentiels d'interaction ont fait l'objet de multiples études tant théoriques qu'expérimentales, en sorte que des confrontations peuvent être espérées.

Certes leurs spectres RAMAN de rotation pure ont déjà été étudiés expérimentalement (une revue de ces travaux est faite en III.1.6). Mais, comme nous le verrons, les mesures de référence, celles de JAMMU et al. [III.11], sont assez anciennes et susceptibles d'être améliorées. En outre, elles n'ont été faites qu'à température ambiante, et, comme nous l'avons dit, notre projet était d'explorer un large domaine de température.

D'autres raisons incitent au choix de l'oxygène et expliquent que nous lui avons consacré d'importants efforts. Tout d'abord, sa polarisabilité anisotrope est assez élevée et, comme, par ailleurs, seules les raies correspondant à un niveau de départ de N impair sont présentes dans le spectre (cf. I.A1.5), l'intensité totale disponible se trouve concentrée dans un nombre moindre de raies. Le signal est donc relativement confortable. Pour la même raison, les raies sont artificiellement espacées ($8B = 11,5 \text{ cm}^{-1}$), en sorte que les problèmes que posent les recouvrements d'ailes quant au dépouillement des spectres sont simplifiés.

En contrepartie, la structure fine du spectre (cf. I.A2) complique notablement l'analyse des premières raies, et notamment celle du triplet $S(1)$. Mais ce triplet posait également un problème intéressant: on pouvait se placer dans des conditions (10-20 Amagat) où ses composantes, espacées de $2,0 \text{ cm}^{-1}$, se recouvraient fortement tout en restant presque isolées des raies voisines. Il y avait donc là une occasion de mettre en évidence simplement un effet de recouvrement de raies. Force nous a été, malheureusement, de constater que tel n'était pas le cas.

Après avoir étudié l'azote et l'oxygène purs, dans un large domaine de température (100-400 K), nous nous sommes intéressés à leurs mélanges avec des gaz rares (hélium, néon et argon) ainsi que, pour l'azote seulement, avec l'hydrogène et le deutérium. Nous n'avons pas exploré des températures aussi basses que pour les gaz purs parce que l'équation d'état de tels mélanges est alors mal connue, en sorte que nous n'aurions pu ni déterminer leur densité avec la précision requise ni avoir la certitude que l'un des composants ne se condensait pas.

Il est clair que les difficultés de l'analyse théorique rendent plus attrayants les mélanges molécules linéaires-gaz rares ou molécules linéaires-molécules sphériques. Notons toutefois que l'on ne peut se dispenser de l'étude préalable du gaz pur, dont l'intérêt n'est, de toute façon, pas négligeable. Sauf, en effet, à opérer à des concentrations de molécules actives extrêmement faibles et, par suite, avec un signal dérisoire, il faut être en mesure, pour interpréter les spectres, d'estimer la contribution des collisions des molécules actives entre elles.

III.1.6. Travaux expérimentaux antérieurs sur l'oxygène et l'azote.

Quelques mesures d'élargissement de raie ont été publiées dans les années 1960-4 [III.12-5]. Mais il ne semble pas que l'on doive leur accorder une confiance démesurée. En outre, elles ne sont pas exhaustives.

La seule étude expérimentale approfondie est due à JAMMU et al. (1966) [III.11]. Elle concerne l'oxygène et l'azote purs, ainsi que leurs mélanges avec l'hélium et l'argon, à la température ambiante, sous des pressions comprises entre 5 et 43 Atm. Des résultats concernant CO et CO₂ sont également rapportés dans cette publication. Les valeurs expérimentales obtenues par ces auteurs étaient destinées à être comparées au calcul de VAN KRANENDONK (1963; exposé général de la théorie dans [III.16]; première application à l'azote dans [III.17]). L'accord avec ce premier calcul (valeurs théoriques excédant les valeurs expérimentales de 18 à 30%) avait été jugé bon, parce que l'allure générale de la variation du coef-

ficient d'élargissement avec J était reproduite (cf. fig. III.1). Un calcul plus raffiné de GRAY et VAN KRANENDONK [III.18] avait donné des résultats moins satisfaisants, aussi bien pour l'azote (cf. fig. III.1) que pour l'oxygène (cf. fig. III.2).

Notons que FLETCHER et RAYSIDE avaient, dans une certaine mesure, confirmé les résultats de JAMMU et al. concernant l'oxygène, dans le cadre, il est vrai, d'une étude dont l'objectif principal était de déterminer, par une spectroscopie à haute résolution, les constantes rotationnelles de cette molécule [III.4].

Plus récemment, MURPHY et CHANG [III.38], ont étudié en DRASC le spectre de rotation pure de l'azote, entre 135 K et la température ambiante, dans la perspective de déterminer ainsi la température du gaz. Leurs mesures, sur la précision desquelles ils donnent peu de détails, sont en accord avec celles de JAMMU et al. moyennant une correction en \sqrt{T} , ce qui signifierait que les sections efficaces de collision sont indépendantes de la température.

On pouvait donc être tenté de considérer comme définitives les mesures de JAMMU et al. et de chercher plutôt à raffiner les calculs de VAN KRANENDONK auxquels d'évidents reproches pouvaient être adressés (traitement perturbatif au second ordre de la matrice S , trajectoires rectilignes, description inadéquate du potentiel à courte portée ...). C'est ce qu'ont fait SRIVASTAVA et ZAIDI [III.19a] et, plus récemment, ROBERT et BONAMY [III.19b] qui, pour l'azote, ont obtenu un accord plus que satisfaisant (cf. fig. III.1).

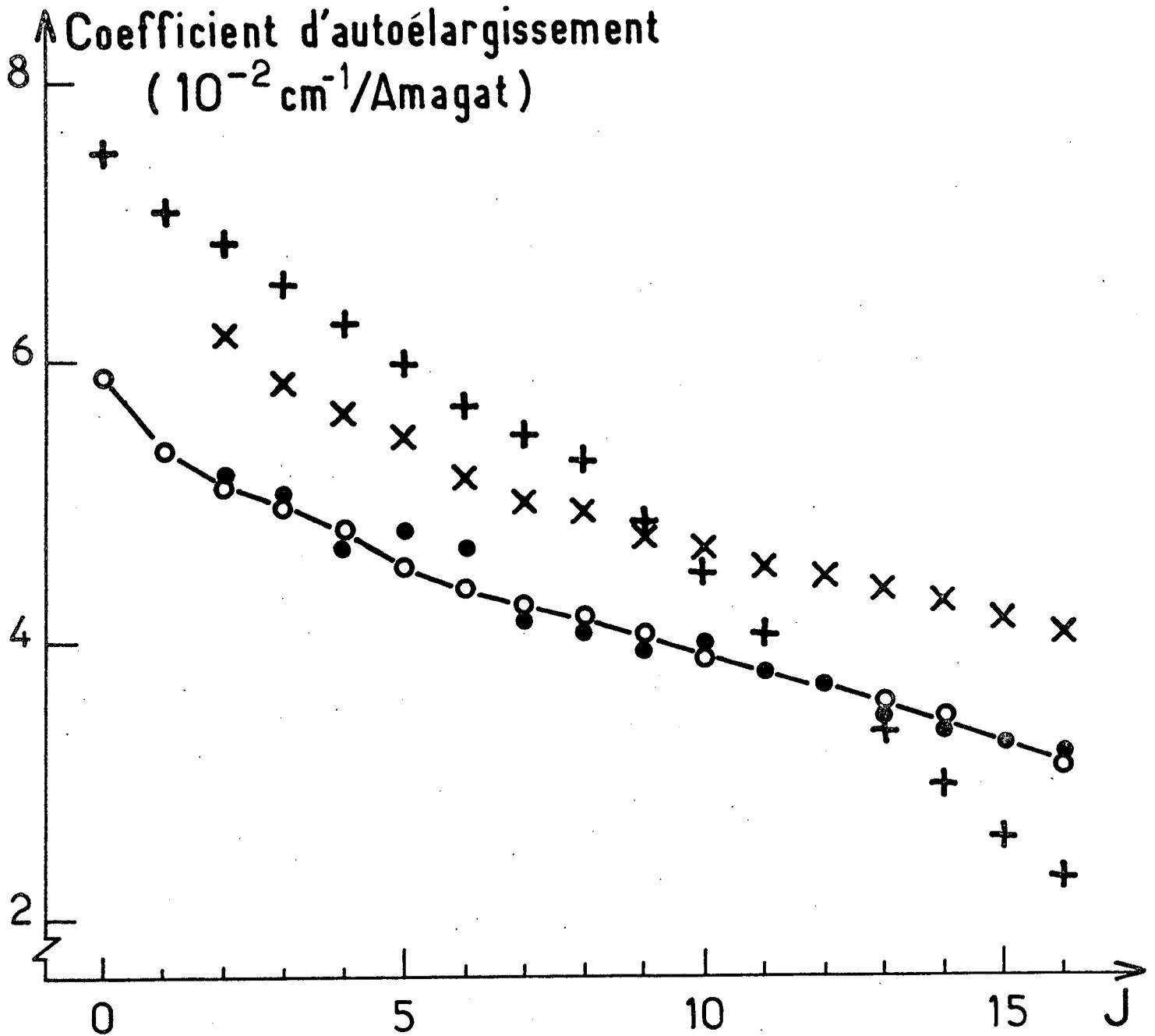


Figure III.1: Coefficients d'auto-élargissement des raies RAMAN de rotation pure de l'azote.

Exp. JAMMU et al. (1966) [III.11]: ○ ○ ○ ○
 Thé. VAN KRANENDONK (1963) [III.17] x x x x
 GRAY et VAN KRANENDONK (1966) [III.18] + + + +
 SRIVASTAVA et ZAIDI (1977) [III.19] ○ ○ ○ ○

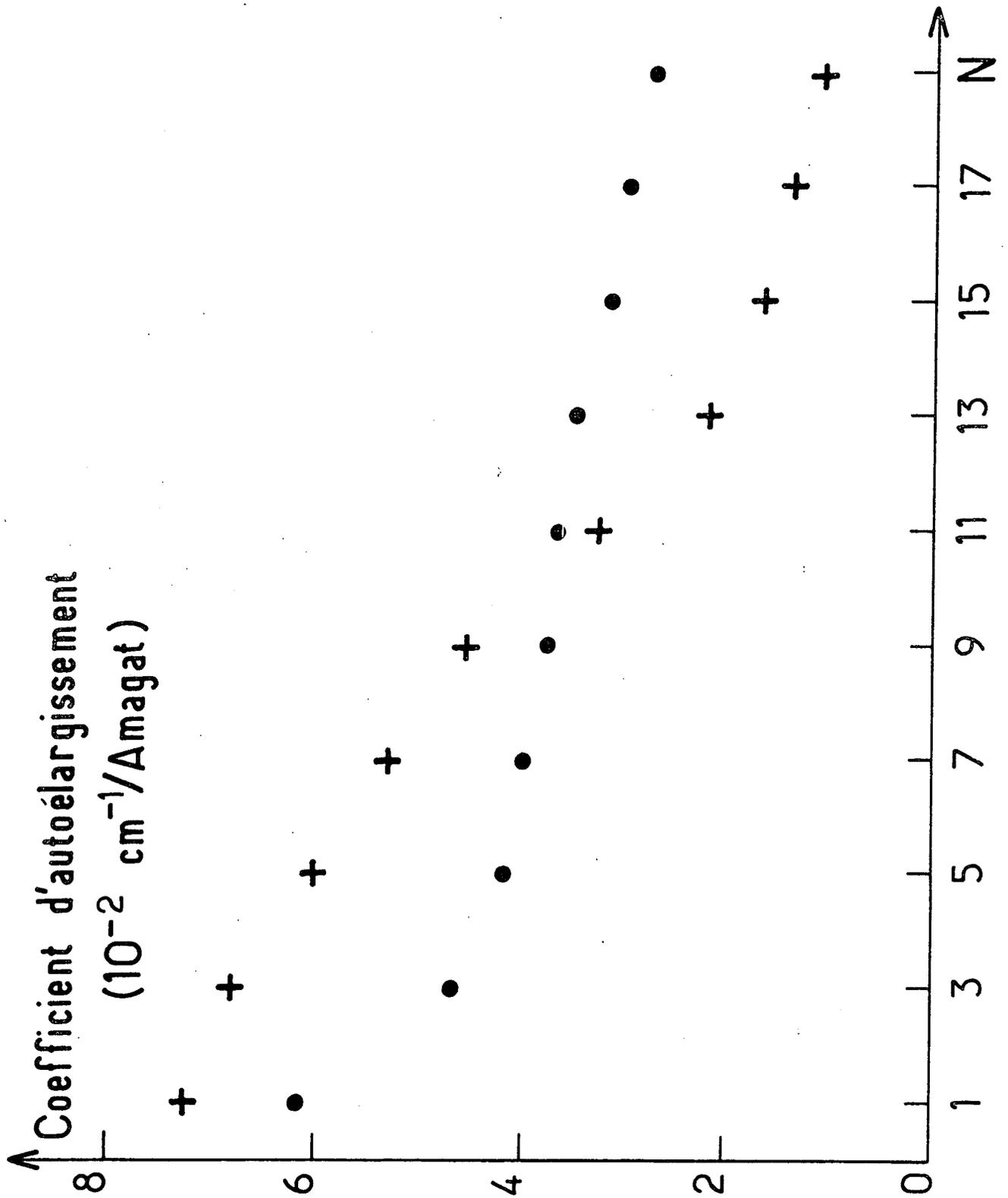


Figure III.2: Coefficients d'auto-élargissement des raies RAMAN de rotation pure de l'oxygène.

Exp. JAMMU et al. (1966) [III.11]:

● ● ● ●

Thé. GRAY et VAN KRANENDONK (1966) [III.18]

+ + + +

Pour remarquable qu'il soit, le travail de JAMMU et al. pouvait cependant être remis en cause sur divers points:

- * La source excitatrice utilisée étant une lampe à mercure, le signal disponible n'était certainement pas considérable (des temps d'exposition des plaques photographiques atteignant 18 heures ont été nécessaires dans certains cas).

- * L'usage de plaques photographiques, dont la réponse n'est pas forcément linéaire en fonction du signal, était contestable pour mesurer des largeurs de raies; il ne semble pas que ce point ait fait l'objet de contrôles précis.

- * La largeur de leur fonction d'appareil ($0,6 \text{ cm}^{-1}$) a contraint ces auteurs à accorder beaucoup d'importance à des mesures effectuées à des densités relativement élevées où l'on peut suspecter l'intervention des collisions faisant intervenir plus de deux molécules.

- * La structure en triplet des premières raies de l'oxygène n'a été prise en compte que sommairement, uniquement pour $N = 1$, et, probablement, sur la base d'un calcul erroné des intensités (cas b de HUND pur; cf. I.A2.3-4).

- * Enfin et surtout, la procédure adoptée pour dépouiller les spectres, fondée sur une simple mesure des signaux au centre d'une raie et aux deux minima qui l'encadrent, était assez sommaire, quoi qu'en laisse penser l'accord, apparemment excellent, présenté par ces auteurs entre une raie expérimentale et la description analytique qu'ils en donnent. Nous reviendrons sur ce point, lorsque nous décrirons notre méthode.

- * Dans le même ordre d'idées, on peut également critiquer la procédure adoptée par ces auteurs pour soustraire l'élargissement dû à

la fonction d'appareil (extrapolation à densité nulle), qui les a conduits à conclure que celle-ci était également lorentzienne et donc à soustraire de leurs mesures un terme correctif constant. Ce dernier point explique d'ailleurs probablement en partie le fait que leurs valeurs des coefficients d'élargissement soient inférieures aux nôtres.

Il n'était donc pas inutile de reprendre ces mesures.

Rappelons enfin, pour être exhaustif, divers travaux sur les spectres de vibration ($v=0 \rightarrow v=1$).

Pour l'oxygène, les positions des raies ont été mesurées avec grande précision par LOETE et BERGER [III.2] et par FLETCHER et RAYSIDE [III.4], qui rapportent en outre des mesures assez sommaires d'élargissements à faible densité, en accord avec celles de JAMMU et al.

Pour l'azote, les positions des raies ont été mesurées par BENDSTEN [III.3]. Des mesures d'élargissement, portant sur la branche Q, ont été effectuées, en DRASC, par HALL [III.36] et, par effet RAMAN stimulé, par OWYOUNG et coll. [III.37a-b]; mais ces résultats, annoncés comme préliminaires, n'ont pas été confirmés à notre connaissance. Par ailleurs, le rétrécissement par le mouvement de la branche Q a donné lieu à de nombreux travaux expérimentaux, parmi lesquels on peut noter ceux de MAY et al. [III.5], prolongés par WANG et WRIGHT [III.6], ceux de LE DUFF [III.7] et, plus récemment, ceux de HALL et al. [III.35]. Il est clair toutefois que l'on ne peut guère espérer opérer des rapprochements entre ces résultats et les nôtres. Notons cependant une étude récente de ROSASCO et al. sur la branche Q de l'azote (température ambiante; 0,04-2,0 Atm.) sur laquelle nous reviendrons.

III.1.7. Autres molécules susceptibles d'être étudiées.

Au prix de modifications mineures, concernant essentiellement les programmes de dépouillement des spectres, notre montage expérimental pourrait être utilisé pour l'étude de molécules telles que CO, CO₂ et C₂H₂, qui ont en commun avec O₂ et N₂ d'être suffisamment légères pour que leurs raies ne soient pas trop rapprochées (*).

CO a été étudié, à l'état pur, par JAMMU et al. [III.11]. Le rétrécissement par le mouvement de la branche Q de son spectre de vibration a fait l'objet d'une étude parallèle à celle de N₂ [III.6-7]. Cette molécule présente l'inconvénient d'avoir une polarisabilité anisotrope faible, en sorte que le signal l'est aussi et que l'analyse des premières raies S(J) est rendue difficile par la présence des ailes de la raie RAYLEIGH. Après avoir obtenu quelques résultats préliminaires peu satisfaisants, nous avons arrêté son étude.

L'étude la plus récente de CO₂, pur et mélangé à des gaz rares, a été réalisée dans notre laboratoire par HERPIN et LALLEMAND [III.20] qui, sur la base de la théorie de VAN KRANENDONK [III.16], ont montré l'influence de l'interaction répulsive à courte portée. Cette molécule est attrayante à cause de sa polarisabilité anisotrope élevée. Mais l'analyse des spectres est compliquée, à température ambiante, par le fait que le premier niveau de vibration n'est pas

(*) B = 1,923 cm⁻¹ pour CO [III.21b]
 0,390 cm⁻¹ pour CO₂ [III.21c] (une raie sur deux est
 1,177 cm⁻¹ pour C₂H₂ [III.21d] absente)
 0,848 cm⁻¹ pour C₂D₂ [III.21e]

totalement dépeuplé (#).

La seule étude concernant C_2H_2 remonte, à notre connaissance, à 1962 [III.13].

Les hydracides pourraient exercer un certain attrait sur les expérimentateurs parce que leurs raies sont relativement espacées (*). Mais leur réactivité chimique pose des problèmes technologiques délicats et est en tout cas incompatible avec notre dispositif expérimental dans lequel des miroirs traités se trouvent à l'intérieur de la cellule contenant le milieu diffusant (cf. III.2.3.). Des mesures d'élargissement de raie, réalisées avec une résolution médiocre, sont rapportées par RICH et WELSH [III.22] et par FABRE et al. [III.23] pour HCl à température ambiante. Des résultats analogues concernant HF sont dûs à LE DUFF et HOLZER [III.24]. Enfin, une étude très complète, relative à HCl , DCl , HBr et DBr , purs ou mélangés à des gaz rares ainsi qu'à quelques autres solvants, a été publiée par PERCHARD et al. [III.25], l'accent y étant surtout mis sur le comportement des spectres à haute densité.

On ne peut terminer cette revue sans mentionner les travaux considérables dont ont fait l'objet l'hydrogène et ses isotopes. La technique spectroscopique à utiliser est très différente puisque,

(#) On observe, par suite, des raies peu intenses, correspondant à des transitions $(v=1, J) \rightarrow (v=1, J \pm 2)$, qui alternent avec celles du spectre de rotation pure parce que les sous-niveaux de rotation peuplés pour $v=1$ sont de parité opposée à ceux qui le sont pour $v=0$ (cf. I.A1.5).

(*) $B = 20,5 \text{ cm}^{-1}$ pour HF [III.21a]
 $10,4 \text{ cm}^{-1}$ pour HCl [III.21b]
 $5,4 \text{ cm}^{-1}$ pour DCl [III.21b]
 $8,4 \text{ cm}^{-1}$ pour HBr [III.21b]

d'une part, les raies sont très espacées (*), d'autre part, leur coefficient d'élargissement est faible (de l'ordre de $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{Amagat}$ [III.26a]). On doit donc employer un interféromètre de FABRY-PEROT, en série avec un pré-monochromateur sommaire. Faisant suite aux premiers travaux de MAY et col. [III.26a-b], les mesures les plus complètes d'élargissements et de déplacements sur le spectre de rotation pure sont dues à KEIJSER et al. [III.27a-b]. Elles mettent en évidence des phénomènes de résonance (%). Elles ont été récemment complétées par les travaux de HERMANS [III.27c].

Mentionnons encore l'étude par spectroscopie DRASC de la branche Q du spectre de vibration [III.28a-b,29], la mise en évidence [III.30a-b] et l'interprétation [III.31a-b] de son rétrécissement par le mouvement et enfin l'étude de l'effet DICKE (cf. 1.1.6.) [III.32a-b,33a-c,34].

(*) $B = 59,3 \text{ cm}^{-1}$ pour H_2
 $44,7 \text{ cm}^{-1}$ pour HD
 $29,9 \text{ cm}^{-1}$ pour D_2
 $39,7 \text{ cm}^{-1}$ pour HT
 et $20,0 \text{ cm}^{-1}$ pour T_2 (d'après [III.21b]).

(%) Pour H_2 (resp. D_2) pur, les raies de J impair (resp. pair) ont un coefficient d'élargissement supérieur aux raies de J pair (resp. impair), parce qu'elles correspondent à des niveaux plus peuplés (cf. A1.5.) qui sont donc plus fréquemment l'objet de transferts résonnants d'excitation. Ce point a été confirmé par une étude où l'on faisait varier artificiellement la concentration des "espèces" ortho- et para- [III.27b]. Le phénomène n'apparaît pas avec la même évidence dans le cas de HD.

III.2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

III.2.1. Source excitatrice.

Nous avons utilisé un laser à argon ionisé (Coherent Radiation Laboratories, modèle CR 8). Les longueurs d'onde disponibles sont répertoriées dans la référence [III.40].

Pour la plupart de nos mesures, nous avons utilisé l'une des deux raies les plus intenses: $\lambda = 4.880 \text{ \AA}$ (*). En fonctionnement normal, la puissance disponible est d'environ 2,5 W. Nous l'avons artificiellement multipliée par un facteur de l'ordre de 10 en plaçant la cellule contenant le milieu diffusant à l'intérieur de la cavité du laser (cf. III.2.3.).

A l'aide d'un étalon de FABRY-PEROT disposé dans la cavité, on pourrait rendre le laser monomode et réduire sa largeur de raie à 10^{-3} cm^{-1} [III.41]. Mais la perte de puissance qui en résulte n'était pas justifiée, dans notre cas, puisque nous devons, de toute façon, nous accommoder d'un élargissement DOPPLER de $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (qui aurait cependant pu être réduit, si nous avions utilisé la diffusion vers l'avant au lieu d'opérer à 90° du faisceau incident; cf. I.1.6.) et de la résolution intrinsèque de notre monochromateur à réseau qui ne pouvait être meilleure que $0,1 \text{ cm}^{-1}$. En outre, la stabilité d'un

(*) Lorsque le gain du laser est très élevé, il peut apparaître une raie parasite (non répertoriée dans [III.40]), très peu intense mais suffisamment proche de la raie 5.145 \AA pour que la raie RAYLEIGH correspondante se superpose au spectre RAMAN centré sur 5.145 \AA . Un phénomène analogue se produit, mais moins fréquemment, au voisinage de la raie 4.880 \AA .

tel dispositif aurait été compromise par la présence de la cellule dans la cavité du laser.

La largeur de ce que nous appellerons désormais improprement notre fonction d'appareil, en y incluant toutes les causes d'élargissement précédemment évoquées, valait $0,2 \text{ cm}^{-1}$.

III.2.2. Dispositif expérimental classique.

Un montage très classique en diffusion de la lumière à 90° est schématisé sur la figure III.3. Le faisceau laser incident est focalisé par la lentille L_1 dans la cellule contenant le milieu diffusant, et l'on forme l'image du foyer, grâce à la lentille L_2 , sur la fente d'entrée du monochromateur (quelques miroirs plans sont en outre généralement nécessaires, parce que le faisceau est horizontal, cependant que la fente est verticale). Les miroirs sphériques M_1 et M_2 permettent de doubler approximativement, l'un, la puissance incidente, l'autre, le signal recueilli (*).

Divers procédés ont été imaginés pour augmenter l'efficacité de ce dispositif. Entre autres, la littérature abonde en descriptions de cellules multipassages (cf. par ex. [III.42a-d]). Sans entrer dans les détails, indiquons qu'un compromis doit être trouvé entre un nombre de passages du faisceau aussi élevé que possible et un volume illuminé aussi étroit que possible, si l'on souhaite en faire l'image sur la fente d'entrée d'un monochromateur. Il nous a

(*) Le fonctionnement du laser peut être perturbé si le miroir M_1 renvoie exactement le faisceau dans la cavité, ce que l'on évite en le désaxant légèrement.

semblé que la complexité des réglages à effectuer était peu compatible avec le fait que la cellule contenait un gaz sous pression et devait être thermostatée. Nous verrons, en III.2.5., que ce type de dispositif aurait présenté, dans notre cas, un autre inconvénient quant à la polarisation de l'onde incidente.

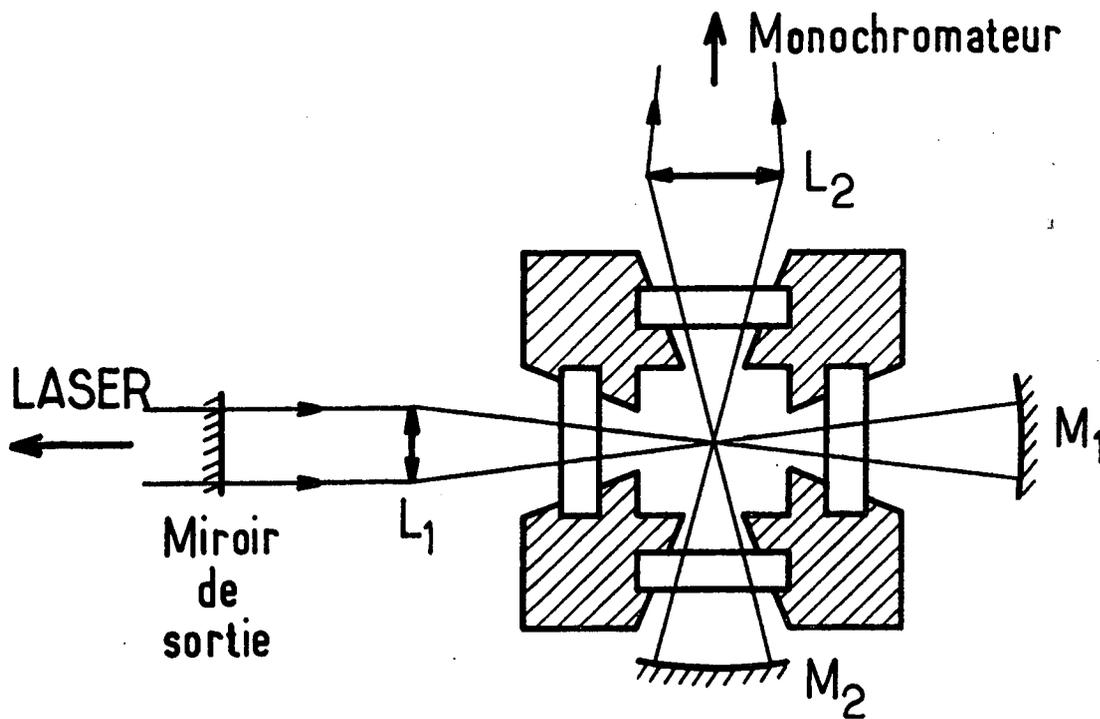


Figure III.3: Dispositif expérimental classique en diffusion de la lumière.

Une autre idée simple, qui ne peut manquer de venir à l'esprit, est de supprimer le miroir de sortie du laser dans le dispositif de la figure III.3. Le milieu diffusant se trouve alors à l'intérieur de la cavité. Pour que le résultat soit satisfaisant, il faut évidemment que les pertes supplémentaires ainsi introduites

n'excèdent pas trop celles que l'on évite en s'affranchissant du miroir de sortie partiellement transparent (coefficient de réflexion typiquement de 98%). L'efficacité d'un tel dispositif est discutée dans [III.43]. Un montage réunissant les avantages des systèmes multipassage et intracavité est décrit dans [III.44].

À notre connaissance, ces dispositifs n'avaient, jusqu'à présent, été mis en oeuvre qu'à température ambiante et avec des gaz sous faible pression, dans le cadre d'une spectroscopie de position de raies, ce qui, comme on le verra, simplifie notablement certains problèmes technologiques.

Quelques inconvénients de la méthode qui consiste à supprimer purement et simplement le miroir de sortie du laser sautent cependant aux yeux:

- * Le faisceau traverse deux fenêtres (quatre, si la cellule est placée dans un cryostat) et une lentille; malgré l'efficacité des traitements antireflet, les pertes ne sont pas négligeables.

- * La cellule contient un gaz sous pression, dont l'indice de réfraction est appelé à varier, modifiant ainsi les focales apparentes de la lentille L_1 et du miroir M_1 ; les réglages devront donc être repris si l'on change la densité du gaz.

- * Les fenêtres de la cellule ne peuvent pas être placées sous angle de BREWSTER, parce qu'elles sont traversées par un faisceau fortement convergent (source d'aberrations géométriques) et parce que cet angle dépend de l'indice du gaz.

Nous allons maintenant décrire la solution que nous avons adoptée.

III.2.3. Cellule intra-cavité.

Notre cellule est représentée schématiquement sur la figure III.4. Elle s'inspire d'un dispositif fréquemment utilisé dans les lasers à colorant.

Le faisceau, presque parallèle, issu du tube laser est focalisé par le miroir sphérique M_1 , légèrement désaxé, puis renvoyé sur lui-même par le miroir M_2 . Si la focale de ces miroirs est f et si la distance qui les sépare est $3f + \epsilon$, l'ensemble qu'ils constituent remplace un miroir de sortie du laser dont le rayon de courbure serait $R = f^2/\epsilon$.

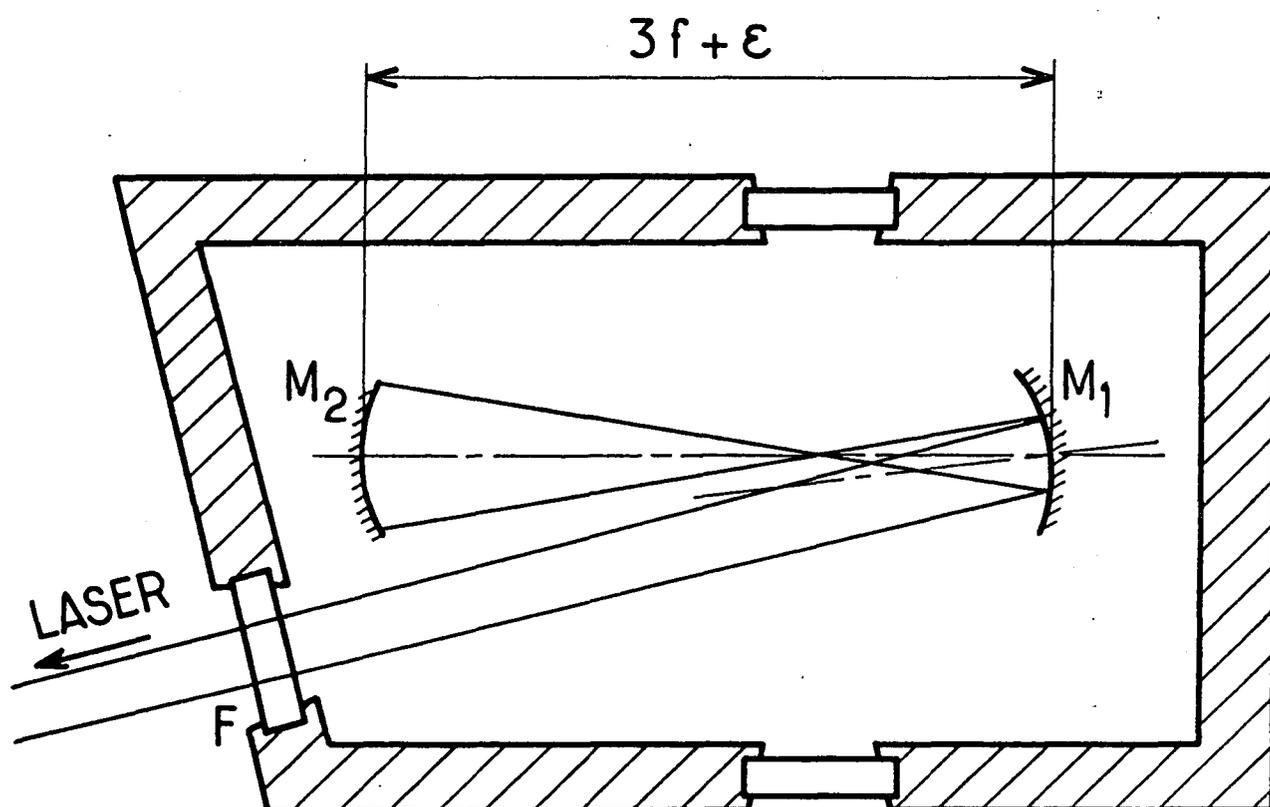


Figure III.4: Schéma de la cellule intra-cavité.

Les miroirs se trouvant placés à l'intérieur de la cellule, le faisceau ne traverse qu'une seule fenêtre (deux si celle-ci se trouve à l'intérieur d'un cryostat); en outre, la lentille L_1 du dispositif de la figure III.3. a été remplacée par un miroir, ce qui diminue les pertes.

Le diamètre du faisceau au point de focalisation est de 8μ et sa longueur de RAYLEIGH (moitié de la distance sur laquelle ce diamètre n'augmente pas d'un facteur supérieur à $\sqrt{2}$) vaut 0,1 mm.

Le faisceau qui traverse la fenêtre F étant presque parallèle, on pourrait la placer sous angle de BREWSTER. Mais cette solution est incommode parce que les réglages doivent être adaptés à la densité et à l'indice du gaz. Il n'y a, par contre, pas d'inconvénient à l'adopter pour la fenêtre du cryostat.

III.2.4. Limites de ce dispositif.

Il est certain que le gain en signal que l'on obtient grâce à ce dispositif (gain difficile à chiffrer exactement, parce que la puissance du laser n'est pas seule en cause) est un avantage considérable. Nous pensons avoir largement gagné un ordre de grandeur, du moins lorsque nous opérons à température ambiante, ce qui nous a permis d'effectuer une analyse assez rigoureuse des profils spectraux.

Quelques difficultés, qui se manifestent surtout à très basse température et dont les causes seront examinées en plus grand détail en III.A1.2., ne peuvent cependant être passées sous silence.

En premier lieu, le système n'est pas extrêmement stable: la cellule tout entière doit être considérée comme un miroir unique qu'il faut aligner convenablement par rapport au tube du laser. En fait, c'est le cryostat qui contient la cellule qu'il faut aligner. On ne s'étonnera donc pas de ce que, sur la durée d'un enregistrement (1/2 heure à 6 heures), on ait noté fréquemment une dérive de la puissance incidente, en général suffisamment lente pour être sans influence sur le profil de chaque raie prise individuellement, mais qui impliquait que nous ne pouvions pas nous fier à la théorie pour prévoir l'intensité relative des raies. Cet inconvénient devra être pris en considération lorsque, en III.3., nous examinerons la méthode de dépouillement des spectres. Il ne nous a cependant pas paru suffisamment grave pour que nous cherchions à y remédier (des solutions sont proposées en III.A1.2.)

En second lieu, la fenêtre d'entrée est soumise à des contraintes considérables (pression du gaz et dilatation différentielle), qui la rendent biréfringente. La polarisation du faisceau est alors moins bien définie. Il en résulte une perte de puissance notable, surtout à basse température et, par ailleurs, la raie RAYLEIGH polarisée devient plus intense, ce qui compromet évidemment l'analyse des premières raies RAMAN.

Notons qu'à cet égard notre dispositif est préférable, parce que le faisceau ne traverse qu'une seule fois la fenêtre d'entrée, à un dispositif multipassages (sauf si celui-là pouvait être entièrement placé à l'intérieur de la cellule, ce qui est peu compatible avec la finesse des réglages qu'il exige). Ce point est d'ailleurs aisément vérifiable, puisqu'il suffit, pour convertir notre montage en un dispositif multipassages, de remettre à sa place le

miroir de sortie du laser. On constate alors, d'une part, que la raie RAYLEIGH polarisée augmente considérablement, d'autre part, que le signal RAMAN diminue, parce que la puissance incidente est plus faible.

De même, les contraintes appliquées à la fenêtre d'entrée expliquent probablement que, dans certains cas, le laser ne fonctionnait de toute évidence pas sur un mode gaussien; le diamètre du faisceau au point de focalisation augmente et l'on perd du signal à cause de la finesse de la fente d'entrée du monochromateur.

Mentionnons enfin que, pour des raisons mal élucidées mais certainement liées à la présence d'un faisceau très intense dans le gaz, celui-ci était parfois le siège de mouvements turbulents qui interdisaient toute mesure. Ce point sera examiné en III.A1.2.; il est possible que l'on doive invoquer, pour l'expliquer, une très légère absorption du faisceau par le gaz.

III.2.5. Régulation de température.

Lorsque l'on opère à une température autre que l'ambiante, la cellule est placée à l'intérieur d'une enceinte à vide (*) dotée des fenêtres nécessaires au passage du faisceau excitateur et à l'observation de la lumière diffusée.

Elle est suspendue à un vase contenant un liquide dont la température est réglée à $\pm 1^\circ$ grâce à une résistance chauffante

(*) 10^{-4} torrs, ce qui est largement suffisant, mais délicat à assurer à cause du gaz sous pression dans la cellule.

convenablement asservie. Ce fluide peut être

- * de l'huile, si l'on opère à une température supérieure à l'ambiante;

- * de l'alcool refroidi à travers un serpentin par une circulation permanente d'azote liquide vaporisé, si l'on opère à une température comprise entre -100°C et l'ambiante;

- * de l'azote liquide, si l'on opère à une température voisine de 100 K.

Alors que le corps de la cellule est en laiton, de manière à ce que sa température soit aussi homogène que possible, le contact thermique qui la relie au thermostat est mauvais, de manière à ce que cette température soit aussi stable que possible. Il en résulte, en contrepartie, que la mise à l'équilibre du système est longue (elle peut demander 6 heures dans certains cas extrêmes).

Une résistance chauffante, fixée sur la cellule elle-même, permet de la maintenir à une température légèrement supérieure et, par l'intermédiaire d'un asservissement convenable, assure une régulation plus fine ($\pm 0,1^{\circ}$).

Un inconvénient de ce dispositif est qu'il ne permet pas d'explorer le domaine des températures comprises entre 110 et 180 K.

Un autre inconvénient est le suivant: comme nous l'avons expliqué en III.2.4., la cellule remplace le miroir de sortie du laser et doit être placée avec grande précision par rapport à celui-ci. En fait, c'est l'ensemble du dispositif décrit ci-dessus, à l'intérieur duquel se trouve la cellule, qu'il faut aligner. L'opération est évidemment plus délicate, à cause de sa moins grande stabilité mécanique.

III.2.6. Gaz et mélanges de gaz.

Nous avons utilisé des gaz fournis par l'Air Liquide, dont la pureté était supérieure à 99,995%. Aucune raie manifestant la présence d'impuretés n'a été mise en évidence sur les spectres.

La concentration en molécules actives de nos mélanges était de 1/3 environ, réalisant ainsi un compromis, qui, sans être nécessairement optimum, est certainement raisonnable, entre la nécessité de conserver un signal et celle d'être sensible aux collisions entre molécules actives et gaz étrangers.

Les mélanges d'oxygène et de gaz rares nous ont été également fournis par l'Air Liquide qui garantit une précision de 0,1% sur les concentrations (qui valaient 31,3%, 32,2% et 32,4% selon que le gaz rare est l'argon, le néon ou l'hélium).

Pour les mélanges d'azote avec d'autres gaz, nous avons utilisé un dispositif schématisé sur la figure III.5.

Les volumes V_1 et V_2 ($V_2 \approx 2V_1$), isolés par le robinet R et préalablement vidés, sont remplis, le premier d'azote, sous la pression P_1 , le second de gaz étranger, sous la pression P_2 ($P_1 \approx P_2$). Les équations d'état des deux gaz permettent de déterminer leurs densités ρ_1 et ρ_2 et donc les nombres $\rho_1 V_1$ et $\rho_2 V_2$ de molécules de chaque espèce. Le système étant isolé (R_1 et R_2 fermés), on ouvre R. Le tube qui relie V_1 à V_2 est nécessairement fin et le temps d'homogénéisation du mélange serait considérable. On accélère le processus en refroidissant alternativement V_1 et V_2 à la température de l'azote liquide, de façon à condenser les gaz dans l'un ou l'autre de ces volumes.

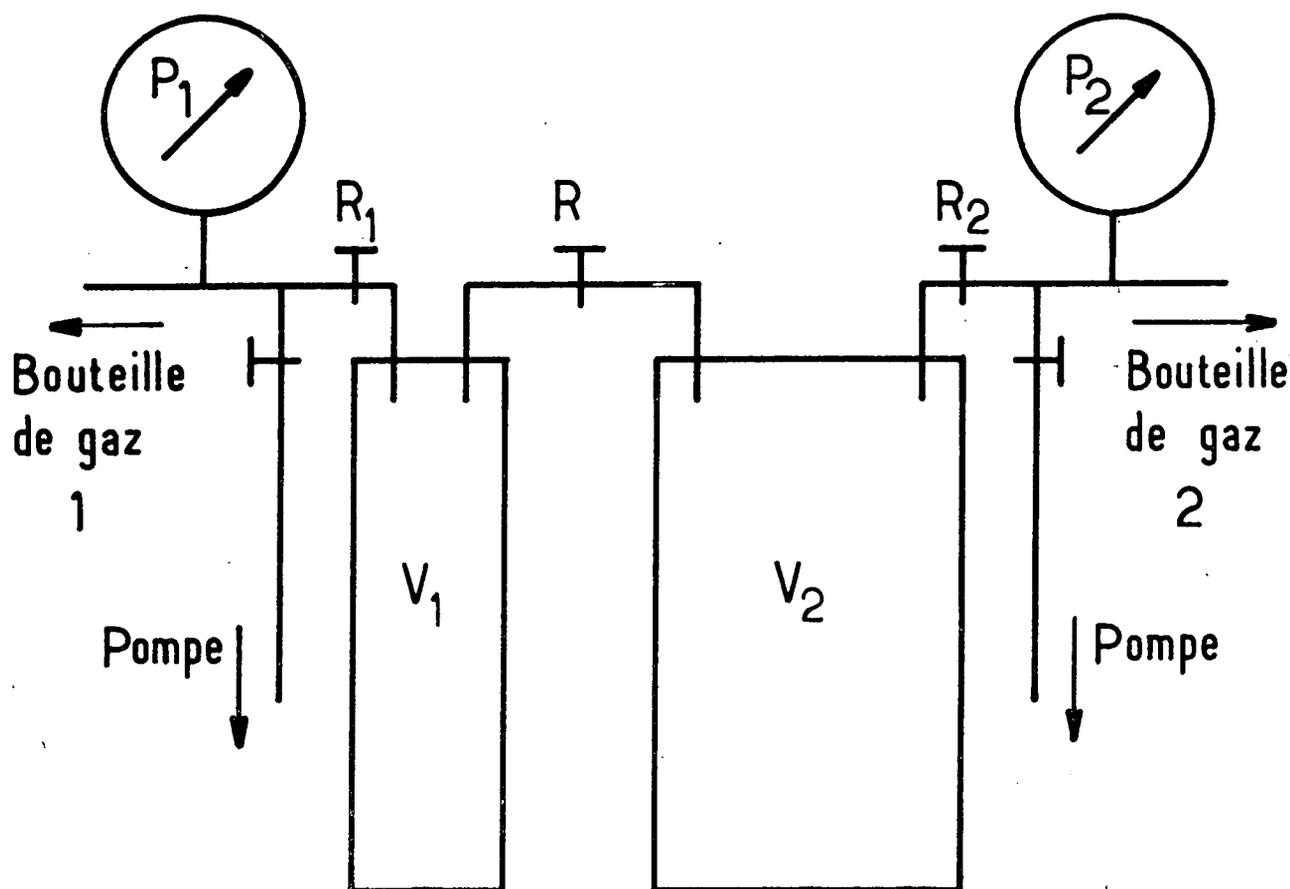


Figure III.5: Dispositif utilisé pour réaliser des mélanges binaires de gaz.

Nous n'avons pas de véritable certitude que les mélanges ainsi réalisés aient été parfaitement homogènes. Nous n'avons en effet pas réalisé l'étude des largeurs en fonction de la concentration qui aurait pu nous donner quelques indications à ce sujet. Notons toutefois que ROPER et HESS [III.48] ont utilisé un procédé analogue (ils mesuraient la vitesse du son dans des mélanges gazeux) et en ont prouvé l'efficacité.

Sauf une improbable erreur systématique de cette nature, l'incertitude sur le calcul de la concentration est négligeable.

III.2.7. Mesure de la température et de la densité du gaz.

Nous n'avons pas mesuré la température du gaz lui-même (à cause de la difficulté, pas insurmontable au demeurant, que l'on rencontre pour faire passer des connections électriques à travers une cellule qui doit supporter des pressions de 50 atm.). Nous avons admis que la température de la cellule (que nous mesurions par l'intermédiaire d'une résistance de platine) était bien celle du gaz. Il n'est pas absolument exclu qu'au point de focalisation du laser, celle-ci n'ait été quelque peu supérieure, si, comme nous l'avons suspecté en III.2.4., une très légère absorption avait lieu.

Il serait théoriquement possible de mesurer la température du gaz à partir des spectres enregistrés (rapport STOKES/anti-STOKES par exemple; cf. I.2.2.). Mais nous avons expliqué en III.2.4. pourquoi une mesure des intensités relatives de raies éloignées n'aurait pas été fiable. En outre, lorsque les raies se recouvrent nettement - c'est-à-dire lorsque l'on souhaiterait plus particulièrement effectuer ce genre de contrôle - on ne peut plus déterminer avec certitude à quelle raie appartient tel ou tel photon. Cette idée doit donc être abandonnée.

A très basse température (où nous n'avons opéré qu'avec des gaz purs), nous avons contrôlé nos mesures de température en les comparant à celles que l'on peut déduire de la pression de vapeur saturante [III.46].

Au total, nous ne pensons pas que la précision de ces mesures soit meilleure que $\pm 1^\circ$; cette incertitude se répercute sur la mesure de la densité.

La pression du gaz était mesurée à l'aide d'un manomètre de BOURDON, avec une précision de 1%. La densité était déduite d'équations d'état appropriées [III.46].

Compte tenu de ce qui précède, nous estimons que la précision sur la détermination de la densité est:

- * 1% à température ambiante;
- * 2% pour les températures autres que l'ambiante comprises entre 180 et 400 K;
- * 4% au voisinage de 100 K.

Cette incertitude se répercute sur la détermination des coefficients d'élargissement. On notera toutefois qu'elle n'a pas à être prise en considération lorsque l'on examine, à température fixée, le comportement de ces coefficients en fonction de J.

III.2.8. Collecte de la lumière diffusée.

Pour minimiser la diffusion RAYLEIGH polarisée (cf. I.1.5. et I.1.7.), on a le choix entre deux configurations géométriques:

- * la configuration dite V-H, nécessitant un analyseur (*),
- * la configuration dite H-H + H-V, qui n'en nécessite pas; la direction d'observation coïncide alors avec la polarisation de l'onde incidente. Nous avons adopté cette dernière solution parce qu'elle fournit un signal de 50% supérieur à la première.

(*) traditionnellement, H et V signifient "horizontal" et "vertical" et désignent, en premier, la polarisation incidente, en second, la polarisation diffusée; ces notations supposent que le faisceau excitateur et la direction d'observation sont dans un plan horizontal.

La lumière diffusée était recueillie à travers un objectif de focale 75 mm et d'ouverture $f/1,7$ qui formait l'image, grossie environ 5 fois, du faisceau focalisé dans la cellule sur la fente d'entrée du monochromateur ($15 \mu \times 10$ mm). L'ouverture d'entrée de celui-ci vaut $f/10$ parallèlement et $f/20$ perpendiculairement à la fente. La lumière diffusée est donc recueillie dans un angle solide Ω d'environ 0,12 stéradians.

On montre sans difficulté que le rapport entre les intensités intégrées de la raie RAYLEIGH polarisée d'une part et du spectre RAMAN dépolarisé d'autre part vaut:

$$(I_{RP}/I_{RA}) = (15/4\pi) (\bar{\alpha}/\beta)^2 \Omega$$

soit, dans le cas de l'oxygène ($\bar{\alpha} = 1,63 \text{ \AA}^3$, $\beta = 1,10 \text{ \AA}^3$ [III.47]),

$$(I_{RP}/I_{RA}) = 30\%$$

Cette quantité n'est pas très significative: il faudrait, pour évaluer dans quelle mesure la présence de la raie RAYLEIGH polarisée est une gêne pour l'analyse du spectre RAMAN, comparer les densités spectrales au niveau des premières raies RAMAN et, pour ce faire, connaître avec précision les ailes de la fonction d'appareil (puisque la raie RAYLEIGH polarisée est pratiquement infiniment fine; cf. I.1.5.). Nous verrons cependant en III.3.5. qu'une comparaison entre les spectres, enregistrés dans les mêmes conditions, de l'oxygène et de l'argon (dont la polarisabilité, purement isotrope, vaut $1,66 \text{ \AA}^3$ [III.47b]) permet de se faire une idée plus précise à ce sujet et montre que, dans les conditions où nous avons opéré, la présence de la raie RAYLEIGH polarisée n'exerçait qu'une influence minime sur l'analyse des premières raies STOKES mais interdisait celle de la raie RAYLEIGH dépolarisée.

Notons, à propos du dispositif de collecte de la lumière diffusée, qu'un compromis doit être trouvé entre deux excès également nuisibles pour le signal. Il faut en effet

* ne pas former une image trop grossie du faisceau sur la fente d'entrée, de façon à ce que celle-ci ne fasse pas office de diaphragme;

* ne pas trop réduire l'ouverture effective du système (c'est-à-dire celle du monochromateur vue à travers l'objectif).

Le calcul de ce compromis n'est pas simple lorsque le faisceau est gaussien, d'autant plus qu'il doit prendre en considération certaines contraintes géométriques liées à l'encombrement des appareils. Nous ne prétendons pas avoir adopté la meilleure solution. A cause des contraintes précédemment évoquées, nous avons été amené à privilégier plutôt l'ouverture du système au détriment de la finesse de l'image. Il serait sans doute plus judicieux d'adopter la solution inverse pour minimiser l'intensité de la raie RAYLEIGH polarisée.

III.2.9. Analyse spectrale du signal.

Nous avons utilisé un monochromateur JARELL ASH (modèle 25-100), d'une focale de 1 m, équipé d'un seul réseau à 300 traits/mm fonctionnant à l'ordre XI (transmission maximale, compte tenu d'un angle de "blaze" de 60°).

Les fentes d'entrée et de sortie avaient une largeur de 15 μ et une hauteur de 10 mm. Comme nous l'avons déjà dit, notre fonction d'appareil "effective" (incluant l'élargissement DOPPLER et la lar-

geur de la raie excitatrice) avait une pleine largeur à mi-hauteur de $0,2 \text{ cm}^{-1}$. L'analyse, malheureusement rétrospective, de l'influence de la résolution instrumentale sur nos mesures de largeur de raie (cf. III.A2.7., remarque 7) montre qu'il aurait sans doute été plus judicieux d'ouvrir un peu plus les fentes. Le gain en signal ainsi obtenu aurait largement compensé la perte en résolution.

Le dispositif d'entraînement du balayage était linéaire en longueur d'onde, et non pas, comme il aurait été préférable, en fréquence (*). Une légère correction (n'excédant pas 1% pour les raies les plus éloignées de la raie RAYLEIGH) a été faite pour en tenir compte.

Nous avons vérifié la linéarité de ce balayage en mesurant des positions de raie sur des spectres enregistrés à basse densité. Un léger défaut périodique a été mis en évidence, sans doute imputable à la vis d'entraînement. Mais la longueur de sa période (130 cm^{-1}) comparée aux largeurs de raie (quelques cm^{-1}) fait qu'aucune correction ne se justifiait quant à celles-ci. Par contre, il aurait fallu en tenir compte pour prévoir, lors du dépouillement des spectres, la position des centres de raie avec la précision requise. C'est la raison pour laquelle, lorsque nous avons mis au point les programmes de dépouillement, nous avons considéré que, pas plus que les intensités des raies (cf. III.2.4.), leurs positions n'étaient a priori connues.

(*) Ceci explique que, sur certains spectres que nous présenterons, l'aile STOKES se trouve à droite de la raie RAYLEIGH.

III.2.10. Détection et enregistrement des spectres.

La mesure du signal était effectuée par un photomultiplicateur HAMAMATSU R 464, doté d'une cathode dont le maximum de sensibilité se situe dans le bleu, en série avec une chaîne de "comptage de photons" comportant un préamplificateur, un discriminateur, un étage de mise en forme des impulsions et un compteur dont la dynamique est de 10^6 coups/minute (matériel R.I.D.L). Le bruit d'obscurité valait typiquement 5 coups/sec. (sans dispositif de refroidissement du photomultiplicateur).

Nous avons vérifié que, pour des signaux variant d'un facteur 100, la réponse du système de comptage de photons était, avec une précision suffisante, linéaire. Ceci veut dire que ce dispositif était fiable pour analyser une raie lorentzienne isolée sur un intervalle de fréquence égal à 10 fois sa largeur, soit, typiquement, 10 à 20 cm^{-1} de part et d'autre de son centre. Compte tenu de ce que l'écart entre deux raies consécutives vaut au plus 11,5 cm^{-1} (cas de l'oxygène), ceci est amplement suffisant.

Un sérialiseur, synchronisé avec le balayage du monochromateur permettait l'accumulation des spectres sous forme digitale puis leur transfert dans la mémoire d'un ordinateur HEATHKIT H11A.

Nous avons adopté un intervalle entre deux points de mesure

$$\delta\omega = 0,060 \text{ cm}^{-1}$$

correspondant à des vitesses de balayage du monochromateur de

$$0,120, \quad 0,060, \quad 0,024 \text{ ou } 0,012 \quad \text{cm}^{-1}/\text{seconde}$$

associées à des cadences d'acquisition des points de mesure de

$$0,5, \quad 1,0, \quad 2,5 \text{ ou } 5,0 \quad \text{secondes par point.}$$

Pour un spectre typique comportant 3000 points de mesure (180 cm^{-1}),

la durée d'acquisition variait donc entre 25 minutes et 4 heures.

Observons qu'en ce qui concerne la précision des déterminations de largeur de raie, il est, dans une certaine mesure, équivalent d'enregistrer un seul spectre lentement ou 10 spectres 10 fois plus vite, en opérant une moyenne sur les 10 déterminations ainsi obtenues; le signal total disponible est, dans les deux cas, le même. Toutefois, compte tenu de ce que des "accidents" en cours d'enregistrement étaient assez fréquents (chute brutale de la puissance du laser résultant d'un désalignement de la cellule par rapport à celui-ci; piégeage d'une poussière au point de focalisation du faisceau ...), nous avons généralement préféré enregistrer les spectres avec une relative rapidité.

III.3. MÉTHODE D'ANALYSE DES SPECTRES.

III.3.1. Vue d'ensemble.

Les spectres à analyser comptent, selon le gaz diffusant et selon sa température, entre 2.000 et 4.000 points de mesure, régulièrement espacés en fréquence (*) de

$$\delta\omega = 0,060 \text{ cm}^{-1}.$$

A cette échelle, la largeur de la fonction d'appareil vaut 3 points de mesure et celle d'une raie est typiquement comprise entre 15 et 30 points de mesure (1 à 2 cm^{-1}).

Nous avons enregistré, outre la raie RAYLEIGH (plus exactement ses ailes, à cause de la dynamique limitée de notre chaîne de comptage de photons), un certain nombre de raies STOKES (ou de triplets, dans le cas de l'oxygène); ce nombre varie, selon la température,

* entre 7 et 15 pour l'oxygène, la distance entre deux raies consécutives étant de

$$8B / \delta\omega \approx 180 \text{ points de mesure,}$$

* entre 10 et 25 pour l'azote, la distance entre deux raies consécutives étant de

$$4B / \delta\omega \approx 135 \text{ points de mesure.}$$

Les figures III.6-8 montrent quelques exemples typiques de spectres.

(*) Comme nous l'avons expliqué en III.2.9., le balayage du monochromateur était, en réalité, linéaire en longueur d'onde. Mais, à l'échelle d'une raie, ce point est sans importance. Il suffit d'opérer a posteriori une correction, évidente et minime, sur les largeurs.

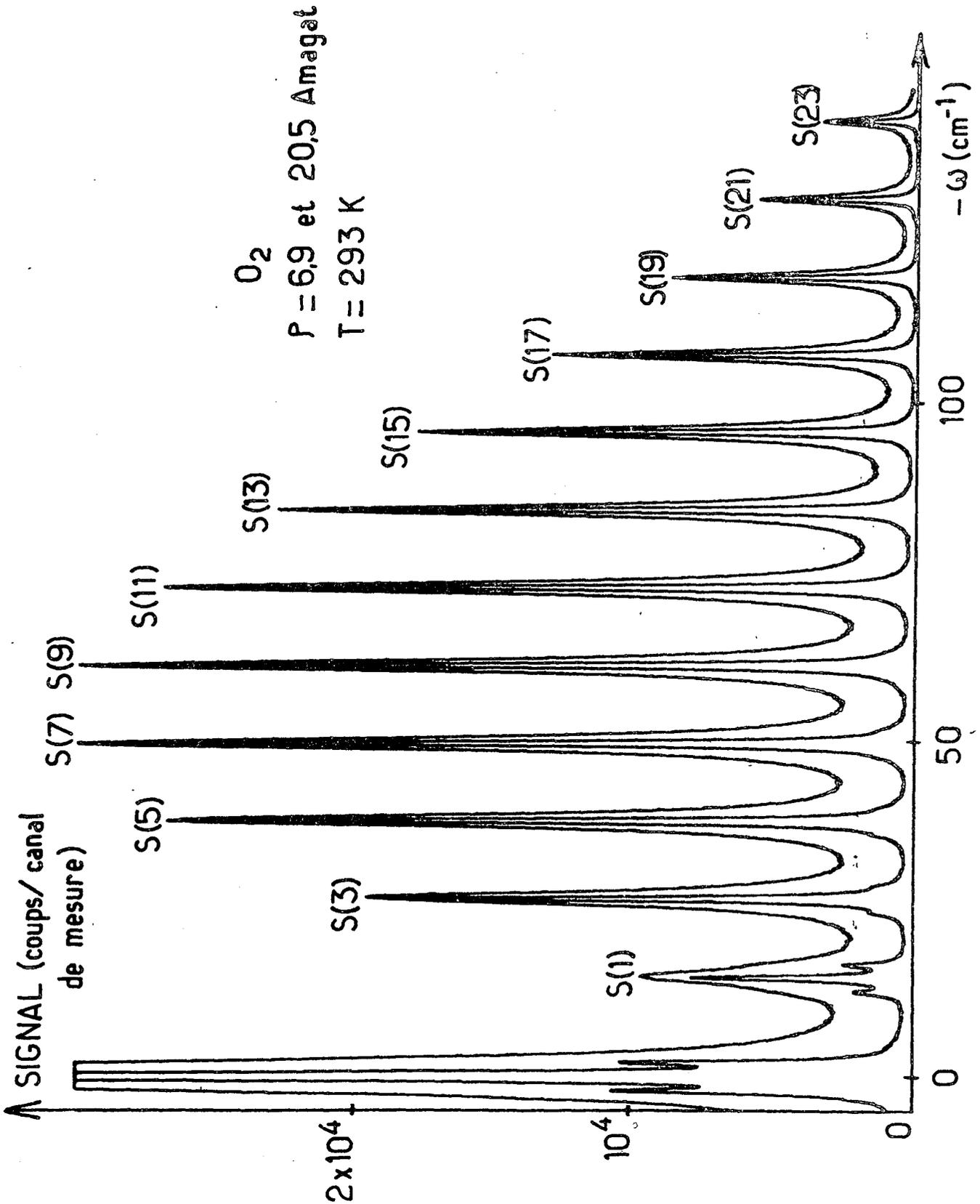


Figure III.6: Élargissement sous l'effet des collisions du spectre RAMAN de rotation pure de l'oxygène à température ambiante (6,9 et 20,5 Amagat). A basse densité, les satellites de la raie RAYLEIGH dépolarisée et de la raie S(1) restent séparés; ceux des triplets S(3), S(5) et S(7) se devinent. Le rapport signal/bruit est excellent parce que l'on a opéré à température ambiante et parce que la durée d'acquisition était de 5 secondes par canal.

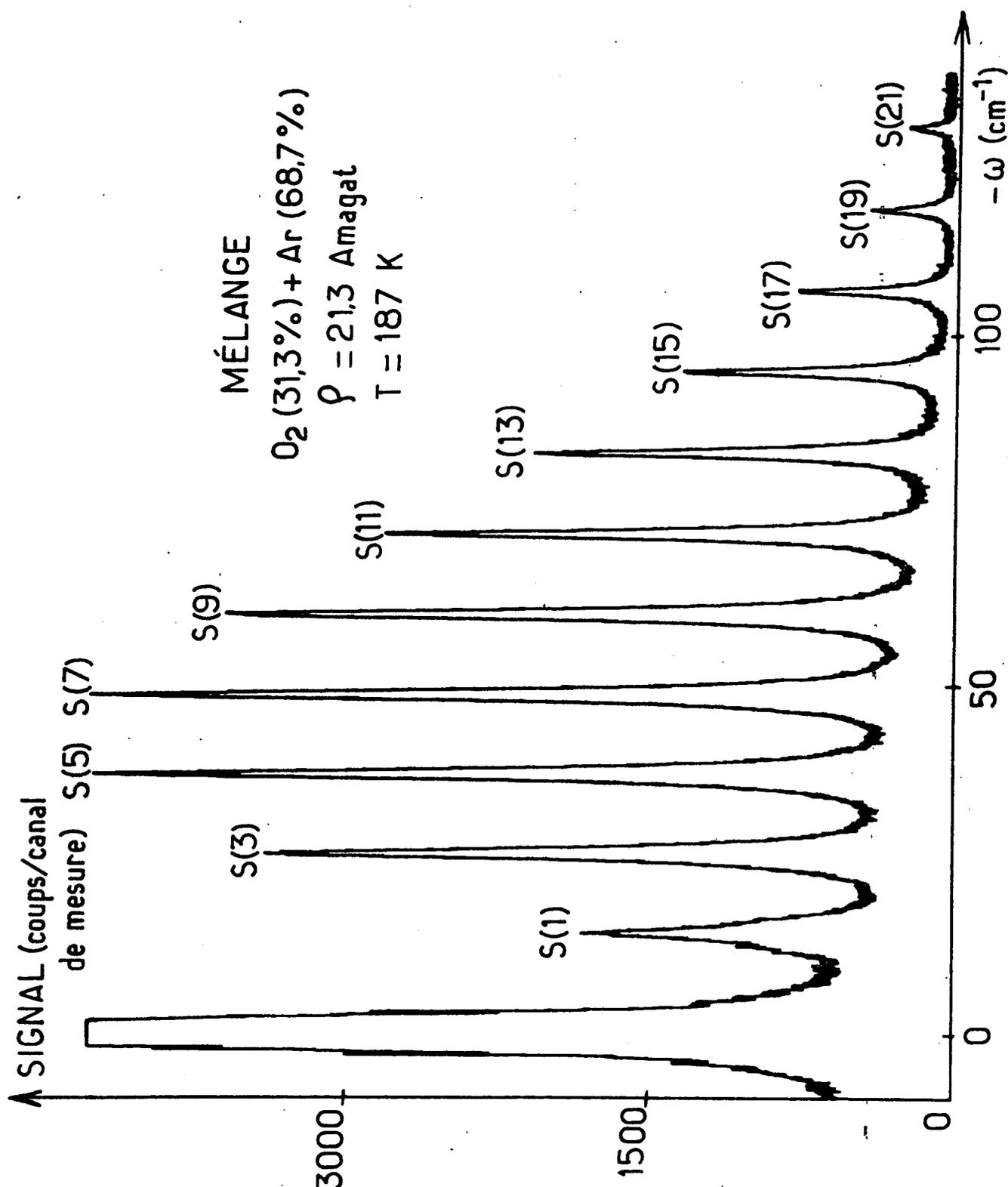


Figure III.7: Spectre RAMAN d'un mélange d'oxygène et d'argon à 187 K. Le rapport signal/bruit est moins bon que dans le cas précédent parce qu'il s'agit d'un mélange (1/3 d'oxygène seulement), parce que l'efficacité du dispositif intra-cavité est moindre à basse température et parce que la durée d'acquisition n'est que de 1 seconde par canal.

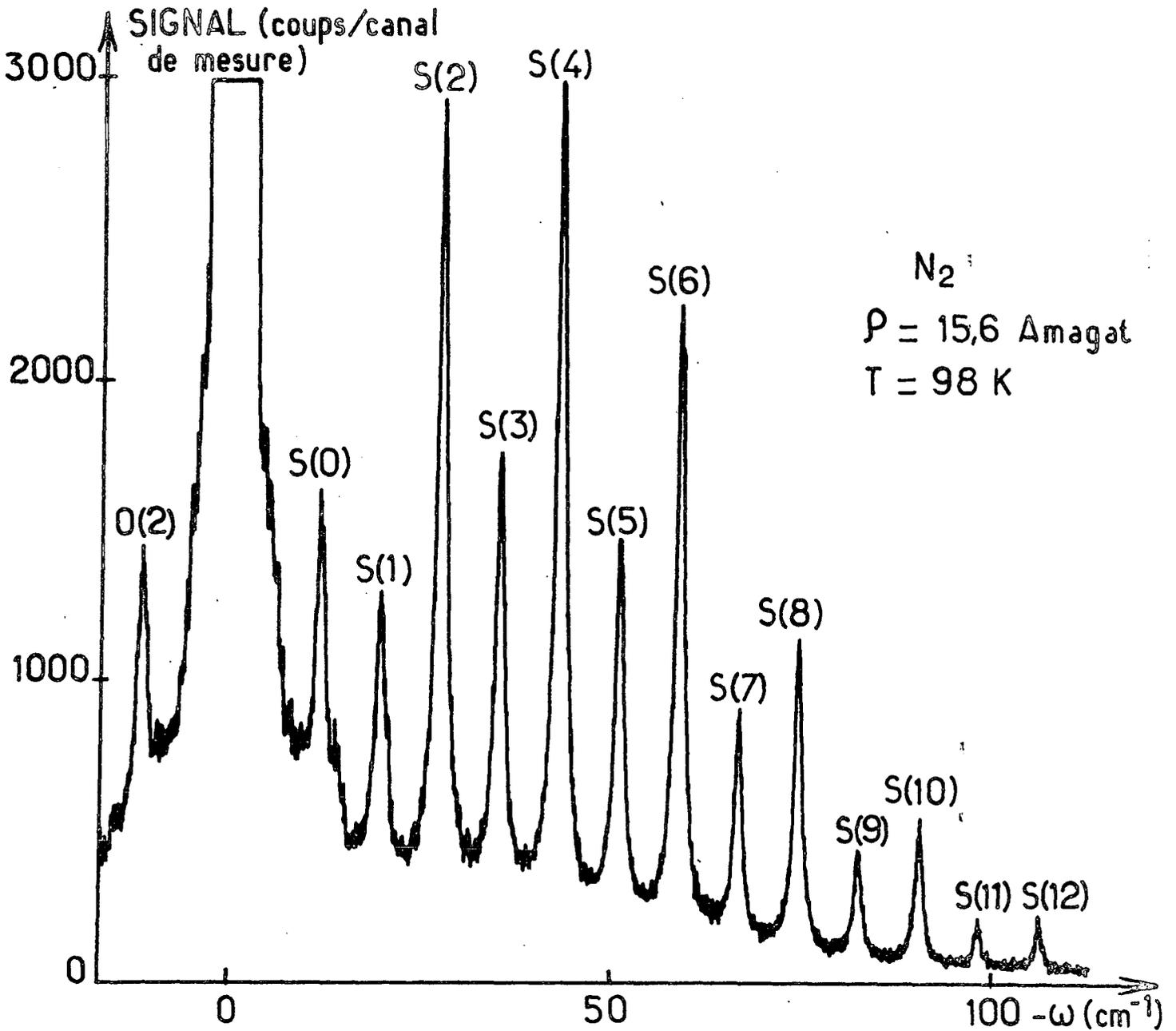


Figure III.8: Spectre RAMAN de l'azote à 98 K. La durée d'acquisition est, comme précédemment, de 1 seconde par canal mais l'efficacité et la stabilité du dispositif intra-cavité sont moindres. L'analyse de la raie S(0) posée sur les ailes de la raie RAYLEIGH, est délicate

Une des raisons qui nous ont fait adopter un pas de mesure $\delta\omega$ fin est que nous voulions pouvoir procéder à une comparaison détaillée entre les spectres expérimentaux et ceux que l'on pouvait reconstituer après analyse. Notre projet était en effet

* de vérifier qu'une description des spectres en termes de raies lorentziennes juxtaposées était adéquate,

* de mesurer les largeurs 2γ de ces raies en fonction du nombre quantique J (N pour l'oxygène; cf. I.A2.), de la densité ρ et de la température T , afin d'en déduire des coefficients d'élargissement, fonctions de J et de T

$$w = \gamma / \rho$$

et des sections efficaces d'élargissement

$$\sigma = 2\pi w / \bar{v}$$

($\bar{v} = \sqrt{8k_B T / \pi m}$ est la vitesse relative des molécules en collision, m désignant leur masse réduite).

Sauf dans le cas des premiers triplets de l'oxygène (cf. I.A2.), dont les composantes sont distantes de $2,0 \text{ cm}^{-1}$ (soit 33 points de mesure) et où une étude à basse densité, que nous exposerons en III.3.7., s'imposait, nous avons préféré affronter les problèmes que posent, au niveau du dépouillement des spectres, des raies dont les ailes se recouvrent, plutôt que ceux qu'implique la déconvolution d'un spectre par une fonction d'appareil. Nous nous sommes donc placé dans des conditions où l'influence de l'élargissement par la fonction d'appareil était presque négligeable, en sorte que l'on pouvait admettre que les raies conservaient un profil lorentzien.

Nous avons été ainsi amené à mettre au point une procédure, qui sera décrite en III.3.2., pour tenir compte du recouvrement

des raies. L'utilisation de cette procédure suppose que l'on dispose d'un algorithme rapide pour analyser une partie d'un spectre sous la forme d'une lorentzienne "posée" sur un fond continu. L'exposé détaillé de cet algorithme figure dans l'annexe III.A2. On y examine, en particulier, l'influence sur la détermination des largeurs de raie du bruit qui affecte le signal, en supposant que, comme tout le laisse penser, ce bruit est essentiellement un bruit de grenaille dont l'écart-type est égal à la racine carrée du signal.

Nous avons constaté que les spectres ne pouvaient pas être décrits comme une simple juxtaposition de raies lorentziennes et qu'il fallait admettre en outre l'existence de ce que nous appellerons un "spectre résiduel", de faible amplitude, si on le compare aux raies proprement dites, lentement variable à l'échelle de l'intervalle de fréquence qui sépare deux raies consécutives. Ce point est exposé en III.3.3. Un certain nombre d'effets parasites pourraient être invoqués pour interpréter ce spectre résiduel. Nous les examinons en III.3.4., pour conclure qu'une telle interprétation est insuffisante.

La présence de la raie RAYLEIGH, que nous n'avions pas les moyens d'analyser, pose, quant à la mise en oeuvre de la procédure décrite en III.3.2., quelques difficultés qui sont examinées en III.3.5.

En III.3.6., nous expliquons comment nous avons tenu compte de notre fonction d'appareil, supposée infiniment étroite jusqu'à ce point, en effectuant une correction a posteriori sur les largeurs mesurées.

Le traitement particulier appliqué aux premiers triplets de l'oxygène et, spécialement au premier, est exposé en III.3.7.

III.3.2. Analyse d'un spectre dont les raies se recouvrent.

A la question: comment, pour analyser une raie, tenir compte de ce qu'elle se trouve "posée" sur les ailes de ses voisines? la réponse est évidemment: il suffit d'être en mesure de soustraire du spectre les ailes en question; ceci suppose que l'on se donne, a priori, une forme analytique des profils de raie, dont on déterminera quelques paramètres en utilisant les points du spectre qui y sont les plus sensibles. On voit malheureusement trop sur quel cercle vicieux repose cette méthode qui extrapole aveuglément dans les ailes des raies des informations déduites de sa région centrale. Mais, en l'absence de certitudes théoriques, que faire de mieux?

Admettons que les profils de raie sont lorentziens et, dans un premier temps, qu'au voisinage du centre $c(J)$ d'une raie donnée $S(J)$, les ailes de ses voisines sont raisonnablement décrites par un fond continu $a(J)$ à déterminer (*). Nous sommes alors conduit à analyser chacune des portions de spectre

$$\{ F(\omega); [c(J)+c(J-1)]/2 < \omega < [c(J)+c(J+1)]/2 \}$$

sensiblement délimitée par les deux minima qui encadrent chaque raie $S(J)$ sous la forme:

$$f(\omega, P(J)) = a(J) + h(J) \left[1 + \left(\frac{\omega - c(J)}{\gamma(J)} \right)^2 \right]^{-1}$$

où

$$P(J) = \{h(J), a(J), c(J), \gamma(J)\}$$

est un ensemble de paramètres à déterminer. Un algorithme conçu à cet effet est décrit dans l'annexe III.A2.

(*) Pour la clarté de l'exposé, nous supposons qu'il s'agit d'un spectre de l'azote, dont les raies sont indexées par $J = 0, 1, 2, \dots$

Une fois que l'on est en possession d'un premier jeu de valeurs approchées

$$P_1(J) = \{h_1(J), a_1(J), c_1(J), \gamma_1(J)\}$$

des paramètres relatifs à toutes les raies du spectre, on peut procéder à une nouvelle analyse de chacune d'entre elles, après en avoir soustrait, sinon les ailes de ses voisines, du moins une approximation acceptable de celles-ci. En d'autres termes, pour chaque J, on cherche à représenter une portion de spectre "épurée"

$$F(\omega) = \sum_{J' \neq J} h_1(J') \left[1 + \left(\frac{\omega - c_1(J')}{\gamma_1(J')} \right)^2 \right]^{-1}$$

sous la forme $f(\omega, P_2(J))$, et à obtenir ainsi (toujours à l'aide de l'algorithme décrit en III.A2.) une meilleure approximation

$$P_2(J) = \{h_2(J), a_2(J), c_2(J), \gamma_2(J)\}$$

des paramètres $P(J)$.

Cette procédure peut naturellement être itérée et l'on conçoit sans difficulté qu'elle converge rapidement, aussi longtemps que les raies restent relativement bien individualisées. Dans les conditions où nous avons opéré (raies dont la largeur n'excède pas le quart de l'"intervalle spectral libre" qui sépare deux raies consécutives), 4 itérations au plus - 3 le plus souvent - suffisent. Ce point est illustré par la table III.1. qui sera commentée en III.3.3.

Faisons deux remarques au sujet de cette procédure:

R1/ Il est clair qu'elle corrèle entre elles les déterminations des largeurs des différentes raies, ce qui met en partie en défaut les conclusions de l'analyse de la précision que nous présentons en III.A2.8-9. dans le cas d'une raie isolée.

R2/ Il faut, lorsqu'on analyse les premières raies $S(J)$, être en mesure de soustraire également les ailes de la raie RAYLEIGH; ce

point sera examiné en III.3.5.

Les paramètres $a(J)$, dont l'utilité était parfaitement justifiée lors de la première itération, puisqu'ils représentaient, faute d'une meilleure information, les ailes des raies voisines de la raie $S(J)$, devraient, en bonne logique, disparaître à partir de la seconde itération, puisque désormais ces ailes sont approximativement soustraites. Nous allons voir qu'il n'en va pas ainsi.

III.3.3. Mise en évidence du "spectre résiduel".

La figure III.9 représente un spectre de l'oxygène à température ambiante. La densité vaut 36,4 Amagat et les raies se recouvrent fortement; en particulier, la structure du triplet $S(1)$ disparaît totalement.

La table III.1 illustre, pour ce même spectre, la convergence de la procédure itérative d'analyse précédemment décrite. Quatre itérations ont été nécessaires pour aboutir à une stabilisation des valeurs des paramètres $P_i(J)$.

On observe en premier lieu que les valeurs $\gamma_i(J)$ obtenues à la première itération ne sont pas tellement fausses, à cause de la faculté qui est laissée au programme de dépouillement de rendre compte du recouvrement des raies par les fonds continus $a_i(J)$. On note également que, dès la seconde itération, les $a_i(J)$ décroissent notablement, comme il fallait s'y attendre (*)

(*) Le triplet $S(1)$ fait exception parce qu'il est analysé en dernier et que, pour simplifier son analyse, déjà passablement complexe, les ailes des autres raies (y compris celles de la raie RAYLEIGH) ont déjà été soustraites avant la première itération.

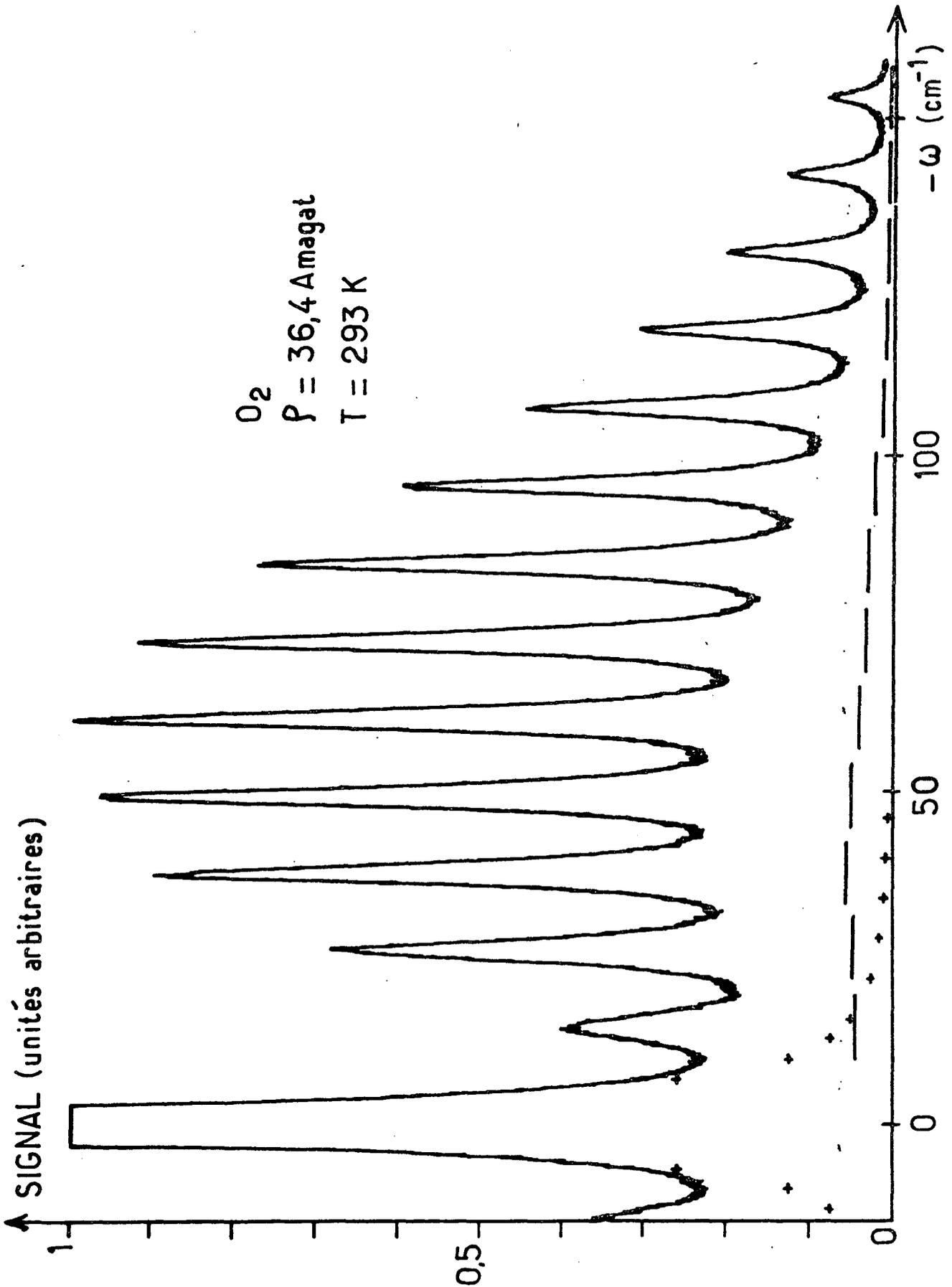


Figure III.9: Spectre résiduel (— — — — —) qui apparaît lorsque l'on cherche à analyser un spectre expérimental comme une superposition de raies lorentziennes. Les ailes de la raie RAYLEIGH dépolarisée (supposée lorentzienne elle aussi) sont indiquées par des + + + +.

Toutefois, si le spectre était une simple juxtaposition de raies lorentziennes, on s'attendrait à ce que, au fil des itérations, les a_i (J) tendent vers 0. On constate - et de façon d'autant plus nette que la densité et le recouvrement des raies sont importants - que tel n'est pas le cas: les a_i (J) se stabilisent à une valeur non nulle.

		$a_i(N)/a_4(N)$			$\gamma_i(N)/\gamma_4(N)$			$\gamma_4(N)$
		(%)			(%)			(cm^{-1})
$N \backslash i$	1	2	3	1	2	3	4	
1	156	109	102	95,6	99,3	99,8	2,03	
3	300	131	104	93,0	99,0	99,8	2,01	
5	281	129	104	93,2	99,0	99,9	1,85	
7	306	131	107	93,5	99,1	99,9	1,82	
9	349	137	105	94,0	99,4	100,2	1,81	
11	372	138	105	93,9	99,3	99,9	1,72	
13	363	140	105	94,9	99,3	99,9	1,68	
15	364	136	106	94,4	99,3	99,8	1,55	
17	451	153	106	94,7	98,9	99,8	1,57	
19	493	157	109	95,2	99,3	99,8	1,44	
21	491	153	109	95,8	99,4	99,9	1,41	
23	386	141	103	94,8	99,4	100,2	1,32	
25	271	129	103	95,3	98,9	99,9	1,16	

Table III.1: Convergence, à l'issue de 4 itérations, de la procédure d'analyse du spectre de la figure III.9. Pour les différentes raies ($1 \leq N \leq 25$) et pour les trois premières itérations ($1 \leq i \leq 3$), on indique, d'une part, les valeurs des fonds continus, d'autre part, celles des demi-largeurs, respectivement rapportées à leurs valeurs à l'issue de la quatrième itération.

Notre méthode d'analyse nous amène donc à décrire nos spectres expérimentaux comme une juxtaposition de raies lorentziennes superposée à un "spectre résiduel" en marches d'escalier lentement variables. Ce dernier se trouve reporté sur le spectre de la figure III.9, ce qui permet de le comparer au spectre de raies: on voit que, même à 40 Amagat, son amplitude ne dépasse guère 5% de la hauteur des raies lorentziennes proprement dites.

On peut cependant penser que l'apparition de ce spectre résiduel était inévitable, dès lors qu'on laissait au programme de dépouillement la faculté d'ajuster les paramètres $a(J)$. Que se passe-t-il si, après deux premières itérations où on les a laissés "flotter", on leur impose, au cours des suivantes, d'être nuls (étant bien entendu que les ailes des raies voisines continuent à être soustraites)? Obtient-on ainsi une description du spectre nettement moins satisfaisante quant à son accord avec les données expérimentales? La table III.2 montre le résultat de cette "expérience" effectuée sur un spectre de l'azote (293 K; 16,9 Amagat). Pour chaque raie, on y a reporté la valeur de la quantité

$$\eta(J) = \frac{1}{2\tilde{N}} \sum_n \frac{[F(\omega_n) - f(\omega_n)]^2}{F(\omega_n)}$$

qui, d'une certaine manière, caractérise l'accord en question (*).

(*) Cette quantité est celle que l'on chercherait à minimiser si l'on utilisait la méthode orthodoxe des moindres carrés (cf. III.A2.4.), à savoir la moyenne, sur le nombre $2\tilde{N}$ des points de mesure pris en considération pour analyser une raie, du carré de l'écart entre le signal F et la description analytique f qu'en donne le programme de dépouillement, pondéré par l'inverse de la variance F du bruit de grenaille qui affecte le canal de mesure considéré. Si la description analytique f adoptée (lorentzienne plus, éventuellement, fond continu) était adéquate, η devrait pouvoir être rendu très voisin de 1. Il est clair qu'en tout état de cause, plus η est petit, meilleur est l'accord entre le signal et la description qu'on en donne.

On y voit que l'accord est moins bon pour les raies de J impair que pour celles de J pair, parce que ces dernières sont plus intenses (exception faite pour $J=0$, a cause de la proximité de la raie RAYLEIGH). On voit surtout que l'accord est systématiquement et significativement meilleur lorsque l'on autorise le programme de dépouillement à trouver un fond continu $a(J) \neq 0$ (troisième colonne) que lorsqu'on le lui interdit (quatrième colonne); la valeur de ce fond continu, rapportée à la hauteur $n(J)$ de la raie correspondante est indiquée dans la seconde colonne.

On observe enfin, en comparant les deux dernières colonnes de cette table, que la largeur de raie $2\gamma(J)$ déterminée par le programme n'est pas insensible au fait que l'on admet ou non l'existence du fond continu. Comme on pouvait s'y attendre, elle augmente si l'on impose $a(J)=0$. La différence (typiquement 5 à 10 %), sans être considérable, n'est pas insignifiante.

La figure III.10 montre la raie $S(8)$ de ce spectre et la description qu'en donne le programme de dépouillement selon qu'on l'autorise ou non à mettre en évidence un spectre résiduel. Sur les courbes du bas, on a reporté la différence entre le signal enregistré F et la description analytique f qu'on en donne (l'échelle a été multipliée par 5). On constate tout d'abord que cette différence est de l'ordre de \sqrt{F} , ce qui veut dire qu'elle peut, en grande partie, être imputée au bruit de grenaille. Mais on observe surtout que, si l'on impose $a=0$, il apparaît dans les ailes un écart systématique, compensé au voisinage du centre par un écart de signe contraire.

On en conclut d'une part que la description du spectre que nous donnons est satisfaisante, d'autre part qu'elle le serait beaucoup moins si l'on n'admettait pas l'existence du spectre résiduel.

J	a (J)/h (J) (%)	η (J)		2γ (J) (cm^{-1})	
		a#0	a=0	a#0	a=0
0	16,0	2,17	3,04	2,71	3,06
1	13,6	1,41	1,73	2,43	2,68
2	4,4	1,03	1,48	2,25	2,29
3	6,0	1,26	1,63	2,17	2,31
4	2,0	1,08	1,15	2,14	2,17
5	3,7	1,23	1,33	2,07	2,17
6	2,1	1,07	1,32	1,98	2,02
7	4,9	1,17	1,55	1,86	2,03
8	2,8	1,10	1,53	1,82	1,92
9	5,0	1,22	1,85	1,74	1,87
10	2,5	1,14	1,47	1,76	1,82
11	4,8	1,38	1,96	1,69	1,76
12	2,2	1,09	1,25	1,70	1,80
13	4,4	1,20	1,48	1,60	1,68
14	2,5	1,15	1,42	1,54	1,60
15	5,7	1,31	1,55	1,46	1,48
16	3,3	1,05	1,50	1,37	1,47
17	6,9	1,15	1,92	1,31	1,49
18	4,3	1,02	1,69	1,26	1,42
19	10,7	1,10	2,30	1,21	1,47

Table III.3: Comparaison entre les résultats de l'analyse d'un spectre de l'azote (293 K; 16,9 Amagat), selon que l'on admet ou non (a#0 ou a=0) l'existence d'un spectre résiduel.

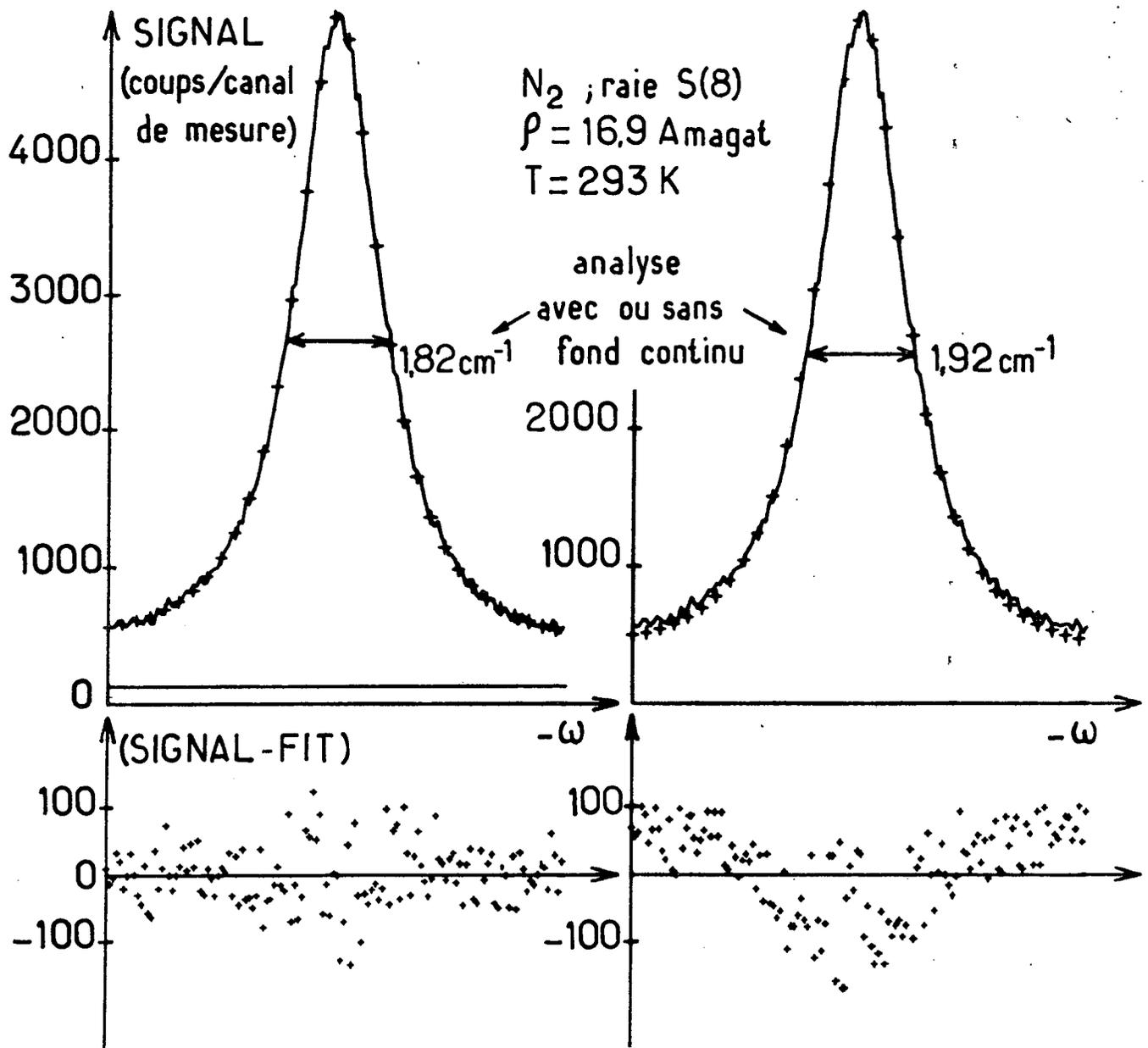


Figure III.10: Comparaison entre l'enregistrement d'une raie (—) et sa description analytique (+ + + +) selon que l'on admet ou non l'existence d'un spectre résiduel décrit à l'échelle de la raie par un fond continu.

III.3.4. Le spectre résiduel est-il la manifestation d'effets parasites?

A vrai dire, l'émergence du spectre résiduel n'était pas totalement inattendue. Un certain nombre d'effets, physiques ou purement instrumentaux, et qui n'ont rien à voir avec l'effet RAMAN, pourraient l'expliquer.

En premier lieu, on peut penser au spectre induit par collisions (SIC), qui confère à chaque raie, et surtout à la raie RAYLEIGH polarisée, des ailes dépolarisées dues à la diffusion double par des paires de molécules en collision [III.50]. Le phénomène a été largement étudié pour les gaz rares et pour des molécules de symétrie suffisante (CH_4 , SF_6 , ...), parce qu'il n'était précisément pas masqué par le spectre RAMAN de rotation pure. Dans une récente publication [III.51], nous avons examiné le cas des molécules linéaires.

Un calcul très simple, que nous ne développerons pas ici, montre qu'en première approximation, le rapport entre les intensités intégrées du SIC et du spectre RAMAN vaut:

$$I_{\text{SIC}} / I_{\text{RA}} = 24 \pi \rho \bar{\alpha}^4 / \sigma^3 \beta^2$$

(ρ est la densité du gaz; $\bar{\alpha}$ et β sont les polarisabilités isotrope et anisotrope de la molécule; σ est son diamètre dans un modèle de sphères dures). Pour l'oxygène ($\bar{\alpha} = 1,6 \text{ \AA}^3$; $\beta = 1,1 \text{ \AA}^3$; $\sigma = 3,5 \text{ \AA}$), et pour une densité $\rho = 40 \text{ Amagat} = 10^{-3} \text{ molécules/\AA}^3$, on trouve

$$I_{\text{SIC}} / I_{\text{RA}} = 10^{-2}$$

Si maintenant on s'intéresse aux densités spectrales, en

tenant compte de ce que le profil d'un SIC est sensiblement exponentiel, avec une largeur de l'ordre de $1/2\pi\tau_c$ (ou τ_c est la durée moyenne d'une collision), soit, pour les gaz qui nous intéressent, de l'ordre de 10 cm^{-1} , on trouve que, comparée à la densité spectrale au centre de la raie S(7), celle du SIC ne représente que quelques % en son centre ($\omega = 0$) et que ce rapport doit encore être divisé par un facteur de l'ordre de 100 au niveau de la raie S(7).

Il est donc hors de question d'interpréter le spectre résiduel comme un SIC, même si l'on tient compte des corrections, étudiées par THIBEAU et coll. [III.52], qu'il convient d'apporter au modèle simpliste précédent.

On peut d'ailleurs donner de ceci une sorte de vérification expérimentale: certes il est impossible d'isoler le spectre RAMAN de l'oxygène de son SIC; par contre, ce dernier est tout à fait comparable à celui de l'argon, dont tous les paramètres concernés (polarisabilité isotrope, diamètre, masse) sont voisins.

Cette comparaison est faite sur la figure III.11, où sont représentés deux spectres, l'un de l'oxygène, l'autre de l'argon, enregistrés dans des conditions analogues (température, pression et géométrie de l'expérience). On a vérifié, en utilisant un "ghost" du réseau, que les raies RAYLEIGH polarisées étaient comparables. On voit nettement que, sauf au voisinage immédiat de la raie RAYLEIGH, il manque au moins deux ordres de grandeur pour que l'on puisse assimiler le spectre résiduel à un SIC.

Est également rejetée, par la même occasion, une autre interprétation possible qui ferait appel aux ailes lointaines, d'origine purement instrumentale, de la raie RAYLEIGH polarisée. Dans le cas du spectre de l'argon présenté sur la figure III.11, elles sont

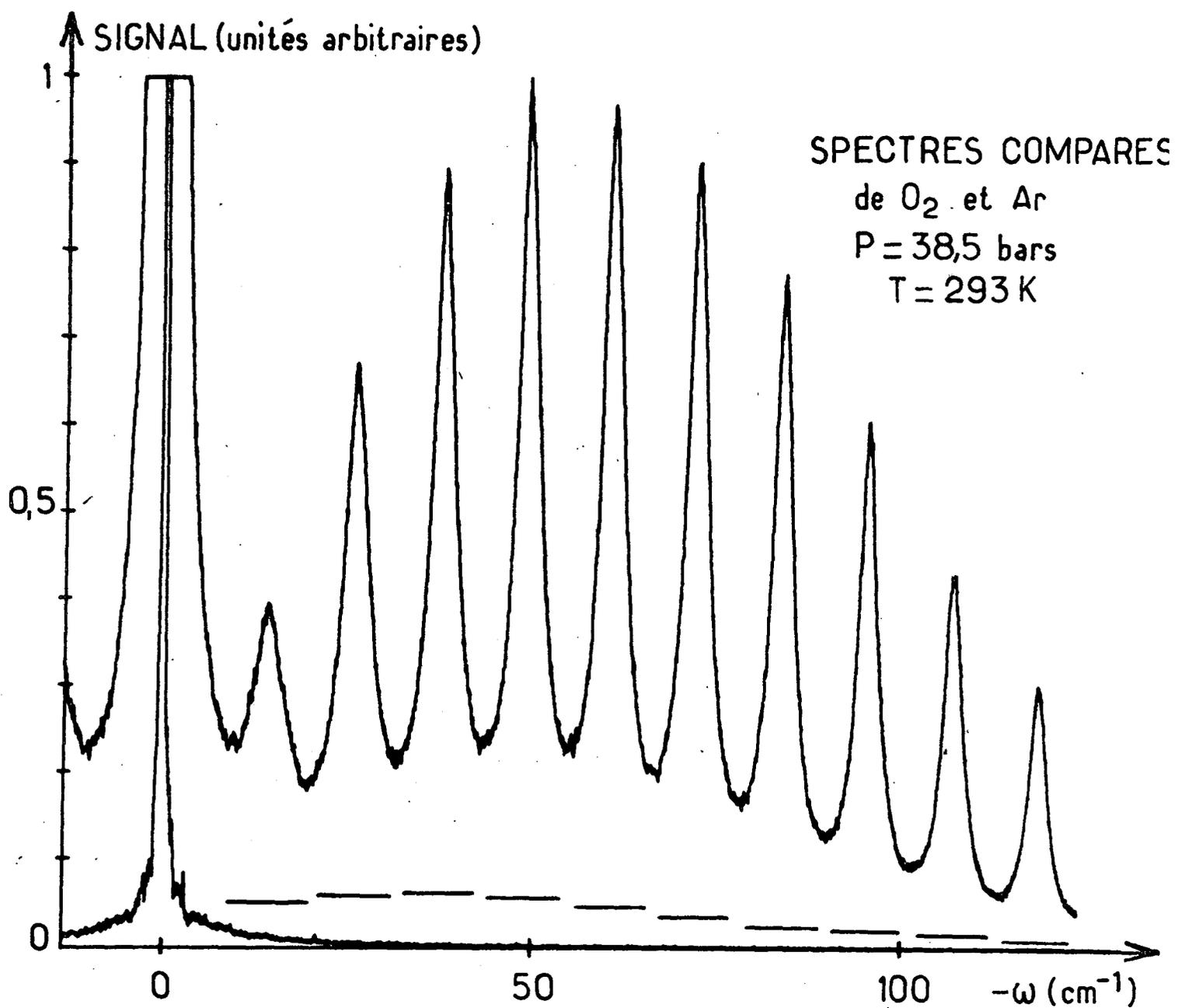


Figure III.11: Comparaison entre les ailes de la raie RAYLEIGH de l'argon et le spectre résiduel (— — —) de l'oxygène. Les deux spectres ont été enregistrés dans des conditions identiques et les signaux ont été calibrés de façon à ce que les raies RAYLEIGH polarisées soient également intenses.

inextricablement mêlées au SIC. Mais il est certain que, dans le cas de l'oxygène, elles ne peuvent guère être plus intenses.

On pourrait invoquer un effet de convolution des raies par la fonction d'appareil. Mais cet argument ne tient pas parce qu'un tel effet devrait décroître lorsque la densité et, par suite, la largeur des raies augmentent, ce qui n'est pas le cas. Ce point sera, de toute façon, examiné en plus grand détail en III.3.6.

On peut enfin remettre en cause la façon dont nous évaluons les ailes de la raie RAYLEIGH dépolarisée (cf. le spectre de la figure III.9, sur lequel elles sont reportées). La méthode que nous avons employée et les critiques qu'on peut lui adresser seront examinées en III.3.5. On verra toutefois qu'une telle interprétation n'est guère fondée, à moins que l'on ne trouve de solides raisons de penser que les ailes de cette raie sont considérablement plus intenses que nous ne le croyons; or tout, dans l'état actuel de nos connaissances, nous porte à penser le contraire.

Force nous est donc de conclure que, si la revue d'éventuels effets parasites à laquelle nous venons de nous livrer est exhaustive, il y a là un véritable effet des collisions sur le spectre RAMAN (influence de termes non-diagonaux de la matrice de relaxation, effet de durée finie des collisions, ...) qui, sans être considérable, n'est pas insignifiant. Les questions qui se posent alors sont de deux ordres.

En premier lieu, quelles informations pouvons-nous recueillir, avec notre technique expérimentale, et quelle interprétation doit-on en donner? Ces questions seront examinées plus loin. Nous verrons que, pour des raisons tant théoriques qu'expérimentales, il est fort délicat et probablement sans grand intérêt de chercher à y

répondre.

Par ailleurs, il convient de se demander si les largeurs de raie que nous mesurons, selon les modalités qui viennent d'être exposées, sont bien celles que l'on calcule dans le cadre d'une théorie de raies isolées et lorentziennes. La question n'est pas absolument anodine: nous avons vu, en III.3.3., que la mesure n'était pas insensible à la méthode de dépouillement; la différence n'est certes pas considérable selon que l'on admet ou non la présence d'un fond continu sous chaque raie; mais nous verrons que, lorsqu'on cherche à déterminer un potentiel d'interaction qui rende compte au mieux de l'expérience, on est amené à discuter des déviations qui ne sont guère plus importantes.

Il n'y a pas de réponse parfaitement satisfaisante à cette question, ou, plutôt, la solution satisfaisante est hors de notre portée: il faudrait renoncer à une description du spectre raie par raie. Observons toutefois que les effets, quels qu'ils soient, qui auraient pour conséquence que le spectre ne soit pas une simple juxtaposition de raies lorentziennes, doivent être d'autant plus nets que la densité augmente. Puisque les largeurs que nous avons déterminées sont, dans les limites de notre précision, proportionnelles à la densité, il y a tout lieu de penser que nous avons mesuré les coefficients d'élargissement que nous avons par ailleurs calculés.

III.3.5. Influence des ailes de la raie RAYLEIGH dépolarisée.

Comme nous l'avons observé, la mise en oeuvre de la méthode itérative décrite en III.3.2., destinée à prendre en compte, lorsque l'on analyse une raie, les ailes de ses voisines, suppose que l'on soit en mesure de déterminer celles de la raie RAYLEIGH dépolarisée, et ce d'autant plus qu'elle renferme à elle seule près d'un quart de la puissance diffusée dans le spectre RAMAN (cf. I.1.9.). Or l'analyse du profil spectral de cette raie pose un problème délicat que nous n'étions pas en mesure de résoudre.

Pour des raisons d'ordre expérimental d'abord: du fait de l'ouverture finie de l'angle solide d'observation, s'y superpose une raie RAYLEIGH polarisée fort intense (cf. III.2.7.), dont il est difficile de distinguer la contribution, en dépit du fait qu'elle est théoriquement non élargie. D'ailleurs, à supposer même que l'on ait considérablement réduit l'angle d'observation, il faudrait prendre de grandes précautions pour éliminer également toute lumière parasite (réfléchiée par la cellule, par exemple). D'autre part, la raie RAYLEIGH dépolarisée est de un à trois ordres de grandeur plus intense que les raies S que nous avons étudiées et la dynamique de notre chaîne de comptage était limitée; il était donc difficilement concevable de les étudier simultanément sur un même spectre expérimental.

Des raisons plus fondamentales font également obstacle: il n'y a aucune raison de penser que le profil spectral de la raie RAYLEIGH dépolarisée ait une forme analytique simple; il aurait donc fallu l'étudier à basse densité, lorsqu'elle est peu élargie, de fa-

çon à éliminer au maximum toute interférence avec le reste du spectre, ce qui suppose que la plus grande attention soit portée sur l'influence de la résolution instrumentale. Le seul travail expérimental sur ce sujet, celui de KEIJSER et al. [III.8], a été réalisé à l'aide d'un interféromètre de FABRY-PEROT. Il concerne l'azote et quelques autres molécules simples, mais non pas l'oxygène (à cause de la présence des satellites probablement; cf. spectres des figures III.6 et 15). Ces auteurs ont montré que le profil de la raie RAYLEIGH dépolarisée n'est pas lorentzien; leurs résultats permettent d'en estimer la largeur.

Notons enfin que nous n'avons aucunement la certitude qu'un profil spectral déterminé à basse densité puisse être extrapolé à haute densité (*).

La méthode que nous avons adoptée pour évaluer les ailes de la raie RAYLEIGH dépolarisée est empirique et contestable; elle a cependant le mérite de la simplicité. Nous avons admis que cette raie est une superposition de raies $Q(J)$ lorentziennes, dont on sait calculer les intensités $I_Q(J)$ (cf. I.2.1.) et dont les largeurs sont égales à celles, $\gamma(J)$, des raies $S(J)$ correspondantes, que nous déterminons expérimentalement. On montre sans difficulté que, dans ses ailes, une telle superposition de raies lorentziennes est bien représentée par une lorentzienne unique d'intensité

$$I_{RD} = \sum_J I_Q(J)$$

et de largeur

(*) Ici se manifeste encore le cercle vicieux évoqué en III.3.2.: notre méthode de dépouillement extrapole dans les ailes des raies des informations tirées de leur partie centrale.

$$\gamma_{RD} = \frac{1}{I_{RD}} \sum_J I_Q(J) \gamma(J)$$

On peut voir, sur le spectre de la figure III.9, ces ailes ainsi évaluées.

Notre méthode est critiquable, pour toutes sortes de raisons suffisamment évidentes pour que nous ne les discutons pas ici. Il est cependant fort peu probable qu'elle soit grossièrement erronée; demandons-nous quelle est son incidence sur la détermination des largeurs des raies $S(J)$. Supposons que nous ayons surévalué de 40% la largeur γ_{RD} (c'est la conclusion à laquelle on arrive, dans le cas de l'azote, si l'on se réfère à KEIJSER et al.). Si, dans le programme d'analyse, on remplace γ_{RD} par $0,6 \gamma_{RD}$, on constate, dans le cas du spectre représenté sur la figure III.9, que la largeur des raies du triplet $S(1)$ est diminuée de 5%; mais, comme nous le verrons en III.3.7., cette détermination n'est, de toute façon, pas très précise lorsque les composantes se recouvrent aussi fortement. Par contre, la largeur de la raie $S(3)$ ne diminue que de 1% et il n'y a pas d'effet appréciable sur les autres raies. Comme on pouvait s'y attendre, la présence des ailes de la raie RAYLEIGH dépolarisée et l'incertitude qui pèse sur la détermination de ses ailes n'ont d'incidence sur la mesure des largeurs qu'à haute densité et uniquement pour la première raie S .

On constate également sans surprise, toujours sur l'exemple précédent, que le programme de dépouillement augmente de 80%, 23% et 5% les fonds continus sous les raies $S(1)$, $S(3)$ et $S(5)$ respectivement, attribuant ainsi au spectre résiduel ce que l'on a ôté des ailes de la raie RAYLEIGH dépolarisée. Il faudra donc faire preuve de prudence quant à la signification du spectre résiduel

dans cette région. Le maximum qu'il présente au niveau des raies les plus intenses (cf. figure III.9) n'est peut-être que la manifestation de ce que nous surestimons les ailes de la raie RAYLEIGH dépolarisée.

III.3.6. Influence de la fonction d'appareil.

Nous avons jusqu'à présent raisonné comme si notre fonction d'appareil était infiniment étroite et n'avait aucune influence sur le profil des raies. Rappelons que nous y incluons toutes les causes d'élargissement des raies autres que les collisions, à savoir la résolution instrumentale du monochromateur, le profil de la raie du laser excitateur et l'effet DOPPLER.

Nous l'avons enregistrée en grand détail (cf. figure III.12), avec un pas de mesure 5 fois plus faible que celui que nous utilisons pour enregistrer les spectres, et nous avons procédé à un certain nombre de simulations pour étudier son influence. Partant d'une série de raies purement lorentziennes, de largeurs γ_{re} , nous les avons convolées numériquement par notre fonction d'appareil; puis nous les avons analysées, à l'aide de l'algorithme décrit en III.A2, comme s'il s'agissait de véritables lorentziennes. Nous avons ainsi obtenu une largeur apparente γ_{ap} , ce qui nous a permis de tabuler la correction à opérer a posteriori sur les largeurs mesurées par notre programme de dépouillement des spectres. Cette correction est représentée sur la figure III.12; on voit qu'elle est de 2%, pour une largeur typique de 1 cm^{-1} .

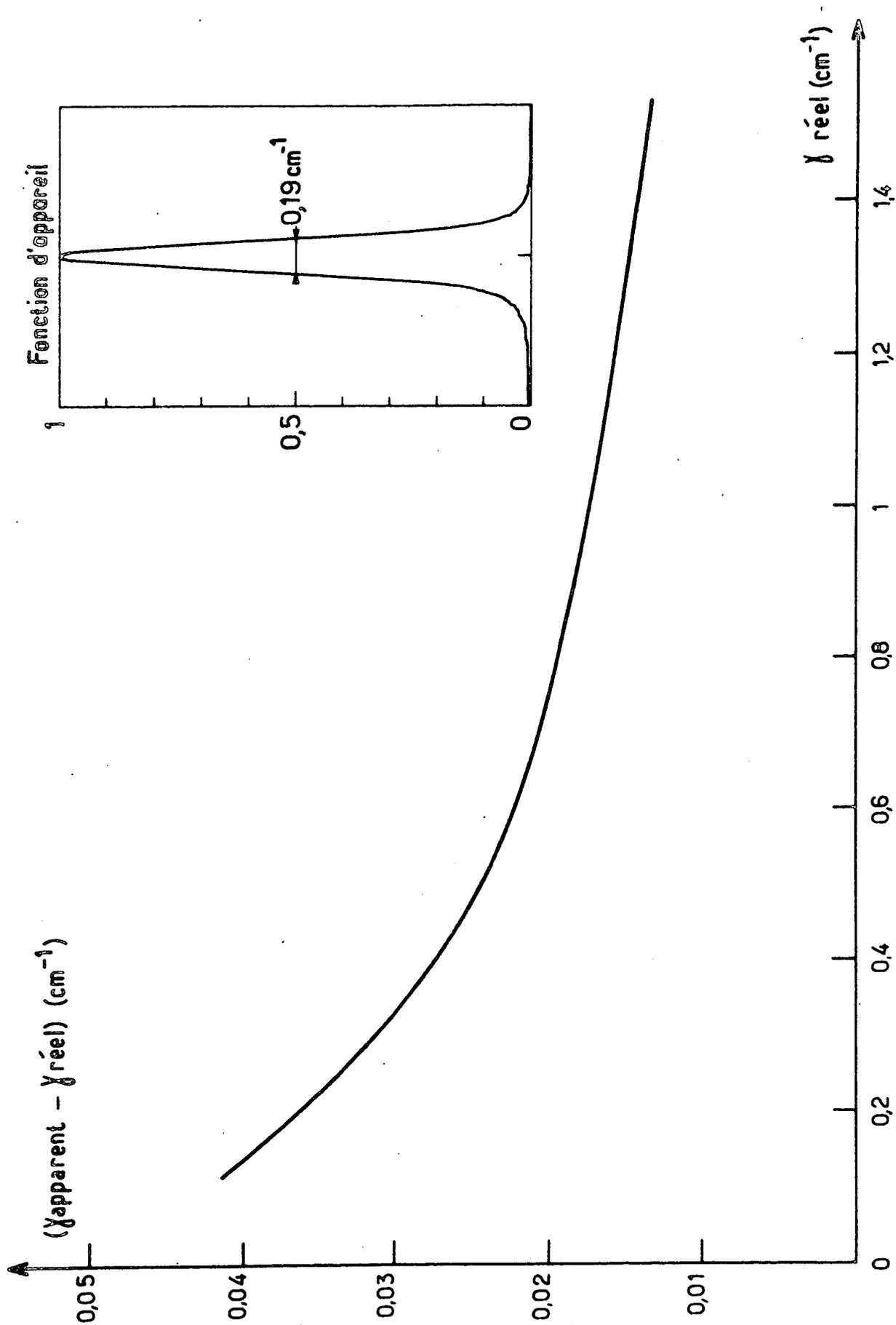


Figure III.12: Correction à effectuer a posteriori pour tenir compte de l'élargissement des raies lorentziennes par la fonction d'appareil.

Notons que, si la largeur de la fonction d'appareil ne s'ajoute pas purement et simplement à la largeur réelle, cela signifie que les ailes de cette fonction décroissent nettement plus vite que celles d'une lorentzienne (on le vérifie d'ailleurs ici aisément). Comme nous le verrons en III.4.9., une des raisons de notre désaccord avec JAMMU et al. provient vraisemblablement de ce que ces auteurs ont postulé que leur fonction d'appareil était lorentzienne.

Nous avons par ailleurs vérifié, sur des raies auxquelles était ajouté un bruit de grenaille convenablement simulé (cf. III.A2.3), que, pour les signaux typiques dont nous disposons, l'écart systématique, résultant de ce que l'on analyse comme lorentzienne une raie qui ne l'est pas exactement, n'était pas significatif.

Notons que la fonction d'appareil varie légèrement, si l'on retouche les alignements du monochromateur ou si l'on modifie la puissance du laser. Il en résulte une incertitude sur la correction ($\gamma_{ap} - \gamma_{re}$) qui n'excède pas 10%, soit, typiquement, 0,2% de γ_{re} ; elle est donc parfaitement négligeable.

III.3.7. Analyse des triplets de l'oxygène.

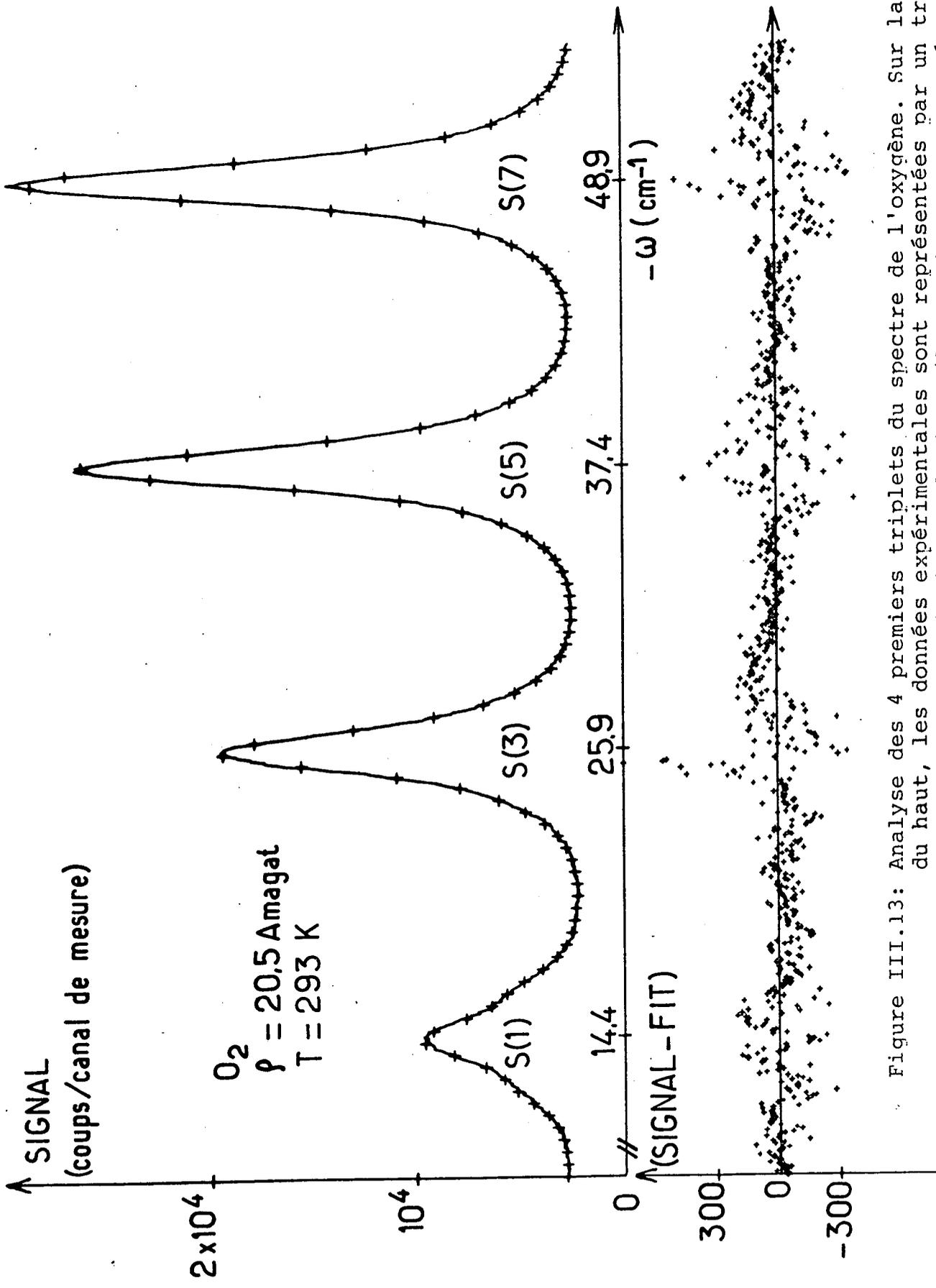
Il est clair que, sauf à très basse densité, les trois composantes du triplet S(1) de l'oxygène se recouvrent trop fortement pour se prêter à la méthode d'analyse itérative décrite en III.3.2. Il faut les traiter globalement. Il y a donc a priori 10 paramètres à déterminer.

Nous avons simplifié le problème en considérant comme connues les positions des satellites $S_{-}(1)$ et $S_{+}(1)$ par rapport à la

composante centrale $S_0(1)$, ainsi que leurs intensités relatives (cf. I.A2, calcul de ALTMANN et al. [III.53] et nos vérifications expérimentales). Il n'y avait pas lieu de remettre en cause ni la linéarité du balayage du monochromateur ni la stabilité du laser sur un si petit intervalle spectral. Nous avons par ailleurs admis que les largeurs des trois composantes étaient égales; ce point avait préalablement fait l'objet de vérifications expérimentales qui seront exposées plus loin. Ainsi le nombre des paramètres à déterminer était ramené à 4. L'algorithme utilisé procède par "tâtonnements" autour de valeurs approchées de ces paramètres déterminées grâce à une méthode voisine dans son esprit de celle utilisée pour analyser une raie isolée. Il ne mérite pas d'être décrit en plus ample détail, d'autant qu'il ne se prête pas à une estimation de sa précision analogue à celle que nous présentons en III.A2.8. pour les raies isolées. On voit, sur la figure III.13, un exemple typique de l'accord qu'il permet d'obtenir.

En ce qui concerne les autres triplets ($N = 3, 5, 7$), dont les satellites sont beaucoup moins intenses, nous avons procédé à une première analyse de la composante centrale, selon la procédure décrite en III.A2, mais en évitant de prendre en considération les points de mesure au voisinage des satellites. Puis, considérant leurs positions et leurs intensités comme connues, et admettant que leurs largeurs étaient celle de la composante centrale, nous les avons soustraits du spectre expérimental, de façon à pouvoir affiner l'analyse de la composante centrale sans avoir à les prendre en considération.

Avant d'utiliser aveuglément ces procédures, nous avons procédé à une analyse très détaillée de ces triplets, à température am-



O_2
 $\rho = 20,5 \text{ Amagat}$
 $T = 293 \text{ K}$

Figure III.13: Analyse des 4 premiers triplets du spectre de l'oxygène. Sur la courbe du haut, les données expérimentales sont représentées par un trait continu et leur description analytique (lorentziennes superposées à un fond continu) par des croix. Sur la courbe du bas est représenté le désaccord (l'échelle a été multipliée par 10). On voit que, compte tenu du bruit de grenaille, dont l'écart-type est égal à la racine carrée du signal, ce désaccord n'est guère significatif.

biante et à relativement basse densité (5-15 Amagat). Notre propos était de vérifier les résultats théoriques d'ALTMANN et al. [III.53] concernant les positions et, surtout, les intensités relatives des raies (cf. I.A2.4.). Nous voulions par ailleurs vérifier que les largeurs des trois composantes du triplet S(1) étaient égales (une telle vérification n'a évidemment pas de sens pour les autres triplets). Nous espérions de plus mettre en évidence de réels effets de recouvrement de raies, manifestation des éléments non-diagonaux de la matrice de relaxation (cf. II.1.5. et 2.6.), qui se seraient traduits par le fait que le triplet S(1) ne pouvait pas être décrit comme une simple juxtaposition de raies lorentziennes. On pouvait en effet espérer voir un tel effet se manifester sur ces trois raies, à la fois groupées et isolées du reste du spectre (*).

Sur ce dernier point, notre espérance a été déçue, comme ne le montre que trop éloquemment la figure III.14, sur laquelle des spectres expérimentaux, enregistrés à des densités de 3 et 15 Amagat, sont parfaitement décrits par trois lorentziennes, d'égale largeur, convoluées par la fonction d'appareil.

Pour mesurer les largeurs et les intensités relatives des raies et pour mettre en évidence la légère asymétrie des positions des satellites par rapport à la composante centrale, nous avons dû analyser des spectres enregistrés à très basse densité, dont la fi-

(*) La manifestation la plus évidente de ce type d'effet est que les raies s'"attirent" mutuellement, ce qui provoque, à la limite, un rétrécissement global du spectre (rétrécissement par le mouvement). On conçoit sans peine que l'effet soit peu perceptible sur un spectre de raies régulièrement espacées, dont chacune est à peu près également "attirée" par ses deux voisines. Par contre, pour le triplet S(1), on pouvait espérer voir les satellites se rapprocher de la composante centrale.

gure III.15 donne un exemple. Nous ne pouvions plus alors traiter la fonction d'appareil comme une simple perturbation. Il nous a fallu utiliser un algorithme, dont le détail est sans intérêt, dans lequel des lorentziennes convolées numériquement par la fonction d'appareil étaient ajustées par approximations successives pour rendre compte au mieux des spectres expérimentaux. Une telle procédure impose des temps de calcul respectables.

En ce qui concerne les intensités, nos résultats confirment les calculs d'ALTMANN et al., comme nous l'avons mentionné en I.A2.4. (cf. tableau I.4). Mais la conclusion la plus importante est que le triplet S(1) peut parfaitement être décrit par une juxtaposition de raies lorentziennes d'égales largeurs (*). Ce point a été confirmé par un calcul de CEBE et al. [III.54].

(*) Dans l'article où nous avons publié ces résultats [III.55], la valeur du coefficient d'élargissement est légèrement faussé (à cause d'une définition erronée de l'Amagat). La valeur correcte est:

$$0,057 \text{ cm}^{-1} / \text{Amagat}$$

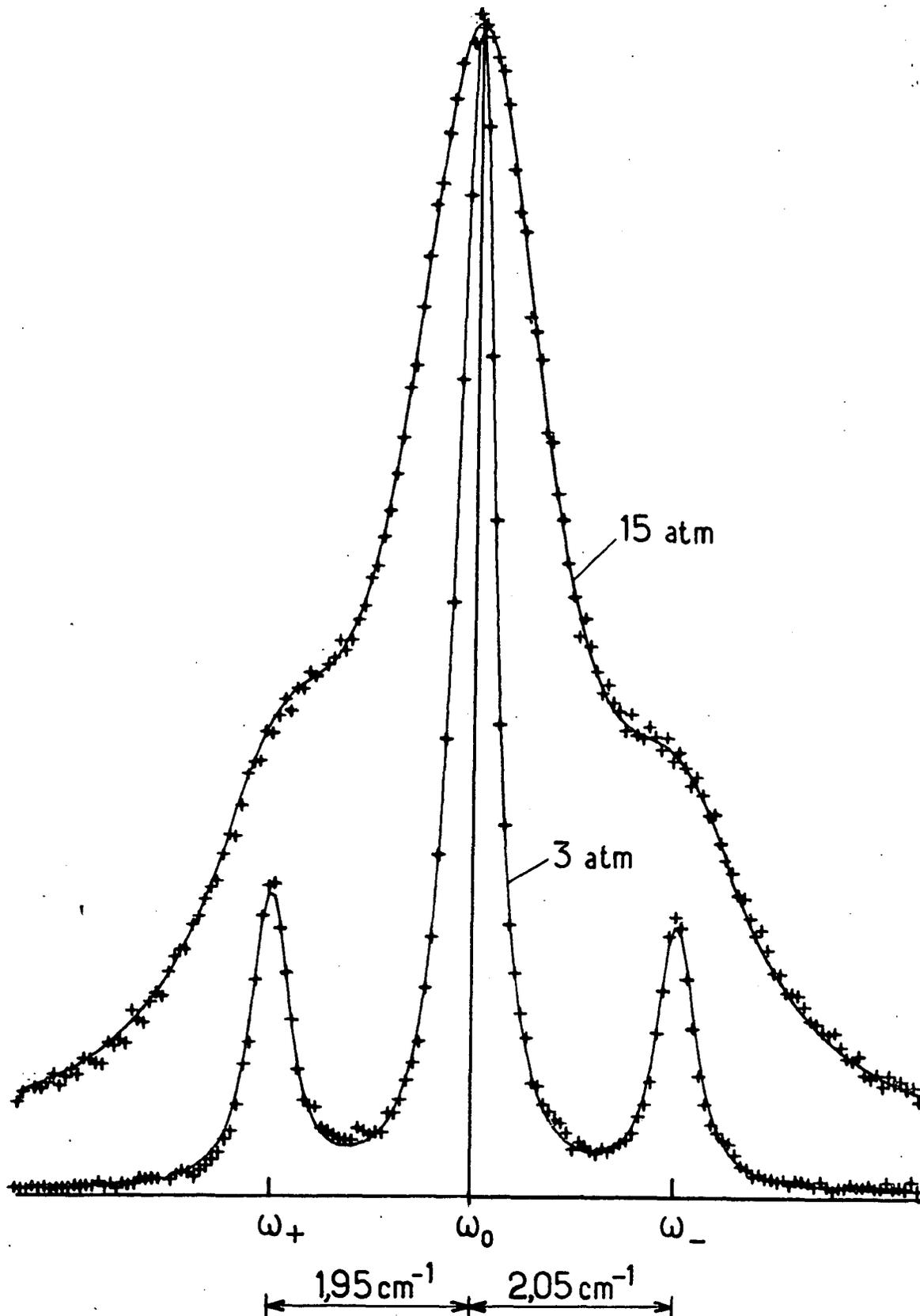


Figure III.14: Analyse du triplet S(1) du spectre de l'oxygène sous la forme de trois raies lorentziennes, d'égales largeurs, convoluées par la fonction d'appareil (—). Les points expérimentaux sont représentés par des +.

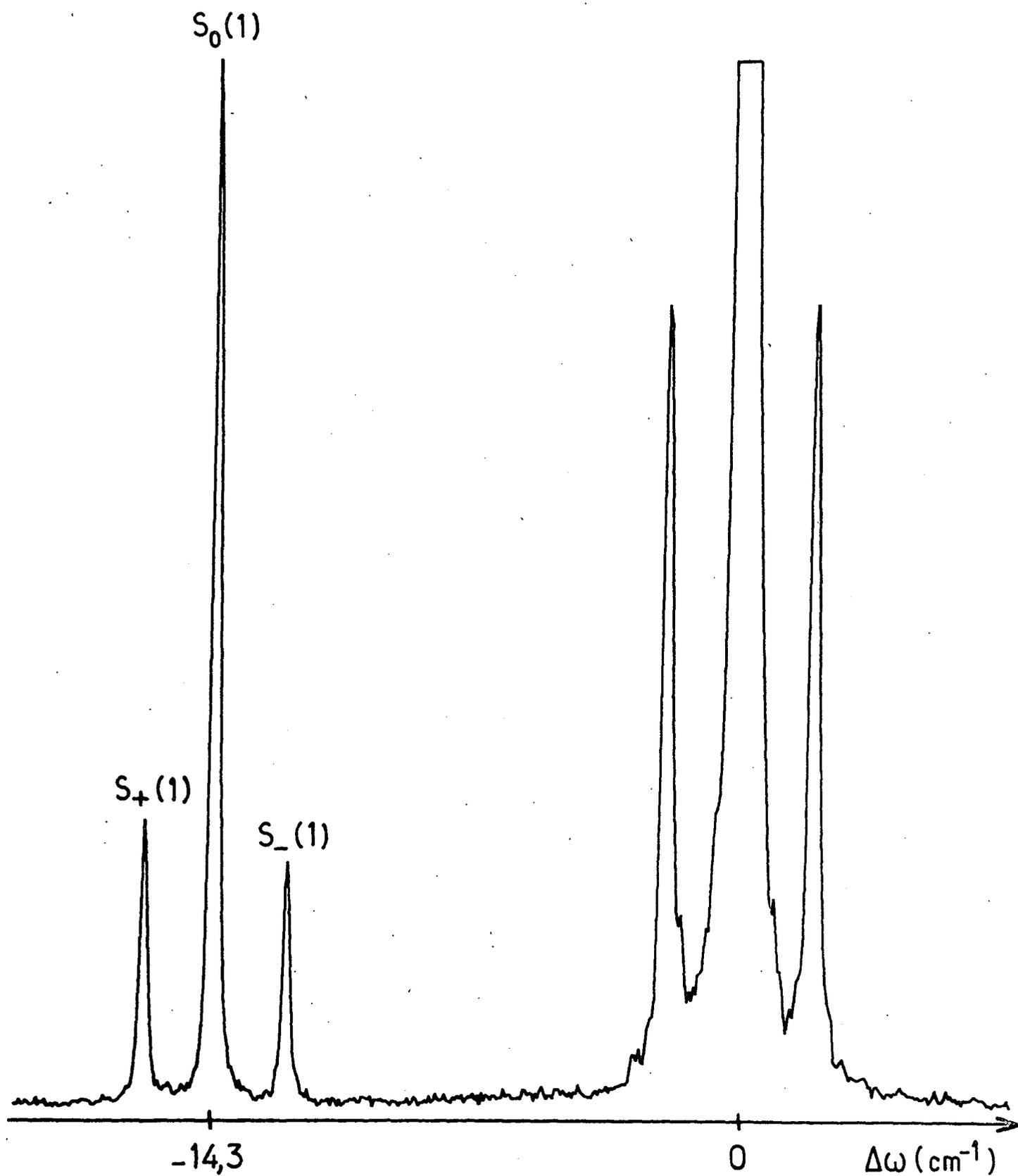


Figure III.15: Triplet S(1) et satellites de la raie RAYLEIGH dépolarisée enregistrés à température ambiante sous 1 Atm.

III.4. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

III.4.1. Vue d'ensemble.

Nous présenterons, en III.4.5-8., nos résultats expérimentaux sous deux formes équivalentes:

* les coefficients d'élargissement des raies, exprimés en $10^{-2} \text{ cm}^{-1} / \text{Amagat}$,

$$w = \gamma / \rho$$

où γ est la demi-largeur à mi-hauteur et ρ la densité; ce sont les quantités directement mesurables.

* les sections efficaces de collision, exprimées en Å^2

$$\sigma = 2\pi w / \bar{v}$$

où $\bar{v} = \sqrt{8k_B T / \pi m}$ est la vitesse relative moyenne des molécules dont la masse réduite est m ; ce sont les quantités que calculent en général les théoriciens.

Préalablement, nous discuterons quelques points.

Nous n'avons procédé à une étude vraiment systématique de γ en fonction de ρ que pour l'oxygène à température ambiante. Comme nous le montrerons en III.4.4., jusqu'à 40 Amagat et à la précision de nos mesures près, γ est proportionnel à ρ .

Hormis ce cas, pour chaque gaz ou mélange de gaz et pour chaque température, nous avons enregistré une dizaine de spectres pour quelques valeurs de la densité, parfois une seule, choisies de façon à ce que les demi-largeurs soient voisines de 1 cm^{-1} .

Puis une moyenne a été faite, pour chaque raie, sur l'ensemble des déterminations des coefficients d'élargissement. Entre la raie la plus intense et la raie la moins intense analysées sur un même spectre, le signal est sensiblement divisé par 20.

L'analyse des incertitudes sur les valeurs de w et de σ doit tenir compte de deux facteurs qui seront examinés en III.4.2. et en III.4.3.:

* l'incertitude, due au bruit qui affecte le signal, sur la détermination de γ , qui se prête, moyennant certaines hypothèses (cf. III.A2), à une analyse théorique;

* l'incertitude sur les déterminations de la température et de la densité (cf. III.2.7.).

Enfin, en III.4.9., nous comparons nos résultats, à température ambiante, à ceux de JAMMU et al. [III.11] et, en III.4.10., nous essayons de faire quelques rapprochements avec ceux de KEIJSER et al. [III.8] concernant la raie RAYLEIGH dépolarisée de l'azote. Toujours pour l'azote, nous comparons, en III.4.11., nos résultats à ceux de ROSASCO et al. sur la branche Q polarisée du spectre de vibration [III.39]. Enfin, en III.4.12., nous examinons les quelques informations dont nous disposons sur le spectre résiduel, dont nous avons montré, en III.3.4, qu'il avait très probablement une réalité physique liée aux collisions, pour conclure cependant que son étude détaillée n'est vraisemblablement pas un sujet d'avenir.

III.4.2. Incertitudes dues au bruit et à la méthode de dépouillement.

Nous avons montré, en exposant la méthode que nous avons utilisée pour déterminer la largeur d'une raie, que, si l'on suppose que la source principale de bruit est le bruit de grenaille (et il semble que tel soit bien le cas; cf. figures III.10 et 13), on pouvait calculer l'incertitude moyenne (au sens statistique de ce terme)

$$\Delta\gamma = \sqrt{\langle \delta\gamma^2 \rangle}$$

Cette quantité doit être considérée comme une sorte d'intervalle de confiance. Si l'on se reporte à la discussion III.A2.9. et à la courbe III.28, on constate que, dans les conditions où nous avons typiquement opéré (fond continu à égal à quelques % de la hauteur de raie h), $\Delta\gamma/\gamma$ est minimal lorsque γ est compris entre 0,1 et 0,3 fois le demi-intervalle spectral libre ($5,7 \text{ cm}^{-1}$ pour l'oxygène et $4,0 \text{ cm}^{-1}$ pour l'azote), ce qui était le cas pour nos mesures. On a alors

$$\Delta\gamma/\gamma = 6/\sqrt{2Nh}$$

où $2N$ est le nombre de points de mesure (*) dans l'intervalle spectral libre (180 pour l'oxygène; 130 pour l'azote), soit typiquement

$$\Delta\gamma/\gamma = \begin{cases} 0,5\% & \text{si } h = 10^4 \text{ coups/canal de mesure} \\ 1,5\% & \text{si } h = 10^3 \text{ coups/canal de mesure} \\ 5\% & \text{si } h = 10^2 \text{ coups/canal de mesure} \end{cases}$$

Sur la figure III.16, nous avons reporté les résultats de l'analyse des 7 raies les plus intenses ($N = 1, 3, \dots, 13$) de 22 spectres de l'oxygène enregistrés dans des conditions identiques

(*) Notation à ne pas confondre avec le nombre quantique qui indexe les raies de l'oxygène.

qui ne sont pas les plus favorables au signal ($T = 107$ K; $\rho =$ densité de vapeur saturante = 12,4 Amagat). Pour chaque raie, la largeur mesurée $\gamma(N)$ est comparée à sa valeur moyenne $\overline{\gamma(N)}$, calculée sur l'ensemble des 22 déterminations obtenues, après que quelques points visiblement aberrants (encerclés sur la figure) aient été éliminés (#)

Pour ces spectres, le signal est loin d'être excellent: l'efficacité du dispositif intra-cavité est amoindrie, parce que l'on opère à basse température, et les enregistrements ont été rapides (0,5 seconde par canal de mesure). La hauteur de raie vaut typiquement 2.000 coups/canal pour les raies les plus intenses et est divisée par 10 pour les raies les moins intenses. On s'attend donc à ce que $\Delta\gamma/\gamma$ croisse de 1%, pour $N = 3$ ou 5, à 3% pour $N = 13$. On constate, sur la figure III.16, que tel est sensiblement le cas. Le triplet S(1) n'est pas justiciable de cette analyse théorique. Quoiqu'il soit, à cette température, aussi intense que les raies S(3) et S(5), on voit que la dispersion des mesures est plus grande, ce qui s'explique par la complexité de la structure à analyser et par la proximité de la raie RAYLEIGH.

En ce qui concerne la valeur moyenne $\overline{\gamma(N)}$, l'intervalle de confiance doit être divisé par la racine carrée du nombre (22 dans ce cas, mais 10 le plus souvent) des spectres analysés (*)

(#) Dans de tels cas, on retrouve généralement sur le spectre la trace d'un "accident" qui peut être imputé soit à une instabilité du montage expérimental soit à une erreur de lecture lors du transfert des spectres en mémoire de l'ordinateur.

(*) Il revient au même d'analyser une raie de hauteur h ou 10 raies de hauteur $h/10$.

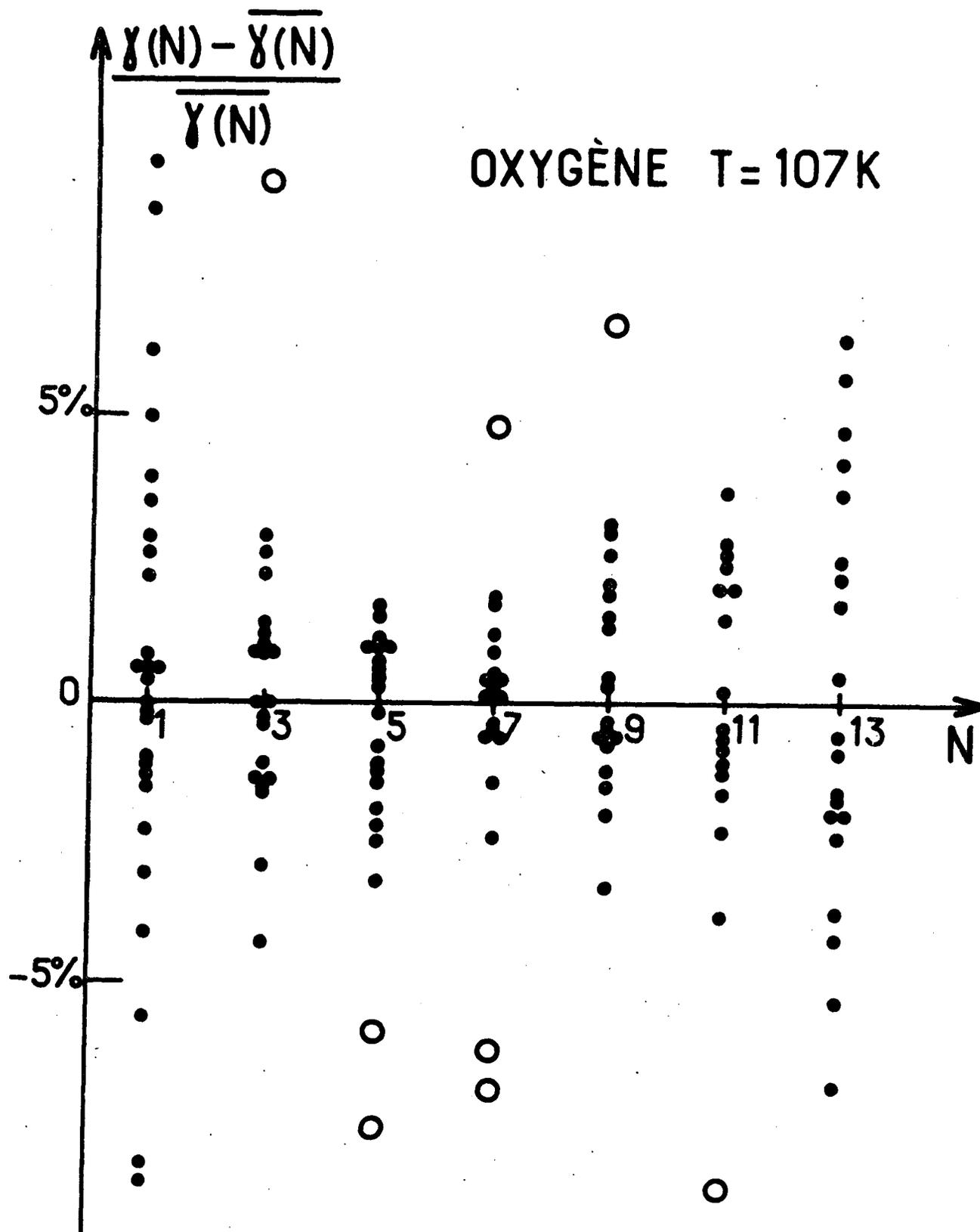


Figure III.16: Dispersion des déterminations de $\gamma(N)$ obtenues après analyse de 22 spectres enregistrés dans des conditions identiques. Quelques points aberrants (o) ont été éliminés pour calculer les moyennes.

Une estimation de cette quantité, pour chaque raie, chaque température et chaque gaz, tenant compte à la fois du signal et du nombre de spectres analysés serait fastidieuse et, en définitive, sans grand intérêt. L'essentiel est résumé dans la table III.3 où, pour un certain nombre de cas typiques, nous donnons deux valeurs extrêmes correspondant aux raies les plus et les moins intenses (signal variant d'un facteur 20 environ). En gros, le signal est divisé par 5 lorsque l'on passe de l'oxygène à l'azote: il y a deux fois plus de raies et les carrés des polarisabilités anisotropes sont dans le rapport $(0,70 \text{ \AA}^3 / 1,10 \text{ \AA}^3)^2 = 0,4$. De même, le signal est divisé par 3 lorsque l'on passe d'un gaz pur à un mélange, dont la concentration en molécules actives est voisine de 1/3. Enfin, le signal est divisé par 2, lorsque, au lieu d'opérer à température ambiante, on se place dans le domaine $180 \text{ K} < T < 380 \text{ K}$, et encore par 2, lorsqu'on opère au voisinage de 100 K (*).

	Température ambiante	180K<T<380K T#ambiante	T≈100K
Oxygène pur	0,1%-0,4%	0,2%-0,8%	0,3%-1,2%
Oxygène + gaz étranger	0,2%-0,7%	0,4%-1,4%	
Azote pur	0,2%-0,9%	0,5%-1,8%	0,7%-2,7%
Azote + gaz étranger	0,4%-1,6%		

Table III.3: Valeurs estimées de la dispersion statistique des déterminations des largeurs due au bruit de grenaille qui affecte le signal; deux valeurs extrêmes sont données, correspondant aux raies les plus et les moins intenses.

(*) Ceci est dû à la présence du cryostat qui affecte l'efficacité du dispositif intra-cavité; en contre-partie, on bénéficie, à basse température, du fait que le signal se trouve concentré dans un nombre moindre de raies.

Ces chiffres sont sans doute optimistes parce qu'ils ne tiennent pas compte d'un certain nombre d'autres facteurs:

- * le bruit n'est pas nécessairement toujours un bruit de grenaille;
 - * les incertitudes sur les déterminations des largeurs sont légèrement corrélées entre elles, ce dont notre calcul ne tient pas compte;
 - * certains "accidents", en cours d'enregistrement ou lors du transfert des spectres, n'ont pas été détectés;
 - * l'influence de la raie RAYLEIGH devrait être prise en compte pour les premières raies (cf. III.3.5.);
- etc ...

Il nous semble donc raisonnable d'admettre qu'en aucun cas l'incertitude sur la mesure des largeurs n'est inférieure à 0,5%.

III.4.3. Incertitudes dues aux mesures de température et de densité.

Comme nous l'avons expliqué en III.2.7., nous ne pensons pas avoir déterminé la température T à mieux que 1° près (2° au voisinage de 100 K), ni la pression P à mieux que 1% près. Nous admettrons que l'incertitude sur les équations d'état est négligeable. Il en résulte que, w étant proportionnel à T/P et σ à \sqrt{T}/P ,

$$\frac{\Delta w}{w} - \frac{\Delta \gamma}{\gamma} = \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta T}{T} \quad \text{est compris entre} \quad \left\{ \begin{array}{l} 1,3\% \text{ à haute température} \\ 3\% \text{ au voisinage de 100 K} \end{array} \right.$$

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} - \frac{\Delta \gamma}{\gamma} = \frac{\Delta P}{P} + \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \quad \text{est compris entre} \quad \left\{ \begin{array}{l} 1,1\% \text{ à haute température} \\ 2\% \text{ au voisinage de 100 K} \end{array} \right.$$

Cette source d'incertitude supplémentaire n'a cependant pas

à être prise en considération lorsque l'on examine le comportement de w et de σ en fonction du nombre quantique de rotation à température fixée.

Enfin, pour les mélanges, une fois mesuré un coefficient d'élargissement apparent w_{ap} , on calcule le coefficient d'élargissement w_{MA} et la section efficace de collision σ_{MA} correspondant aux collisions entre une molécule active M et le gaz étranger A en écrivant que

$$w_{ap} = x w_{MM} + (1-x) w_{MA}$$

où x ($\approx 1/3$) est le titre en molécules actives du mélange, supposé parfaitement connu, et où w_{MM} est le coefficient d'élargissement, préalablement mesuré, pour les collisions entre molécules actives. On en déduit:

$$\frac{\Delta\sigma_{MA}}{\sigma_{MA}} = \frac{\Delta\sigma_{ap}}{\sigma_{ap}} + \frac{1}{2} \frac{w_{MM}}{w_{MA}} \left[\frac{\Delta\sigma_{ap}}{\sigma_{ap}} + \frac{\Delta\sigma_{MM}}{\sigma_{MM}} \right]$$

où

$$\frac{\Delta\sigma_{ap}}{\sigma_{ap}} = \frac{\Delta\gamma_{ap}}{\gamma_{ap}} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T}$$

Par suite,

$$\frac{\Delta\sigma_{MA}}{\sigma_{MA}} = \frac{\Delta\gamma_{ap}}{\gamma_{ap}} + \frac{1}{2} \frac{w_{MM}}{w_{MA}} \left[\frac{\Delta\gamma_{ap}}{\gamma_{ap}} + \frac{\Delta\gamma_{MM}}{\gamma_{MM}} \right] + \left[1 + \frac{w_{MM}}{w_{MA}} \right] \left[\frac{\Delta P}{P} + \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T} \right]$$

Le premier terme représente l'erreur de dépouillement des spectres; le second est la répercussion de la correction à faire pour soustraire l'effet des collisions M-M; le troisième exprime que l'erreur sur la pression et la température intervient indépendamment sur les spectres du gaz M pur et sur ceux du mélange M-A.

III.4.4. Linéarité des largeurs vis-à-vis de la densité.

Nous n'avons fait une étude véritablement systématique que pour l'oxygène à température ambiante. Les résultats sont reportés, sur la figure III.17, en fonction de la densité pour le triplet S(1), pour la raie la plus intense S(9) et pour une raie 10 fois moins intense, S(23). Les + + + représentent des déterminations effectuées sur des spectres enregistrés très lentement (5 secondes par canal de mesure), dont la figure III.6 donne des exemples. Les ● ● ● correspondent à des séries d'une dizaine de spectres, enregistrés 10 fois plus vite à densité constante, dont la moyenne est représentée par une x. Toutes ces déterminations de γ/ρ sont comparées à la valeur w du coefficient d'élargissement obtenue en moyennant tous les résultats disponibles.

On voit que les écarts ainsi mis en évidence sont conformes aux estimations précédentes et qu'aucune déviation significative n'apparaît entre les basses et les hautes densités.

Ceci signifie que les coefficients d'élargissement mesurés à densité élevée, en admettant l'existence d'un spectre résiduel, mal expliqué, auquel se superpose un spectre de raies lorentziennes (cf. la discussion de III.3.4.), sont bien ceux que l'on mesure à basse densité et, par suite, ceux que l'on calcule dans une approximation de raies isolées.

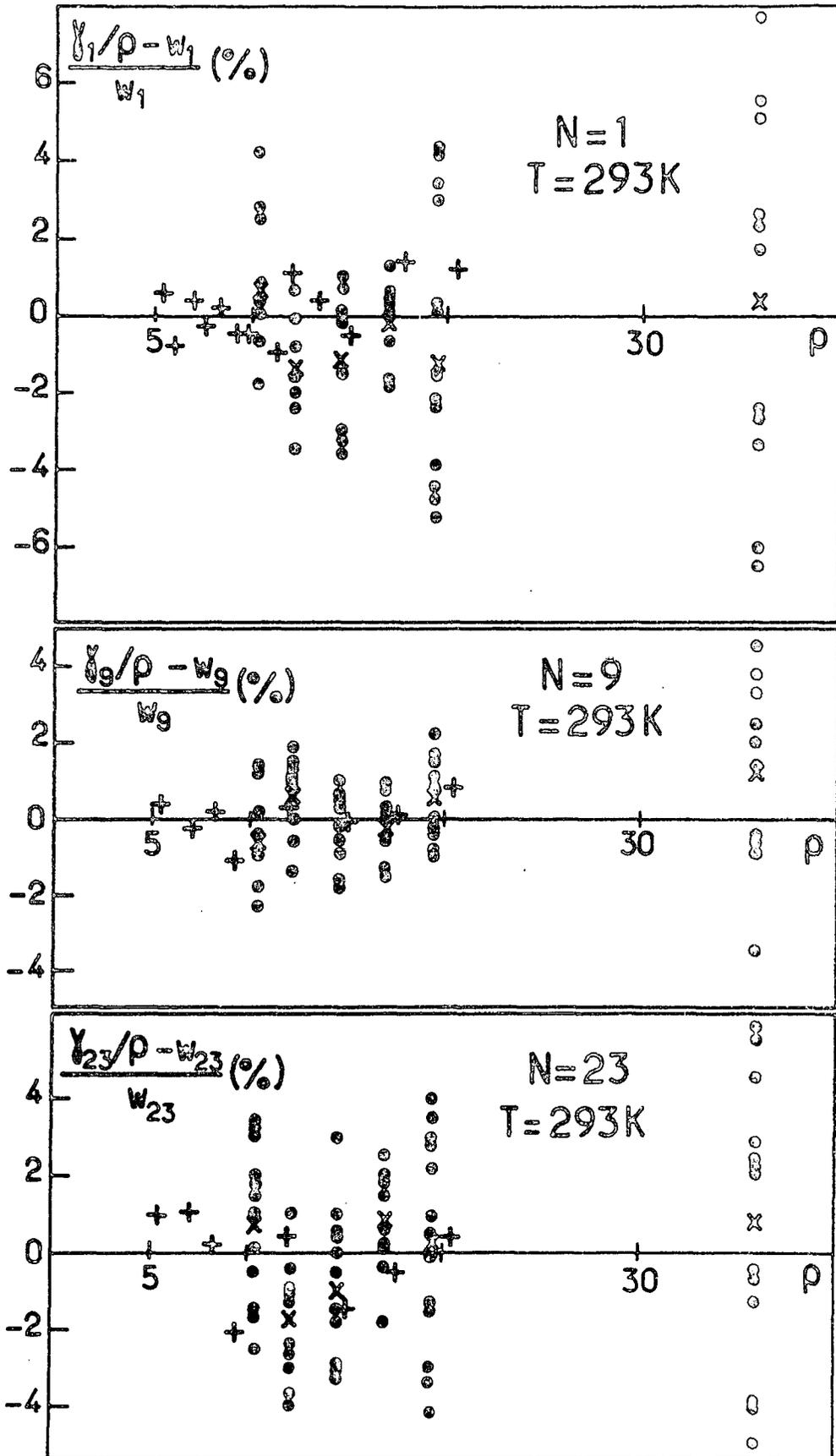


Figure III.17: Linéarité, vis-à-vis de la densité, des demi-largeurs de raie mesurées. Voir commentaire en III.4.4.

III.4.5. Oxygène pur.

Nos résultats expérimentaux les plus complets et les plus précis concernent l'oxygène pur. Ils sont rassemblés dans les tables III.4a (coefficients d'élargissement) et III.4b (sections efficaces), pour 9 températures comprises entre 107 et 377 K.

Sur la figure III.18, on montre, pour quelques températures, la variation de w avec N . Sauf pour $N = 1$ et 3 , une loi linéaire en rendrait bien compte. La légère "bosse", que l'on observe, pour $N = 7$ et 9 à haute température, ne semble pas entrer dans les barres d'erreur. Il est possible qu'elle doive être attribuée à des collisions résonnantes (les niveaux concernés sont les plus peuplés). Notre calcul, dans lequel les degrés de liberté internes du perturbateur sont ignorés, ne peut en rendre compte.

Sur les figures III.19a-b, on a reporté, en fonction de la température, d'une part, les coefficients d'élargissement, d'autre part, les sections efficaces. Les premiers croissent, mais moins vite que le facteur \bar{v} , proportionnel à \sqrt{T} , qui exprime que le taux de collision moyen est proportionnel à la vitesse relative moyenne. Par suite, les sections efficaces décroissent quand la température augmente, ce qui signifie que, contrairement à ce que certains raisonnements simplistes laisseraient croire, les collisions à basse énergie sont les plus efficaces. Ce point est confirmé par le calcul.

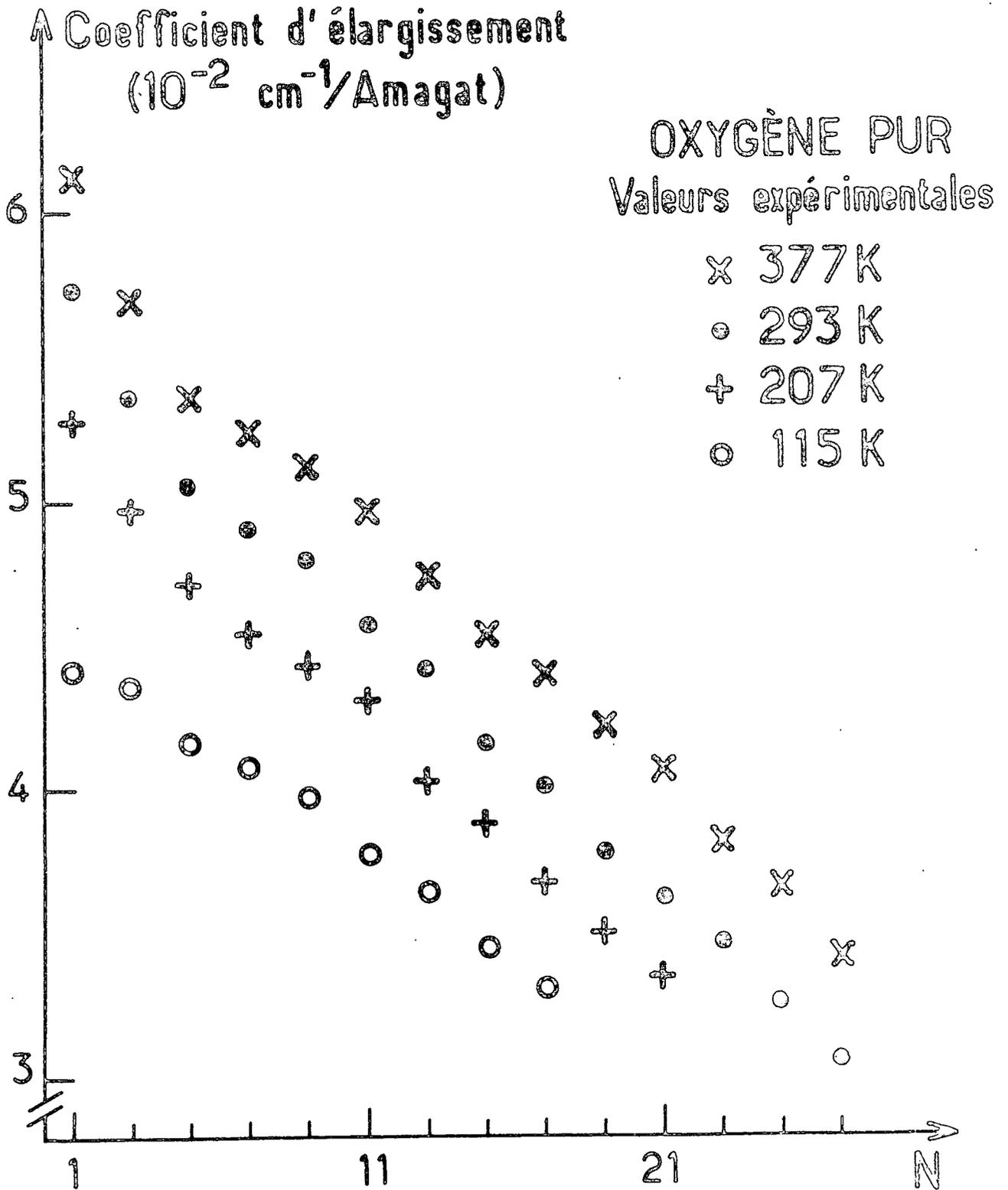
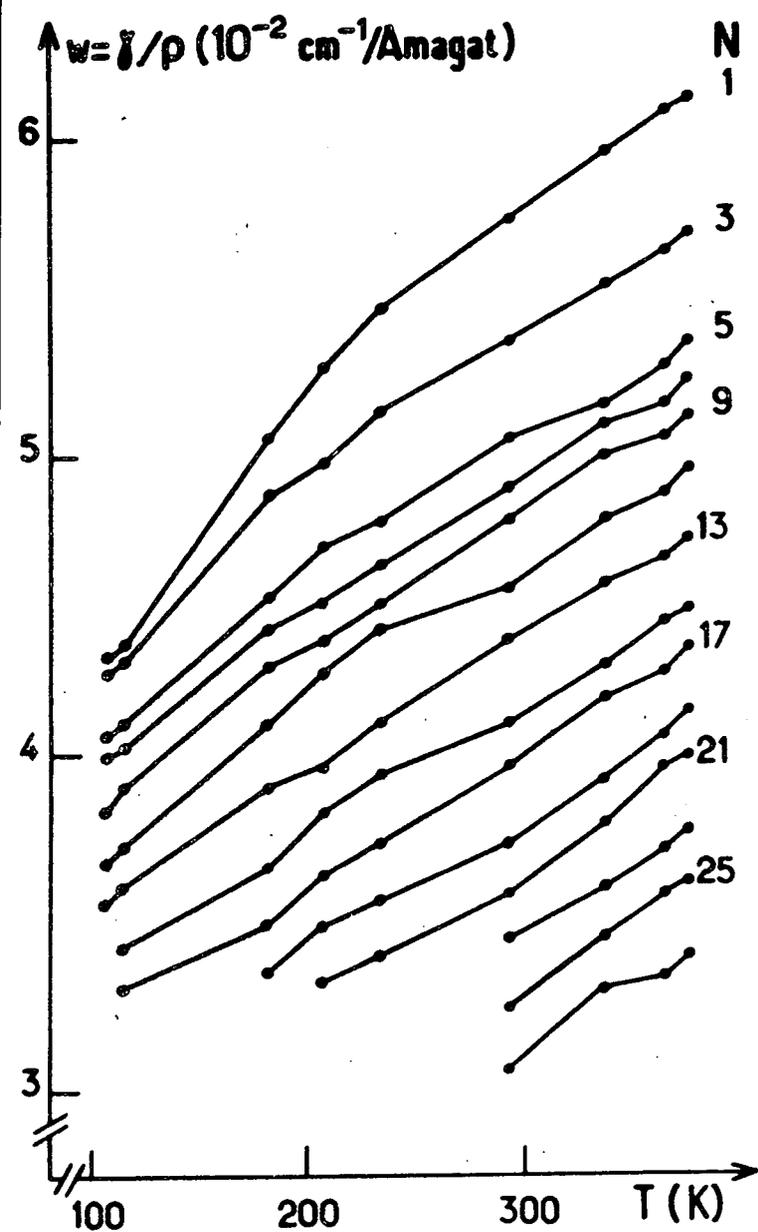
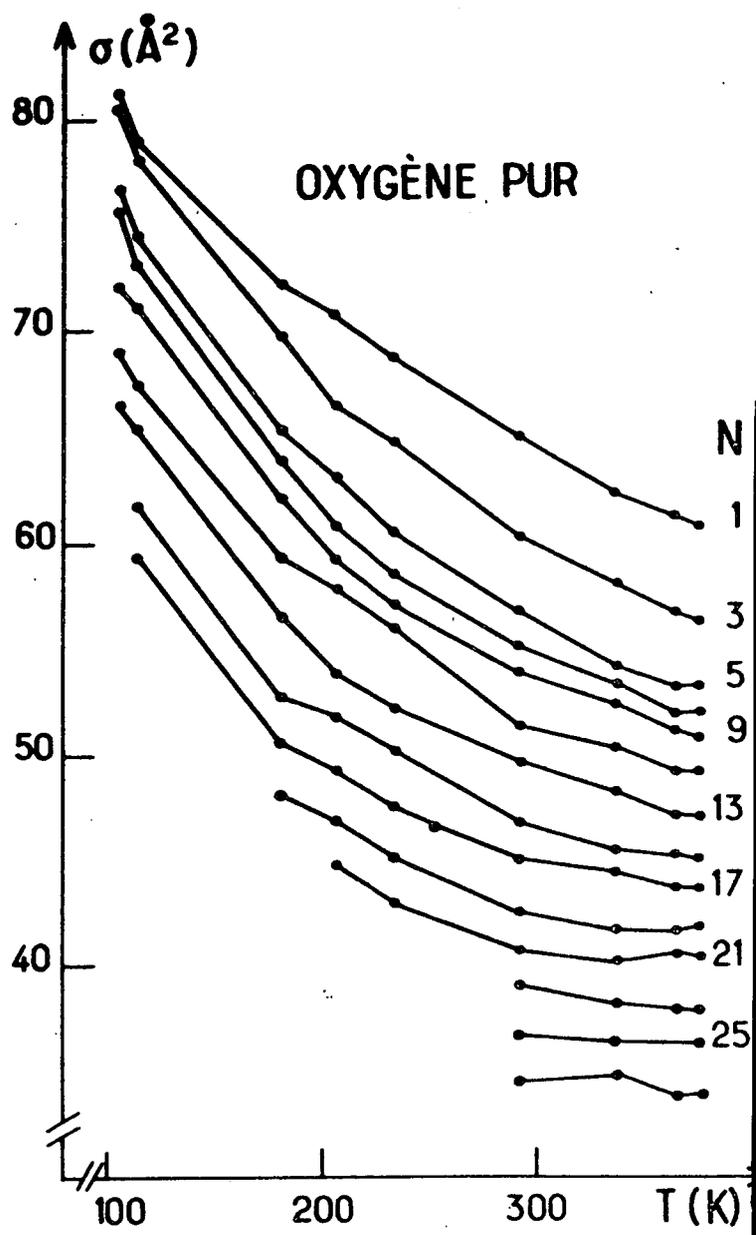


Figure III.18: Variation, en fonction de N du coefficient d'élargissement pour l'oxygène pur.



- a -



- b -

Figure III.19: Variation avec la température (a) du coefficient d'élargissement et (b) de la section efficace pour l'oxygène pur.

T(K)	107	115	182	207	234	293	338	366	377
N									
1	4,37	4,41	5,06	5,29	5,46	5,73	5,95	6,08	6,12
3	4,33	4,36	4,89	4,97	5,14	5,36	5,54	5,63	5,69
5	4,13	4,16	4,57	4,72	4,81	5,05	5,17	5,28	5,36
7	4,07	4,08	4,47	4,55	4,66	4,90	5,09	5,15	5,24
9	3,87	3,97	4,35	4,43	4,54	4,79	5,00	5,07	5,12
11	3,71	3,77	4,16	4,32	4,46	4,57	4,80	4,89	4,96
13	3,58	3,65	3,96	4,03	4,16	4,42	4,60	4,67	4,74
15		3,45	3,70	3,88	3,99	4,16	4,34	4,48	4,53
17		3,31	3,54	3,68	3,78	4,01	4,24	4,33	4,40
19			3,37	3,51	3,59	3,78	3,98	4,13	4,21
21				3,35	3,42	3,62	3,84	4,02	4,07
23						3,47	3,65	3,76	3,82
25						3,26	3,47	3,61	3,66
27						3,06	3,32	3,36	3,42

(a): Coefficients d'élargissement, en $10^{-2} \text{ cm}^{-1} / \text{Amagat}$ (demi-largeur à mi-hauteur).

T(K)	107	115	182	207	234	293	338	366	377
N									
1	81,2	79,0	72,2	70,7	68,7	64,5	62,3	61,2	60,7
3	80,5	78,1	69,8	66,5	64,8	60,3	58,0	56,7	56,4
5	76,7	74,5	65,3	63,1	60,5	56,8	54,2	53,2	53,2
7	75,7	73,1	63,9	60,9	58,6	55,1	53,4	51,9	52,0
9	72,1	71,2	62,1	59,3	57,1	53,9	52,4	51,1	50,8
11	69,0	67,6	59,4	57,9	56,1	51,4	50,3	49,2	49,2
13	66,6	65,5	56,6	53,9	52,3	49,7	48,2	47,1	47,1
15		61,8	52,8	51,9	50,3	46,8	45,5	45,2	45,0
17		59,4	50,6	49,3	47,6	45,1	44,4	43,6	43,6
19			48,1	46,9	45,2	42,5	41,7	41,6	41,8
21				44,9	43,0	40,7	40,2	40,5	40,4
23						39,1	38,2	37,9	37,8
25						36,7	36,4	36,3	36,3
27						34,5	34,8	33,8	33,9

(b): Sections efficaces, en Å^2 .

Table III.4: Valeurs expérimentales (a) des coefficients d'élargissement et (b) des sections efficaces correspondantes, pour l'oxygène pur, en fonction du nombre quantique de rotation N et de la température T.

III.4.6. Mélanges oxygène-gaz rares.

Comme nous l'avons expliqué en III.2.5., notre dispositif de régulation de température ne nous permettait pas d'atteindre les températures comprises entre 120 et 180 K. Par ailleurs, nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, des renseignements suffisamment fiables concernant l'équation d'état de tels mélanges en dessous de 120 K. Ajoutons qu'en tout état de cause le signal disponible à de telles températures n'aurait guère permis une analyse précise des spectres. Nos résultats ne couvrent donc que le domaine 180-380 K.

Les coefficients d'élargissement (après déduction de la contribution des collisions O_2-O_2) sont donnés dans les tables III.5a-c. Les tables III.6a-e permettent de comparer, à température fixée, les sections efficaces pour les collisions O_2-O_2 , O_2-Ar , O_2-Ne et O_2-He . Elles sont illustrées par la figure III.20. On y voit que, plus le partenaire de collision est léger et, par suite, plus la vitesse relative moyenne est élevée, moins la dépendance des sections efficaces vis-à-vis de N est prononcée. On observe par ailleurs que, alors que les sections efficaces augmentent lorsque la température diminue pour les collisions O_2-O_2 et O_2-Ar , elle ne varie pratiquement pas pour les collisions O_2-Ne et manifesterait plutôt la tendance inverse pour les collisions O_2-He .

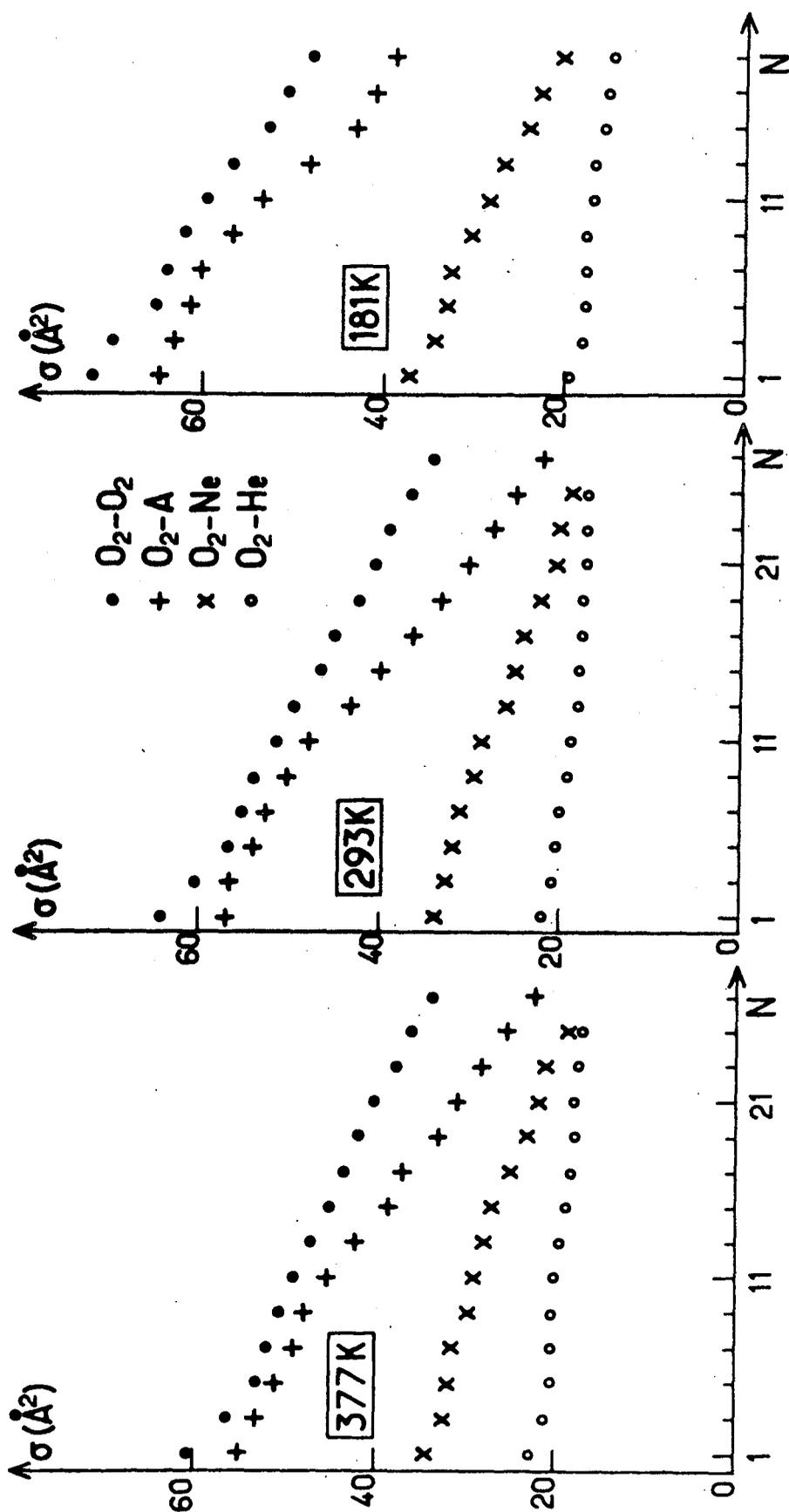


Figure III.20: Variation, en fonction de N , et pour diverses températures des sections efficaces pour les collisions $\text{O}_2\text{-O}_2$, $\text{O}_2\text{-Ar}$, $\text{O}_2\text{-Ne}$ et $\text{O}_2\text{-He}$

(a): O₂-Ar.

N\T(K)	188	232	293	338	378
1	4,37	4,59	4,81	5,13	5,26
3	4,26	4,47	4,76	4,89	5,08
5	4,16	4,31	4,55	4,70	4,89
7	4,06	4,19	4,44	4,68	4,72
9	3,83	4,04	4,23	4,48	4,59
11	3,62	3,77	4,02	4,24	4,36
13	3,26	3,53	3,67	3,94	4,07
15	2,90	3,06	3,37	3,55	3,72
17	2,78	2,90	3,10	3,34	3,57
19		2,69	2,82	3,05	3,16
21		2,37	2,56	2,78	3,00
23			2,33	2,54	2,73
25			2,11	2,25	2,44
27			1,83	1,89	2,19

(b): O₂-Ne.

N\T(K)	188	232	293	338	378
1	2,93	3,23	3,44	3,68	3,90
3	2,73	3,11	3,30	3,53	3,73
5	2,62	2,91	3,23	3,43	3,66
7	2,59	2,88	3,15	3,36	3,60
9	2,41	2,71	2,99	3,16	3,38
11	2,24	2,63	2,90	3,06	3,31
13	2,11	2,41	2,61	2,95	3,20
15	1,88	2,19	2,53	2,77	3,08
17	1,79	2,08	2,42	2,64	2,88
19	1,61	1,93	2,22	2,47	2,64
21		1,77	2,04	2,32	2,48
23			1,99	2,17	2,40
25			1,89	2,04	2,16

(c): O₂-He.

N\T(K)	188	232	293	338	378
1	2,92	3,67	4,14	4,44	4,80
3	2,66	3,31	3,94	4,25	4,51
5	2,58	3,16	3,83	3,93	4,29
7	2,60	3,24	3,77	3,94	4,28
9	2,60	3,18	3,62	3,89	4,26
11	2,47	3,06	3,51	3,82	4,22
13	2,46	2,95	3,40	3,74	4,13
15	2,30	2,79	3,37	3,67	4,00
17	2,21	2,74	3,30	3,64	3,91
19	2,17	2,70	3,27	3,61	3,82
21		2,69	3,21	3,54	3,80
23			3,17	3,43	3,74
25			3,16	3,46	3,72

Table III.5: Coefficients d'élargissement, en 10^{-2} cm⁻¹/Amagat, pour les mélanges oxygène-gaz rares.

(a): T = 181 K.

N	O ₂ -O ₂	O ₂ -Ar	O ₂ -Ne	O ₂ -He
1	72,2	64,7	37,0	19,7
3	69,8	63,1	34,5	18,0
5	65,3	61,6	33,1	17,4
7	63,9	60,2	32,7	17,5
9	62,1	56,7	30,4	17,5
11	59,4	53,6	28,3	16,7
13	56,6	48,2	26,7	16,6
15	52,8	43,0	23,8	15,5
17	50,6	41,1	22,7	15,0
19	48,1		20,4	14,7

(b): T = 232 K.

N	O ₂ -O ₂	O ₂ -Ar	O ₂ -Ne	O ₂ -He
1	68,7	61,2	35,9	21,9
3	64,8	59,6	34,6	19,8
5	60,5	57,4	32,4	18,8
7	58,6	55,8	32,1	19,3
9	57,1	53,8	30,2	19,0
11	56,1	50,3	29,2	18,2
13	52,3	47,0	26,8	17,6
15	50,3	40,8	24,3	16,7
17	47,6	38,7	23,2	16,4
19	45,2	35,8	21,4	16,1
21	43,0	31,5	19,7	16,0

(c): T = 293 K.

N	O ₂ -O ₂	O ₂ -Ar	O ₂ -Ne	O ₂ -He
1	64,5	57,2	34,1	22,0
3	60,3	56,6	32,7	20,9
5	56,8	54,1	32,0	20,4
7	55,1	52,7	31,2	20,0
9	53,9	50,3	29,6	19,3
11	51,4	47,8	28,8	18,7
13	49,7	43,6	25,9	18,1
15	46,8	40,1	25,0	17,9
17	45,1	36,8	24,0	17,5
19	42,5	33,5	22,0	17,4
21	40,7	30,4	20,3	17,0
23	39,1	27,6	19,8	16,9
25	36,7	25,0	18,8	16,8
27	34,5	21,8		

Table III.6: Comparaison entre les sections efficaces (en Å²) pour l'oxygène pur et les mélanges oxygène-gaz rares.

(d): T = 338 K.

N	O ₂ -O ₂	O ₂ -Ar	O ₂ -Ne	O ₂ -He
1	62,3	56,6	33,9	21,9
3	58,0	54,0	32,6	21,0
5	54,2	51,9	31,6	19,4
7	53,4	51,6	31,0	19,5
9	52,4	49,4	29,1	19,2
11	50,3	46,8	28,2	18,9
13	48,2	43,5	27,2	18,5
15	45,5	39,2	25,6	18,1
17	44,4	36,9	24,3	18,0
19	41,7	33,7	22,7	17,8
21	40,2	30,7	21,4	17,5
23	38,2	28,0	20,0	17,0
25	36,4	24,8	18,8	17,1
27	34,8	20,9		

(e): T = 377 K.

N	O ₂ -O ₂	O ₂ -Ar	O ₂ -Ne	O ₂ -He
1	60,7	55,0	34,2	22,6
3	56,4	53,0	32,8	21,2
5	53,2	51,0	32,1	20,2
7	52,0	49,2	31,6	20,2
9	50,8	47,9	29,6	20,1
11	49,2	45,5	29,0	19,9
13	47,1	42,5	28,1	19,4
15	45,0	38,8	27,0	18,8
17	43,6	37,2	25,3	18,4
19	41,8	33,0	23,2	18,0
21	40,4	31,3	21,8	17,9
23	37,8	28,5	21,0	17,6
25	36,3	25,5	18,9	17,5
27	33,9	22,8		

Table III.6: Suite.

III.4.7. Azote pur.

Nos résultats sont moins complets et moins précis que dans le cas de l'oxygène. Ils sont rassemblés dans les tables III.7a (coefficients d'élargissement) et III.7b (sections efficaces), ainsi que sur la figure III.21. On peut faire à leur sujet des remarques analogues à celles qui ont été faites pour l'oxygène. On observe, à 375 K et à 293 K, une décroissance assez rapide des coefficients d'élargissement pour les petites valeurs de J . Le fait que ce phénomène ne semble pas se reproduire à plus basse température n'est pas nécessairement significatif: la détermination de ces largeurs n'est guère précise, à cause de la proximité de la raie RAYLEIGH.

III.4.8. Mélanges azote-gaz étrangers.

A cause de la faiblesse du signal disponible, nous n'avons opéré qu'à température ambiante. Outre les gaz rares (argon, néon, hélium), nous avons étudié le cas où le partenaire de collision est l'hydrogène ou le deutérium. Les sections efficaces correspondantes sont rassemblées dans la table III.8 et illustrées par la figure III.22.

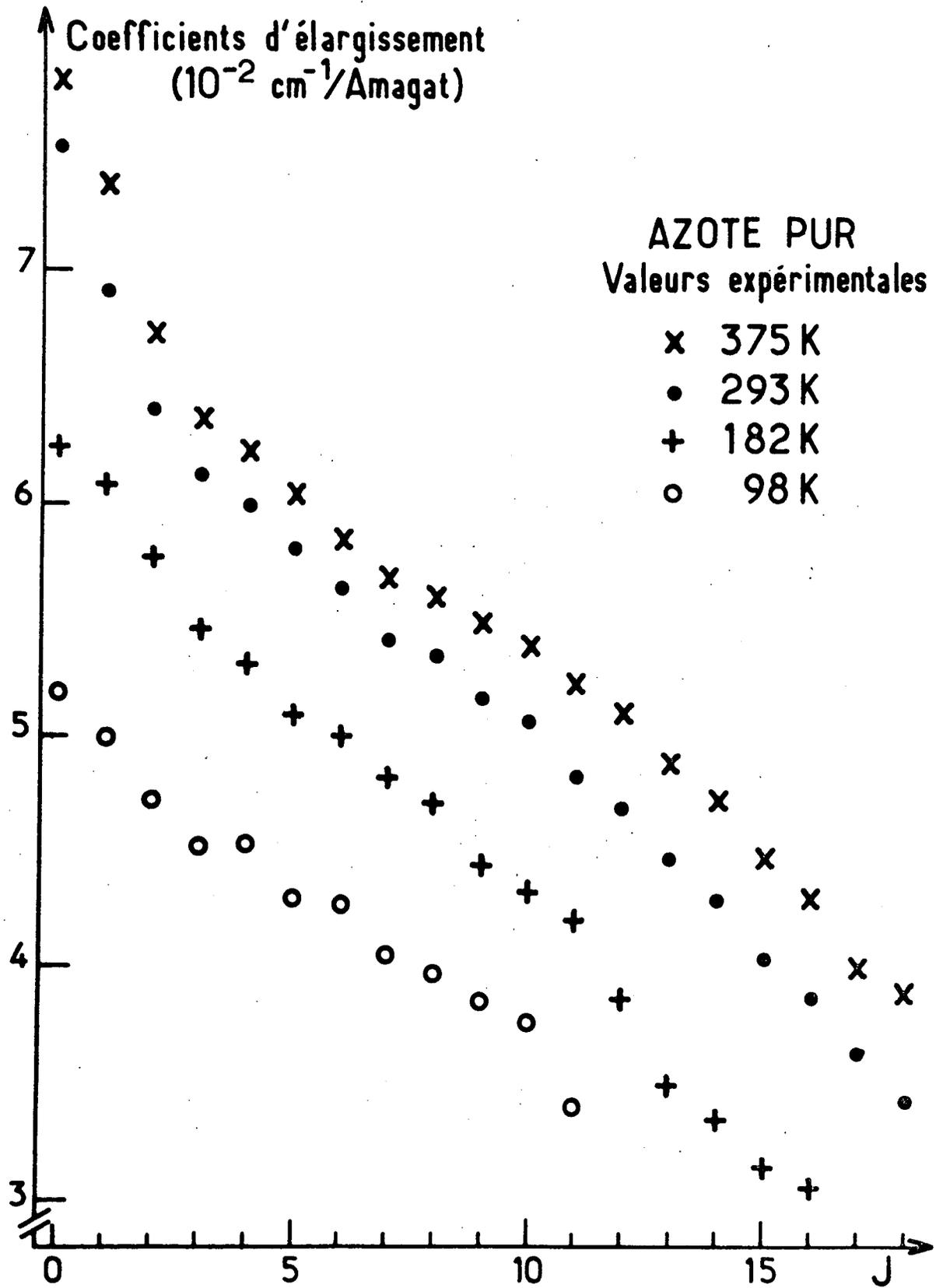


Figure III.21: Variation, en fonction de J, du coefficient d'élargissement pour l'azote pur.

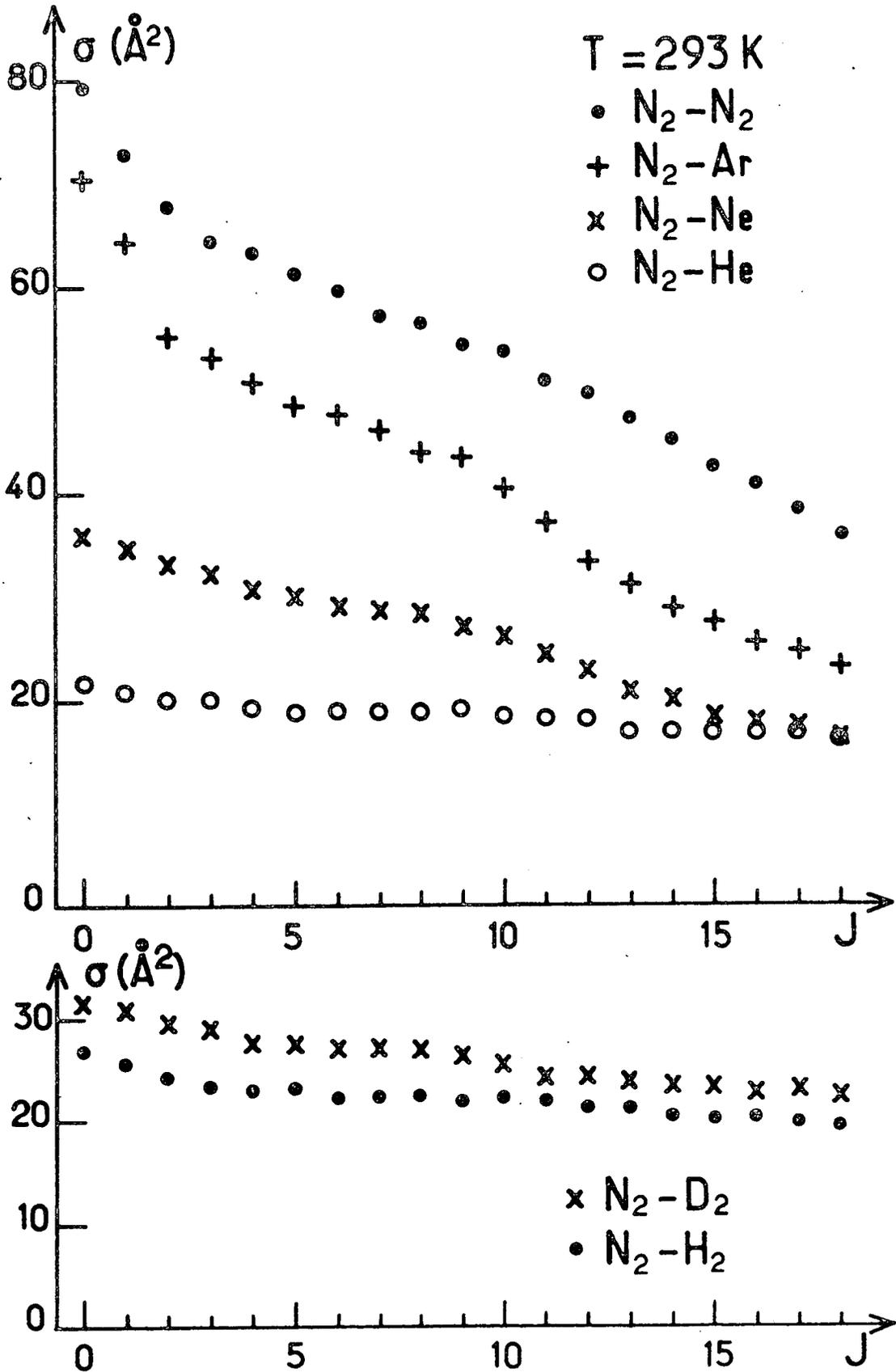


Figure III.22: Comparaison entre les sections efficaces à température ambiante pour les collisions entre l'azote et divers partenaires étrangers.

J	T (K)	98	182	293	375	J	T (K)	98	182	293	375
0						0		94,7	83,4	79,2	72,5
1	5,20	6,25	7,51	7,80		1	91,1	91,1	81,1	72,8	68,4
2	5,00	6,08	6,91	7,36		2	85,8	77,0	77,0	67,5	62,6
3	4,72	5,77	6,40	6,73		3	82,2	72,9	72,9	64,5	59,2
4	4,52	5,46	6,12	6,37		4	82,2	70,8	70,8	63,2	57,8
5	4,29	5,30	5,99	6,22		5	77,9	68,0	68,0	61,1	56,1
6	4,27	5,09	5,80	6,04		6	77,8	66,8	66,8	59,4	54,3
7	4,04	4,82	5,63	5,84		7	73,6	64,4	64,4	57,1	52,8
8	3,96	4,71	5,34	5,60		8	72,0	62,9	62,9	56,3	52,1
9	3,84	4,44	5,16	5,49		9	69,9	59,2	59,2	54,4	51,1
10	3,75	4,32	5,06	5,39		10	68,3	57,6	57,6	53,4	50,1
11	3,39	4,00	4,82	5,23		11	61,6	53,4	53,4	50,8	48,6
12		3,86	4,68	5,10		12		51,5	49,4	47,4	47,4
13		3,49	4,46	4,88		13		46,6	47,0	45,4	45,4
14		3,34	4,28	4,72		14		44,6	45,1	43,9	43,9
15		3,13	4,03	4,47		15		41,8	42,5	41,5	41,5
16		3,05	3,86	4,30		16		40,7	40,7	40,0	40,0
17			3,62	3,99		17			38,2	37,1	37,1
18			3,42	3,89		18			36,1	36,2	36,2
19				3,69		19				34,3	34,3
20				3,55		20				33,0	33,0

(a): Coefficients d'élargissement en $10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{Amagat}$. (b): Sections efficaces en Å^2 .

$10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{Amagat}$.

Table III.7: Valeurs expérimentales (a) des coefficients d'élargissement et (b) des sections efficaces correspondantes, pour l'azote pur, en fonction du nombre quantique de rotation J et de la température T.

T = 293 K.

J	N ₂ - N ₂	N ₂ -Ar	N ₂ -Ne	N ₂ -He	N ₂ -H ₂	N ₂ -D ₂
0	79,2	70,2	36,0	21,6	26,8	31,3
1	72,8	64,2	34,7	20,6	25,6	30,7
2	67,5	55,3	33,1	20,1	24,2	29,3
3	64,5	53,2	32,5	19,8	23,1	28,9
4	63,2	50,9	30,6	19,0	22,9	27,5
5	61,1	48,3	29,9	18,9	23,1	27,5
6	59,4	47,7	29,1	19,0	22,1	26,9
7	57,1	45,8	28,8	18,6	22,3	26,9
8	56,3	44,1	28,3	18,9	22,4	27,0
9	54,4	43,7	27,1	19,1	21,8	26,3
10	53,4	40,2	26,0	18,4	22,2	25,4
11	50,8	37,0	24,4	17,9	21,7	24,1
12	49,4	33,5	22,6	17,8	21,1	24,4
13	47,0	31,0	20,8	16,7	21,1	23,8
14	45,1	28,9	20,1	16,8	20,4	23,4
15	42,5	27,7	18,3	16,8	20,0	23,4
16	40,7	25,7	18,1	16,7	20,2	22,7
17	38,2	24,9	17,4	16,7	19,7	23,0
18	36,1	23,2	16,1	16,2	19,5	22,4
19	34,4		15,5		19,2	22,2

Table III.8: Comparaison entre les sections efficaces (en Å²) pour l'azote pur et les mélanges azote-gaz étrangers à température ambiante.

III.4.9. Comparaison de nos résultats avec ceux de JAMMU et al.

Comme nous l'avons noté en III.1.6., les seuls résultats expérimentaux directement comparables aux nôtres sont ceux de JAMMU et al. [III.11] qui concernent l'oxygène et l'azote ainsi que leurs mélanges avec l'argon et l'hélium à température ambiante. Les figures III.23 et III.24 montrent que leurs valeurs des coefficients d'élargissement sont systématiquement et significativement inférieures aux nôtres.

Si nous croyons en l'exactitude de nos résultats, il faut probablement remettre en cause la méthode utilisée par ces auteurs pour analyser leurs spectres. On ne peut pas invoquer le fait qu'ils aient négligé la présence d'un éventuel spectre résiduel parce que, comme nous l'avons vu en III.3.3., ce faisant, on surestime les largeurs (cf. fig. III.10).

On peut certainement remettre en cause la façon relativement sommaire dont ils ont déterminé les largeurs de raie et ce particulièrement dans le cas de l'azote où alternent des raies intenses et moins intenses (cf. I.A1.5. et le spectre de la figure III.8).

Bornons-nous à constater que, dans le cas de l'oxygène pur, où l'on dispose du meilleur signal, nos valeurs des coefficients d'élargissement excèdent les leurs de quelque $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} / \text{Amagat}$ (sauf pour $N = 1$ et 3 , mais on peut alors contester la façon dont ont été analysés les triplets et invoquer la proximité de la raie RAYLEIGH). En d'autres termes, pour une densité de 40 Amagat, valeur typique des expériences de JAMMU et al., il faut expliquer une différence de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, soit précisément l'élargissement que ces

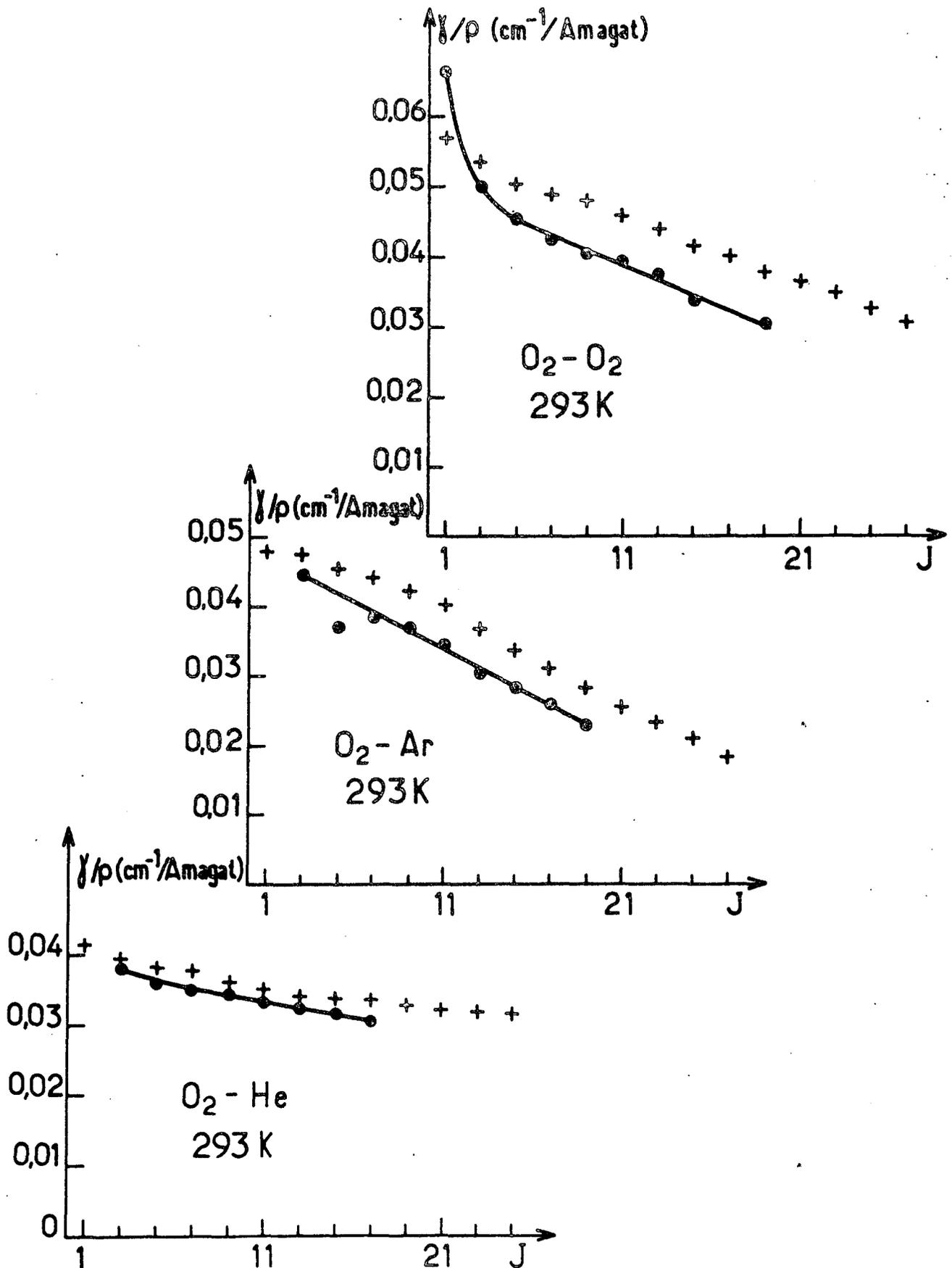


Figure III.23: Comparaison entre nos résultats expérimentaux (+ + +) et ceux de JAMMU et al. [III.11] (o o o) pour O₂-O₂, O₂-Ar et O₂-He à température ambiante.

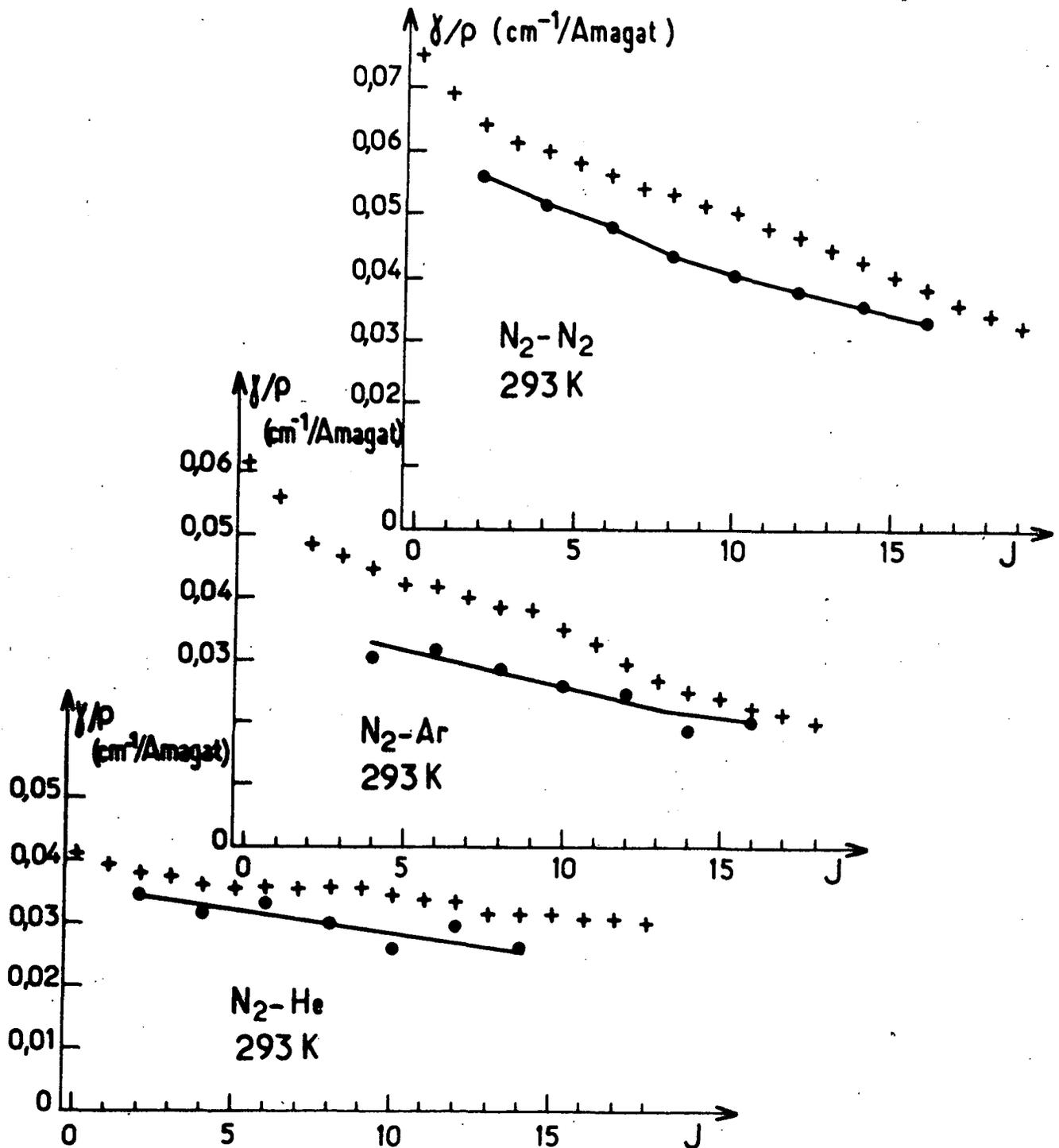


Figure III.24: Comparaison entre nos résultats expérimentaux (+ + +) et ceux de JAMMU et al. [III.11] (o o o) pour $\text{N}_2\text{-N}_2$, $\text{N}_2\text{-Ar}$ et $\text{N}_2\text{-He}$ à température ambiante.

auteurs attribuent à leur fonction d'appareil, supposée être lorentzienne. Or il est clair que, si les ailes de cette fonction d'appareil décroissaient nettement plus vite que celles d'une lorentzienne, son influence sur les raies larges était bien moindre, pratiquement négligeable (tel était le cas dans nos expériences; cf. fig. III.12 en III.3.6.). Il est donc probable que le désaccord entre leurs résultats et les nôtres s'explique en grande partie ainsi.

III.4.10. Comparaison avec la largeur de la raie RAYLEIGH dépolarisée.

Nous avons mentionné, en III.1.5. les travaux de KEIJSER et al. [III.8] sur le profil de la raie RAYLEIGH dépolarisée. Ces auteurs ont notamment étudié l'azote et ses mélanges avec l'argon, le néon et l'hélium, à température ambiante et à relativement basse densité (3-10 Amagat); le cas de l'oxygène n'a pas été examiné, probablement à cause de la présence des satellites.

À partir de spectres expérimentaux, ils ont reconstitué par transformée de FOURIER une fonction de corrélation $C_{RD}(t)$ dont ils ont montré qu'elle n'était pas exponentielle et ils ont mesuré les deux quantités

$$\gamma_{RD}^* = - \frac{1}{C_{RD}(0)} \left(\frac{dC_{RD}}{dt} \right)_{t=0}$$

et

$$\tilde{\gamma}_{RD}^* = C_{RD}(0) / \int_0^{\infty} dt C_{RD}(t)$$

qui, si la raie RAYLEIGH dépolarisée était lorentzienne, seraient toutes deux égales à sa demi-largeur.

Il est donc instructif de comparer ces quantités à la demi-largeur que nous attribuons, quelque peu arbitrairement (cf. III.3.5.), à cette raie. Rappelons que nous avons supposé qu'elle est une superposition de raies $Q(J)$ lorentziennes, dont les intensités sont connues (cf. I.2.1.) et dont les demi-largeurs sont égales à celles des raies $S(J)$ que nous avons mesurées. Nous pouvons calculer les valeurs γ_{RD} et $\tilde{\gamma}_{RD}$ que nous devrions attribuer, dans ces hypothèses, aux quantités γ_{RD}^* et $\tilde{\gamma}_{RD}^*$ mesurées par KEIJSER et al.

Dans le tableau III.9, on compare, non pas les largeurs, mais les sections efficaces correspondantes. On voit que, particulièrement dans le cas N_2 -He, la différence est très nette. Elle indique que la raie RAYLEIGH dépolarisée est moins élargie que les raies S par les collisions, ce qui signifie que les collisions inélastiques, qui élargissent les secondes mais non la première, jouent un rôle important.

	N_2-N_2	N_2-Ar	N_2-Ne	N_2-He
σ_{RD}^*	$34,4 \pm 0,6$	35 ± 3	20 ± 2	$6,5 \pm 0,7$
$\tilde{\sigma}_{RD}^*$	$31,6 \pm 0,6$?	?	?
σ_{RD}	56	44	28	19
$\tilde{\sigma}_{RD}$	54	42	27	19

Table III.9: Comparaison entre les sections efficaces σ_{RD}^* et $\tilde{\sigma}_{RD}^*$, mesurées par KEIJSER et al. [III.8] pour la raie RAYLEIGH dépolarisée, et les valeurs σ_{RD} et $\tilde{\sigma}_{RD}$ que l'on trouverait pour ces quantités si les largeurs des raies $Q(J)$ étaient égales à celles des raies $S(J)$.

III.4.11. Comparaison de nos résultats avec ceux de ROSASCO et al.

Pour l'azote à température ambiante, nous comparons, dans la table III.10, nos résultats à ceux de RAHN et al. [III.37b] (*) et, surtout, à ceux de ROSASCO et al. [III.39] qui concernent la branche Q polarisée du spectre de vibration (les raies sont séparées par suite du couplage rotation-vibration).

J	nos mesures	ROSASCO et al.	RAHN et al.
0	7,51	7,11	
1	6,91	5,96	
2	6,40	5,70	5,2
3	6,12	5,49	5,0
4	5,99	5,26	4,8
5	5,80	5,15	4,5
6	5,63	5,04	4,3
7	5,41	4,96	
8	5,34	4,93	
9	5,16	4,85	
10	5,06	4,73	
11	4,82	4,53	
12	4,68	4,39	
13	4,46	4,19	
14	4,28	4,07	
15	4,03	3,88	
16	3,86	3,65	
17	3,62	3,47	
18	3,42	3,34	3,4
.....			
22			2,7
.....			
26			2,2

Table III.10: Coefficients d'élargissement (en 10^{-2} $\text{cm}^{-1}/\text{Amagat}$) pour l'azote pur à température ambiante. Comparaison entre nos mesures (branche S dépolarisée du spectre de rotation pure) et celles de ROSASCO et al. et de RAHN et al. (branche Q polarisée du spectre de rotation-vibration).

(*) Ces résultats, annoncés comme préliminaires, n'ont, à notre connaissance, pas été confirmés. Les valeurs numériques, dont nous attribuons la paternité à ces auteurs, sont déduites d'une figure peu lisible et sont vraisemblablement moins fiables que celles de ROSASCO et al.

On voit que les coefficients d'élargissement mesurés par ces auteurs sont assez voisins des nôtres. Si l'on cherche à en tirer, sans calculs, quelques conclusions, on peut dire que les collisions élastiques, qui désorientent le moment cinétique sans en changer la valeur et qui n'ont pas d'influence sur des raies polarisées (puisque l'on observe une diffusion due à la partie isotrope du tenseur de polarisabilité), ne jouent pas un rôle important pour l'élargissement des raies de rotation pure. Cette conclusion est confirmée par le fait que les largeurs mesurées par KEIJSER et al. [III.8] sont, comme nous l'avons vu précédemment, nettement plus faibles que les nôtres. En effet, l'élargissement de la raie RAYLEIGH dépolarisée n'est, par contre, sensible qu'à la désorientation du moment cinétique et non aux changements de fréquence de rotation des molécules, puisque les raies $Q(J)$ qui la constituent sont toutes superposées à la fréquence de l'onde incidente.

III.4.12. Spectre résiduel.

L'essentiel de ce que nous pouvons dire du spectre résiduel se trouve sur les spectres des figures III.9 et III.11, ainsi que dans la table III.2. Son profil spectral varie lentement à l'échelle de la distance qui sépare deux raies consécutives et ne semble pas dépendre nettement de la densité ρ . Son intensité varie plus vite que ρ mais moins vite que ρ^2 . Comme nous l'avons souligné en III.3.3-4., son interprétation est sujette à caution au voisinage de la raie RAYLEIGH pour de multiples raisons: spectre induit par collisions, ailes instrumentales de la raie RAYLEIGH polarisée, estimation arbitraire des ailes de la raie RAYLEIGH dépolarisée.

Aucune des interprétations que l'on pourrait chercher à en donner sans calculs n'apparaît satisfaisante. Il est difficile de croire qu'ainsi se manifestent les éléments non-diagonaux de la matrice de relaxation (cf. II.2.6.): en première approximation, ceux-ci ont pour effet que chaque raie lorentzienne est superposée à deux courbes de dispersion qui traduisent l'"attraction" exercée sur cette raie par ses deux voisines et qui se retranchent donc l'une de l'autre. Il faudrait donc, au moins pour les raies les plus intenses du spectre, dont l'environnement n'est guère dissymétrique, que les éléments non-diagonaux aient une influence considérable pour que l'effet soit aussi net. Par ailleurs, dans le cas du triplet S(1), où ils auraient dû apparaître avec plus d'évidence, nous n'avons rien observé qui soit significatif (cf. III.3.7.).

On pourrait également penser à un effet de durée finie des collisions (cf. II.2.5.) qui a pour conséquence que les ailes loin-

taines des raies décroissent plus vite que celles d'une lorentzienne. Mais les conclusions que l'on tirerait d'une vision aussi simpliste de cet effet vont à l'encontre de l'expérience: on serait en effet tenté de dire que, lorsque, pour analyser une raie, nous en soustrayons les ailes de ses voisines (cf. III.3.2.), nous les surestimons, en sorte que nous devrions plutôt trouver un fond continu négatif.

Si, comme nous le pensons, peut-être à tort, le spectre résiduel a une réalité physique, il est, en tout état de cause, douteux que son interprétation théorique soit très enrichissante. Quelle que soit la nature de l'effet en cause, on ne pourra mettre en évidence expérimentalement qu'un terme correctif global, sans structure nette, superposition des termes correctifs correspondant à chaque raie.

ANNEXE III.A1. CELLULE INTRA-CAVITÉ.III.A1.1. Description.

Cette cellule a été conçue pour que le gaz diffusant se trouve à l'intérieur de la cavité du laser, en un point où le faisceau est fortement focalisé. Elle doit supporter une pression interne de 50 Atm et des températures comprises entre 100 et 400 K. Du point de vue de l'optique, elle remplace le miroir de sortie, à grand rayon de courbure, qui délimite la cavité du laser. De l'autre côté de celle-ci se trouve le miroir plan usuel, précédé d'un prisme. Son principe est décrit, dans les grandes lignes, en III.2.3. Des aspects plus technologiques sont exposés ici.

Elle est représentée, à l'échelle 2, en coupe dans le plan horizontal contenant le faisceau, sur la figure III.25.

Les deux miroirs M_1 et M_2 ont une focale de 20 mm et un diamètre utile de 7 mm. Ils ont reçu un traitement "large bande", qui leur donne, autour de 4.880 \AA , un pouvoir réfléchissant de 99,9% (*).

La fenêtre d'entrée du faisceau F_e (diamètre = 14 mm; épaisseur = 6 mm) et les fenêtres d'observation latérales F_l (diamètre = 30 mm; épaisseur = 10 mm) sont en silice fondue; elles ont reçu un traitement anti-reflet convenable. La fenêtre d'entrée pourrait être placée sous angle de BREWSTER, mais, l'indice de réfraction du gaz dans la cellule variant avec sa densité, les réglages angulaires ne

(*) Si ces miroirs ne sont pas parfaitement nettoyés et absorbent quelque peu des 30 Watt présents dans la cavité, les couches diélectriques du traitement réfléchissant se gondolent légèrement. Les effets sur la géométrie du faisceau sont déplorables.

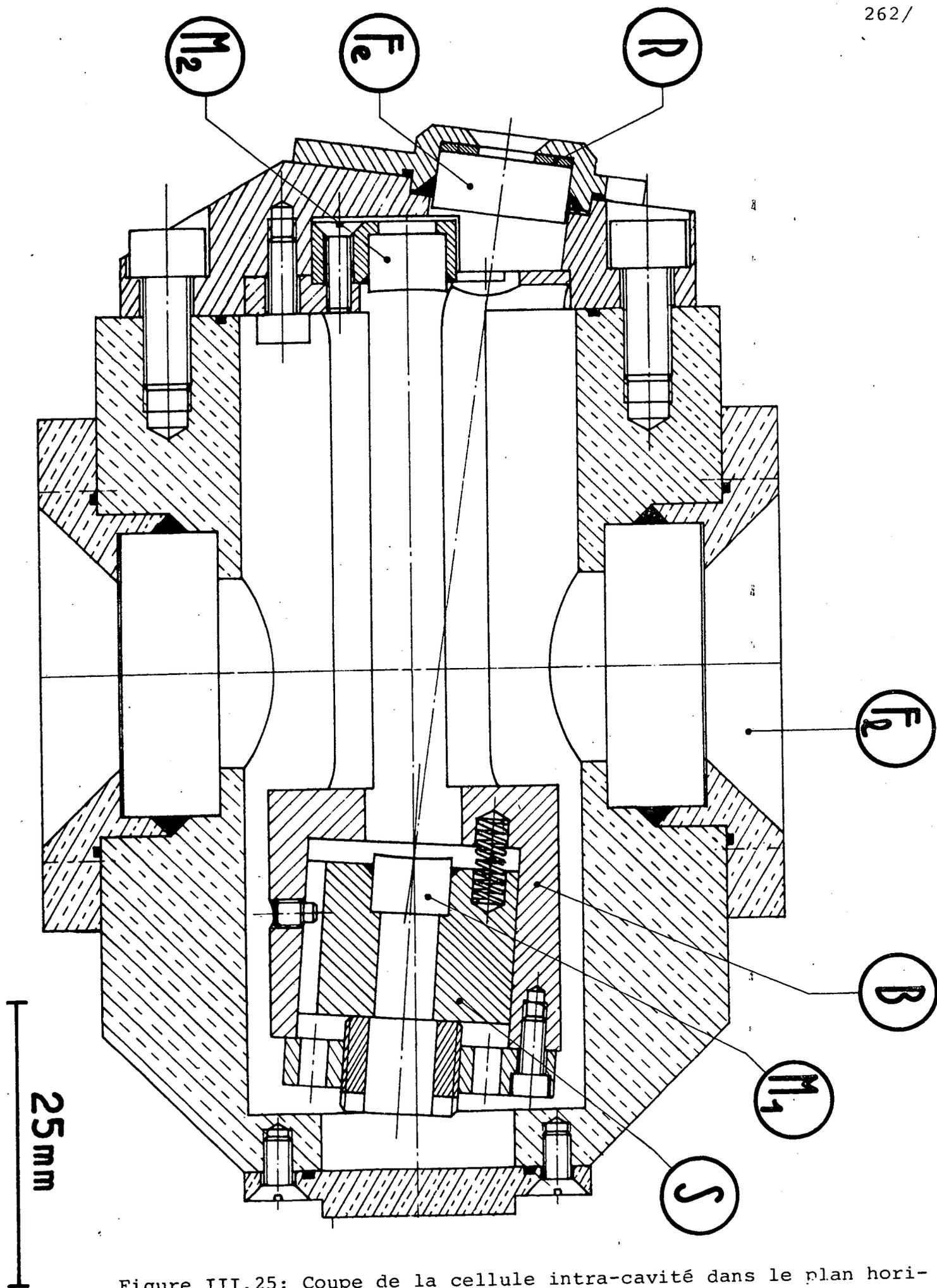


Figure III.25: Coupe de la cellule intra-cavité dans le plan horizontal contenant le faisceau.

seraient pas définitifs. Cette fenêtre s'appuie sur une rondelle R en invar poli, de façon à éviter au maximum ses déformations sous l'effet de la pression et la biréfringence qui en résulte.

L'étanchéité (50 bars à l'intérieur; 10^{-4} torrs à l'extérieur) est assurée par des joints en indium pour les contacts métal-métal et, autour des fenêtres, par des joints, réalisés en une colle censée rester souple même à la température de l'azote liquide (?), que l'on comprime en serrant les flasques qui tiennent les fenêtres.

Le seul réglage possible est celui de la distance entre les miroirs, qui détermine le rayon de courbure du miroir équivalent: M_1 est monté sur un barillet S accessible si l'on démonte le flasque qui ferme la cellule à droite. Les angles, par contre, sont fixés à la construction. Ils ont été calculés pour que le miroir M_1 soit aussi peu désaxé que possible.

Alors que le corps de la cellule est en laiton (pour favoriser son équilibre thermique), tous les éléments d'optique placés sur le trajet du faisceau sont rendus solidaires par un banc B en invar: il faut, en particulier, que la distance entre les deux miroirs, que l'on ne peut retoucher une fois la cellule fermée, reste fixée à 0,05 mm près. L'extrémité de ce banc, qui tient la fenêtre d'entrée, ferme la cellule sur sa gauche.

III.A1.2. Quelques inconvénients de ce dispositif.

Contrairement à ce que l'on pourrait penser de prime abord, les réglages angulaires des miroirs n'ont pas une importance fondamentale: il y a toujours une direction auto-conjuguée dans le système (M_1+M_2) et il suffit qu'elle passe par la fenêtre F_e . Dès

lors, la cellule tout entière doit être considérée comme un miroir unique qu'il suffit de placer convenablement par rapport au tube du laser.

Il est par contre fondamental et fort délicat d'assurer une parfaite stabilité de ce "miroir", c'est-à-dire, en définitive de l'ensemble du dispositif de régulation de température à l'intérieur duquel se trouve la cellule (cf. III.2.5.). Il en résulte que, sur la durée d'un enregistrement (1/2 heure à 6 heures), on ne pouvait exclure une dérive de la puissance incidente, ni même des accidents plus "brutaux" (contraction ou dilatation du vase contenant l'azote liquide, lorsque son niveau n'est pas suffisamment régulé, par exemple).

Il ne semble pas qu'il y ait de solution mécanique simple à ce problème. Si l'on voulait contrôler, au cours de l'enregistrement d'un spectre, la puissance incidente, de façon à être en mesure de comparer les intensités de raies éloignées, il faudrait placer derrière la fente d'entrée du monochromateur une lame faiblement réfléchissante et enregistrer en permanence le signal total. En effet, une modification de la géométrie du système laser+cellule entraîne, non seulement une variation de puissance, mais aussi un déplacement de l'image du faisceau sur la fente d'entrée.

La principale difficulté à laquelle nous nous sommes heurtés résulte de ce que la fenêtre d'entrée de la cellule est soumise à de fortes contraintes qui tendent à la rendre biréfringente. Ces contraintes proviennent d'une part de la présence du gaz sous pression et surtout de la dilatation différentielle de la fenêtre elle-même et du flasque qui la maintient. La biréfringence ainsi induite détruit partiellement la polarisation du faisceau que créent les

fenêtres sous angle de BREWSTER du tube du laser. Il en résulte évidemment une chute de puissance. Il en résulte aussi que, la polarisation incidente étant moins bien définie, on ne peut pas minimiser, aussi bien qu'on le souhaiterait, la raie RAYLEIGH polarisée.

De même, les contraintes imposées à la fenêtre F_e doivent sans doute expliquer que le faisceau ne soit pas toujours aussi gaussien et, par suite, aussi bien focalisé qu'on pouvait le prévoir. Il en résulte, la fente d'entrée du monochromateur étant extrêmement fine (15μ), une perte sur le signal collecté.

Il faut enfin mentionner un phénomène dont nous n'avons que partiellement élucidé la nature: nous avons observé, dans certaines conditions (basses températures et fortes densités, mais l'"effet" n'est pas très reproductible), l'apparition de turbulences dans la cellule qui, faisant "danser" le faisceau, rendent tout enregistrement impossible quand elles n'interdisent pas le fonctionnement du laser. Ces turbulences sont certainement liées à la présence d'un faisceau extrêmement intense et extrêmement focalisé dans le gaz et non pas à celle de points chauds ou froids qui résulteraient d'une mauvaise régulation thermique de la cellule: elles disparaissent si l'on diminue fortement la puissance du laser.

Nous avons trouvé une explication partielle de ce phénomène. Si, dans le souci de minimiser les pertes de la cavité, on supprime le prisme en sorte que la longueur d'onde 4.765 \AA est présente, on constate à l'évidence une absorption (signalée par BABCOCK dans une étude de l'absorption atmosphérique [III.45] et attribuée à des dimères $(O_2)_2$) qui, si faible soit-elle, est suffisante pour provoquer une défocalisation thermique du faisceau. Il n'est pas besoin alors de beaucoup d'imagination pour expliquer son instabilité. Il n'est

pas exclu que, même une fois le prisme rétabli, une absorption, analogue quoique moins apparente, à d'autres longueurs d'onde, ne doive être mise en cause.

Nous avons également observé que la turbulence était favorisée si, pour une raison ou pour une autre, le faisceau n'était pas parfaitement intercepté par les miroirs (*) en sorte que, selon toute vraisemblance, des points chauds étaient créés à la surface du métal au voisinage de ceux-ci.

III.A1.3. Géométrie du faisceau.

Du point de vue de l'optique géométrique, l'ensemble constitué par les deux miroirs M_1 et M_2 , de focale f , distants de $(3f+\epsilon)$, est équivalent à un miroir unique M , dont le centre C et le foyer F sont les images dans M_1 du centre C_2 et du sommet S_2 de M_2 (cf. figure III.26a). Il en résulte immédiatement que le rayon de courbure de M vaut

$$R = \frac{f(f+\epsilon)}{\epsilon} - \frac{f(3f+\epsilon)}{2f+\epsilon} \approx \frac{f^2}{\epsilon} - \frac{f}{2}$$

La cavité du laser, de longueur L , est délimitée par M et par un miroir plan M (cf. figure III.26b). Il faut que

$$L < R < \infty$$

ce qui impose, pour $L = 2$ m et $f = 20$ mm,

$$0 < \epsilon < 0,2 \text{ mm}$$

(*) Dans le souci de minimiser l'angle de repli de la cavité et les aberrations qui en résultent, nous avons calculé au plus juste le diamètre des miroirs (8 mm). L'expérience montre que, le faisceau n'étant ni toujours parfaitement gaussien, ni toujours parfaitement centré, une moindre parcimonie aurait été justifiée.

Admettons que le faisceau soit gaussien, ce qui n'est probablement pas toujours le cas, comme nous l'avons vu. Au point de coordonnées cylindriques (r, z) par rapport à l'axe de propagation, le flux d'énergie lumineuse est de la forme [III.56]

$$\Phi(r, z) = \Phi_0 \left[\frac{w_0}{w(z)} \right]^2 \exp -2 \left[\frac{r}{w(z)} \right]^2$$

où

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left[\frac{2z}{k_L w_0} \right]^2}$$

mesure, en quelque sorte, le diamètre du faisceau dans le plan z ($k_L = 2\pi/\lambda = 13\mu^{-1}$ est le vecteur d'onde; w_0 est la valeur de $w(z)$, déterminée par la géométrie de la cavité, au point de focalisation).

Dans le plan z , le rayon de courbure du faisceau est

$$R(z) = z \left[1 + \left[\frac{k_L w_0}{2} \frac{w_0}{z} \right]^2 \right]$$

Les quantités intéressantes à calculer sont (cf. figure III.26)

b) les valeurs suivantes de w :

- * w_0 sur le miroir plan arrière M_0 de la cavité;
- * w_m au point de focalisation dans la cellule;
- * w_2 sur le miroir M_2 , où le faisceau est le plus large.

On doit, pour ce faire, écrire les formules de conjugaison d'un faisceau gaussien dans un miroir sphérique [III.56]. Au prix de quelques approximations légitimes, on constate que cela revient à écrire, d'une part, que le rayon de courbure $R(L)$ du faisceau en L est égal à celui $R = f^2/\epsilon$, du miroir équivalent à la cellule, et, d'autre part, que le point de focalisation dans la cellule est exactement au centre C_2 de M_2 . On trouve:

$$w_0 = \sqrt{\frac{2L}{k_L}} \left[\frac{f^2}{\epsilon L} - 1 \right]^{1/4}$$

$$w_m = \sqrt{\epsilon/L} w_0$$

$$w_2 = 4 f / k_L w_m$$

Ces quantités sont représentées, en fonction de ϵ , sur la figure III.27.

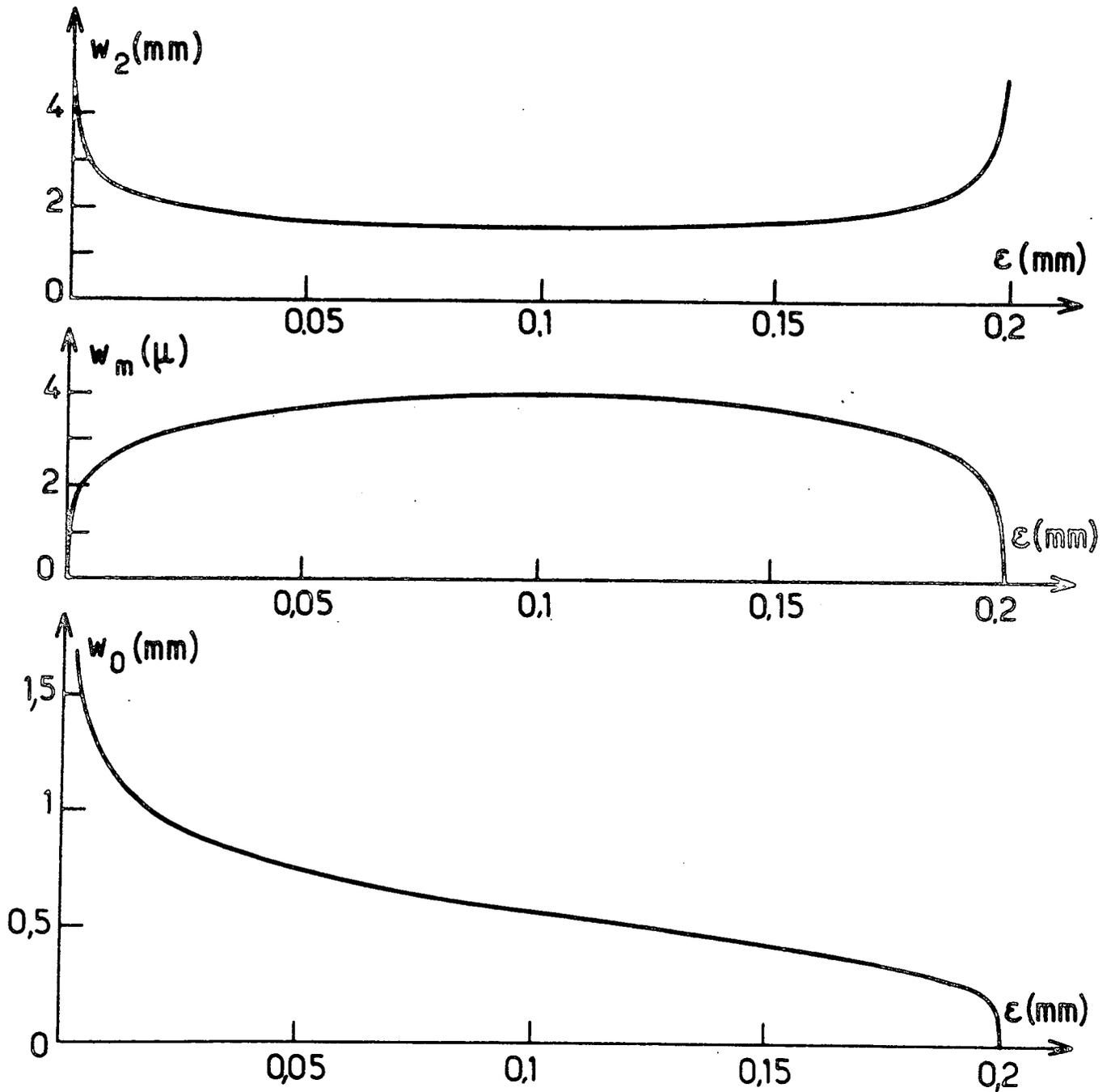


Figure III.27: Diamètres du faisceau, supposé gaussien, au niveau du miroir M_2 , où il est le plus large, au point de focalisation dans la cellule et au niveau du miroir plan arrière M_0 de la cavité, en fonction de la différence ϵ entre la distance qui sépare les miroirs M_1 et M_2 et le triple de leur focale.

ANNEXE III.A2. MÉTHODE D'ANALYSE D'UNE RAIE LORENTZIENNE.

III.A2.1. Objet de cette annexe.

Nous allons décrire ici un algorithme rapide que nous avons mis au point pour analyser une raie spectrale dont le profil est suppose être une lorentzienne (dont on souhaite déterminer la hauteur au centre H , la position du centre C et, surtout, la largeur Γ) superposée à un fond continu A .

Comme nous l'avons vu en III.3.2., la méthode que nous avons utilisée pour dépouiller nos spectres expérimentaux, composés d'un grand nombre de raies dont les ailes se recouvrent partiellement, fait appel un grand nombre de fois à cet algorithme élémentaire qui doit donc être fiable et surtout rapide.

La méthode que nous proposons est suffisamment simple pour se prêter à une analyse rigoureuse de l'influence du bruit qui affecte le signal expérimental, suppose être un "bruit de grenaille" (shot noise). Il est possible de calculer la dispersion statistique $\Delta\Gamma$ des valeurs de la largeur de raie Γ , paramètre auquel nous nous intéressons plus particulièrement. Nous donnons aussi quelques indications sur la dispersion ΔC des valeurs de la position du centre C , à l'usage de ceux qui souhaiteraient appliquer cette méthode à l'étude des déplacements de raie (ce qui n'était pas notre cas). Ces dispersions doivent être considérées, faute de mieux, comme les barres d'erreur de la méthode.

Nous la comparons, en ce qui concerne sa précision $\Delta\Gamma$, à celle, réputée optimale, des moindres carrés, dont le seul défaut,

dans le cas présent, est d'être passablement complexe à mettre en oeuvre. On verra que notre méthode n'est guère moins précise, cependant que son usage est considérablement plus simple et plus rapide.

Cet exposé, issu de la plume naïve d'un expérimentateur, ne cherche ni à utiliser le vocabulaire ni à atteindre la rigueur de l'analyse numérique.

III.A2.2. Position du problème.

Le spectre a été enregistré avec un pas constant $\delta\omega$, à l'aide d'un monochromateur dont la vitesse de balayage constante (mesurée en cm^{-1}/s) est:

$$v = \delta\omega / \tau \quad (\text{III.1})$$

en série avec une chaîne de comptage de photons et un sérialiseur dont le temps d'acquisition est τ . On isole de ce spectre $2N$ points de mesure consécutifs:

$$\{\varphi(n); n=-N+1, \dots, 0, \dots, N\} \quad (\text{III.2})$$

couvrant l'"intervalle spectral libre"

$$2 \Delta\omega = 2N \delta\omega \quad (\text{III.3})$$

que délimitent les deux minima qui encadrent la raie considérée.

Ignorons provisoirement le bruit qui affecte le signal $\varphi(n)$.

Si l'élément dispersif du monochromateur était entraîné par un moteur pas à pas qui provoque un balayage "en marches d'escalier", le nombre $\varphi(n)$ des photons comptés pendant le temps τ où le monochromateur est bloqué sur la fréquence $n\delta\omega$ devrait être égal au profil spectral

$$f(n\delta\omega, P) = A + H \left[1 + \left| \frac{n\delta\omega - C}{\Gamma} \right|^2 \right]^{-1} \quad (\text{III.4})$$

dont nous cherchons à déterminer les paramètres (*)

$$P = (H, A, C, \Gamma) \quad (\text{III.5})$$

Notons que, pour un montage expérimental donné, H et A sont proportionnels à τ , les quantités caractéristiques de l'expérience étant les flux de photons H/τ et A/τ .

En fait, le balayage du monochromateur est continu et $\varphi(n)$ représente (toujours en l'absence de bruit) le nombre des photons comptés pendant le temps τ où le monochromateur balayé l'intervalle de fréquences $[(n-1)\delta\omega, n\delta\omega]$, soit

$$\bar{f}(n\delta\omega, P) = \frac{1}{\delta\omega} \int_{(n-1)\delta\omega}^{n\delta\omega} d\omega f(\omega, P) \quad (\text{III.6})$$

$$\approx f((n-1/2)\delta\omega, P) \quad (\text{III.7})$$

Les notations que nous avons adoptées (parce qu'elles seront commodes par la suite) entraînent que le centre apparent de \bar{f} est décalé de $\delta\omega/2$ par rapport à celui de f , ce qui est, de toute façon, sans importance, puisque seules comptent, éventuellement, les positions relatives des raies.

Comme on le verra par la suite, l'intégration partielle du signal réel f par le dispositif de mesure est prise en compte rigoureusement par notre méthode et ne constitue en aucune manière une difficulté.

Nous supposerons que la portion de spectre (III.2) a été

(*) Les problèmes de recouvrement d'ailes de raie et d'élargissement par la fonction d'appareil ne se posent pas à ce niveau, comme il est expliqué en III.3.2.

convenablement centrée:

$$|C/\delta\omega| < 0,5 \quad (\text{III.8})$$

et que les conditions d'enregistrement sont "raisonnables":

$$1 \ll \Gamma/\delta\omega \ll N \quad (\text{III.9})$$

La condition (III.8) exige, pour être réalisée, une connaissance a priori de C; nous verrons que la difficulté peut être résolue. Quant à (III.9), nous verrons également qu'il n'y a pas lieu d'attribuer aux symboles \ll une signification fortement superlative.

Pour simplifier les formules, nous poserons désormais:

$$\delta\omega = 1 \quad (\text{III.10})$$

III.A2.3. Hypothèses sur le bruit.

En fait, le signal $\varphi(n)$ est affecté par un bruit:

$$\varphi(n) = \bar{f}(n, P) + b(n) \quad (\text{III.11})$$

sur la nature duquel nous ferons quelques hypothèses. Nous supposons que l'on a maîtrisé toutes les causes de fluctuation du signal susceptibles de l'être (vibrations du dispositif expérimental, instabilités de la source excitatrice ...), en sorte que $b(n)$ est essentiellement un bruit de grenaille irréductible inhérent au processus de comptage de photons. Les hypothèses suivantes sont couramment admises à son sujet:

* sa valeur moyenne (*) est nulle:

$$\langle b(n) \rangle = 0 \quad (\text{III.12})$$

* il n'y a pas de corrélations entre les bruits affectant deux

(*) Les valeurs moyennes, symbolisées par $\langle \dots \rangle$, doivent être comprises au sens statistique du terme, c'est-à-dire comme portant sur le même canal d'un grand nombre de spectres enregistrés dans des conditions identiques.

canaux de mesure distincts et la variance de $b(n)$ est égale à la valeur moyenne du signal $\varphi(n)$:

$$\langle b(n) b(m) \rangle = \delta_{n,m} \langle \varphi(n) \rangle = \delta_{n,m} \bar{f}(n, P) \quad (\text{III.13})$$

C'est évidemment ce bruit qui fait que notre méthode ne peut que donner une valeur approchée

$$p = (h=H+\delta H, a=A+\delta A, c=C+\delta C, \gamma=\Gamma+\delta \Gamma) \quad (\text{III.14})$$

des paramètres $P = (H, A, C, \Gamma)$. Nous exigerons d'elle qu'elle ne soit pas biaisée:

$$\begin{aligned} \langle \delta H \rangle = \langle \delta A \rangle = \langle \delta C \rangle = 0 \\ \text{et, surtout, } \langle \delta \Gamma \rangle = 0 \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

et nous estimerons sa précision par l'intermédiaire de la dispersion statistique

$$\Delta \Gamma = \sqrt{\langle \delta \Gamma^2 \rangle} \quad (\text{III.16})$$

des erreurs que l'on ferait en dépouillant un grand nombre de spectres qui ne différeraient que par leur bruit.

III.A2.4. Justification de la méthode des moindres carrés.

Il est par ailleurs couramment admis que, si le signal n'est pas trop faible, la distribution statistique du bruit a une densité de probabilité normale. On en tire argument pour justifier une méthode de moindres carrés, en vertu d'un raisonnement qui est sommairement le suivant (*).

Si la valeur, supposée certaine, de P est \tilde{P} , la probabilité

(*) Pour une justification et une discussion plus rigoureuses, voir, par exemple, [III.57]. On notera qu'à certains égards, le problème est d'ordre philosophique.

pour que nous ayons enregistré le signal bruyant (III.2) est proportionnelle à

$$\prod_n \exp\{ -[\varphi(n) - \bar{f}(n, \tilde{P})]^2 / 2 \bar{f}(n, \tilde{P}) \}$$

Partant du principe, dit "de maximum de vraisemblance", qui voudrait que cette probabilité soit maximale, on adoptera comme valeur de P celle qui minimise la quantité

$$\eta(\tilde{P}) = \sum_n [\varphi(n) - \bar{f}(n, \tilde{P})]^2 / \bar{f}(n, \tilde{P}) \quad (\text{III.17})$$

ce qui revient à attribuer une égale signification aux carrés des bruits relatifs qui affectent chacun des canaux de mesure.

\bar{f} n'étant linéaire ni par rapport à C ni par rapport à Γ , il n'existe pas de méthode simple pour ce faire (observons d'ailleurs que le fait que l'on enregistre \bar{f} et non pas f ajoute plutôt aux difficultés). La littérature fournit certes un certain nombre d'algorithmes itératifs [III.58]; mais ils impliquent un volume de calculs considérable et, ce qui est plus grave, leur convergence n'est en général pas garantie.

C'est pourquoi il nous a semblé utile de chercher une méthode plus simple, dont nous verrons d'ailleurs que, quoiqu'elle soit moins solidement fondée philosophiquement que celle des moindres carrés, la précision n'est guère moindre.

III.A2.5. Quelques idées simples.

Notre méthode s'inspire de quelques idées qui ne peuvent manquer de venir à l'esprit de quiconque a déjà mesuré une largeur de raie sur un enregistrement graphique à l'aide d'une règle et d'un crayon:

11/ On détermine $(H+A)$ en lissant le signal au centre de la raie.

12/ On détermine A en lissant le signal dans ses ailes.

13/ La quantité que l'on connaît avec la meilleure précision relative est le signal intégré sur la totalité du spectre disponible; une fois déterminés H et A , c'est donc de cette quantité qu'il faut déduire Γ .

14/ Il n'est pas indispensable de connaître C avec grande précision pour déterminer H , A et Γ .

15/ Par contre, les déterminations de ces trois paramètres sont étroitement corrélées entre elles.

16/ Une façon de déterminer C , peu sensible au bruit, est d'écrire que les surfaces délimitées par la courbe de part et d'autre de C sont égales.

III.A2.6. Leur mise en oeuvre.

M étant un entier compris entre 1 et N , posons:

$$\Phi(M) = \sum_{n=-M+1}^M \varphi(n) = F(M, P) + B(M) \quad (\text{III.18})$$

où

$$B(M) = \sum_{n=-M+1}^M b(n) \quad (\text{III.19})$$

est la fluctuation aléatoire qui affecte la mesure $\Phi(M)$ de

$$F(M, P) = \int_{-M}^M d\omega f(\omega, P) \quad (\text{III.20a})$$

$$= 2MA + \Gamma H \left[\text{Arctg} \frac{M-C}{\Gamma} + \text{Arctg} \frac{M+C}{\Gamma} \right] \quad (\text{III.20b})$$

$$= 2MA + 2\Gamma H \left[\text{Arctg} \frac{M}{\Gamma} - \frac{M/\Gamma}{[1+(M/\Gamma)^2]^2} \left(\frac{C}{\Gamma} \right)^2 + \dots \right] \quad (\text{III.20c})$$

Le bien fondé de l'idée I4/ se manifeste par le fait que, compte tenu des hypothèses (III.8-9), (III.20c) montre que la valeur de $F(M, P)$ n'est guère sensible à celle de C .

On va donc obtenir trois relations, efficaces quant à la détermination de h , a et γ , en écrivant, pour trois valeurs distinctes M_1 , M_2 et M_3 de M les égalités, approchées à cause du bruit:

$$F(M_i, p) = \Phi(M_i) \quad (i=1, 2, 3) \quad (\text{III.21a-c})$$

soit

$$2M_i a + \gamma h \left[\text{Arctg} \frac{M_i - C}{\gamma} + \text{Arctg} \frac{M_i + C}{\gamma} \right] = \Phi(M_i) \quad (\text{III.22a-c})$$

Nous supposons

$$1 \ll M_1 < M_2 < M_3 = N \quad (\text{III.23})$$

Le choix optimum de M_1 et de M_2 sera discuté plus loin.

Par ailleurs, I6/ nous invite, pour déterminer C , à partir de l'égalité rigoureuse:

$$\int_{-N+C}^C d\omega f(\omega, P) = \int_C^{N+C} d\omega f(\omega, P) \quad (\text{III.24})$$

que l'on peut encore écrire:

$$\int_0^C d\omega [2f(\omega, P) - f(\omega+N, P) - f(\omega-N, P)] = \int_0^N d\omega [f(\omega, P) - f(-\omega, P)] \quad (\text{III.25})$$

soit

$$\Gamma H \left[2 \operatorname{Arctg} \frac{C}{\Gamma} - \left(\operatorname{Arctg} \frac{N-C}{\Gamma} - \operatorname{Arctg} \frac{N+C}{\Gamma} \right) \right] =$$

$$= \sum_{n=1}^N [\bar{f}(n, P) - \bar{f}(1-n, P)] \quad (\text{III.26})$$

soit encore, avec une très bonne approximation, si les hypothèses (III.8-9) sont vérifiées,

$$\frac{2HC}{1 + (\Gamma/N)^2} = \sum_{n=1}^N [\bar{f}(n, P) - \bar{f}(1-n, P)] \quad (\text{III.27})$$

Cette égalité, presque rigoureuse, sera remplacée par une égalité, approchée à cause du bruit, qui servira à déterminer c:

$$c = \frac{1}{2h} \left[1 + \left(\frac{\gamma}{N} \right)^2 \right] \sum_{n=1}^N [\varphi(n) - \varphi(1-n)] \quad (\text{III.28})$$

On résout le système d'équations (III.22a-c)+(III,28) grâce à une procédure d'approximations successives; sa solution (h,a,c,\gamma) est la limite d'une suite (h_S,a_S,c_S,\gamma_S) définie par récurrence par les 4 étapes suivantes:

a/ En vertu de I1/, h_{S+1} est déterminé par (III.22a) sous la forme:

$$F(M_1, h_{S+1}, a_S, c_S, \gamma_S) = \Phi(M_1) \quad (\text{III.29a})$$

b/ En vertu de I2/, a_{S+1} est déterminé par (III.22b-c) sous la forme:

$$F(N, h_{S+1}, a_{S+1}, c_S, \gamma_S) - F(M_2, h_{S+1}, a_{S+1}, c_S, \gamma_S) = \Phi(N) - \Phi(M_2) \quad (\text{III.29b})$$

c/ En vertu de I3/, \gamma_{S+1} est déterminé par (III.22c) sous la forme:

$$F(N, h_{S+1}, a_{S+1}, c_S, \gamma_{S+1}) = \Phi(N) \quad (\text{III.29c})$$

Alors que, dans les équations (III.29a-b), les inconnues, h_{S+1} et a_{S+1} respectivement, interviennent linéairement, (III.29c) doit être résolue par approximations successives: γ_{S+1} est la limite de la suite $\{\tilde{\gamma}_\ell\}$, définie de façon récurrente par

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_0 &= \gamma_S \\ \tilde{\gamma}_{\ell+1} &= \frac{\Phi(N) - 2Na_{S+1}}{h_{S+1}} \left[\text{Arctg} \frac{N-c_S}{\tilde{\gamma}_\ell} + \text{Arctg} \frac{N+c_S}{\tilde{\gamma}_\ell} \right] \end{aligned} \quad (\text{III.30})$$

d/ Enfin, en vertu de 16/, c_{S+1} est déterminé par la relation (III.28), dans laquelle on remplace c , h et γ par c_{S+1} , h_{S+1} et γ_{S+1} :

$$c_{S+1} = \frac{1}{2h_{S+1}} \left[1 + \left(\frac{\gamma_{S+1}}{N} \right)^2 \right] \sum_{n=1}^N [\varphi(n) - \varphi(1-n)] \quad (\text{III.31})$$

III.A2.7. Quelques remarques.

R1/ La suite $(h_S, a_S, c_S, \gamma_S)$ doit être initialisée de façon raisonnable; par exemple, si la raie n'est pas trop large, on peut choisir:

$$\begin{aligned} a_0 &= \varphi(N) \\ h_0 &= \varphi(0) - a_0 \\ c_0 &= 0 \\ \gamma_0 &= [\Phi(N) - 2Na_0] / \pi h_0 \end{aligned}$$

R2/ Comme nous l'avons souligné, la condition (III.8) augmente la précision de la méthode et autorise, en particulier, à écrire la relation exacte (III.26) sous la forme approchée (III.27). Il peut se révéler, lors du calcul de c_S , au cours des premières itérations, que le choix de l'origine des n [fondé par exemple sur le critère $\varphi(0) = \text{Max}\{\varphi(n)\}$] est incorrect et doit être modifié.

R3/ Si cet algorithme devait être utilisé pour déterminer avec autant de précision que possible la position c du centre de la raie, on pourrait, sans inconvénient majeur, ne pas faire l'approximation qui consiste à remplacer (III.26) par (III.27), dont le but est de linéariser (III.28) par rapport à c . On pourrait, en effet, conserver au second membre de cette équation les termes d'ordre 3 et plus en (c/γ) , que l'on a négligés dans les développements limités des Arctg , et utiliser, pour la résoudre, une procédure d'approximations successives, analogue à celle qui permet de résoudre (III.29c).

R4/ Nous n'avons pas étudié théoriquement les critères de convergence de la procédure itérative qui permet de résoudre les équations (III.22a-c)+(III.28). Notre expérience empirique, fondée sur de nombreuses simulations et sur l'usage intensif que nous avons fait de cet algorithme pour dépouiller des spectres réels, montre que la convergence est très rapide, même dans des conditions aussi défavorables que

$$A = 5H \quad (\text{fond continu important})$$

$$\Gamma = N/2 \quad (\text{ailes mal connues})$$

$$\text{et } \varphi(0) = 50 \text{ photons} \quad (\text{bruit important})$$

R5/ Le caractère lorentzien du profil de raie n'est nullement essentiel. La méthode s'applique, moyennant quelques adaptations évidentes, à toute raie symétrique de la forme:

$$f(\omega, H, A, C, \Gamma) = A + H g(|\omega - C|/\Gamma) \quad (\text{III.32})$$

R6/ Un des avantages de notre méthode est que les données expérimentales n'interviennent que par l'intermédiaire de 4 quantités, qui seront calculées une fois pour toutes, à savoir:

$$\Phi(M_1) = \sum_{-M_1+1}^{M_1} \varphi(n) \quad (\text{III.33a})$$

$$\Phi(M_2) = \sum_{-M_2+1}^{M_2} \varphi(n) \quad (\text{III.33b})$$

$$\Psi_+(N) = \sum_1^N \varphi(n) \quad (\text{III.33c})$$

$$\Psi_-(N) = \sum_{-N+1}^0 \varphi(n) \quad (\text{III.33d})$$

En effet, $\Phi(N) = \Psi_+(N) + \Psi_-(N)$.

R7/ Il saute aux yeux que le calculateur qui met en oeuvre cet algorithme détruit dans une large mesure le patient travail dérivateur effectué par le monochromateur. Or nous verrons que, dans une situation expérimentale donnée, ou Γ , C et A/H sont imposés par les lois de la nature, cependant que H/τ est déterminé par la puissance de la source excitatrice et par la géométrie de l'expérience, l'incertitude statistique relative $\Delta\Gamma/\Gamma$, calculée plus loin [cf. éq. (III.44)], est inversement proportionnelle à $\sqrt{2N\tau}$ ($2N\tau$ est le temps que l'on a consacré à recueillir l'information) mais ne dépend aucunement du pas de mesure $\delta\omega$ de l'enregistrement.

On est donc fondé à se demander jusqu'à quel point on ne gaspille pas son énergie en enregistrant des spectres avec une haute résolution.

Un premier argument en faveur d'une haute résolution est que les valeurs optimales de M_1 et de M_2 , que nous déterminerons en III.A2.9., ne sont évidemment pas des constantes universelles: elles

dépendent de $\Delta\omega$ mais aussi de $\Gamma/\Delta\omega$ et de A/H , en sorte qu'une connaissance a priori d'une valeur au moins approchée de ces paramètres serait nécessaire. Il en va de même de la position du centre. Cependant cet argument perd en grande partie son poids si l'on observe que les positions des centres de raie sont, si l'on ne suspecte pas de déplacements, a priori connues, que la valeur exacte de A/H est loin d'avoir une importance cruciale sur M_1 et M_2 et que l'on dispose en général d'informations préliminaires sur Γ . Il est donc parfaitement concevable d'interfacer convenablement le calculateur et le monochromateur de façon à n'acquérir que les 4 grandeurs expérimentales (III.33a-d) strictement indispensables. On voit immédiatement le gain en temps et en signal qui en résulterait.

Un second argument a, par contre, plus de poids: en opérant ainsi, on se prive évidemment de toute possibilité de contrôle a posteriori, quant au caractère lorentzien de la raie d'une part, quant à l'intervention d'accidents intempestifs d'autre part (passage d'une poussière dans le faisceau laser excitateur ou chute de puissance de ce dernier, par exemple). On cherchera donc à disposer d'un grand nombre de points expérimentaux $\varphi(n)$ pour les comparer au spectre reconstitué. Mais il est clair que, la durée totale de l'enregistrement étant limitée par la stabilité du dispositif expérimental et, plus prosaïquement, par la patience de l'expérimentateur, pour chaque canal de mesure, le signal disponible et, par suite, la variance de son bruit seront inversement proportionnels à N . Il y a donc un choix à faire, dont nous ne discuterons pas ici l'optimisation. A l'évidence, les critères ne seront pas les mêmes selon que l'on cherche à détecter des "accidents brutaux" ou une légère asymétrie de la raie.

III.A2.8. Dispersion statistique des déterminations de la largeur.

Nous allons calculer l'écart-type

$$\Delta\Gamma = \sqrt{\langle \delta\Gamma^2 \rangle} \quad (\text{III.34})$$

soit encore la dispersion statistique, due au bruit, des erreurs $\delta\Gamma$ qui affectent la détermination Γ de Γ . Nous chercherons ensuite à déterminer M_1 et M_2 de façon à minimiser cette quantité.

Comme nous l'avons déjà observé (cf. I4-5/ en III.A2.5), si les conditions (III.8-9) sont respectées, la valeur de C et, a fortiori, l'erreur δC n'ont guère d'influence sur les déterminations de H , A et Γ . Par contre, les erreurs δH , δA et $\delta\Gamma$ sont fortement corréliées entre elles par trois relations que l'on déduit de (III.22a-c) et de (III.18):

$$F(M_i, h, a, c, \gamma) - F(M_i, H, A, C, \Gamma) = B(M_i) \quad (i=1, 2, 3) \quad (\text{III.35a-c})$$

équivalentes, dans l'approximation $c = C = 0$, à:

$$\mu_i(\delta A/H) + T_i [(\delta\Gamma/\Gamma) + (\delta H/H)] - U_i (\delta\Gamma/\Gamma) = B(M_i)/2\Gamma H \quad (\text{III.36a-c})$$

On a posé:

$$\mu_i = M_i / \Gamma \quad (\text{III.37})$$

$$T_i = \text{Arctg } \mu_i \quad (\text{III.38})$$

$$U_i = \mu_i / (1 + \mu_i^2) \quad (\text{III.39})$$

On en déduit:

$$2H\delta\Gamma = - \frac{\sum_{i=1}^3 D_i B(M_i)}{\sum_{i=1}^3 D_i U_i} \quad (\text{III.40})$$

avec

$$D_1 = \mu_2 T_3 - \mu_3 T_2 \quad (\text{III.41a})$$

$$D_2 = \mu_3 T_1 - \mu_1 T_3 \quad (\text{III.41b})$$

$$D_3 = \mu_1 T_2 - \mu_2 T_1 \quad (\text{III.41c})$$

Par suite,

$$4H^2 \langle \delta\Gamma^2 \rangle = \langle \left[\sum_{i=1}^3 D_i B(M_i) \right]^2 \rangle / \left[\sum_{i=1}^3 D_i U_i \right]^2 \quad (\text{III.42})$$

Compte tenu des hypothèses (III.12-3) sur le bruit et de (III.23), le numérateur de (III.42) peut s'écrire sous la forme:

$$Z_1 F(M_1, P) + Z_2 F(M_2, P) + Z_3 F(M_3, P)$$

avec

$$Z_1 = D_1 [D_1 + 2 (D_2 + D_3)] \quad (\text{III.43a})$$

$$Z_2 = D_2 (D_2 + 2 D_3) \quad (\text{III.43b})$$

$$Z_3 = D_3^2 \quad (\text{III.43c})$$

On obtient finalement:

$$\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma} = \frac{E(\mu_1, \mu_2, \Gamma^*, A^*)}{\sqrt{2NH}} \quad (\text{III.44})$$

Dans cette expression,

$$\Gamma^* = \Gamma / \Delta\omega = 1 / \mu_3 \quad (\text{III.45})$$

$$\text{et} \quad A^* = A / H \quad (\text{III.46})$$

sont les paramètres réduits caractéristiques du spectre, cependant que

$$E = \sqrt{\mu_3} \frac{\sqrt{Z_1 (T_1 + \mu_1 A^*) + Z_2 (T_2 + \mu_2 A^*) + Z_3 (T_3 + \mu_3 A^*)}}{| D_1 U_1 + D_2 U_2 + D_3 U_3 |} \quad (\text{III.47})$$

III.A2.9. Optimisation de la méthode et discussion des résultats.

La présence du facteur

$$[2NH]^{-1/2} = [(2N\tau) \cdot (H/\tau)]^{-1/2}$$

dans (III.44) n'est pas pour nous surprendre. Il signifie que, toutes choses égales par ailleurs, la précision sur la détermination de Γ est proportionnelle à la racine carrée de la durée de l'enregistre-

ment et à celle du flux du signal significatif. Il faut donc multiplier le signal par 100 pour gagner une décimale sur Γ .

Pour un profil spectral donné (Γ^* et A^* fixes), le choix optimum de $M_1 = \mu_1 \Gamma$ et $M_2 = \mu_2 \Gamma$ est celui qui minimise E . La recherche de ce minimum E_m s'effectue sans problème, à l'aide d'un programme approprié. Il est clair que, lorsque cet algorithme est utilisé intensivement, une table contenant les valeurs de μ_1 et de μ_2 en fonction de Γ^* et de A^* doit être constituée en mémoire de l'ordinateur. La mise en oeuvre effective de l'algorithme exige une connaissance approximative a priori de Γ et de A . Après quelques itérations, on dispose de valeurs plus précises qui conduisent éventuellement à réviser le choix de M_1 et de M_2 . On observe d'ailleurs sur les figures III.29-30 que cette révision ne peut guère être déchirante.

Il convient d'observer que, lorsque cet algorithme est utilisé dans le cadre de l'analyse d'un spectre complet comportant plusieurs raies qui se recouvrent partiellement (cf. III.3.2.), le signal analysé $\varphi(n)$ est, en réalité, un signal enregistré $\psi(n)$ dont on a déduit une estimation analytique $\chi(n)$ des ailes des raies voisines. La variance du bruit n'est donc pas égale à $\langle \varphi(n) \rangle$ mais à $\langle \psi(n) \rangle$. En général cependant $\chi(n)$ est assez voisin d'un fond continu

$$A' = \frac{1}{2N} \sum_{-N+1}^N \chi(n) \quad (\text{III.48})$$

en sorte que la formule (III.44) peut encore être utilisée, à condition d'y remplacer A^* par $(A+A')/H$. Il est clair toutefois que cette manière de procéder n'est plus justifiée si les raies se recouvrent très fortement, au point que le spectre ne se présente plus que comme une succession de "molles ondulations".

Sur la figure III.28, nous avons représenté, en fonction de Γ^* et pour diverses valeurs de A^* , la dispersion statistique réduite optimale

$$E_m = \sqrt{2NH} (\Delta\Gamma)_m / \Gamma \quad (\text{III.49})$$

calculée en minimisant l'expression (III.47) de $E(\mu_1, \mu_2, \Gamma^*, A^*)$.

Comme il était prévisible, cette dispersion augmente avec A^* , parce que le bruit augmente sans contrepartie en signal porteur d'information sur Γ . Entre les situations extrêmes

* $\Gamma \ll \Delta\omega$, où les seules quantités que l'on puisse espérer déterminer avec précision sont A et ΓH ,

* $\Gamma \gg \Delta\omega$, où les seules quantités que l'on puisse espérer déterminer avec précision sont $(A+H)$ et $H\Gamma^{-2}$,

la situation la plus favorable est:

$$\Gamma \approx \Delta\omega/5$$

Sur la figure III.29, nous avons représenté de même la valeur optimale de $M_1/\Gamma = \mu_1/\Gamma^*$, soit encore le nombre $2M_1$, rapporté à la largeur 2Γ , des points de mesure que l'on utilise, au voisinage du centre, pour déterminer H . La figure III.30 montre également le nombre $2(N-M_2)$, rapporté à l'intervalle spectral libre $2N$, des points de mesure utilisés dans les ailes pour déterminer A . Il est satisfaisant de constater que:

* M_1/Γ diminue, lorsque Γ^* augmente, parce que, disposant de plus d'informations sur H , on n'utilise que les plus fiables;

* $(N-M_2)/N$ diminue, lorsque Γ^* augmente, parce que la fraction des ailes dont on peut tirer de l'information sur A diminue;

* M_1/Γ diminue, cependant que $(N-M_2)/N$ augmente, lorsque A^* augmente, parce que l'on perd de l'information sur H , cependant qu'on en gagne sur A .

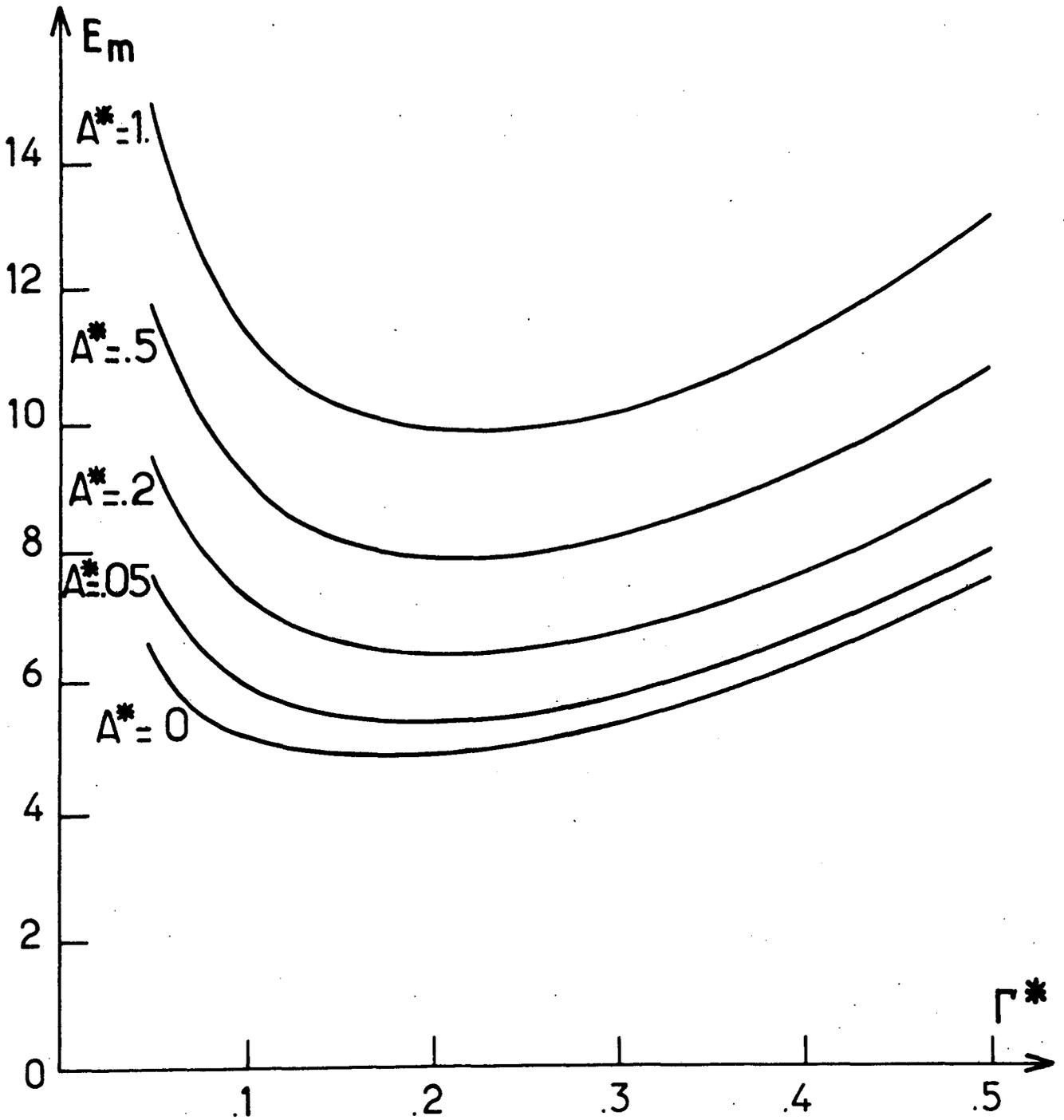


Figure III.28: Dispersion statistique réduite $E_m = \sqrt{2NH} (\Delta\Gamma)_m / \Gamma$, en fonction de la largeur réduite $\Gamma^* = \Gamma / \Delta\omega$, pour diverses valeurs du rapport $A^* = A/H$ entre le fond continu et la hauteur de la raie, obtenue en minimisant l'expression (III.47) de $E(\mu_1, \mu_2, \Gamma^*, A^*)$ par rapport aux paramètres ajustables μ_1 et μ_2 .

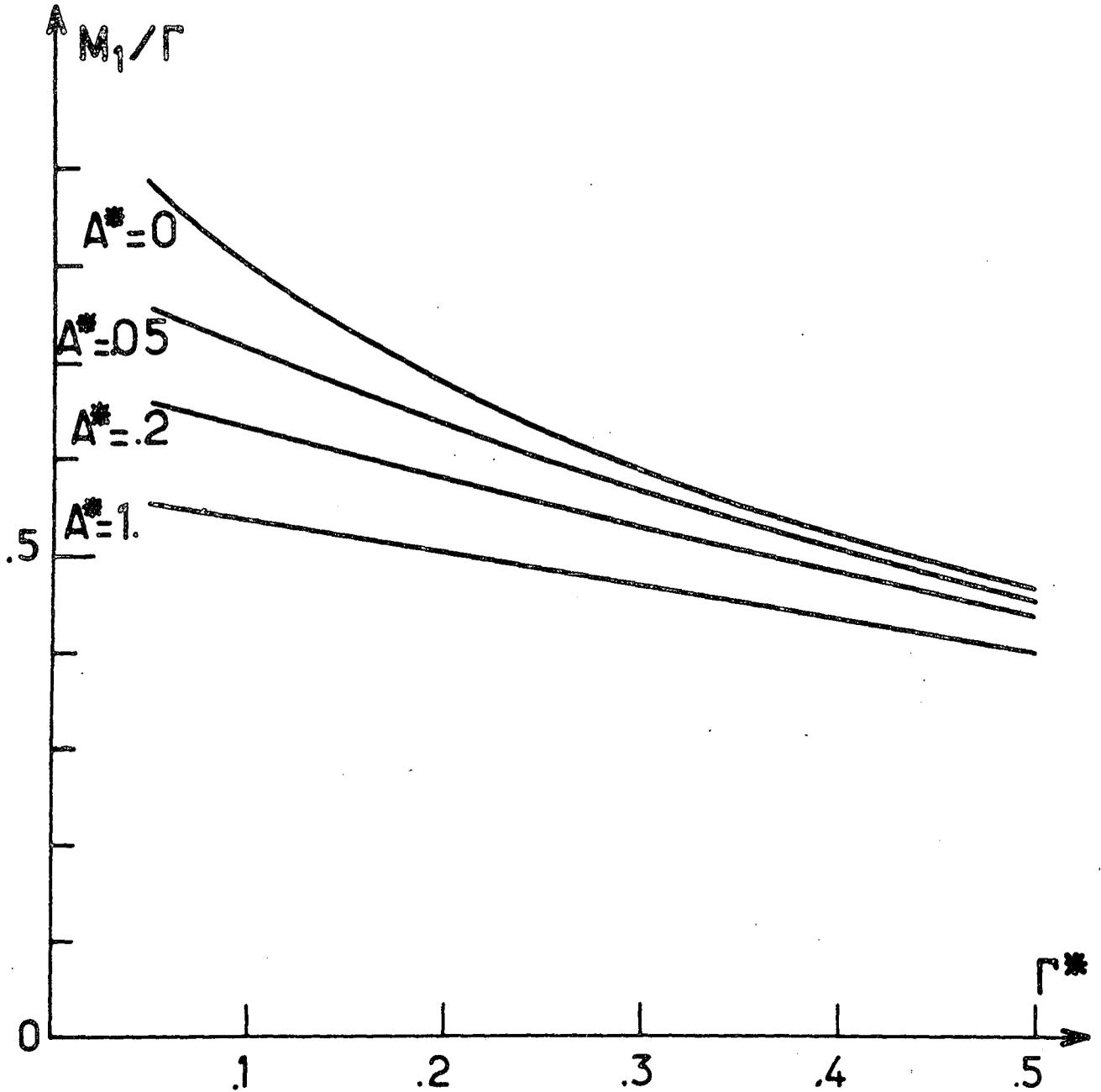


Figure III.29: Valeur optimale du nombre $2M_1$ (rapporté à la largeur de raie $2r$) des points de mesure que l'on utilise pour déterminer la hauteur de raie H , en fonction de la largeur de raie réduite r^* et pour diverses valeurs du rapport $A^* = A/H$.

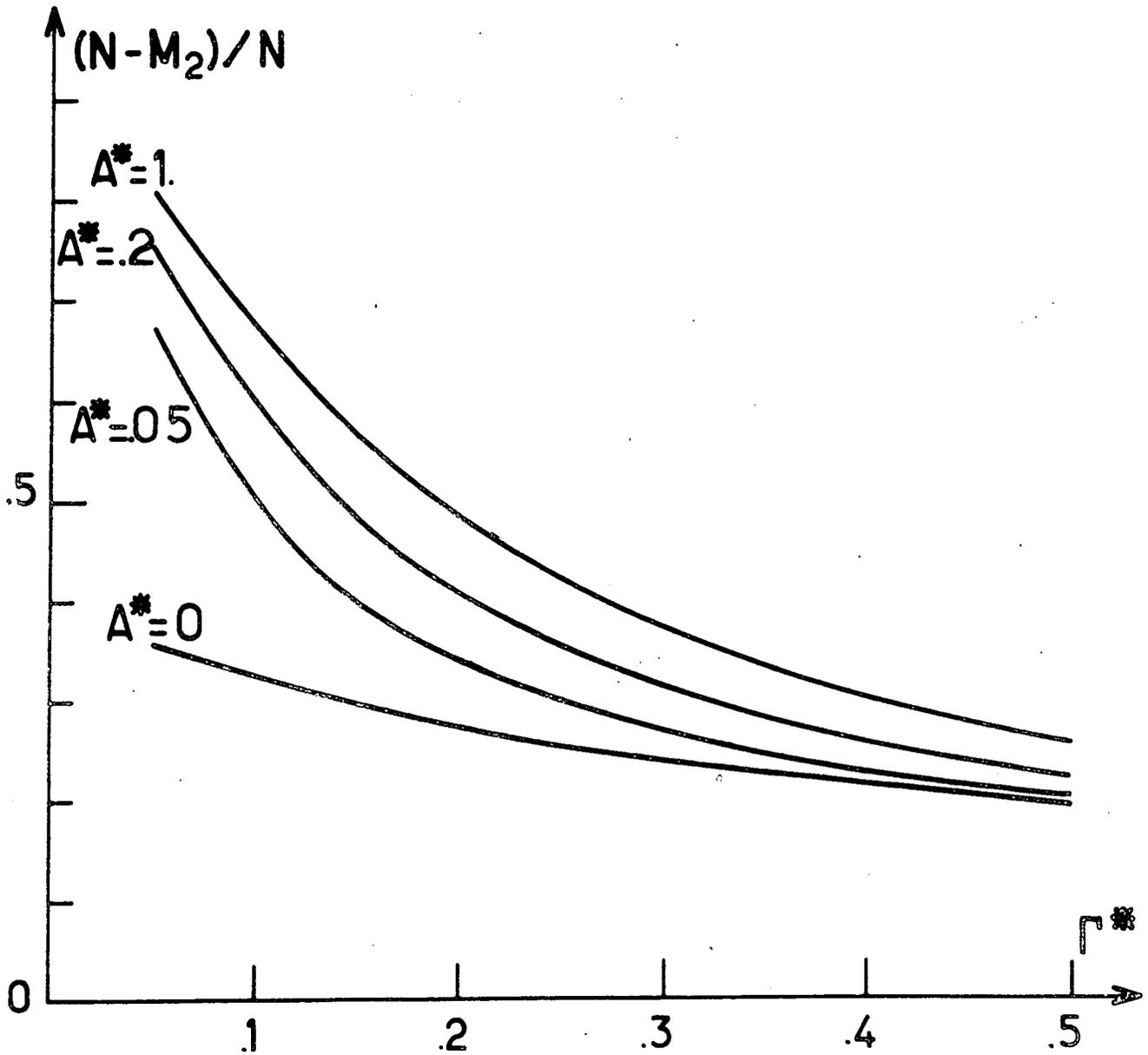


Figure III.30: Valeur optimale du nombre $2(N-M_2)$ (rapporté à l'intervalle spectral libre $2N$) des points de mesure que l'on utilise pour déterminer l'asymptote A , en fonction de la largeur réduite Γ^* et pour diverses valeurs du rapport $A^* = A/H$.

III.A2.10. Vérifications "expérimentales" et comparaison avec la méthode des moindres carrés.

Nous avons testé l'efficacité de notre algorithme sur des spectres simulés, dont le bruit était engendré par un générateur de nombres aléatoires ($b(n)$ est la somme de 12 nombres aléatoires compris entre $-f(n)$ et $f(n)$ [III.59]). Une statistique portant sur 400 spectres, identiques au bruit près, a été faite. Nous nous sommes placé dans le cas typique $2N=180$ points de mesure (cas de l'oxygène), $H=1000$ photons, $A^*=0,1$, et nous avons fait varier r^* entre 0,1 et 0,4.

On a vérifié que la méthode n'est pas biaisée, en ce sens que la moyenne des erreurs est compatible avec ce que prévoit la statistique (au plus de l'ordre de l'écart type divisé par $\sqrt{400}$). Ce point est confirmé par le fait que, en l'absence de bruit, les erreurs peuvent raisonnablement être imputées aux erreurs d'arrondi du calculateur.

On a également calculé la dispersion statistique réduite "expérimentale" E_m , dont on a vérifié que, pour A^* et r^* fixes, elle était pratiquement indépendante de H . Les résultats sont reportés dans le tableau III.11; on peut les comparer au calcul théorique de cette quantité et à la valeur correspondante que l'on obtient en faisant appel à une procédure de moindres carrés. Le léger désaccord entre la théorie et l'"expérience" doit vraisemblablement être imputé à une statistique limitée, au fait que la théorie néglige l'erreur sur la détermination de C et, peut-être, au fait que les valeurs optimales de M_1 et de M_2 doivent être arrondies. Il ne mérite pas que l'on s'interroge en grand détail à son sujet. On constate par ailleurs que la méthode des moindres carrés n'est guère plus

performante.

Nous comparons également dans ce tableau, à l'usage de ceux qui voudraient étudier des déplacements de raie, les précisions sur la détermination de C que donnent la méthode des moindres carrés et la nôtre (dont on notera d'ailleurs qu'elle n'était pas optimisée dans cette perspective). Là encore, l'écart n'est pas considérable.

Des histogrammes des erreurs sur Γ et sur C ont été faits; la figure III.31 en donne un exemple.

Largeur de raie réduite $\Gamma^* = \Gamma / \Delta\omega$		0,1	0,2	0,3	0,4	
$\sqrt{2NH} \Delta\Gamma/\Gamma$	théorie [éq. (III.44)]	6,5	5,8	6,1	7,0	
	simulations	notre méthode	7,2	6,2	6,3	7,2
		moindres carrés	5,5	5,2	5,2	5,4
$\sqrt{2NH} \Delta C/C$	simulations	notre méthode	4,9	3,1	2,2	2,1
		moindres carrés	4,0	2,8	2,1	2,0

Tableau III.11: Dispersions des valeurs de la largeur Γ et de la position du centre C. Comparaison entre la théorie et les valeurs "expérimentales" obtenues à l'issue de 400 simulations sur le cas $2N = 180$ points de mesure, $H = 1000$ photons, $A^* = A/H = 0,1$.

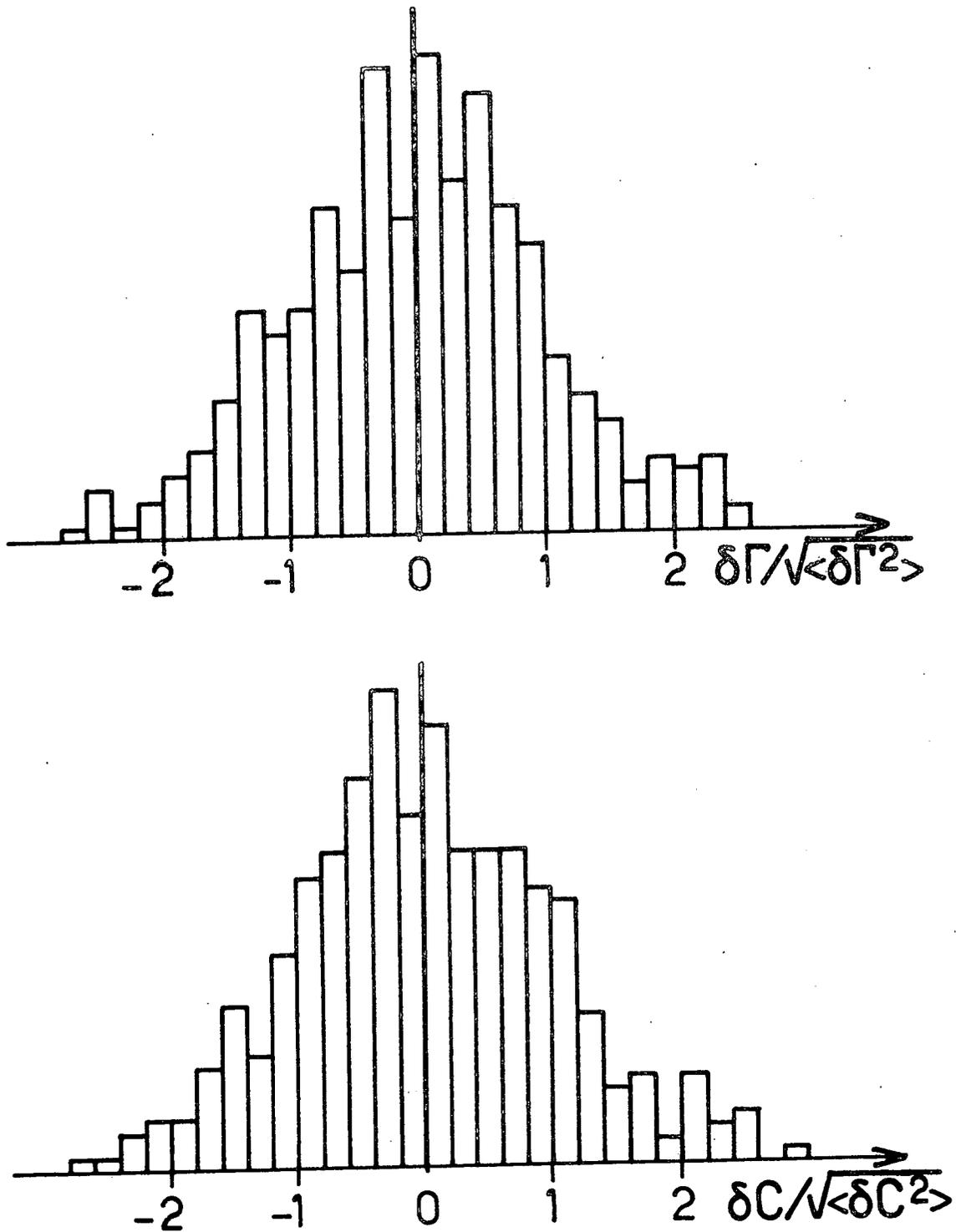


Figure III.31: Histogrammes, portant sur 400 simulations, des erreurs de dépouillement $\delta\Gamma$ sur la largeur et δC sur la position du centre. Notre méthode a été appliquée ici au cas: $2N = 180$ points de mesure, $H = 1000$ photons, $A^* = A/H = 0,1$ et $\Gamma^* = \Gamma / \Delta\omega = 0,2$.

CHAPITRE IV. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX SUR L'OXYGÈNE.

IV.1 Vue d'ensemble.

Comme nous l'avons exposé en présentant notre travail, nous nous proposons, après avoir recueilli un grand nombre de résultats expérimentaux sur les spectres RAMAN de rotation pure de l'oxygène et de l'azote, d'examiner les informations que nous pouvions en déduire en ce qui concerne leurs potentiels d'interaction et, plus spécialement, la partie anisotrope de ceux-ci qui, à l'évidence, joue un rôle majeur dans le phénomène et n'est par ailleurs guère connue.

Vaste programme, parce que les calculs à effectuer sont longs et délicats, mais aussi parce qu'il faudrait faire appel simultanément à toutes les autres sources d'informations dont nous disposons à ce sujet, après les avoir soumises, autant que faire se peut, à un examen critique. Nous ne l'avons aujourd'hui que partiellement réalisé et nous ne présenterons ici que quelques résultats concernant l'oxygène pur. L'exploitation des autres résultats expérimentaux dont nous disposons est actuellement en cours et fera prochainement l'objet d'une publication [IV.5].

Au chapitre II.3, nous avons exposé, au moins dans ses grandes lignes, la méthode de calcul, dite S.G.C. (*), à laquelle nous avons fait appel. Rappelons-en brièvement les mérites et les limites: il s'agit d'une théorie semi-classique d'impact qui ignore les

(*) du nom de ses auteurs, SMITH, GIRAUD et COOPER [IV.1].

degrés de liberté internes du perturbateur; le calcul des trajectoires de collision est mené sans approximation; au prix d'une approximation, dite du pic, dont nous donnons en II.4.4. une justification assez solide, elle évite l'écueil que rencontrent les méthodes qui traitent perturbativement le calcul de la matrice S et reportent ainsi l'essentiel de la "physique" du phénomène dans une procédure de coupure qui évite une divergence de la section efficace pour les faibles paramètres d'impact. La méthode se prête au calcul des éléments non-diagonaux de la matrice de relaxation; mais l'ampleur de la tâche et la modicité des informations que l'on peut espérer en tirer (cf. III.4.12.) donnent à réfléchir; nous nous sommes limité aux éléments diagonaux, c'est-à-dire aux largeurs des raies isolées, sans chercher à savoir si le spectre résiduel que nous avons mis en évidence (cf. III.3.3-4.) était la manifestation des éléments non-diagonaux.

Nous n'avons exposé, en III.3.2-4., que le fil directeur qui permet à la méthode S.G.C. d'évaluer une expression approchée \tilde{S} de la matrice S qui reste unitaire même lorsque l'interaction est forte. Pour plus de détails sur la mise en oeuvre effective de cette méthode et son adaptation à la structure fine de l'oxygène, nous renvoyons le lecteur aux références [IV.2-4]. Nous avons souligné, en III.3.4., les reproches que l'on pouvait adresser, pour les faibles valeurs des nombres quantiques de rotation, à la seconde approximation S.G.C. qui suppose que les éléments de matrice de l'interaction entre deux niveaux (J,N) et (J',N') ne dépendent que de $J-J'$ et de $N-N'$. On pourra voir, dans la partie II.C de [IV.2], comment, en identifiant les développements limités au second ordre de \tilde{S} et de S , ce défaut peut être en grande partie corrigé.

Les calculs que nous présentons ici ont été réalisés par J. P. CEBE et M. GIRAUD (*), qui ont mis au point les programmes de calcul nécessaires et avec lesquels nous avons étroitement collaboré sur l'interprétation des résultats.

IV.2. Choix du potentiel d'interaction O_2-O_2 .

Nous avons utilisé, pour nos premiers calculs, un potentiel d'interaction initialement proposé par MINGELGRIN et GORDON [IV.6] sous une forme qui respecte le caractère moléculaire des deux partenaires de l'interaction. Nous ne disposons que de peu d'informations sur la façon dont les paramètres de ce potentiel ont été ajustés (@). Le comportement à longue portée (interaction dipole induit-dipole induit en r^{-6}) a été déterminé à partir de la polarisabilité dynamique et des sections efficaces de photo-ionisation [IV.8]. Puis les paramètres de l'interaction isotrope ont été déterminés de façon à rendre compte du second coefficient du viriel; il a été par ailleurs vérifié que la viscosité et les données cristallographiques étaient ainsi convenablement interprétées, mais que ce test n'était guère significatif. Enfin les paramètres définissant l'anisotropie à longue portée ont été déduits de l'anisotropie de la polarisabilité moléculaire [IV.9].

Ce potentiel a ensuite été utilisé par MINGELGRIN et GOR-

(*) Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires. Université de Provence.

(@) L'article de MINGELGRIN ET GORDON [IV.6] se réfère à la thèse de MINGELGRIN [IV.7] que nous n'avons pas réussi à nous procurer.

DON pour calculer l'absorption et la dispersion du son ainsi que les profils des spectres d'absorption micro-onde et RAMAN dépolarisé à température ambiante. Pour ces spectres, un relativement bon accord a été trouvé avec les résultats expérimentaux de LIEBE et al. [IV.10] et de JAMMU et al. [IV.11] respectivement.

Toujours pour interpréter le spectre d'absorption micro-onde, ce même potentiel a été utilisé par LAM [IV.12] et par SMITH et GIRAUD [IV.2]. Ces derniers auteurs, qui cherchaient essentiellement à tester la validité de leur méthode, en confrontant leurs résultats à ceux de LAM et aux valeurs expérimentales de LIEBE et al. [IV.10], ont utilisé une expression de ce potentiel adaptée au cas où l'on néglige les degrés de liberté internes du perturbateur, sous la forme

$$V(r, \theta) = V_0(r) + V_2(r) P_2(\cos \theta)$$

Le terme isotrope a été ajusté sous la forme d'un potentiel de BUCKINGHAM exp-6 [IV.13]

$$V_0(r) = V_{\text{rep}}(r) - V_{\text{att}}(r)$$

comportant un terme répulsif à courte portée

$$V_{\text{rep}}(r) = \frac{\epsilon}{\alpha/6-1} \exp[\alpha(1-r/r_0)]$$

et un terme attractif à longue portée (interaction dipole induit-dipole induit)

$$V_{\text{att}}(r) = \frac{\epsilon}{1-6/\alpha} \left[\frac{r_0}{r} \right]^6$$

Les paramètres ϵ , r_0 et α ont été ajustés (avec une profusion de chiffres significatifs qui laisse rêveur) pour reproduire au mieux le potentiel de MINGELGRIN et GORDON, décrit par ces auteurs comme une superposition de 4 interactions 0-0:

$$\begin{aligned}\epsilon &= 156 \text{ K} \\ r_0 &= 3,676 \text{ \AA} \\ \alpha &= 19,33\end{aligned}$$

$V_0(r)$ présente un minimum en r_0 : $V_0(r_0) = -\epsilon$; il s'annule en $r = 0,91 r_0$ (cf. fig. IV.1) (*).

Quant au terme anisotrope, il est décrit sous la forme (cf. fig. IV.1)

$$V_2(r) = a_{\text{rep}} V_{\text{rep}}(r) - a_{\text{att}} V_{\text{att}}(r)$$

avec $a_{\text{rep}} = 1,24$
 et $a_{\text{att}} = 0,299$.

(*) En toute rigueur, la définition orthodoxe de $V_0(r)$ doit être complétée par

$$V_0(r) = \infty \quad \text{si } r > r_{\text{max}}$$

où r_{max} est la valeur de r en laquelle $V_{\text{rep}}(r) - V_{\text{att}}(r)$ présente un maximum [IV.13]. Ce point est ici sans importance parce que $r_{\text{max}} = 0,0785 r_0$ et $V_0(r_{\text{max}}) = 1,83 \times 10^7 \epsilon$.

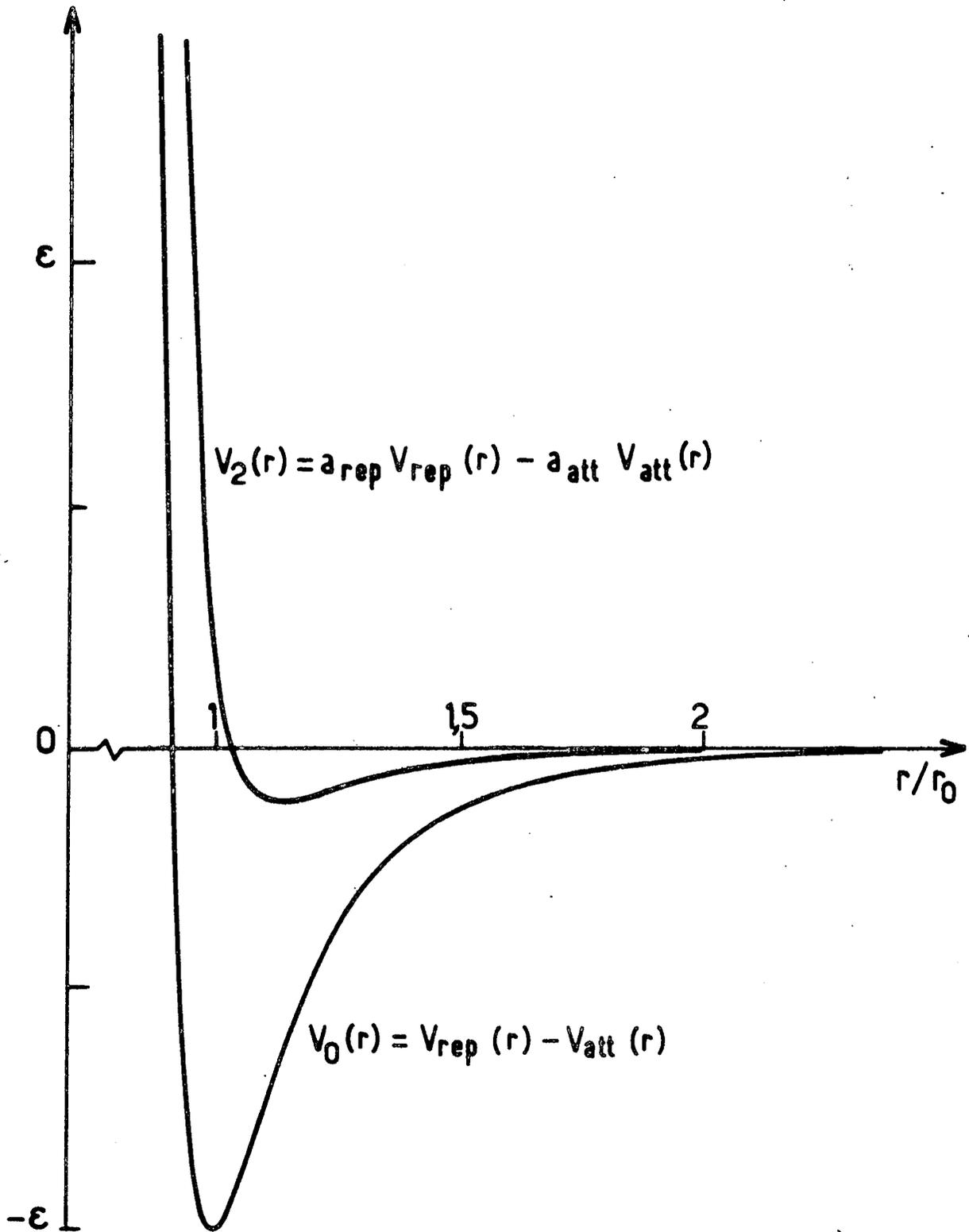


Figure IV.1: Potentiels isotrope $V_0(r)$ et anisotrope $V_2(r)$ de MIN-
GELGRIN et GORDON [IV.6].

IV.3. Résultat du calcul utilisant le potentiel de MINGELGRIN et GORDON.

Nous avons effectué un premier calcul en utilisant le potentiel de MINGELGRIN et GORDON précédemment décrit.

On constate tout d'abord que, pour une valeur initiale donnée N_i de N , les 6 transitions STOKES permises $(J_i, N_i) \rightarrow (J_f, N_f = N_i + 2)$ qui constituent le triplet $S(N_i)$ (cf. I.A2.2.) ont des largeurs pratiquement identiques. Ce point est illustré par la table IV.1 dans laquelle nous donnons les sections efficaces pour quelques valeurs typiques de N_i et de la température T .

On en tire deux conséquences. Tout d'abord, il est inutile, dans ce calcul, de tenir compte de ce que le couplage entre \vec{N} et \vec{S} n'est pas tout à fait de type b de HUND (cf. I.A2.4.). Par ailleurs, puisqu'il est hors de question de mettre en évidence expérimentalement, pour un triplet $S(N)$ donné, la très légère différence entre les largeurs des 6 transitions qui le constituent, nous adopterons désormais comme valeur calculée de cette largeur la moyenne pondérée

$$\gamma(N) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^6 [I_k(N)/\gamma_k(N)]}{\sum_{k=1}^6 [I_k(N)/\gamma_k(N)^3]}}$$

où $I_k(N)$ et $\gamma_k(N)$ désignent l'intensité et la largeur de la $k^{\text{ème}}$ transition (*)

(*) On vérifie sans difficulté que cette formule donne la largeur à mi-hauteur d'une superposition de raies lorentziennes d'intensité I_k et de largeur γ_k .

N_i	Raie	$S_-(N_i)$	$S_0(N_i)$			$S_+(N_i)$		
	Transition	$SR(1,1)$	$SQ(2,1)$	$SS(2,1)$	$SS(1,1)$	$SR(2,1)$	$SS(0,1)$	
1	Intensite (%)	15,0	1,7	43,9	22,3	8,6	8,6	
	σ (\AA^2)	$\begin{cases} T=107K \\ T=293K \\ T=377K \end{cases}$	91,6 64,8 60,4	86,8 61,5 57,5	92,5 65,8 61,4	90,0 63,7 59,5	91,1 64,5 60,1	
3	Transition	$SR(3,3)$	$SQ(4,3)$	$SS(4,3)$	$SS(3,3)$	$SS(2,3)$	$SR(4,3)$	
	Intensite (%)	3,9	0,1	39,6	30,0	23,4	2,9	
	σ (\AA^2)	$\begin{cases} T=107K \\ T=293K \\ T=377K \end{cases}$	83,9 59,6 55,6	78,8 56,3 52,7	83,5 59,3 55,4	84,2 59,4 55,4	82,7 58,8 55,0	
9	Transition	$SR(9,9)$	$SS(10,9)$	$SS(9,9)$	$SS(8,9)$	$SQ(10,9)$	$SR(10,9)$	
	Intensite (%)	0,6	36,3	32,7	29,8	0,0	0,6	
	σ (\AA^2)	$\begin{cases} T=107K \\ T=293K \\ T=377K \end{cases}$	68,4 49,9 47,1	70,2 51,3 48,4	69,3 50,8 47,9	70,4 51,5 48,6	70,3 51,4 48,4	
23	Transition	$SR(23,23)$	$SS(24,23)$	$SS(23,23)$	$SS(22,23)$	$SQ(24,23)$	$SR(24,23)$	
	Intensite (%)	0,1	34,6	33,2	31,9	0,0	0,1	
	σ (\AA^2)	$\begin{cases} T=107K \\ T=293K \\ T=377K \end{cases}$	39,3 35,1 34,9	39,6 35,4 35,2	39,4 35,2 35,0	39,8 35,6 35,3	39,8 35,6 35,3	

Table IV.1: Comparaison entre les sections efficaces d'auto-élargissement des 6 transitions $(J_i, N_i) \rightarrow (J_f, N_f = N_i + 2)$ qui constituent un triplet $S(N_i)$.

On constate par ailleurs que le calcul confirme l'expérience, en ce sens que les sections efficaces décroissent lorsque la température augmente (en sorte que les coefficients d'élargissement croissent moins vite que \sqrt{T}). Sur la figure IV.2, nous avons reporté, pour trois valeurs typiques de N , cette section efficace $\sigma_N^1(E)$ en fonction de l'énergie E de la collision (*).

Ce point est un peu surprenant: on aurait attendu que $\sigma_N^1(E)$ soit d'autant plus grand que la collision est plus "violente". Il n'en va pas ainsi pour la raison suivante: à cause de la raideur du potentiel répulsif $V_{\text{rep}}(r)$, dès que l'énergie de la collision est quelque peu supérieure au puits de potentiel ϵ , la distance minimum d'approche r_m est sensiblement celle que l'on trouverait pour un potentiel de sphères dures, dont le diamètre d serait déterminé par $V_0(d) = 0$, à savoir

$$r_m \approx \begin{cases} d & \text{si } b < d \\ b & \text{si } b > d \end{cases}$$

Par contre, pour $E \lesssim \epsilon$, r_m reste voisin de d , même pour des valeurs de b nettement supérieures à d (cf. fig. II.6, en II.4.2.). Il en résulte que, les sections efficaces étant, comme nous le verrons, surtout sensibles à l'interaction anisotrope à courte portée, la moyenne sur les paramètres d'impact "favorise" les faibles énergies.

(*) Cette quantité doit encore être moyennée sur E pour donner la section efficace expérimentalement mesurable à la température T :

$$\sigma_N(T) = \langle \sqrt{E} \sigma_N^1(E) \rangle / \langle \sqrt{E} \rangle$$

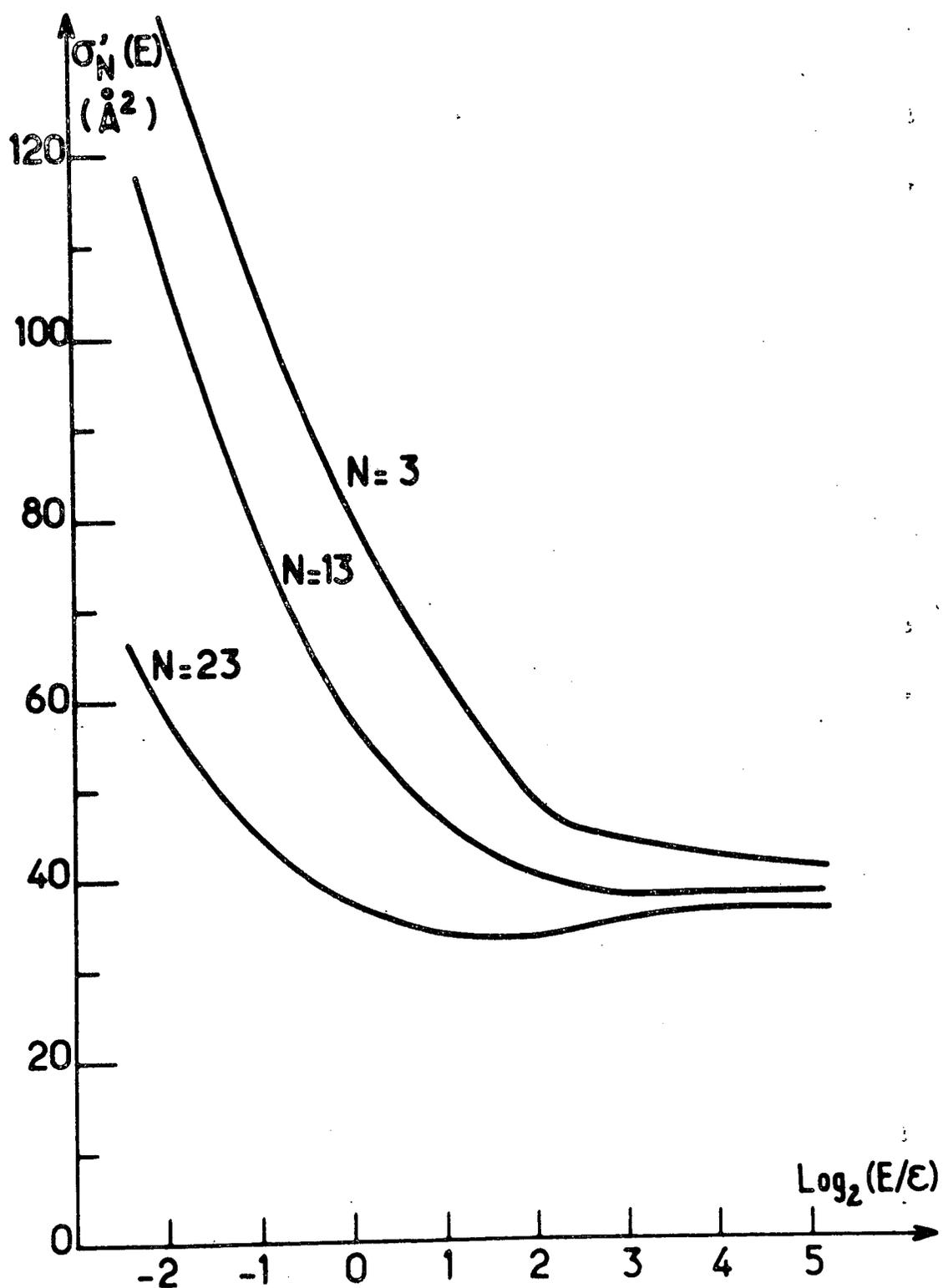


Figure IV.2: Variation de la section efficace en fonction de l'énergie de collision.

Nous comparons enfin, dans la table IV.2, les résultats du calcul effectué en utilisant la méthode S.G.C. à ceux de MINGELGRIN et GORDON [IV.6] (température ambiante). Le désaccord est loin d'être négligeable. Mais son interprétation est délicate. En effet, le calcul de MINGELGRIN et GORDON est plus classique que le nôtre (la méthode est exposée dans la référence [IV.16]); mais il tient compte des degrés de liberté internes du perturbateur. Il sera plus facile de conclure sur ce point lorsque nous serons en mesure d'effectuer la même comparaison pour les mélanges oxygène-gaz rares.

N	S.G.C.	M.-G.
7	4,74	5,28
9	4,54	5,26
11	4,31	5,15
13	4,12	4,65
15	3,92	4,74

Table IV.2: Coefficient d'auto-élargissement (en $10^{-2} \text{ cm}^{-1} / \text{Amagat}$) de l'oxygène à température ambiante. Comparaison entre le calcul S.G.C. et celui de MINGELGRIN et GORDON [IV.6].

IV.4. Comparaison avec l'expérience.

La table IV.3 permet de comparer les valeurs expérimentales des coefficients d'auto-élargissement à celles que l'on calcule en utilisant le potentiel d'interaction de MINGELGRIN et GORDON. Elle est illustrée par la figure IV.3, sur laquelle, pour chaque température, nous avons reporté, en fonction de N, la différence, en %, entre la valeur expérimentale et la valeur calculée. Les barres d'erreur affectées à chaque point représentent uniquement l'incertitude due à la méthode de dépouillement des spectres. Nous avons également indiqué, par une double barre, l'incertitude sur la détermination de la densité qui doit plutôt être considérée, dans ce cas, comme affectant la position du zéro.

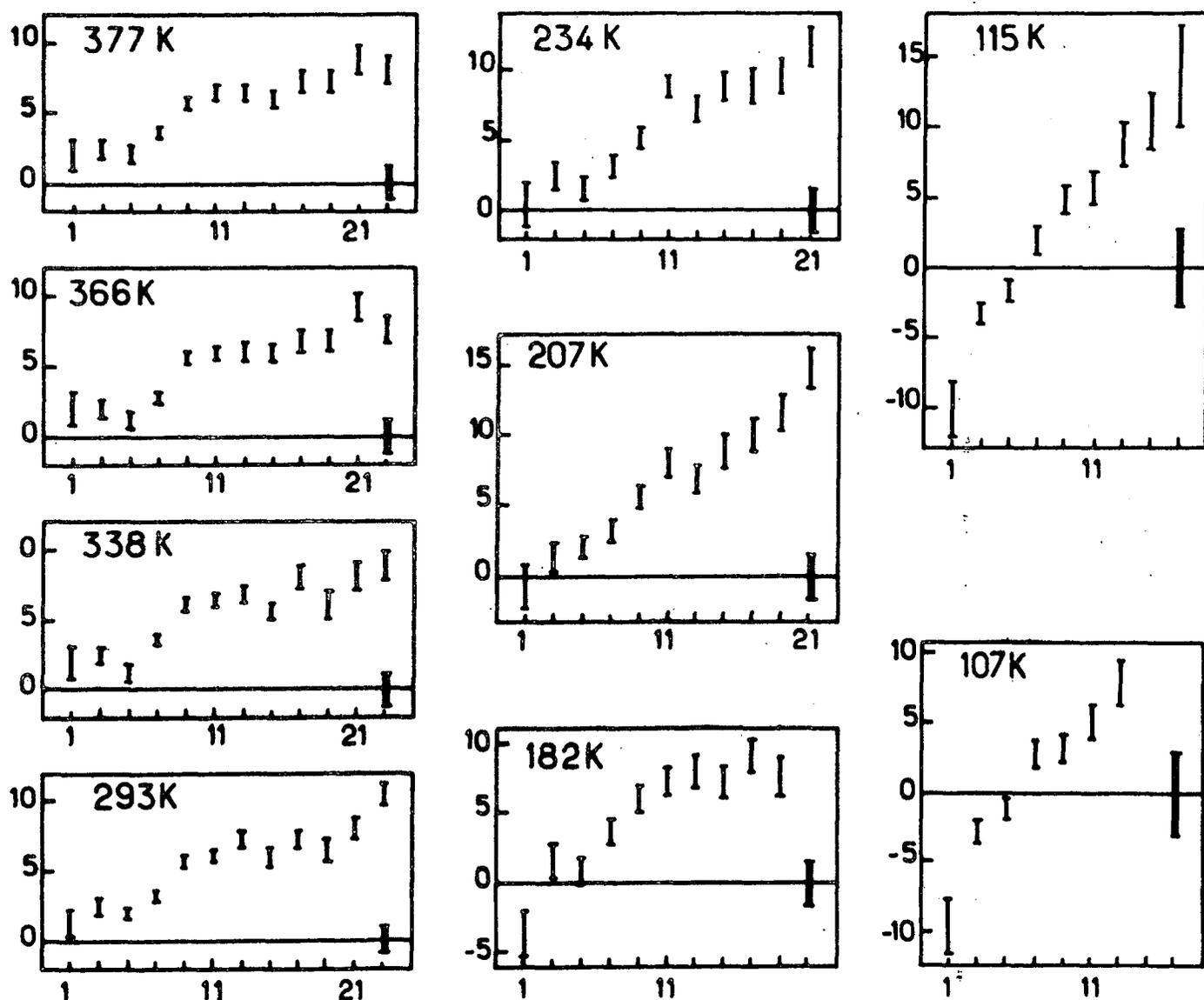


Figure IV.3: Écart (en %) entre la valeur mesurée et la valeur calculée du coefficient d'auto-élargissement en fonction de N . Les barres d'erreur affectées à chaque point concernent uniquement l'incertitude due à la méthode de dépouillement des spectres. La double barre représente l'incertitude sur la densité qui se répercute également sur chaque mesure.

N	T (K)	107	115	182	207	234	293	338	366	377
1	exp.	4,37	4,41	5,06	5,29	5,46	5,73	5,95	6,08	6,12
	cal.	4,83	4,89	5,24	5,34	5,44	5,67	5,84	5,95	6,01
3	exp.	4,33	4,36	4,89	4,97	5,14	5,36	5,54	5,63	5,69
	cal.	4,45	4,50	4,82	4,92	5,02	5,24	5,40	5,51	5,55
5	exp.	4,13	4,16	4,57	4,72	4,81	5,05	5,17	5,28	5,36
	cal.	4,18	4,22	4,53	4,63	4,73	4,95	5,11	5,21	5,25
7	exp.	4,07	4,08	4,47	4,55	4,66	4,90	5,09	5,15	5,24
	cal.	3,96	4,00	4,31	4,41	4,51	4,74	4,91	5,01	5,05
9	exp.	3,87	3,97	4,35	4,43	4,54	4,79	5,00	5,07	5,12
	cal.	3,75	3,79	4,10	4,20	4,31	4,54	4,71	4,81	4,85
11	exp.	3,71	3,77	4,16	4,32	4,46	4,57	4,80	4,89	4,96
	cal.	3,53	3,57	3,88	3,99	4,10	4,31	4,51	4,61	4,66
13	exp.	3,58	3,65	3,96	4,03	4,16	4,42	4,60	4,67	4,74
	cal.	3,32	3,35	3,67	3,77	3,88	4,12	4,30	4,41	4,46
15	exp.		3,45	3,70	3,88	3,99	4,16	4,34	4,48	4,53
	cal.		3,13	3,45	3,56	3,67	3,92	4,11	4,23	4,27
17	exp.		3,31	3,54	3,68	3,78	4,01	4,24	4,33	4,40
	cal.		2,91	3,24	3,35	3,47	3,74	3,93	4,05	4,10
19	exp.			3,37	3,51	3,59	3,78	3,98	4,13	4,21
	cal.			3,02	3,14	3,27	3,55	3,75	3,87	3,92
21	exp.				3,35	3,42	3,62	3,84	4,02	4,07
	cal.				2,92	3,06	3,35	3,56	3,68	3,74
23	exp.						3,47	3,65	3,76	3,82
	cal.						3,14	3,36	3,49	3,54

Table IV.3: Coefficients d'auto-élargissement (en 10^{-2} $\text{cm}^{-1}/\text{Anagat}$) des raies RAMAN de rotation pure de l'oxygène. Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir du potentiel d'interaction de MINGELGRIN et GORDON [IV.6].

On voit que l'accord est globalement satisfaisant dans tout le domaine de température exploré. On constate cependant un désaccord systématique qui ne semble pas pouvoir être imputé aux incertitudes expérimentales: à température fixée, les valeurs expérimentales décroissent moins vite que les valeurs calculées lorsque N augmente. Dès lors, nous devons remettre en cause soit la méthode de calcul S.G.C. - mais nous n'en avons pas les moyens, puisque nous ne disposons pas d'une méthode plus rigoureuse - soit les paramètres du potentiel d'interaction. Nous allons examiner ce dernier point.

IV.5. Sensibilité des largeurs aux paramètres du potentiel.

Nous avons refait le calcul précédent en faisant successivement varier de 10% environ chacun des 5 paramètres ϵ , r_0 , α , a_{rep} et a_{att} . Ceci nous a permis de calculer, en quelque sorte, les dérivées partielles des sections efficaces par rapport à ces paramètres au voisinage des valeurs de MINGELGRIN et GORDON. On aboutit ainsi aux conclusions suivantes.

* Une variation de la portée r_0 du potentiel a un effet considérable: les sections efficaces augmentent avec r_0 , comme on pouvait l'attendre; cette variation est indépendante de T et presque indépendante de N (cf. table IV.4a).

* Une variation du puits de potentiel ϵ a un effet analogue, presque indépendant de N à haute température et qui augmente légèrement avec N à basse température (cf. table IV.4b).

Il n'est donc pas très judicieux de chercher à ajuster ces paramètres pour obtenir un meilleur accord entre la théorie et l'ex-

périence, d'autant plus qu'ils ont été déduits des propriétés thermodynamiques du gaz et doivent donc être considérés comme a priori bien connus.

N\T(K)	112	234	377	N\T(K)	112	234	377
1	220%	222%	219%	1	50%	50%	42%
3	218%	219%	216%	3	52%	48%	39%
5	216%	217%	215%	5	55%	49%	39%
7	211%	213%	213%	7	60%	51%	40%
9	205%	207%	208%	9	65%	53%	42%
11	198%	201%	202%	11	70%	56%	43%
13	189%	194%	196%	13	74%	58%	42%
15	182%	188%	192%	15	80%	59%	41%
17		183%	188%	17		62%	43%
19		176%	184%	19		67%	47%
21		168%	179%	21		73%	52%
23			173%	23			57%

a: Taux de variation par rapport à r_0 , calculé entre la valeur de MINGELGRIN [IV.6]
 $r_0 = 3,676 \text{ \AA}$
 et $r_0' = 3,400 \text{ \AA}$.

b: Taux de variation par rapport à ϵ , calculé entre la valeur de MINGELGRIN [IV.6]
 $\epsilon = 156 \text{ K}$
 et $\epsilon' = 135 \text{ K}$.

Table IV.4: Taux de variation $\frac{p}{\sigma} \frac{\delta\sigma}{\delta p}$ des sections efficaces par rapport aux paramètres $p = r_0$ ou ϵ .

* Par contre, si l'on augmente la raideur du potentiel répulsif en faisant croître α , les sections efficaces diminuent pour les petites valeurs de N , mais ne changent pratiquement pas pour les grandes valeurs de N (cf. figure IV.4); en outre, l'effet ne dépend guère de la température.

* De même, une variation du paramètre a_{rep} , qui détermine la partie répulsive de l'interaction anisotrope a un effet très net, pratiquement indépendant de N et de T (cf. figure IV.5b).

* Enfin, sauf pour $N = 1$ ou 3 , une variation du paramètre a_{att} est pratiquement sans effet.

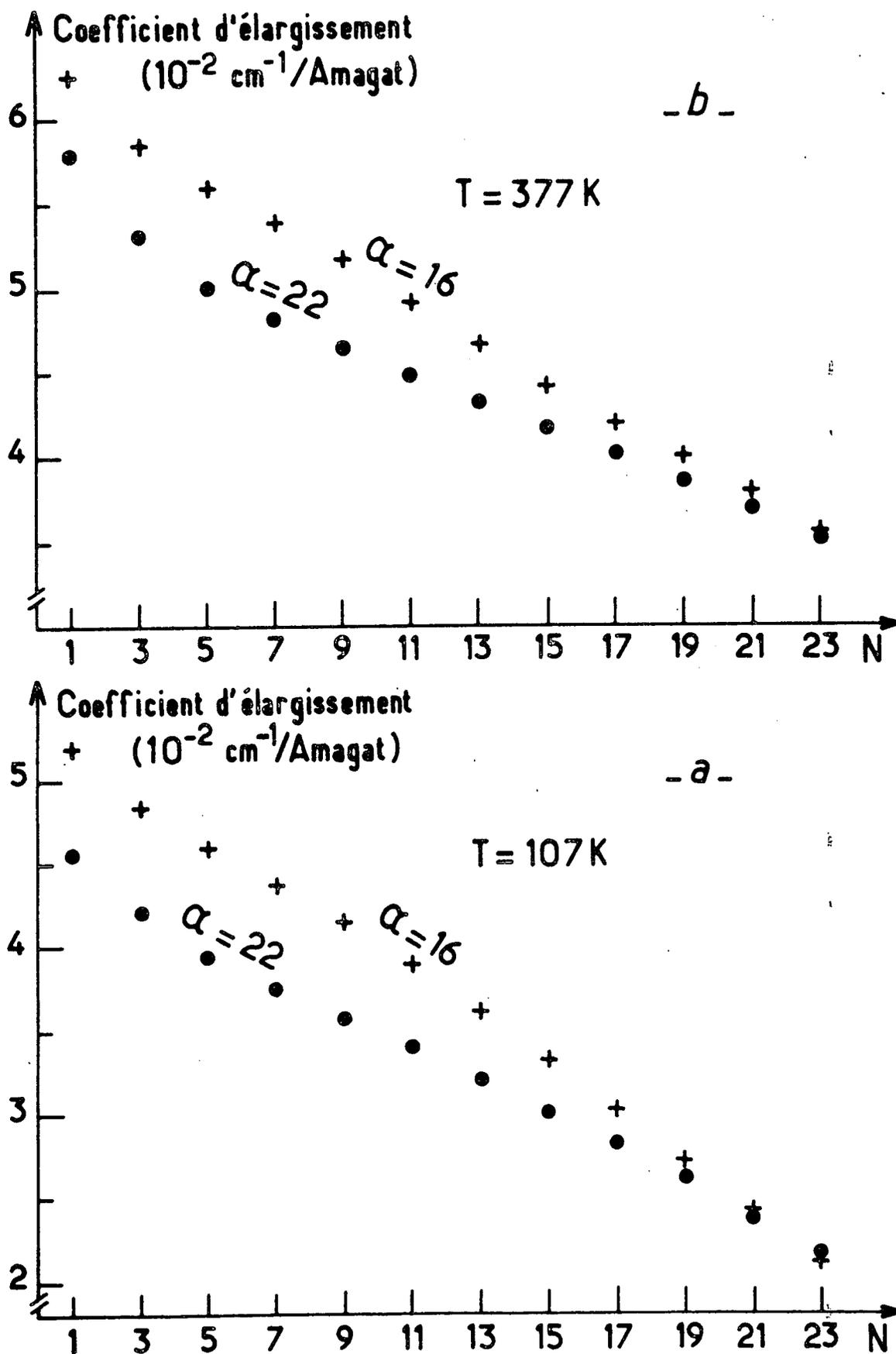


Figure IV.4: Sensibilité des coefficients d'élargissement à la raideur α du potentiel répulsif.

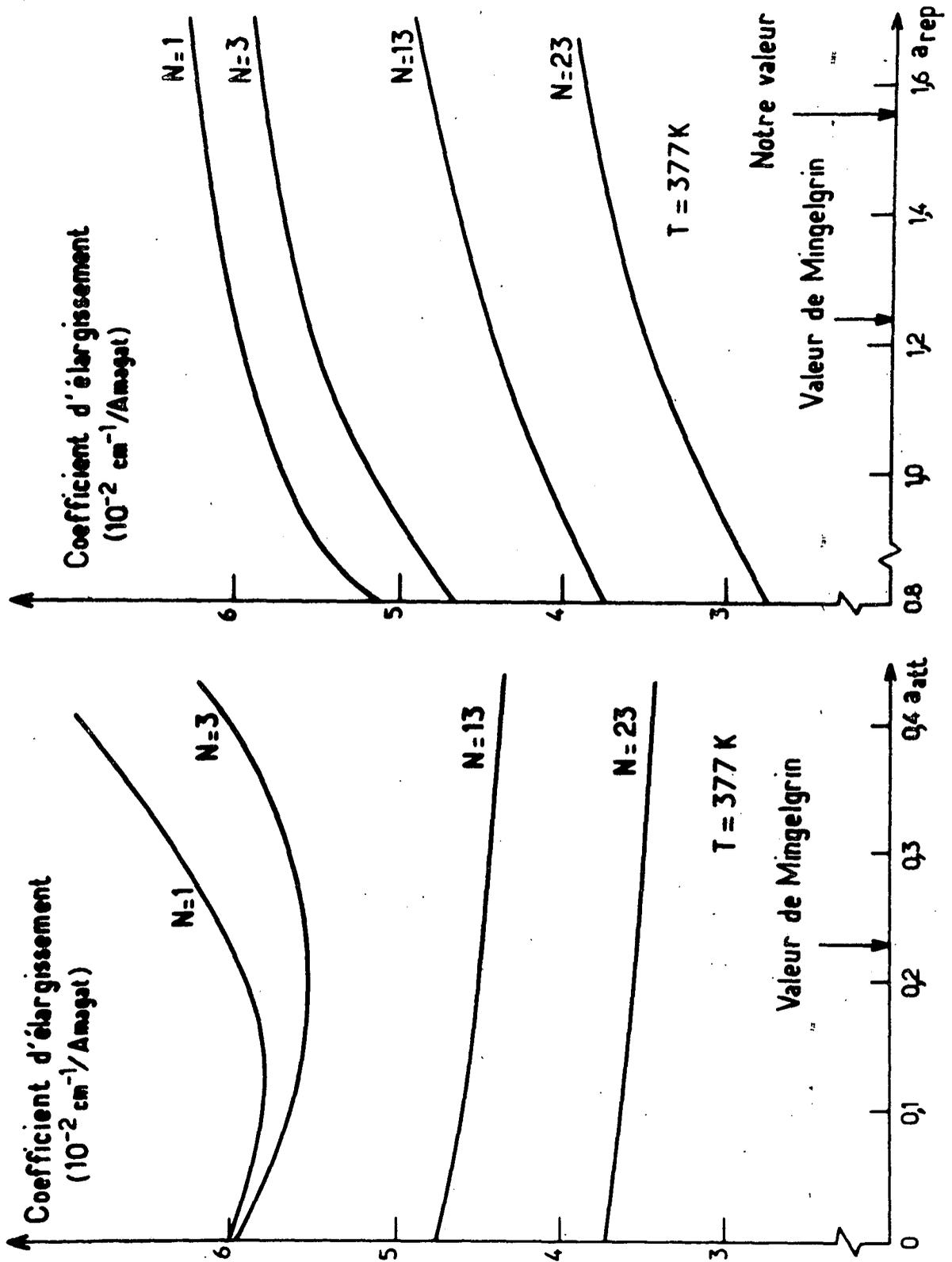


Figure IV.5: Sensibilité des coefficients d'élargissement
 (a) à la partie attractive
 (b) à la partie répulsive
 du potentiel anisotrope.

On retrouve ainsi une conclusion à laquelle avaient déjà abouti HERPIN et LALLEMAND [IV.14] à propos de CO_2 et qu'avaient confirmée les calculs de ROBERT et BONAMY [IV.15]: le potentiel anisotrope à courte portée joue un rôle prépondérant dans l'élargissement des raies RAMAN.

Il est clair que, si l'on s'autorise à faire varier les 4 paramètres sensibles ϵ , r_0 , α et a_{rep} , il y a bien des façons d'améliorer l'accord entre la théorie et l'expérience. Pour les raisons invoquées ci-dessus, il nous a semblé raisonnable de n'ajuster que les deux derniers. Nous trouvons que le meilleur accord est alors obtenu pour

$$\alpha = 22$$

et

$$a_{\text{rep}} = 1,55$$

On pourra comparer, dans la table IV.5, les valeurs ainsi calculées aux résultats expérimentaux. Compte tenu des incertitudes sur ces derniers, il est vain de chercher à améliorer l'accord, sauf peut-être pour $N=1$ et 3 à très basse température ; mais on sait qu'alors la méthode de calcul doit sans doute aussi être remise en cause.

N	T (K)	107	115	182	207	234	293	338	366	377
1	exp.	4,37	4,41	5,06	5,29	5,46	5,73	5,95	6,08	6,12
	cal.	4,84	4,89	5,25	5,35	5,46	5,69	5,86	5,98	6,03
3	exp.	4,33	4,36	4,89	4,97	5,14	5,36	5,54	5,63	5,69
	cal.	4,51	4,55	4,88	4,98	5,08	5,31	5,47	5,58	5,63
5	exp.	4,13	4,16	4,57	4,72	4,81	5,05	5,17	5,28	5,36
	cal.	4,26	4,30	4,62	4,72	4,83	5,06	5,22	5,32	5,36
7	exp.	4,07	4,08	4,47	4,55	4,66	4,90	5,09	5,15	5,24
	cal.	4,07	4,11	4,42	4,53	4,64	4,87	5,04	5,14	5,18
9	exp.	3,87	3,97	4,35	4,43	4,54	4,79	5,00	5,07	5,12
	cal.	3,89	3,93	4,24	4,34	4,45	4,69	4,86	4,97	5,01
11	exp.	3,71	3,77	4,16	4,32	4,46	4,57	4,80	4,89	4,96
	cal.	3,70	3,74	4,05	4,15	4,26	4,50	4,67	4,79	4,83
13	exp.	3,58	3,65	3,96	4,03	4,16	4,42	4,60	4,67	4,74
	cal.	3,51	3,55	3,86	3,96	4,07	4,31	4,49	4,60	4,64
15	exp.		3,45	3,70	3,88	3,99	4,16	4,34	4,48	4,53
	cal.		3,35	3,66	3,77	3,88	4,12	4,31	4,42	4,46
17	exp.		3,31	3,54	3,68	3,78	4,01	4,24	4,33	4,40
	cal.		3,16	3,47	3,58	3,70	3,95	4,13	4,25	4,29
19	exp.			3,37	3,51	3,59	3,78	3,98	4,13	4,21
	cal.			3,29	3,40	3,52	3,78	3,97	4,09	4,14
21	exp.				3,35	3,42	3,62	3,84	4,02	4,07
	cal.				3,22	3,35	3,62	3,82	3,94	3,99
23	exp.						3,47	3,65	3,76	3,82
	cal.						3,45	3,66	3,79	3,84

Table IV.5: Coefficients d'auto-élargissement (en 10^{-2} cm^{-1} /Amagat) des raies RAMAN de rotation pure de l'oxygène. Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées après ajustement des paramètres α ($= 22$ au lieu de $19,3$) et a_{rep} ($= 1,55$ au lieu de $1,24$) du potentiel MINGELGRIN.

CONCLUSION.

Nous avons recueilli et présenté dans ce mémoire un ensemble relativement complet de valeurs expérimentales précises et fiables qui faisaient défaut aux théoriciens soucieux d'évaluer la validité de leurs théories, qui permettent par ailleurs d'affiner ou de confirmer certaines de nos connaissances sur des potentiels d'interaction et qui ne seront pas inutiles à ceux qui cherchent à développer des méthodes d'optique non-linéaire pour diagnostiquer la composition de mélanges gazeux en milieu hostile.

Notre méthode d'analyse a fait émerger un "spectre résiduel" dont l'origine demeure obscure, mais qui indique que les raies RAMAN ne sont pas purement lorentziennes. Il ne semble pas cependant que ce point puisse remettre sérieusement en cause nos mesures ni que son interprétation soit un sujet de recherche d'avenir. Il ne serait peut-être pas sans intérêt de rendre plus précise l'analyse des premières raies qui semblent seules quelque peu sensibles au comportement à longue portée des potentiels. Il ne faut cependant pas en attendre des révélations spectaculaires.

Nous ne pensons pas que l'on puisse beaucoup espérer d'une extension du domaine de température exploré. La fâcheuse tendance des gaz à se liquéfier interdit les basses températures, où la théorie prévoit cependant une variation accusée qu'il serait instructif de vérifier. Quant aux hautes températures, elles ne se révéleraient intéressantes que si l'on atteignait quelque 1000 K,

avec les contraintes technologiques qui en résultent.

D'autres molécules - pas trop lourdes - peuvent être étudiées de façon analogue. Les hydracides attirent plus spécialement l'attention, en raison de leur polarité et de l'espacement de leurs raies. Mais leur réactivité chimique imposerait certainement de sérieuses adaptations techniques du dispositif expérimental.

L'interprétation de nos résultats par la méthode S.G.C. est largement satisfaisante, au moins en ce qui concerne l'oxygène pur. Il ne semble pas que les mélanges oxygène-gaz rares, pour lesquels les calculs sont presque achevés au moment où nous écrivons ces lignes, apportent de surprise à cet égard. Cette théorie trouve donc ainsi une justification supplémentaire, pas totalement probante - mais ce n'est pas une surprise - pour les petites valeurs des nombres quantiques de rotation.

Il n'apparaît que trop clairement que la superposition des effets collisionnels qui contribuent à élargir les raies de rotation pure (déphasages et désorientations élastiques, changements de fréquence de rotation inélastiques) est un sérieux handicap quant à l'interprétation de nos mesures; pour le surmonter, il faudrait prendre les moyens de comparer systématiquement, aussi bien expérimentalement que dans le cadre d'une méthode de calcul unique, des quantités pour lesquelles ces effets interviennent différemment. Une étude approfondie de la raie RAYLEIGH dépolarisée, délicate sur le plan expérimental et non-sélective par rapport aux états de rotation, n'apporterait sans doute guère de lueurs à ce sujet. Plus intéressante, par contre, sera celle de la branche Q polarisée du spectre de vibration, qui relève d'une spectroscopie de haute résolution pour laquelle les techniques,

plus lourdes, de l'optique non-linéaire seront mieux adaptées.

En tout état de cause, il nous semble illusoire d'attendre de l'étude des profils spectraux une information exhaustive sur un potentiel intermoléculaire. Il est clair que les effets ainsi mesurés manifestent essentiellement leur anisotropie et, au moins dans les cas que nous avons étudiés, plus spécialement leur anisotropie à courte portée. A cet égard, la description des potentiels que nous avons adoptée, qui lie, non sans justification théorique au demeurant, les paramètres des termes isotrope et anisotrope, n'est sans doute pas la mieux adaptée à une étude systématique de leur influence. Il serait plus judicieux - mais il y a la matière à un vaste programme de travail - de faire pleinement confiance à d'autres mesures (celles des propriétés thermodynamiques, par exemple) pour ajuster le potentiel isotrope, de déterminer par des simulations appropriées quels sont les paramètres ou, mieux encore, les régions du potentiel anisotrope auxquels nos expériences sont réellement sensibles et d'examiner jusqu'à quel point les valeurs que l'on est ainsi conduit à leur attribuer sont compatibles avec les autres informations dont on dispose à leur sujet.

- BIBLIOGRAPHIE -

CHAPITRE I.

- I.1 M. THIBEAU, B. OKSENGORN and B. VODAR, J. de Phys., 29, 287 (1968).
P. LALLEMAND, J. de Phys., 32, 119 (1971).
G. BIRNBAUM, B. GUILLOT and S. BRATOS, Adv. Chem. Phys., 51, 49 (1982).
- I.2 J. CABANNES, "La Diffusion Moléculaire de la Lumière" (P.U.F., Paris, 1929), p. 213.
B. M. LADANYI and T. KEYES, Molec. Phys., 33, 1063 (1977).
J. BERRUE, A. CHAVE, B. DUMON et M. THIBEAU, J. de Phys., 39, 815 (1978).
- I.3 M. BORN and E. WOLF, "Principles of Optics" (Pergamon Press, Oxford, 1964), p. 87.
- I.4 J. L. MARSHALL, "Signal Theory" (International Textbook Company, Scranton, Pennsylvania, 1965), chap. 8.
- I.5 J. BERRUE, A. CHAVE, B. DUMON et M. THIBEAU, J. de Phys. Let., 37, 165 (1976).
- I.6 F. BAAS, J. N. BREUNESE, H. F. P. KNAAP and J. J. M. BEENAKKER, Physica, 88A, 1 (1977).
F. BAAS, J. N. BREUNESE and H. F. P. KNAAP, Physica, 88A, 34 (1977).
- I.7 Voir par ex. R. MOUNTAIN, J. Res. Nat. Bur. Std, 70A, 207 (1966), ou, pour un exposé plus complet, A. M. CAZABAT, "Diffusion Rayleigh-Brillouin dans les Gaz Polyatomiques" (Thèse de Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, 1976).
- I.8 L. LANDAU et E. LIFCHITZ, "Physique Statistique" (Ed. Mir, Moscou, 1967), pp. 421-6.
- I.9 Voir par ex. A. WEBER, "High Resolution Raman Studies of Gases", in "The Raman Effect" édité par A. ANDERSON (Marcel Dekker Inc., New York, 1973), vol. 2, chap. 9, pp.729-32.
- I.10 G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules" (D. Van NOSTRAND Company Inc., Princeton, New Jersey, seconde édition, 1950), table 39.

- I.11 V. G. COOPER, A. D. MAY and B. K. GUPTA, *Can. J. Phys.*, 48, 725 (1970).
- I.12 R. H. DICKE, *Phys. Rev.*, 89, 472 (1953).
L. GALATRY, *Phys. Rev.*, 122, 1218 (1961).
- I.13 J. R. MURRAY and A. JAVAN, *J. Mol. Spect.*, 29, 502 (1969).
- I.14a P. LALLEMAND, P. SIMOVA and G. BRET, *Phys. Rev. Let.*, 17, 1239 (1966).
P. LALLEMAND and P. SIMOVA, *J. Mol. Spect.*, 26, 262 (1968).
- I.14b P. D. MAKER and R. W. TERHUNE, *Phys. Rev.*, 137, A801 (1965).
J. P. TARAN in "Laser Spectroscopy III", édité par J. L. HALL et J. L. CARLSTEN ("Springer Series in Optical Sciences", Vol. 7, Springer, Berlin, 1977).
- I.15 A. R. EDMONDS, "Angular Momentum in Quantum Mechanics" (Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1957), p. 62.
- I.16 L. LANDAU et E. LIFCHITZ, "Électrodynamique des Milieux Continus" (Ed. Mir, Moscou, 1969), pp. 490-3.
- I.17 J. LEITE LOPES, "Fondements de la Physique Atomique" (Hermann, Paris, 1967), pp. 142-50.
- I.18 A. EINSTEIN, *Physik. Z.*, 18, 121 (1917).
- I.19 C. H. WANG and R. B. WRIGHT, *J. Chem. Phys.*, 59, 1706 (1973).
A. DE SANTIS, M. SAMPOLI, P. MORALES and G. SIGNORELLI, *Molec. Phys.*, 35, 1125 (1978).
- Pour une revue du problème et de son application aux spectres d'absorption infra-rouge, voir C. DREYFUS, "Étude par Spectroscopie Infra-Rouge de la Dynamique Rotationnelle de Molécules Linéaires Perturbées par des Gaz Rares" (Thèse de Doctorat d'État, Université Pierre et Marie Curie, 1980).
- I.20 R. G. GORDON, *J. Chem. Phys.*, 39, 2788 (1963) et 40, 1973 (1964).
- I.21 W. HEITLER, "The Quantum Theory of Radiation" (Oxford University Press, London, 1954), p. 192.
- I.22 G. PLACZEK und E. TELLER, *Z. Physik*, 81, 209 (1933).
G. PLACZEK, "Rayleigh Streuung und Ramaneffekt", in "Handbuch der Radiologie", édité par G. MARX (Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1934), part 2, vol. 6.
- I.23 M. BORN and R. OPPENHEIMER, *Ann. Physik*, 84, 457 (1927).

- I.24 J. FRANCK, *Trans. Faraday Soc.*, 21, 536 (1925).
E. U. CONDON, *Phys. Rev.*, 32, 858 (1928).
- I.25 réf. I.10, pp. 66-9 et 103-5.
- I.26 A. MESSIAH, "Mécanique Quantique" (Dunod, Paris, 1964), tome 2
a p. 924.
b p. 909, formule (15a).
c p. 909, formule (16).
- I.27 H. D. BABCOCK and L. HERZBERG, *Astrophys. J.*, 108, 167 (1948).
- I.28 K. S. JAMMU, G. E. St JOHNS and H. L. WELSH, *Can. J. Phys.*, 44, 797 (1966).
- I.29 D. L. RENSCHLER, J. L. HUNT, T. K. Mc CUBBIN and S. R. POLO, *J. Mol. Spectr.*, 31, 173 (1969).
- I.30 N. H. RICH and D. W. LEPARD, *J. Mol. Spectr.*, 38, 549 (1971).
- I.31 K. ALTMANN, G. STREY, J. G. HOCHENBLEICHER and J. BRANDMULLER, *Z. Naturforsch.*, 27a, 56 (1972).
- I.32 M. LOETE and H. BERGER, *J. Mol. Spectr.*, 68, 317 (1977).
- I.33 réf. I.10, pp. 221-4.
R. SCHLAPP, *Phys. Rev.*, 51, 342, (1937).
- I.34 D. W. LEPARD, *Can. J. Phys.*, 48, 1664 (1970). Voir aussi réf. I.30 et I.31.
- I.35 Réf. I.10, pp. 218-36.
- I.36 J. H. BURKHALTER, R. S. ANDERSON, W. V. SMITH, and W. GORDY, *Phys. Rev.*, 79, 651 (1950).
M. MIZUSHIMA and R. M. HILL, *Phys. Rev.*, 93, 745 (1954).
H. J. LIEBE, G. G. GIMMESTAD and J. D. HOPPONEN, *I.E.E.E. Trans. on Antennas and Propagation*, AP-25, 327 (1977).
- I.37 W. M. WELCH and M. MIZUSHIMA, *Phys. Rev.*, A5, 2692 (1972).
- I.38 M. BÉRARD et P. LALLEMAND, *Opt. Com.*, 30, 175 (1979).

CHAPITRE II.

- II.1 "Atom-Molecule Collision Theory", édité par R. P. BERNSTEIN (Plenum Press, New York, 1979).
- II.2 R. SHAFER and R. G. GORDON, J. Chem. Phys., 58, 5422 (1973).
- II.3a R. G. GORDON, J. Chem. Phys., 44, 3083 (1966).
- II.3b R. G. GORDON, J. Chem. Phys., 45, 1649 (1966).
- II.4 H. RABITZ, Ann. Rev. Phys. Chem., 25, 155 (1974).
- II.5 A. WEBER, "High Resolution Raman Studies of Gases", in "The Raman Effect", vol. 2, édité par A. ANDERSON (Marcel Dekker Inc., New York, 1973) pp. 729-42.
- II.6 R. P. SRIVASTAVA and H. R. ZAIDI, "Intermolecular Forces Revealed by Raman Scattering", in "Raman Spectroscopy of Gases and Liquids", édité par A. WEBER (Springer-Verlag, Berlin, 1979) pp. 167-201.
- II.7 D. ROBERT, "Spectral Lineshapes in Compressed Gases", in "Raman Spectroscopy, Linear and Nonlinear", édité par J. LASCOMBE et P. V. HUONG (Compte-Rendu de la Huitième Conférence Internationale de Spectroscopie Raman, J. Wiley & Sons, Chichester, 1982), pp. 269-84.
- II.8 U. FANO, Phys. Rev., 131, 259 (1963).
- II.9 E. W. SMITH, M. GIRAUD and J. COOPER, J. Chem. Phys., 65, 1256 (1976) et 66, 376 (1977).
- II.10a J. FIUTAK and J. VAN KRANENDONK, Can. J. Phys., 40, 1085 (1962).
- II.10b J. FIUTAK and J. VAN KRANENDONK, Can. J. Phys., 41, 21 (1963).
- II.10c J. Van KRANENDONK, Can. J. Phys., 41, 433 (1963).
- II.10d J. FIUTAK and J. VAN KRANENDONK, Can. J. Phys., 44, 2411 (1966).
- II.11 A. MESSIAH, "Mécanique Quantique" (Dunod, Paris, 1964), t. 2, pp. 918-24.
- II.12a C. BOULET, D. ROBERT and L. GALATRY, J. Chem. Phys., 72, 751 (1980).
- II.12b G. BIRNBAUM, J.Q.S.R.T., 21, 597 (1979).
- II.13a J. BONAMY, L. BONAMY and D. ROBERT, J. Chem. Phys., 67, 4441 (1977).

- II.13b F. MEURSAULT-HERAIL, M. ECHARGUI, G. LEVI and J. P. MARSAULT, *J. Chem. Phys.*, 77, 2715 (1982).
- II.14a P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.*, 76, 647 (1949).
- II.14b P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.*, 86, 809 (1952).
- II.15a M. BARANGER, *Phys. Rev.*, 111, 481 (1958).
- II.15b M. BARANGER, *Phys. Rev.*, 111, 494 (1958).
- II.15c M. BARANGER, *Phys. Rev.*, 112, 855 (1958).
- II.16 A. C. KOLB and H. GRIEM, *Phys. Rev.*, 111, 514 (1958).
- II.17 R. ZWANZIG, *J. Chem. Phys.*, 33, 1338 (1960).
- II.18 R. G. GORDON, *J. Chem. Phys.*, 42, 3658 (1965).
- II.19 Voir, par exemple, réf. II.6, pp. 172-3.
- II.20 A. BEN-REUVEN, *Phys. Rev.*, 141, 34 (1966).
- II.21 U. FANO and G. RACAH, "Irreducible Tensorial Sets" (Academic Press Inc., New York, 1959).
- II.22 M. E. ROSE, "Elementary Theory of Angular Momentum" (John Wiley and Sons Inc., New York, 1957).
- II.23a E. W. SMITH, J. COOPER, W. R. CHAPPELL and T. DILLON, *J.Q.S.R.T.*, 11, 1567 (1971).
- II.23b J. C. Y. CHEN and K. M. WATSON, *Phys. Rev.*, 174 (1968).
- II.24a R. A. J. KEIJSER, J. R. LOMBARDI, K. D. VAN DEN HOUT, M. DE GROOT, B. C. SANCTUARY and H. F. P. KNAAP, *Phys. Lett.*, 45 3 (1973).
- II.24b R. A. J. KEIJSER, J. R. LOMBARDI, K. D. VAN DEN HOUT, B. C. SANCTUARY and H. F. P. KNAAP, *Physica*, 76, 585 (1974).
- II.25 D. FABRE, G. WILDENLOCHER and H. VU, *Opt. Com.*, 4, 421 (1972).
- II.26 réf. II.6, pp. 179-84.
- II.27 J. P. BOUANICH and C. HAUSLER, *J.Q.S.R.T.*, 12, 695 (1972).
- II.28 E. W. SMITH and M. GIRAUD, *J. Chem. Phys.*, 71, 4209 (1979).
- II.29 H. J. LIEBE, G. G. GIMMESTAD and J. D. HOPPONEN, *I.E.E.E. Trans. Antennas Propag.*, 25, 327 (1977).
- II.30 R. E. ROBERTS, *J. Chem. Phys.*, 53, 1941 (1970).

- II.31 A. R. EDMONDS, "Angular Momentum in Quantum Mechanics" (Princeton U. P., Princeton, New Jersey, 1960), pp. 59 et 122.
- II.32 W. B. NEILSEN and R. G. GORDON, J. Chem. Phys., 58, 4149 (1973).
- II.33 G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure", Vol I, "Spectra of Diatomic Molecules" (D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, New Jersey, 1950), table 39.
- II.34 J. P. CÈBE, M. GIRAUD and E. W. SMITH, Chem. Phys. Lett., 81, 37 (1981).
- II.35 M. BÉRARD, J. P. CÈBE, M. GIRAUD and P. LALLEMAND, à paraître prochainement dans J. Chem. Phys. (1983).
- II.36a H. B. LEVINE, J. Chem. Phys., 56, 2455 (1972).
- II.36b L. BONAMY and N. M. HOANG, J. Chem. Phys., 72, 741 (1980).
- II.37 R. H. TIPPING and R. M. HERMAN, J.Q.S.R.T., 10, 881 (1970).
- II.38 J. I. GERSTEN, Phys. Rev., A4, 98 (1971).
- II.39 J. BONAMY, C. BONAMY and D. ROBERT, J. Chem. Phys., 67, 4441 (1977).
- II.40 J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS AND R. BIRD, "Molecular Theory of Gases and Liquids" (J. Wiley and Sons, New York 1964), sec. éd., table I.A, p. 1110.
- II.41 M. BÉRARD and P. LALLEMAND, J.Q.S.R.T., 19, 387 (1978).
- II.42 D. U. VON ROSENBERG, Methods for Numerical Solution of Partial Differential Equations" (Elsevier, New York, 1969).
- II.43 réf. II.40, table I.R, pp. 1132-45.
- II.44 L. R. RABINER and B. GOLD, "Theory and Application of Digital Signal Processing" (Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New-Jersey, 1975), chap. 6.
- II.45 H. MINEUR, "Techniques de Calcul Numérique" (Dunod, Paris, 1966), pp.261-4.
- II.46 M. C. HERPIN and P. LALLEMAND, J.Q.S.R.T., 15, 779 (1975).
- II.47 Pour une revue récente de la question, voir Can. J. Phys., 50, 1403-1562 (1981) et G. BIRNBAUM, B. GUILLOT and S. BRATOS, Adv. Chem. Phys., 51, 49 (1982).
- II.48 M. BÉRARD et P. LALLEMAND, C. R. Acad. Sc. Paris, 294, 1167 (1982).
- II.49 P. LALLEMAND, J. de Physique, 32, 119 (1971).
- II.50 P. LALLEMAND, J. de Physique, 33 C1, 257 (1972).

CHAPITRE III.

- III.1 G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure", Vol. I: "Spectra of Diatomic Molecules" (D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, 1950), sec. éd., pp. 114-5.
- III.2 M. LOETE and H. BERGER, *J. Mol. Spectr.*, 68, 317 (1977).
- III.3 J. BENDTSEN, *J. Ram. Spectr.*, 2, 133 (1974).
- III.4 W. H. FLETCHER and J. S. RAYSIDE, *J. Ram. Spectr.*, 2, 3 (1974).
- III.5 A. D. MAY, J. C. STRYLAND and G. VARGHESE, *Can. J. Phys.*, 48, 2331 (1970).
- III.6 C. H. WANG and R. B. WRIGHT, *J. Chem. Phys.*, 59, 1706 (1973).
- III.7 Y. LE DUFF, *J. Chem. Phys.*, 59, 1984 (1973).
- III.8a R. A. J. KEIJSER, K. D. VAN DEN HOUT, M. DE GROOT and H. F. P. KNAAP, *Physica*, 75, 515 (1974).
- III.8b R. A. J. KEIJSER, K. D. VAN DEN HOUT and H. F. P. KNAAP, *Physica*, 76, 577 (1974).
- III.9a J. P. TARAN, in "Laser Spectroscopy III", édité par J. L. HALL et J. L. CARLSTEN ("Springer Series in Optical Sciences", Vol. 7, Springer, Berlin, 1977).
- III.9b L. A. RAHN, R. L. FARROW and P. L. MATTERN, "Non Linear Raman Spectroscopy in Combustion Research", in "Raman Spectroscopy, Linear and Nonlinear", édité par J. LASCOMBE et P. V. HUONG (Wiley, Chichester, 1982), p.143.
- III.10 J. W. NIBLER and G. V. KNIGHTEN, "Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy", in "Raman Spectroscopy of Gases and Liquids", édité par A. WEBER (Springer, Berlin, 1977).
- III.11 K. S. JAMMU, G. E. ST JOHN and H. L. WELSH, *Can. J. Phys.*, 44, 797 (1966).
- III.12 P. A. BAZHULIN and Y. A. LAZAREV, *Opt. Spectr.*, 8, 106 (1960).
- III.13 Y. A. LAZAREV, *Opt. Spectr.*, 13, 373 (1962).
- III.14 P. A. BAZULHIN, *Sov. Phys.-Usp.*, 5, 661 (1963).
- III.15 F. PINTER, *Opt. Spectr.*, 17, 428 (1964).
- III.16 J. FIUTAK and J. VAN KRANENDONK, *Can. J. Phys.*, 40, 1085 (1962) et 41, 21 (1963).

- III.17 J. VAN KRANENDONK, *Can. J. Phys.*, 41, 433 (1963).
- III.18 C. G. GRAY and J. VAN KRANENDONK, *Can. J. Phys.*, 44, 2411 (1966).
- III.19a R. P. SRIVASTAVA and H. R. ZAIDI, *Can. J. Phys.*, 55, 542 (1977).
- III.19b D. ROBERT and J. BONAMY, *J. de Physique*, 40, 923 (1979).
- III.20 M. C. HERPIN and P. LALLEMAND, *J.Q.S.R.T.*, 15, 779 (1975).
- III.21a W. G. ROTHSCHILD, *J. Opt. Soc. Am.*, 54, 20 (1975).
- III.21b Réf. III.1, table 39.
- III.21c J. J. BARRETT and A. WEBER, *J. Opt. Soc. Am.*, 60, 70 (1970).
- III.21d J. H. CALLOMON and B. P. STOICHEFF, *Can. J. Phys.*, 35, 373 (1957).
- III.21e L. KRAUSE and H. L. WELSH, *Can. J. Phys.*, 34, 1431 (1956).
- III.22 N. H. RICH and H. L. WELSH, *Chem. Phys. Lett.*, 11, 292 (1971).
- III.23 D. FABRE, G. WILDENLOCHER et H. VU, *Opt. Com.*, 4, 421 (1972).
- III.24 Y. LE DUFF and W. HOLZER, *J. Chem. Phys.*, 60, 2175 (1974).
- III.25 J. P. PERCHARD, W. F. MURPHY and H. J. BERNSTEIN, *Mol. Phys.*, 23, 499 (1972).
- III.26a V. G. COOPER, A. D. MAY and B. K. GUPTA, *Can. J. Phys.*, 48, 725 (1970).
- III.26b B. K. GUPTA and A. D. MAY, *Can. J. Phys.*, 50, 1747 (1972).
- III.27a R. A. J. KEIJSER, J. R. LOMBARDI, K. D. VAN DEN HOUT, M. DE GROOT, B. C. SANCTUARY and H. F. P. KNAAP, *Phys. Lett.*, 45, 3 (1973).
- III.27b R. A. J. KEIJSER, J. R. LOMBARDI, K. D. VAN DEN HOUT, B. C. SANCTUARY and H. F. P. KNAAP, *Physica*, 76, 585 (1974).
- III.27c P. W. HERMANS, "The Influence of Collisions with Noble Gases on Spectral Lines of Hydrogene Isotopes" (Drukkerij J.H. Pasmans B.V., 's-Gravenhage, 1982).
- III.28a P. LALLEMAND, P. SIMOVA and G. BRET, *Phys. Rev. Lett.*, 17, 1239 (1966).
- III.28b P. LALLEMAND and P. SIMOVA, *J. Mol. Spectr.*, 26, 262 (1968).

- III.29 E. J. ALLIN, A. D. MAY, B. P. STOICHEFF, J. C. STRYLAND and H. L. WELSH, *Appl. Opt.*, 6, 1597 (1967).
- III.30a P. DION and A. D. MAY, *Can. J. Phys.*, 51, 36 (1973).
- III.30b T. WITKOWICZ and A. D. MAY, *Can. J. Phys.*, 54, 575 (1976).
- III.31a J. BONAMY, L. BONAMY and D. ROBERT, *J. Chem. Phys.*, 67, 4441 (1977).
- III.31b F. MARSAULT-HERAIL, M. ECHRAGUI, G. LEVI and J. P. MARSAULT, *J. Chem. Phys.*, 77, 2715 (1982).
- III.32a V. G. COOPER, A. D. MAY, E. H. HARA and H. F. P. KNAAP, *Can. J. Phys.*, 46, 2019 (1968).
- III.32b B. K. GUPTA, S. HESS and A. D. MAY, *Can. J. Phys.*, 50, 778 (1972).
- III.33a J. R. MURRAY and A. JAVAN, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 12, 113 (1967).
- III.33b J. R. MURRAY and A. JAVAN, *J. Mol. Spectr.*, 29, 502 (1969).
- III.33c J. R. MURRAY and A. JAVAN, *J. Mol. Spectr.*, 42, 1 (1972).
- III.34 W. R. L. CLEMENTS and B. P. STOICHEFF, *J. Mol. Spectr.*, 33, 183 (1970).
- III.35 R. J. HALL, J. F. VERDIECK and A. C. ECKBRETH, *Opt. Comm.*, 35, 69 (1980).
- III.36 R. J. HALL, *Appl. Spectr.*, 34, 700 (1980).
- III.37a A. OWYOUNG and L. A. RAHN, *I.E.E.E.-J.Q.E.*, QE-15, 25D (1979).
- III.37b L. A. RAHN, A. OWYOUNG, M. E. COLTRIN and M. L. KOSZYKOWSKI, VII ème Conférence Internationale de Spectroscopie Raman, Ottawa (Murphy, North Holland, 1980), p. 694.
- III.38 D. V. MURPHY and R. K. CHANG, *Opt. Lett.*, 6, 233 (1981).
- III.39 G. J. ROSASCO, W. LEMPert, W. S. HURST and A. FEIN, in "Spectral Line Shapes", Vol. 2, Proceedings of 6th Int. Conf. on Spectral Line Shapes, Boulder, Colorado (1982).
- III.40 G. NORLEN, *Phys. Scripta*, 8, 249 (1973).
- III.41 M. HERCHER, *Appl. Opt.*, 8, 1103 (1969).
- III.42a D. R. HERRIOTT and H. J. SCHULTE, *Appl. Opt.*, 4, 883 (1965).
- III.42b W. KIEFER, H. J. BERNSTEIN, H. WIESER and M. DANYLUK, *J. Mol. Spectr.*, 43, 393 (1972).

- III.42c D. L. HARTLEY and R. A. HILL, *J. Appl. Phys.*, 43, 4134 (1972).
- III.42d R. A. HILL, A. J. MULAC and C. E. HACKETT, *Appl. Opt.*, 16, 2004 (1977).
- III.43 W. PILZ and H. KRIEGSMANN, *J. Ram. Spectr.*, 5, 153 (1976).
- III.44 A. WEBER and J. SCHLUPF, *J. Opt. Soc. Am.*, 62, 428 (1972).
- III.45 H. D. BABCOCK and L. HERZBERG, *Astrophys. J.*, 108, 167 (1948).
- III.46a "Encyclopédie des Gaz", éditée par L'Air Liquide (Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1976).
- III.46b "Tables of Thermodynamic and Transport Properties of Air, Argon, Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, Hydrogen, Nitrogen, Oxygen and Steam", édité par J. HILSENATH et al. (Pergamon Press, Oxford, 1960).
- III.47a N. J. BRIDGE and A. D. BUCKINGHAM, *Proc. Roy. Soc.*, 295 A, 334 (1966).
- III.47b "Handbook of Chemistry and Physics", édité par C. D. HODGMAN (The Chemical Publishing Co. Cleveland, Ohio, 1961), 43^{ème} éd., p. 3026; la polarisabilité isotrope se déduit de l'indice de réfraction par la relation de CLAUSIUS-MOSOTTI.
- III.48 J. ROPER and P. HESS, *Appl. Phys. Lett.*, 39, 946 (1981).
- III.50 P. LALLEMAND, *J. de Physique*, 32, 119 (1971).
G. BIRNBAUM, B. GUILLOT and S. BRATOS, *Adv. Chem. Phys.*, 51, 49 (1982).
- III.51 M. BÉRARD et P. LALLEMAND, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 294, 1167 (1982).
- III.52 J. BERRUE, A. CHAVE, B. DUMON et M. THIBEAU, *J. de Phys.*, 39, 815 (1978) et références citées.
- III.53 K. ALTMANN, G. STREY, J. G. HOCHENBLEICHER and J. BRANDMULLER, *Z. Naturforsch.*, 27a, 56 (1972).
- III.54 J. P. CÈBE, M. GIRAUD and E. W. SMITH, *Chem. Phys. Lett.*, 81, 37 (1981).
- III.55 M. BÉRARD et P. LALLEMAND, *Opt. Comm.*, 30, 175 (1979).
- III.56 A. E. SIEGMANN, "An Introduction to Lasers and Masers" (Mc Graw Hill, New-York, 1971), pp. 304 sq.
- III.57 B. R. MARTIN, "Statistics for Physicists" (Academic Press, London, 1971), chap. 7.

- III.58 "Numerical Methods for Unconstrained Optimization", éd. par W. MURRAY (Academic Press, London, 1972).
- III.59 L. R. RABINER and B. GOLD, "Theory and Application of Digital Signal Processing (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New-Jersey, 1975), p. 570.

CHAPITRE IV.

- IV.1 E. W. SMITH, M. GIRAUD and J. COOPER, J. Chem. Phys., 65, 1256 (1976) et 66, 376 (1977).
- IV.2 E. W. SMITH and M. GIRAUD, J. Chem. Phys., 71, 4209 (1979).
- IV.3 J. P. CÈBE, M. GIRAUD and E. W. SMITH, Chem. Phys. Lett., 81, 37 (1981).
- IV.4 M. BÉRARD, J. P. CÈBE, M. GIRAUD and P. LALLEMAND, J. Chem. Phys., accepté pour publication en Janvier 1983.
- IV.5 M. BÉRARD, J. P. CÈBE, M. GIRAUD and P. LALLEMAND, à paraître dans J. Chem. Phys. (1983).
- IV.6 U. MINGELGRIN and R. G. GORDON, J. Chem. Phys., 70, 3828 (1979).
- IV.7 U. MINGELGRIN, Ph. D. Thesis (Harvard University, Cambridge, 1972).
- IV.8a R. G. GORDON, J. Chem. Phys., 48, 3929 (1968).
- IV.8b G. STRAKSCHALL and R. G. GORDON, J. Chem. Phys., 54, 663 (1971).
- IV.9 P. W. LANGHOFF, R. G. GORDON and M. KARPLUS, J. Chem. Phys., 55, 2126 (1971).
- IV.10 H. J. LIEBE, G. G. GIMMESTAD and J. D. HOPPONEN, I.E.E.E. Trans. Antenn. Prop., 25, 327 (1977).
- IV.11 K. S. JAMMU, G. E. St JOHNS and H. L. WELSH, Can. J. Phys., 44, 797 (1966).
- IV.12 K. S. LAM, J.Q.S.R.T., 17, 351 (1977).
- IV.13 J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS and R. B. BIRD, "Molecular Theory of Gases and Liquids" (Wiley, New-York, 2de éd., 1964), pp 33-4.
- IV.14 M. C. HERPIN and P. LALLEMAND, J.Q.S.R.T., 15, 779 (1975).
- IV.15 D. ROBERT and J. BONAMY, J. de Phys., 40, 923 (1979).
- IV.16 R. G. GORDON, J. Chem. Phys., 45, 1649 (1966).