



HAL
open science

Etude des effets collisionnels dans les molécules tétraédriques. Applications au méthane perturbé par l'argon

Tony Gabard

► **To cite this version:**

Tony Gabard. Etude des effets collisionnels dans les molécules tétraédriques. Applications au méthane perturbé par l'argon. Physique [physics]. Université de Bourgogne, 1996. Français. NNT: . tel-00432096

HAL Id: tel-00432096

<https://theses.hal.science/tel-00432096>

Submitted on 13 Nov 2009

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 BOURGOGNE

Thèse
présentée par

Tony GABARD

pour obtenir le titre de
DOCTEUR en PHYSIQUE

**Etude des effets collisionnels dans les
molécules tétraédriques.
Applications au méthane perturbé par l'argon**

Soutenue le 12 janvier 1996, devant la commission d'examen composée de :

H. Berger	Professeur à l'Université de Bourgogne	Examineur
J. Boissoles	Professeur à l'Université de Rennes I	Rapporteur
C. Boulet	Professeur à l'Université de Paris XI	Rapporteur
J.-P. Champion	Professeur à l'Université de Bourgogne	Directeur de thèse
G. Millot	Professeur à l'Université de Bourgogne	Examineur
D. Robert	Professeur à l'Université de Franche-Comté	Président du jury

Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (LPUB)
BP 138 – 21004 Dijon – FRANCE

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne.

Je remercie M. CHAMPION, mon directeur de thèse, qui outre sa disponibilité et sa rigueur, a fait en sorte que je puisse mener ce travail à bien dans les meilleures conditions.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux autres personnes qui m'ont fait l'honneur d'être membres du jury :

- MM. BOULET et BOISSOLES, pour avoir bien voulu rapporter ce travail,
- M. ROBERT, pour avoir accepté de présider ce jury,
- MM. MILLOT et BERGER, pour avoir examiné ce travail.

Le professeur GAMACHE de l'University of Massachusetts Lowell (Center for Atmospheric Research) m'a grandement aidé à développer les outils théoriques liés au modèle semi-classique. J'ai eu l'honneur de pouvoir collaborer avec le professeur PINE du National Institute of Standards and Technology. Celui-ci m'a fourni la majorité des données expérimentales de cette étude. Que ces personnes soient ici remerciées.

Je remercie enfin tous les autres membres du laboratoire, et entre autres M. PIERRE, M. HILICO, M. WENGER et Mme JONON, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée au cours de ces années.

Table des matières

Liste des tableaux	v
Liste des figures	vii
Table des symboles, notations et sigles	ix
Introduction	1
Partie I Molécules tétraédriques	5
Chapitre 1 Dynamique interne des molécules de type XY_4	7
1.1 Introduction	7
1.2 Populations des niveaux d'énergie	10
1.3 Le niveau de base de $^{12}CH_4$	13
1.4 La diade de $^{12}CH_4$	16
1.5 La pentade de $^{12}CH_4$	18
1.6 Remarque	21
Chapitre 2 Interactions moléculaires et toupies sphériques	23
2.1 Potentiels d'interaction	23
2.1.1 Les interactions multipolaires	23
2.1.2 Les interactions d'induction	25
2.1.3 Les interactions de dispersion	25
2.1.4 Les interactions à courte distance	26
2.2 Etudes existantes	28
2.2.1 Relaxation rovibrationnelle	28
2.2.2 Diffusion, complexes de Van der Waals	30
2.3 Elargissements et déplacements collisionnels	31
2.3.1 Atlas de données expérimentales	32
2.3.2 Principales caractéristiques des observations	35
Partie II Rappels théoriques et extensions	39
Chapitre 3 Formalisme tensoriel tétraédrique	41
3.1 Formalisme dans le groupe $O(3)$	41

3.1.1	R.I. du groupe complet des rotations $O(3)$	41
3.1.2	Couplage d'opérateurs dans $O(3)$	43
3.1.3	Théorème de Wigner-Eckart	44
3.2	Formalisme dans le groupe T_d	45
3.2.1	R.I. du groupe T_d	45
3.2.2	Couplage d'opérateurs dans T_d	45
3.2.3	Théorème de Wigner-Eckart	46
3.3	Formalisme relatif à la chaîne de groupes $O(3) \supset T_d$	47
3.3.1	Orientation de $O(3)$ dans T_d	47
3.3.2	Couplage d'opérateurs dans la chaîne de groupes $O(3) \supset T_d$	48
3.3.3	Théorème de Wigner-Eckart	49
3.4	Hamiltonien	49
3.4.1	Opérateurs du hamiltonien	49
3.4.2	Éléments matriciels du hamiltonien	51
3.5	Moments de transition	51
3.5.1	Notation double-tenseur	51
3.5.2	Élément matriciel d'un opérateur rovibrationnel exprimé dans le repère du laboratoire	52
3.5.3	Élément matriciel du moment dipolaire	53
3.5.4	Élément matriciel du tenseur de polarisabilité	54
Chapitre 4 Profils de bandes de rotation-vibration		55
4.1	Généralités	55
4.1.1	Définitions	55
4.1.2	Profil spectral et relaxation collisionnelle	55
4.1.3	Rappels sur les principaux types de profils	57
4.2	Profil spectral dans l'approximation d'impact	61
4.2.1	Hypothèses fondamentales	62
4.2.2	Éléments diagonaux de la matrice de relaxation	62
4.2.3	Modèles semi-classiques	64
Chapitre 5 Le cas du système XY_4-atome		71
5.1	Potentiel atome-atome	71
5.1.1	Développements à deux centres	72
5.1.2	Expression du potentiel en fonction d'opérateurs symétrisés	74
5.2	Modèle de trajectoire parabolique	77
5.3	Coefficients d'élargissement	79
5.3.1	Fonction d'interruption	80
5.3.2	Fonctions de résonance	82
5.3.3	Mise en œuvre pratique	86
Annexe A Formulaire		91
A.1	Matrices rotation du groupe $SO(3)$	91
A.1.1	Matrices rotation	91
A.1.2	Harmoniques sphériques	91
A.1.3	Lois de transformation d'harmoniques sphériques	93
A.1.4	Relations de réduction	93

A.1.5	Relations supplémentaires	94
A.2	Symboles de couplage et de recouplage des groupes $O(3)$ et $SO(3)$	94
A.2.1	Symboles V	94
A.2.2	Symboles de recouplage	95
A.3	Matrices des R.I. du groupe T_d	97
A.4	Symboles de couplage et de recouplage du groupe T_d	97
A.4.1	Symboles F	97
A.4.2	Symboles de recouplage	97
A.5	Quelques relations entre symboles de recouplage	99
A.6	Quelques propriétés des symboles F cubiques	100
Annexe B	Opérateurs et paramètres du hamiltonien	101
B.1	E.M.R. des opérateurs rotationnels	101
B.2	E.M.R. des opérateurs vibrationnels élémentaires	101
B.2.1	Oscillateur une fois dégénéré	102
B.2.2	Oscillateur deux fois dégénéré	102
B.2.3	Oscillateur trois fois dégénéré	102
B.3	Paramètres du hamiltonien	103
Annexe C		107
C.1	Unités	107
C.1.1	Unités électrostatiques	107
C.1.2	Unités atomiques	107
C.2	Quelques propriétés de l'espace de LIOUVILLE	108
C.3	Exponentielles ordonnées	108
Partie III	Applications au méthane perturbé par l'argon	111
Chapitre 6	Interaction du méthane avec l'argon	113
6.1	Ajustement du potentiel d'interaction	113
6.2	Influences de l'ordre de développement	119
6.3	Trajectoires relatives paraboliques pour cette paire moléculaire	120
Chapitre 7	Effets collisionnels dans la bande ν_4	123
7.1	Règles de sélection collisionnelles	123
7.1.1	Changements de base de fonctions d'onde	123
7.1.2	Éléments matriciels du potentiel	124
7.1.3	Sélectivités collisionnelles dans ν_4	124
7.2	Elargissements collisionnels	126
7.2.1	Données expérimentales	126
7.2.2	Influences du modèle d'hamiltonien	126
7.2.3	Comparaisons des calculs aux observations	129
Chapitre 8	Elargissements collisionnels dans la bande ν_3	151
8.1	La branche Q de ν_3	151
8.1.1	Premier jeu de données expérimentales	151
8.1.2	Comparaisons des calculs aux observations	153

8.2	Les branches P et R de ν_3	166
8.2.1	Second jeu de données expérimentales	166
8.2.2	Comparaisons des calculs aux observations	166
8.3	Remarques complémentaires	178
8.3.1	Sur les corrélations des données avec les indices de fonction propre . . .	178
8.3.2	Sur la comparaison entre spectres expérimental et calculé	179
8.3.3	Sur les améliorations possibles des calculs semi-classiques	183
Conclusion		185
Bibliographie		189

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques des modes vibrationnels de $^{12}\text{CH}_4$	9
1.2	Paramètres $\tilde{t}_0^{\Omega(K,0A_1)}$ du niveau de base de $^{12}\text{CH}_4$ à l'ordre quatre	15
2.1	Moments multipolaires permanents du méthane	25
2.2	Atlas de données expérimentales	32
3.1	Relations entre les transformations G de $SO(3)$ et $O(3)$	48
5.1	Configuration d'équilibre des XY_4	72
5.2	Coefficients du potentiel atome-atome pour l'interaction XY_4 -atome	76
5.3	Nombre de fonctions de résonance à l_1 et q fixés	86
5.4	Fonction de résonance $^{3,0}F_9$	87
5.5	Temps de calcul typiques	89
A.1	Générateurs des R.I. du groupe T_d	97
A.2	Symboles F du groupe T_d	98
B.1	E.M.R. $\langle v_2, l_2, C_2 a_2^{(E)} v_2 + 1, l'_2, C'_2 \rangle$	102
B.2	Changements de phase des paramètres du hamiltonien pour $^{12}\text{CH}_4$	104
6.1	Paramètres du potentiel atome-atome pour l'interaction méthane – argon	113
7.1	Elargissements collisionnels dans la bande ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$ perturbé par l'argon	130
8.1	Elargissements collisionnels dans la branche Q de la bande ν_3 de $^{12}\text{CH}_4$ perturbé par l'argon	154
8.2	Elargissements collisionnels dans les branches P et R de la bande ν_3 de $^{12}\text{CH}_4$ perturbé par l'argon	169

Liste des figures

1.1	Niveaux d'énergie de $^{12}\text{CH}_4$ pour $J = 0, \dots, 20$	8
1.2	Populations des niveaux rotationnels du méthane	12
1.3	Energies réduites du niveau de base de $^{12}\text{CH}_4$	14
1.4	Courbe d'énergie rotationnelle pour le niveau de base de $^{12}\text{CH}_4$	15
1.5	Energies réduites de la diade de $^{12}\text{CH}_4$	17
1.6	Energies réduites de la pentade de $^{12}\text{CH}_4$	18
1.7	Bande vibrationnelle ν_3 de $^{12}\text{CH}_4$	19
1.8	Une autre illustration de la dynamique interne des XY_4	20
2.1	Elargissements expérimentaux dans la bande ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$ perturbé par l'argon en fonction de m	36
2.2	Déplacements expérimentaux dans la bande ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$ perturbé par l'argon en fonction de m	36
3.1	Angles d'EULER pour les rotations de $SO(3)$	42
5.1	Développement à deux centres de $1/r_{1i,2j}^n$	72
5.2	Opérateurs angulaires de la partie anisotrope de l'interaction XY_4 -atome	75
5.3	Modèle de trajectoire parabolique	78
5.4	Contour d'intégration des fonctions $I(k, n_0, p)$ avec $n_0 = 0$ ou 1	85
5.5	Calcul automatisé des fonctions de résonance	85
5.6	Mise en œuvre pratique des calculs	88
6.1	Partie radiale isotrope du potentiel atome-atome	114
6.2	Partie radiale du potentiel atome-atome pour $l_1 = 3$	114
6.3	Potentiels dans la direction (0,0,1)	115
6.4	Potentiels dans la direction (1,1,1)	115
6.5	Potentiel atome-atome dans les directions perpendiculaires à une liaison $C - H$	116
6.6	Parties radiales du potentiel atome-atome, $q_{max} = 6$	117
6.7	Influence de q_{max} , partie radiale isotrope	118
6.8	Influence de q_{max} , partie radiale associée à $l_1 = 3$	118
6.9	Vitesse effective et réelle au point de plus courte approche	119
6.10	Trajectoires planes paraboliques pour quelques valeurs de r_c	120
7.1	Règles de sélection collisionnelles dans la diade de $^{12}\text{CH}_4$. $J_m = 11, J_n = 8$	124
7.2	Règles de sélection collisionnelles dans la diade de $^{12}\text{CH}_4$. $J_m = 11, J_n = 10$	125
7.3	Bande ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$	127
7.4	Elargissements collisionnels dus à l'argon dans la bande ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$	136

7.5	Elargissements collisionnels dans la bande ν_4 en fonction de J_s . Symétries A . . .	137
7.6	Elargissements collisionnels dans la bande ν_4 en fonction de J_s . Symétries E . . .	138
7.7	Elargissements collisionnels dans la bande ν_4 en fonction de J_s . Symétries F . . .	139
7.8	Détail des calculs, transition $P(6) A_2 1 1$, niveau inférieur	141
7.9	Détail des calculs, transition $P(6) A_2 1 1$, niveau supérieur	142
7.10	Détail des calculs, transition $P(6) E 1 3$, niveau inférieur	143
7.11	Détail des calculs, transition $P(6) E 1 3$, niveau supérieur	144
7.12	Détail des calculs, transition $P(6) F_2 1 4$, niveau inférieur	145
7.13	Détail des calculs, transition $P(6) F_2 1 4$, niveau supérieur	146
7.14	Exposants de température calculés en fonction de m	149
8.1	Branche Q de la bande ν_3 de $^{12}CH_4$	152
8.2	Elargissements collisionnels dus à l'argon dans la branche Q de la bande ν_3 de $^{12}CH_4$	158
8.3	Elargissements collisionnels dans la branche Q de la bande ν_3 en fonction de J_s . Symétries A	159
8.4	Elargissements collisionnels dans la branche Q de la bande ν_3 en fonction de J_s . Symétries E	160
8.5	Elargissements collisionnels dans la branche Q de la bande ν_3 en fonction de J_s . Symétries F	161
8.6	Détail des calculs, transition $Q(6) A_2 1 9$, niveau supérieur	163
8.7	Détail des calculs, transition $Q(6) E 1 16$, niveau supérieur	164
8.8	Détail des calculs, transition $Q(6) F_2 1 22$, niveau supérieur	165
8.9	Branche P de la bande ν_3 de $^{12}CH_4$	167
8.10	Branche R de la bande ν_3 de $^{12}CH_4$	168
8.11	Elargissements collisionnels dus à l'argon dans les branches P et R de la bande ν_3 de $^{12}CH_4$	174
8.12	Elargissements collisionnels dans les branches P et R de la bande ν_3 en fonction de J_s . Symétries A	175
8.13	Elargissements collisionnels dans les branches P et R de la bande ν_3 en fonction de J_s . Symétries E	176
8.14	Elargissements collisionnels dans les branches P et R de la bande ν_3 en fonction de J_s . Symétries F	177
8.15	$\gamma(J_i)$ dans la bande ν_4 . Symétries F	180
8.16	$\gamma(J_i)$ dans la branche Q de la bande ν_3 . Symétries F	181
8.17	Branche Q de la bande ν_3 . Comparaison entre spectre expérimental et calculé	182

Table des symboles, notations et sigles

$\langle \dots \dots \dots \rangle$	Elément matriciel.
$\langle \dots \dots \dots \rangle$	Elément matriciel réduit.
C, σ ou Γ, α	Symétrie et composante des tenseurs dans le groupe T_d .
$[R]$	Dimension de la représentation R , $[J] = 2J + 1$ dans le groupe des rotations.
$\{\gamma\}$	Indice(s) supplémentaire(s) des kets n'intervenant pas dans les calculs.
a^*	Complexe conjugué de a .
Ω	Angles d'EULER (ϕ, θ, ψ) utilisés pour les matrices rotations.
Λ	Angles polaires (θ, ϕ) utilisés pour les harmoniques sphériques.
Re, Im	Partie réelle, imaginaire.
M^t	Transposée de la matrice M .
\mathcal{O}^+	Adjoint de l'opérateur \mathcal{O} .
E.M.R.	Elément(s) Matriciel(s) Réduit(s).
IR	Infrarouge.
$O(3)$	Groupe des matrices orthogonales à trois paramètres.
O.T.I.	Opérateur(s) Tensoriel(s) Irréductible(s).
R.I.	Représentation(s) Irréductible(s).
$SO(3)$	Groupe spécial orthogonal à trois paramètres.
$SU(2)$	Groupe spécial unitaire à deux paramètres.

Introduction

La modélisation des positions et intensités des spectres de rotation-vibration des molécules tétraédriques comme le méthane est un domaine bien maîtrisé, tout au moins en ce qui concerne les premiers niveaux vibrationnels de l'état de base électronique de telles molécules [1].

D'un autre côté, un nombre important de mesures de coefficients d'élargissement et de déplacement, avec divers perturbateurs, des transitions du méthane ont été effectuées. Les principales motivations de ces mesures sont d'ordre atmosphérique ou d'ordre planétologique. En effet :

- Les isotopes du méthane sont présents à l'état de traces dans l'atmosphère terrestre [2–4].
- Ces types de molécules, ainsi que leurs isotopes deutérés, sont aussi présents dans l'atmosphère d'autres planètes et satellites du système solaire [5–11].

La détermination des profils verticaux de concentration de ces espèces, par des méthodes spectroscopiques, nécessite donc de connaître a priori les paramètres caractéristiques de chaque transition (essentiellement : position, intensité, énergie du niveau inférieur, élargissement, exposant de température).

Malgré ce nombre important d'investigations expérimentales, peu d'études théoriques des coefficients d'élargissement et de déplacement des raies du méthane ont été réalisées. Ces grandeurs dépendent a priori quantitativement de la nature et des propriétés de la molécule optiquement active, du perturbateur et de leur interaction. Pourtant, dans le méthane, certains effets collisionnels corrélés à la dynamique interne de cette molécule s'avèrent relativement indépendants du perturbateur et de la forme précise du potentiel d'interaction.

Nous nous sommes donc proposés, dans cette étude, de voir dans quelles mesures le formalisme développé au laboratoire pour l'interprétation des positions et intensités des molécules tétraédriques pouvait servir à l'investigation des effets collisionnels dans ce type de molécules. Nous nous sommes concentrés sur le cas simple de l'interaction entre une molécule XY_4 et un atome, ou un gaz rare, en traitant les trajectoires de collision pour ce couple moléculaire de manière classique [12].

Dans la première partie de ce mémoire, nous décrivons d'abord quelles sont les spécificités des spectres d'énergie des molécules tétraédriques, en prenant l'exemple des premiers niveaux vibrationnels de la molécule $^{12}CH_4$. Un second chapitre, essentiellement bibliographique, est

consacré aux principales investigations théoriques et expérimentales existantes dans le domaine des interactions moléculaires impliquant des molécules tétraédriques.

La seconde partie, composée de trois chapitres, développe des aspects plus théoriques. Le troisième chapitre rassemble les conventions et théorèmes utilisés dans le cadre du formalisme tétraédrique [1] pour le calcul des positions et intensités des molécules de type XY_4 . Les deux chapitres suivants sont plus spécifiquement consacrés aux profils de bande de rotation-vibration des molécules polyatomiques et aux calculs semi-classiques des coefficients d'élargissement dans le cas du couple moléculaire XY_4 -atome.

La troisième partie présente des applications de ce formalisme au méthane ($^{12}CH_4$) perturbé par l'argon. Dans cette partie, nous mettrons en lumière le lien entre la dynamique interne du méthane et les effets collisionnels observés dans la bande ν_4 (au septième chapitre) et la bande ν_3 (au huitième chapitre) de cette molécule.

Première partie
Molécules tétraédriques

Chapitre 1

Dynamique interne des molécules de type XY_4

Dans les chapitres 7 et 8, nous verrons que les processus d'élargissement dans les bandes IR du méthane reflètent l'organisation particulière des niveaux d'énergie d'une telle molécule.

Nous décrivons donc, dans ce chapitre, certains comportements dynamiques typiques que l'on peut rencontrer dans les molécules toupies sphériques de type XY_4 . En guise d'introduction à la troisième partie de ce mémoire, nous nous intéresserons surtout au niveau de base ainsi qu'aux bandes vibrationnelles ν_4 ($\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$) et ν_3 ($\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$) de la molécule $^{12}\text{CH}_4$.

Nous avons rassemblé dans le chapitre 3, et les annexes A et B, les relations principales concernant le formalisme tensoriel adapté à ce type de molécules.

1.1 Introduction

Les niveaux d'énergie de rotation-vibration de l'état de base électronique de $^{12}\text{CH}_4$ sont représentés sur la figure 1.1. Sur cette figure, le nombre de traits associé à un niveau donné correspond à sa dégénérescence (respectivement un, deux ou trois pour des états de symétries A_i , E et $F_i - i = 1, 2$ – dans le groupe T_d). A l'ordre zero, c'est à dire dans l'approximation du rotateur rigide et de l'oscillateur harmonique, ces énergies sont données par

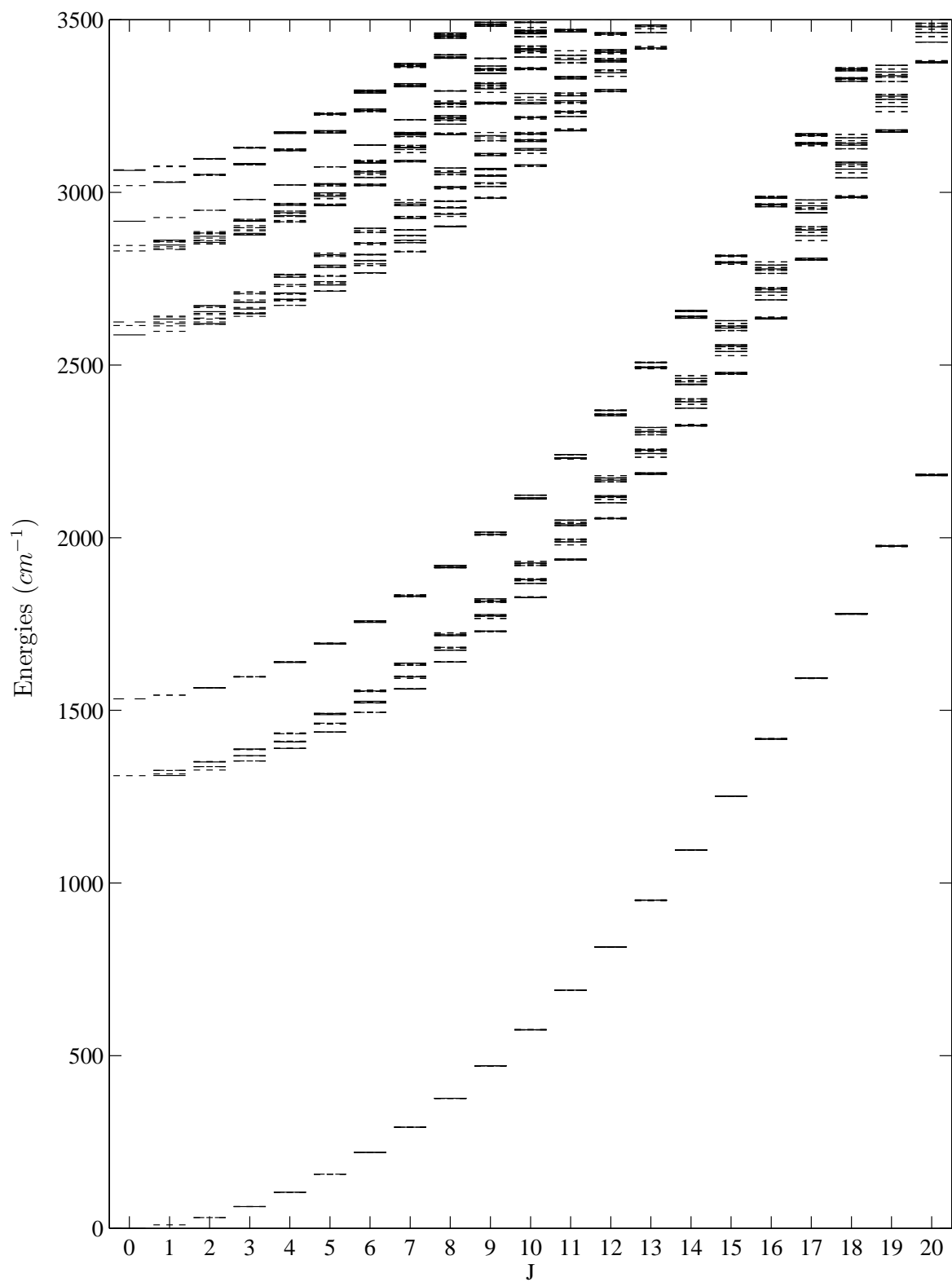
$$E_{RV} = B_0 J(J+1) + \sum_{i=1}^4 \omega_i (v_i + d_i/2), \quad (1.1)$$

avec $B_0 \approx 5.241046 \text{ cm}^{-1}$. v_i est le nombre de quanta sur l'oscillateur de fréquence ω_i , la dégénérescence associée étant d_i .

Le tableau 1.1 rappelle les caractéristiques des modes vibrationnels pour la molécule $^{12}\text{CH}_4$. Dans ce tableau, l'activité indique quelles sont les transitions permises à l'ordre le plus bas du moment de transition correspondant.

Du fait de la propriété $\omega_1 \approx \omega_3 \approx 2\omega_2 \approx 2\omega_4$, les niveaux vibrationnels successifs de cette molécule s'organisent en groupements ou *polyades* [1, 13]. Pour $^{12}\text{CH}_4$ (ainsi que pour ses isotopes) on nomme les cinq premières polyades (en notant $n_i \nu_i$ l'état vibrationnel avec n_i quanta sur l'oscillateur de fréquence ω_i) :

- Le niveau de base ($n_i = 0, \forall i$),
- La diade (ν_2, ν_4),

FIG. 1.1 - Niveaux d'énergie de $^{12}\text{CH}_4$ pour $J = 0, \dots, 20$

ν_i	ω_i (cm^{-1})	Symétrie (d_i)	Activité	Type de mode
ν_1	2882.2878	A_1 (1)	RAMAN	élongation
ν_2	1533.3325	E (2)		pliage
ν_3	2998.4520	F_2 (3)	infrarouge	élongation
ν_4	1310.7616	F_2 (3)	infrarouge	pliage

TAB. 1.1 - *Caractéristiques des modes vibrationnels de $^{12}CH_4$*

- La pentade ($\nu_1, \nu_3, 2\nu_2, \nu_2 + \nu_4, 2\nu_4$),
- L'octade ($\nu_1 + \nu_2, \nu_1 + \nu_4, \nu_3 + \nu_2, \nu_3 + \nu_4, 3\nu_2, 2\nu_2 + \nu_4, \nu_2 + 2\nu_4, 3\nu_4$),
- La tétradécade ...

On peut considérer que les niveaux d'énergie des trois premières polyades sont bien connus. Les deux polyades suivantes, qui n'apparaissent pas sur la figure 1.1, sont moins connues :

- L'analyse des positions (et intensités) des transitions correspondant à l'octade est en cours [14]. Des mesures de coefficients d'élargissement ont aussi été effectuées récemment dans cette région (cf. section 2.3.1).
- L'allure des niveaux d'énergie de la tétradécade est en général obtenue à partir d'extrapolation des polyades inférieures.

Les niveaux d'énergie de la figure 1.1 ont été obtenus avec un développement à l'ordre six pour le niveau de base, six pour la diade et quatre pour la pentade¹. Ces ordres correspondent à l'ajout, dans le hamiltonien, de termes de distorsion centrifuge, de termes d'anharmonicité du potentiel (interaction purement vibrationnelle ou de FERMI) ou encore de termes de couplage entre les mouvements de rotation et de vibration (par exemple l'interaction de CORIOLIS).

Lorsque l'on développe à un ordre donné le hamiltonien d'une molécule comme le méthane, celui-ci contient des termes non diagonaux vibrationnels ne permettant pas de le diagonaliser par bloc (correspondant à une polyade donnée). Pour s'affranchir de ce problème, on fait subir au hamiltonien une série de transformations unitaires (transformations de contact) afin de rejeter les termes non diagonaux, par rapport à une polyade vibrationnelle donnée, à des ordres supérieurs. Ceci a pour résultat que les paramètres effectifs du hamiltonien ainsi obtenu sont des combinaisons (pas forcément linéaires) des paramètres du hamiltonien initial et de la transformation de contact. De ce fait, ces paramètres sont en général ambigus : Il existe une infinité de jeux de paramètres conduisant aux mêmes énergies. Pour la même raison, certains paramètres du hamiltonien effectif peuvent être fixés à zéro, ce qui fixe les paramètres de la transformation de contact et conduit à un hamiltonien réduit (c'est à dire non ambigu).

¹Nous utilisons la classification des opérateurs introduite par AMAT et NIELSEN [15]. L'ordre dont il est question est la somme maximum des puissances en opérateurs élémentaires rotationnels et vibrationnels apparaissant dans un opérateur donné, à laquelle on retire deux, puisque le hamiltonien à l'ordre zéro contient des termes en J^2 et q^2 .

Plus de détails sur la construction des hamiltoniens rovibrationnels et les transformations de contact peuvent être trouvés dans la Réf. [16]. Le cas des toupies sphériques est développé, entre autres, dans les Réfs. [13, 17, 18]. En général, pour le niveau de base des molécules toupies sphériques, on utilise un développement à l'ordre six, et, dans ce cas, le hamiltonien correspondant n'est pas ambigu. On peut trouver dans la littérature différents exemples de construction d'hamiltonien réduits : Pour un niveau vibrationnel F_2 isolé [19, 20], pour une diade ν_2/ν_4 [21], ou encore pour une triade $2\nu_2/\nu_2 + \nu_4/2\nu_4$ [22, 23].

Notations des états propres

Il sera souvent fait référence, dans ce travail, à une quantité que nous appelons *indice de fonction propre*. Cet indice provient de la façon dont est construit le hamiltonien. Pour une polyade donnée, le hamiltonien est représenté sous forme matricielle en utilisant des fonctions de base notées

$$|J_g N C_r; \{v_s\} C_v; C \sigma \rangle . \quad (1.2)$$

J_g , N et C_r sont les indices rotationnels de la fonction. J est le moment angulaire total (de parité g). N est l'indice de multiplicité de C_r , la symétrie de la fonction rotationnelle dans le groupe T_d . $\{v_s\}$ et C_v sont les indices vibrationnels de la fonction. $\{v_s\}$ symbolise les nombres de quanta sur chaque oscillateur pour un état vibrationnel donné de la polyade considérée. Les fonctions de base (de type oscillateur harmonique) pour chaque oscillateur sont couplées entre elles pour former une fonction de symétrie vibrationnelle finale C_v dans le groupe T_d . Les fonctions rotationnelles et vibrationnelles sont ensuite couplées pour former une fonction de base de symétrie C dans le groupe T_d et de composante σ si la symétrie est dégénérée.

La matrice hamiltonienne construite sur ces vecteurs est, comme il se doit, diagonale par bloc vis à vis du moment angulaire total J et de la symétrie C . Elle est de plus indépendante de la composante σ . Les énergies sont ensuite obtenues par diagonalisation numérique. Un état propre est alors noté

$$|\{v\} J_g; C \alpha \sigma \rangle . \quad (1.3)$$

J , C et σ ont le même sens que plus haut. $\{v\}$ symbolise l'ensemble des états vibrationnels de la polyade que nous considérons. α , l'indice de fonction propre, numérote les énergies dans l'ordre croissant pour le bloc de la matrice hamiltonienne associé à $\{v\}$, J et C . Nous verrons, dans les sections 1.3, 1.4 et 1.5 qu'il est possible d'attacher un sens plus physique à cet indice de numérotation dans certains cas particuliers.

1.2 Populations des niveaux d'énergie

Avant de voir plus en détail le lien entre la dynamique interne du méthane et l'organisation des niveaux d'énergie dans le niveau de base, la diade et la pentade, il est aussi intéressant de regarder comment se peuplent ces niveaux en fonction de leurs symétries et de la température.

Si on ne tient pas compte des degrés de liberté de translation, on peut représenter un état propre du méthane, schématiquement, par un produit (qui est en fait un couplage) de trois fonctions

$$\psi = \psi_e \psi_{NS} \psi_{RV},$$

sachant que

- Les noyaux H sont des fermions, donc ψ doit être une fonction antisymétrique vis à vis des permutations de ces noyaux (ou de symétrie A_2) [13].
- La fonction électronique ψ_e est totalement symétrique (ou de symétrie A_1) dans l'état de base électronique.
- La symétrie de la fonction de spin nucléaire ψ_{NS} est obtenue en décomposant les représentations de $SU(2)$ résultant du couplage des quatre spin 1/2 des noyaux H en R.I. de T_d . On montre [24, 25] que cette décomposition s'écrit

$$5A_1 + E + 3F_2.$$

- Avec ce qui précède, seules les symétries A_2 , E ou F_1 sont strictement permises pour la fonction ψ_{RV} .

D'après BERGER [25], lorsque l'on tient compte du groupe de symétrie du hamiltonien dans le repère du laboratoire, on fait figurer sur les fonctions rovibrationnelles un indice supplémentaire de parité (comportement de la fonction dans l'inversion des coordonnées par rapport à un repère fixe). En conséquence, on caractérise maintenant les fonctions rovibrationnelles par un double label, et les symétries possibles sont

$$A_2(u), A_2(g), E(u, g), F_1(g), F_1(u),$$

où $E(u, g)$ signifie que les états de symétrie E restent dégénérés vis à vis de la parité. Ceci correspond à l'étiquetage conventionnel A_1 , A_2 , E , F_1 et F_2 que nous utilisons. Les poids statistiques de spin des niveaux rovibrationnels sont alors

$$\epsilon(C) = \begin{cases} 5, & \text{pour } C = A_1, A_2, \\ 2, & \text{pour } C = E, \\ 3, & \text{pour } C = F_1, F_2. \end{cases} \quad (1.4)$$

La population des niveaux rovibrationnels se calcule à partir de la fonction de partition rovibrationnelle, qui s'écrit

$$Z_{RV}(T) = Z_{rot}(T)Z_{vib}(T), \quad (1.5)$$

avec

$$Z_{vib}(T) = \prod_{i=1}^4 [1 - \exp(-hc\omega_i/K_B T)]^{-d_i}. \quad (1.6)$$

MCDOWELL [26] a montré que l'on pouvait écrire la fonction de partition rotationnelle des molécules de type XY_4 sous la forme

$$Z_{rot}(T) = \sigma^* \sqrt{\pi} e^{\beta/4} \beta^{-3/2} (1 + \delta) \left(1 + \frac{15D_0}{4\beta B_0} \right), \quad (1.7)$$

où

$$\sigma^* = (2I + 1)^4 / 12 \quad (I = \text{spin des noyaux } Y), \quad (1.8)$$

$$\beta = hcB_0 / K_B T, \quad (1.9)$$

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{1}{(2I + 1)^2} \left[\frac{16\pi}{3\sqrt{3}} e^{-\pi^2/9\beta} (1 + 2e^{-\pi^2/3\beta}) + 3\pi e^{-\pi^2/4\beta} \right] \\ &\approx \frac{1}{(2I + 1)^2} \frac{16\pi}{3\sqrt{3}} e^{-\pi^2/9\beta}, \end{aligned} \quad (1.10)$$

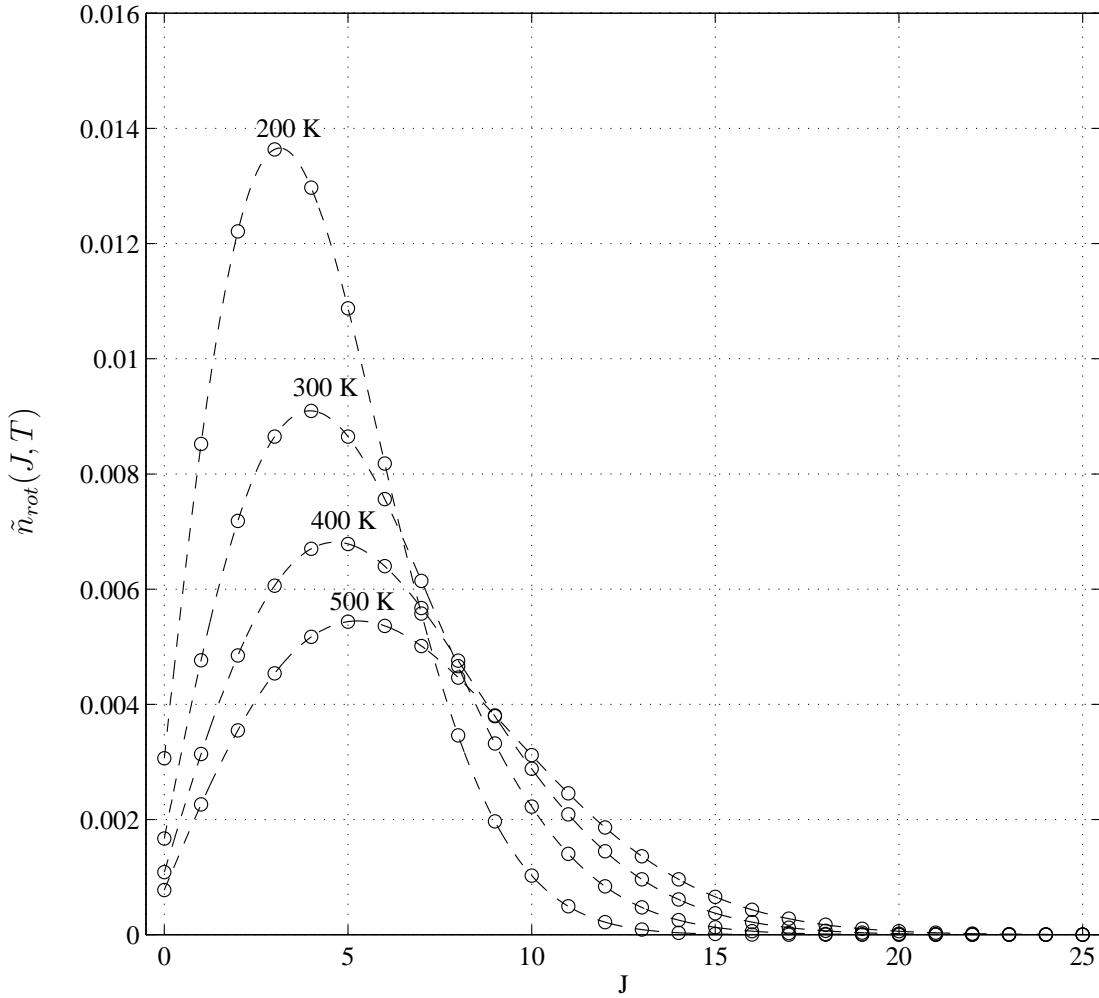


FIG. 1.2 - Populations des niveaux rotationnels du méthane

δ étant une correction pour les très basses températures. $1 + 15D_0/4\beta B_0$ est un terme de correction provenant de la distorsion centrifuge de la molécule.

Pour illustrer cette description, nous avons représenté, en simplifiant, les populations rotationnelles des niveaux en fonction de J et T sur la figure 1.2. Nous avons utilisé la relation

$$\begin{aligned} n_{rot}(J, C, T) &= \epsilon(C) \tilde{n}_{rot}(J, T) \\ &= \epsilon(C) \frac{(2J + 1) \exp(-hcE_{rot}(J)/K_B T)}{Z_{rot}(T)}, \end{aligned} \quad (1.11)$$

où $\epsilon(C)$ est défini par la relation (1.4), et où nous prenons

$$E_{rot}(J) = B_0 J(J + 1) - D_0 J^2 (J + 1)^2. \quad (1.12)$$

La figure 1.2 représente \tilde{n}_{rot} . Les populations des niveaux de type A , E ou F seront donc obtenues en multipliant ces valeurs par cinq, deux ou trois.

En utilisant le même type d'approximations, on peut dire que les populations des niveaux

dans les polyades supérieures sont données par

$$n_{RV}(J, C, T) = \frac{\exp\left(-hc \sum_{i=1}^4 \omega_i(v_i + d_i/2)/K_B T\right)}{Z_{vib}(T)} n_{rot}(J, C, T), \quad (1.13)$$

sachant que $K_B T/hc = 139, 209, 278$ et 348 cm^{-1} pour $T = 200, 300, 400$ et 500 K et aussi que les valeurs de la fonction de partition vibrationnelle sont respectivement $Z_{vib}(T) = 1.0003, 1.0069, 1.0358$ et 1.0997 .

1.3 Le niveau de base de $^{12}\text{CH}_4$

Les énergies réduites du niveau de base du méthane sont représentées sur la figure 1.3. Pour ces énergies, les termes en $B_0 J(J+1)$ et en $D_0 J^2(J+1)^2$ ont été retirés, et le mode de représentation est le même que pour la figure 1.1. Sur cette figure, il apparaît qu'à mesure que J augmente, les niveaux se groupent en amas, ou *clusters*, avec une dégénérescence bien déterminée (six ou huit, selon les énergies).

Ces comportements, qui s'observent aussi dans les molécules de type XY_6 , sont déjà largement connus et étudiés [27–31]. Afin d'illustrer en pratique ce phénomène, considérons le hamiltonien du niveau de base de $^{12}\text{CH}_4$, tronqué à l'ordre quatre. Les six opérateurs qu'il contient, exprimés en fonction des opérateurs de moment angulaire élémentaires, sont donnés par

$$R^{2(0,0A_1)} = -\frac{4}{\sqrt{3}} \vec{J}^2, \quad (1.14)$$

$$R^{4(0,0A_1)} = \frac{16}{3} \vec{J}^4, \quad (1.15)$$

$$R^{4(4,0A_1)} = \frac{8\sqrt{30}}{15} \left[5 \sum_{\sigma} J_{\sigma}^4 - 3\vec{J}^4 + \vec{J}^2 \right], \quad (1.16)$$

$$R^{6(0,0A_1)} = -\frac{64}{3\sqrt{3}} \vec{J}^6, \quad (1.17)$$

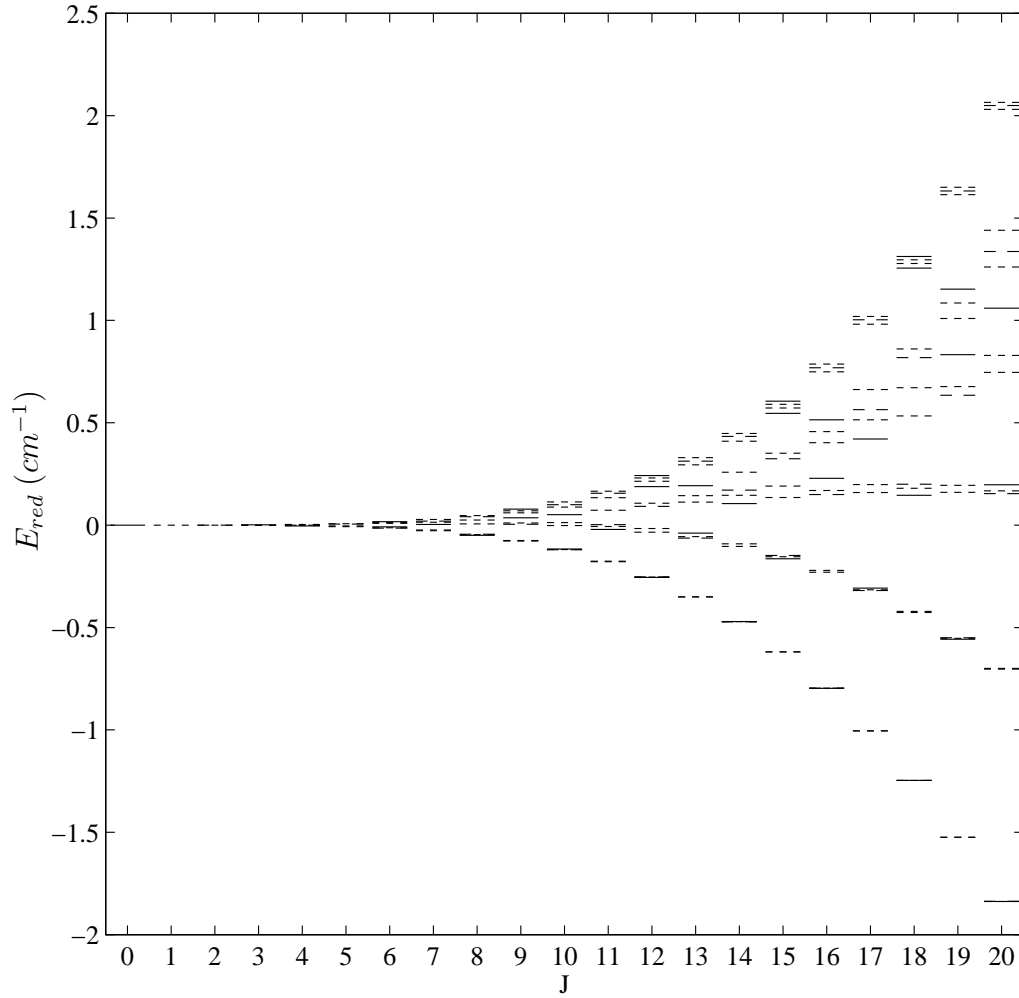
$$R^{6(4,0A_1)} = -\frac{32\sqrt{10}}{15} \vec{J}^2 \left[5 \sum_{\sigma} J_{\sigma}^4 - 3\vec{J}^4 + \vec{J}^2 \right], \quad (1.18)$$

$$R^{6(6,0A_1)} = \frac{32\sqrt{462}}{231} \left[-17 \sum_{\sigma} J_{\sigma}^6 + 15 \vec{J}^2 \sum_{\sigma} J_{\sigma}^4 - 30 \sum_{(\alpha,\beta,\gamma) \in p(x,y,z)} J_{\alpha}^2 J_{\beta}^2 J_{\gamma}^2 - 245 \sum_{\sigma} J_{\sigma}^4 + 135 \vec{J}^4 - 38 \vec{J}^2 \right], \quad (1.19)$$

où $\sigma = x, y$ ou z , et $p(x, y, z)$ est l'ensemble des permutations du triplet $\{x, y, z\}$. Le sens des autres notations sera précisé dans le chapitre 3. Cet hamiltonien contient trois termes isotropes (indépendants de la direction de \vec{J}), et trois termes anisotropes.

Nous utilisons maintenant le concept de surface ou courbe d'énergie rotationnelle [30]. Nous écrivons pour cela le moment angulaire total en fonction des angles polaires donnant son orientation dans un repère lié à la molécule, i.e.

$$\vec{J} = \begin{vmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} J \sin \theta \cos \phi \\ J \sin \theta \sin \phi \\ J \cos \theta \end{vmatrix}$$

FIG. 1.3 - *Energies réduites du niveau de base de $^{12}\text{CH}_4$*

Pour le hamiltonien que nous considérons, cette courbe d'énergie rotationnelle a pour équation

$$\begin{aligned}
 E_R(J, \theta, \phi) = & \tilde{t}_0^{2(0,0A_1)} J^2 + \tilde{t}_0^{4(0,0A_1)} J^4 + \tilde{t}_0^{4(4,0A_1)} \times \\
 & \times \frac{8\sqrt{30}}{15} \left[J^4 \frac{4\sqrt{\pi}}{3\sqrt{7}} \left\{ \sqrt{\frac{5}{2}} (Y_4^{(4)}(\theta, \phi) + Y_{-4}^{(4)}(\theta, \phi)) + \sqrt{7} Y_0^{(4)}(\theta, \phi) \right\} + J^2 \right] + \\
 & + \tilde{t}_0^{6(0,0A_1)} J^6 - \tilde{t}_0^{6(4,0A_1)} \frac{32\sqrt{10}}{15} J^2 \times \quad (1.20) \\
 & \times \left[J^4 \frac{4\sqrt{\pi}}{3\sqrt{7}} \left\{ \sqrt{\frac{5}{2}} (Y_4^{(4)}(\theta, \phi) + Y_{-4}^{(4)}(\theta, \phi)) + \sqrt{7} Y_0^{(4)}(\theta, \phi) \right\} + J^2 \right] + \\
 & + \tilde{t}_0^{6(6,0A_1)} \frac{64\sqrt{462}}{231} \left[J^6 \frac{2\sqrt{\pi}}{\sqrt{13}} \left\{ \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_4^{(6)}(\theta, \phi) + Y_{-4}^{(6)}(\theta, \phi)) - Y_0^{(6)}(\theta, \phi) \right\} - \right. \\
 & \left. - J^4 \frac{98\sqrt{\pi}}{3\sqrt{7}} \left\{ \sqrt{\frac{5}{2}} (Y_4^{(4)}(\theta, \phi) + Y_{-4}^{(4)}(\theta, \phi)) + \sqrt{7} Y_0^{(4)}(\theta, \phi) \right\} - 6J^4 + 19J^2 \right],
 \end{aligned}$$

Ω	K	t (cm^{-1})	Ω	K	t (cm^{-1})	Ω	K	t (cm^{-1})
2	0	5.241046	4	4	$-.3036059 \times 10^{-5}$	6	4	$-.1676645 \times 10^{-9}$
4	0	$-.1110233 \times 10^{-3}$	6	0	$.6368552 \times 10^{-8}$	6	6	$-.6151353 \times 10^{-10}$

TAB. 1.2 - Paramètres $\tilde{t}_0^{\Omega(K,0A_1)}$ du niveau de base de $^{12}\text{CH}_4$ à l'ordre quatre

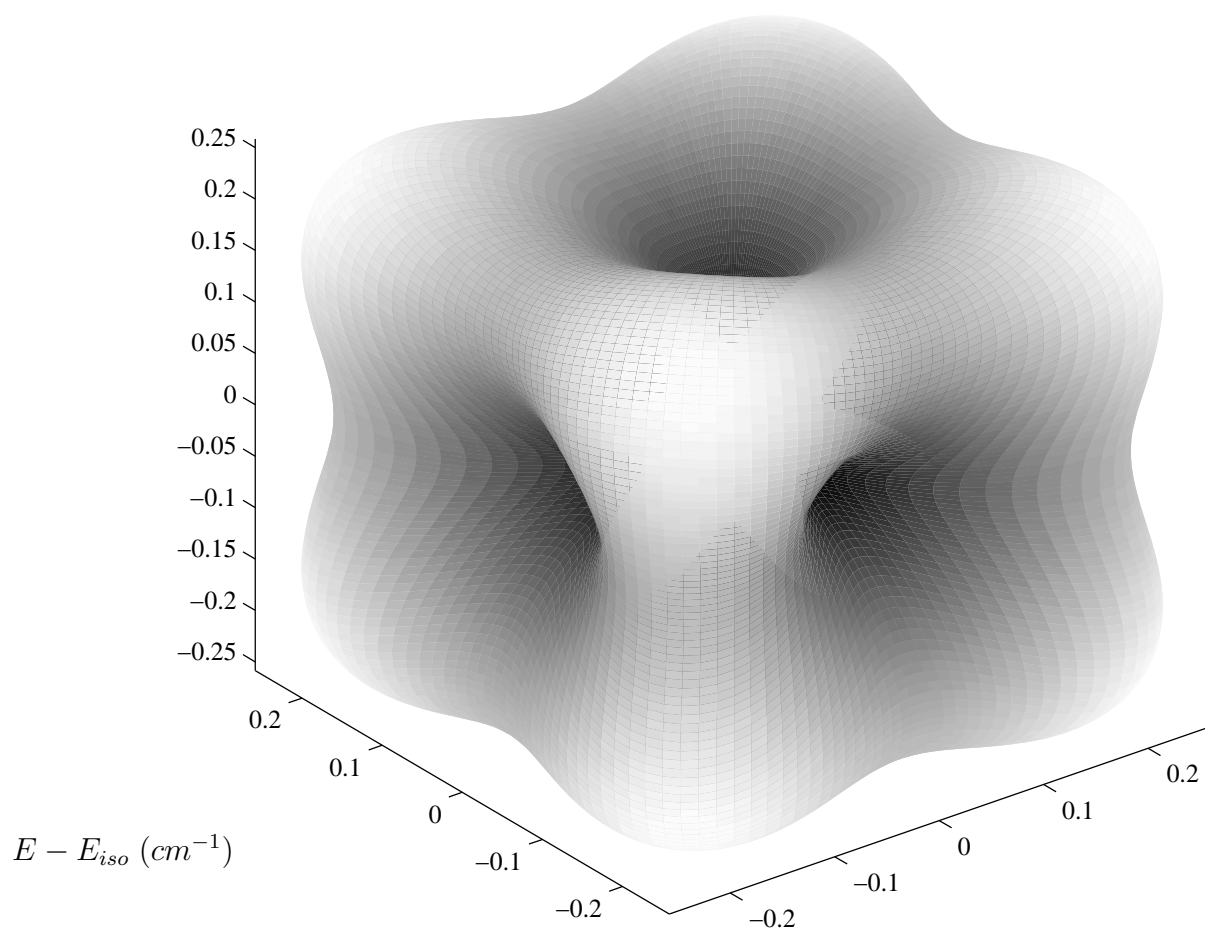


FIG. 1.4 - Courbe d'énergie rotationnelle pour le niveau de base de $^{12}\text{CH}_4$

où les \tilde{t} sont les paramètres du hamiltonien. Ceux-ci sont donnés dans le tableau 1.2.

Sur la figure 1.1, l'éclatement tétraédrique des énergies du niveau de base est négligeable en comparaison de la valeur absolue de ces énergies. Par conséquent, la courbe d'énergie rotationnelle est pratiquement une sphère. Ainsi, la figure 1.4 a été réalisée en supprimant la majeure partie de l'énergie isotrope (E_{iso}), ce qui fait clairement apparaître les extréma d'énergie. Nous avons pris, pour cet exemple, $J = 10$.

A partir de cette figure, on voit que pour un état rotationnel d'énergie donnée, la direction du moment angulaire correspondant ne peut suivre que des orbites bien déterminées sur cette courbe (précession autour des différents axes de symétrie de la courbe). On justifie donc l'existence d'amas six (ou huit) fois dégénérés dans le spectre (cf. figure 1.3) par l'existence de six (ou huit) orbites équivalentes dans les régions de minimum (ou de maximum) d'énergie.

L'allure de ces orbites (chacune est une courbe pratiquement plane, en dehors des régions de cols de la surface) montre par ailleurs que l'on peut associer un nombre de projection donné (sur les six axes C_4 ou huit axes C_3 équivalents de la surface) à un état de rotation particulier².

Cette discussion permet d'attacher un sens plus physique à un état de rotation du niveau de base de $^{12}CH_4$: Pour J suffisamment élevé, c'est une combinaison d'état de type toupie symétrique quantifiés sur les axes de symétrie équivalents de la surface d'énergie rotationnelle correspondant au hamiltonien que l'on considère.

1.4 La diade de $^{12}CH_4$

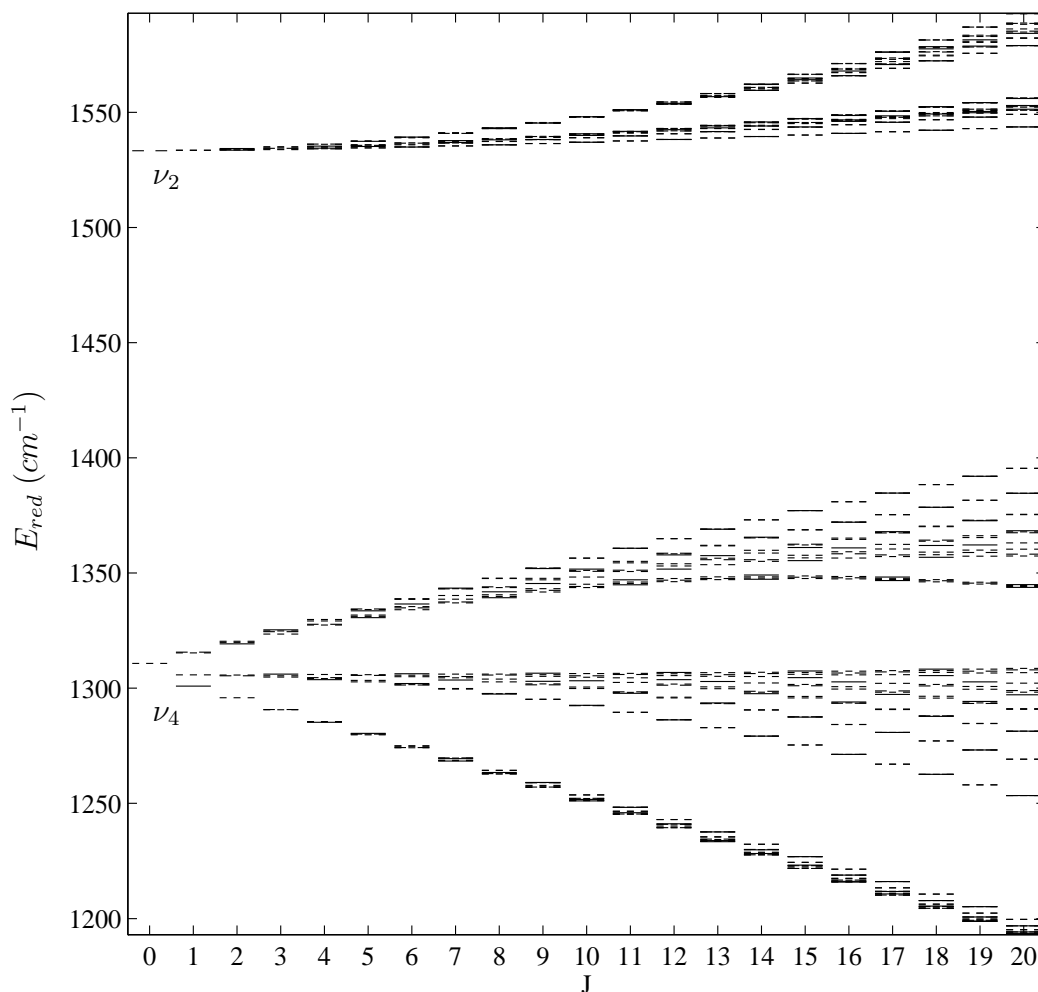
Les énergies réduites correspondantes sont représentées sur la figure 1.5. Le hamiltonien que nous utilisons usuellement pour le calcul de ces énergies est développé à l'ordre six pour le niveau de base (opérateurs en J^8 au plus) et à l'ordre six pour la diade (opérateurs en $q^2 J^6$ au plus). La partie de cet hamiltonien propre à la diade se divise en trois parties. La première est propre à ν_4 (opérateurs en $q_4^2 J^n$). La seconde contient des termes d'interaction (opérateurs en $q_4 q_2 J^n$). La dernière est propre à ν_2 (opérateurs en $q_2^2 J^n$).

Le mode ν_4 , de symétrie F_2 , donne lieu à des transitions IR que l'on appelle *permises* car le moment dipolaire correspondant, lorsqu'on le développe à l'ordre zero, contient un terme en $a_4^{(F_2)} + a_4^{+(F_2)}$. Dans les termes du hamiltonien de plus bas ordres propres à ν_4 , outre l'opérateur donnant le centre de bande, on trouve l'opérateur usuel de CORIOLIS (d'ordre un, en $q_4^2 J$). Dans les études classiques de ν_4 en bande isolée [32], on associe à ce mode un moment angulaire vibrationnel de symétrie 1_u dans $O(3)$. Le terme de CORIOLIS correspond au couplage de ce moment angulaire avec le moment angulaire total de la molécule. Le moment angulaire résultant \vec{R} , dit de rotation pure, peut prendre les valeurs $J - 1$, J et $J + 1$, ce qui explique la séparation en trois branches du spectre de cette bande vibrationnelle³. Pour chacune de ces trois branches, on pourrait discuter de l'organisation des niveaux d'énergie en terme de courbe d'énergie rotationnelle, de manière analogue à ce que nous avons vu pour le niveau de base. Un résultat remarquable est que

- Pour la branche correspondant à $R = J$, les niveaux forment le même type d'amas que pour le niveau de base (la courbe d'énergie rotationnelle est analogue). Les amas sont

²Il existe d'ailleurs des règles systématiques pour associer à un amas de niveaux de symétries données ce nombre quantique de projection [27, 28].

³Ces trois branches correspondent d'ailleurs, en première approximation, aux branches P , Q et R du spectre IR de ν_4 .

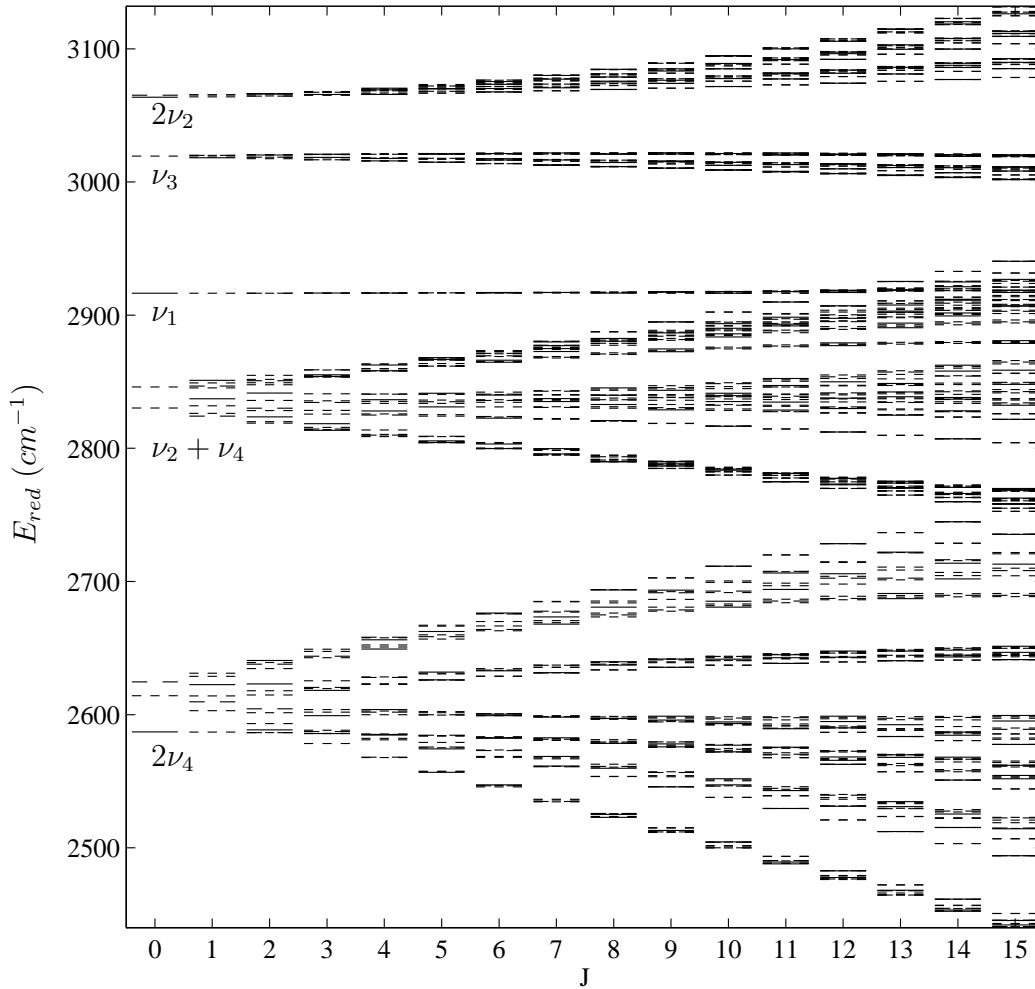
FIG. 1.5 - Energies réduites de la diade de $^{12}\text{CH}_4$

six fois dégénérés autour des minima d'énergie et huit fois dégénérés autour des maxima d'énergie.

- Pour les branches correspondant à $R = J \pm 1$, c'est l'inverse : Les amas sont six fois dégénérés vers les maxima d'énergie et huit fois vers les minima. Les courbes d'énergie rotationnelle correspondantes présenteraient donc six maxima et huit minima.

Parmi les termes d'interaction entre ν_4 et ν_2 , on trouve aussi un terme de CORIOLIS (caractérisé habituellement par la constante ζ_{24}). Ce terme est principalement responsable de l'interaction vibrationnelle et ajoute aux éclatements des niveaux de ν_2 et ν_4 . Dans une étude classique de la diade du méthane [33], c'était le seul terme d'interaction vibrationnel présent. Néanmoins, une analyse plus détaillée des transitions de ν_4 et de ν_2 ⁴ nécessite de prendre en compte tous les termes permis [21, 34] (voir aussi la section 3.4, concernant la construction du hamiltonien).

⁴Pour ν_2 , ces transitions sont dites permises par perturbation, puisqu'elles proviennent de l'interaction vibrationnelle avec ν_4 : Dans ce cas, une partie des fonctions propres des états de ν_2 se développe sur les fonctions de base de ν_4 .

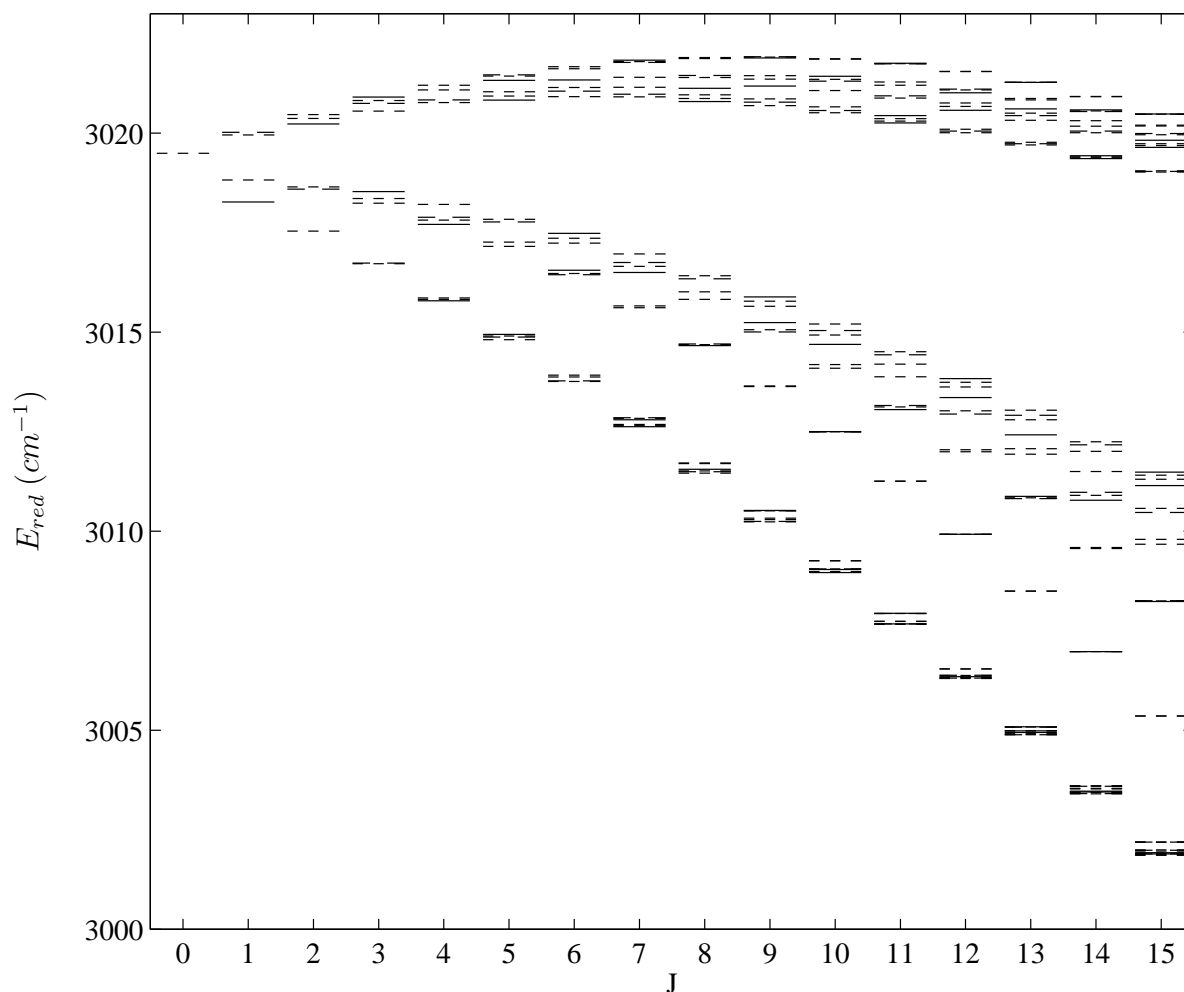
FIG. 1.6 - Energies réduites de la pentade de $^{12}\text{CH}_4$

On ne peut pas, par un changement de base d'opérateurs simple, justifier l'agencement des niveaux d'énergie à l'intérieur du niveau vibrationnel ν_2 , comme nous l'avons fait pour le niveau de base et ν_4 . Toutefois, on peut construire un hamiltonien relatif à ν_2 de telle sorte que les deux groupes de niveaux visibles pour chaque valeur de J soient associés aux représentations $(J+2)_u$ et $(J-2)_g$ de $O(3)$ (les indices de parité pouvant être intervertis). Cette méthode, et l'organisation des amas de niveaux qui en résulte, est discutée dans la Réf. [35].

1.5 La pentade de $^{12}\text{CH}_4$

Comme nous l'avons rappelé sur la figure 1.6, cette polyade est constituée des premiers niveaux harmoniques et de combinaison correspondants à la diade ν_2/ν_4 ainsi que des niveaux fondamentaux ν_1 et ν_3 .

Outre les termes provenant des polyades inférieures, on ajoute ici des termes spécifiques à la pentade jusqu'à l'ordre quatre (opérateurs au plus en $q^2 J^4$, $q^3 J^3$ ou $q^4 J^2$ suivant le niveau vibrationnel que l'on considère). Les principales interactions, dont nous avons déjà parlé, sont aussi présents ici, mais il apparaît en plus, par exemple, des termes d'interaction de FERMI

FIG. 1.7 - Bande vibrationnelle ν_3 de $^{12}\text{CH}_4$

(opérateur non-diagonal purement vibrationnel d'ordre un, qui correspond ici à l'interaction de l'harmonique deux d'un mode de pliage avec le fondamental d'un mode d'élongation), qui ont pour effet principal de déplacer en bloc les niveaux d'énergie correspondant à un niveau vibrationnel donné. Cette polyade donne lieu à des transitions IR (La bande ν_3 , très intense, a été largement étudiée), et aussi à des transitions RAMAN isotropes [bandes ν_1 et $2\nu_2(A_1)$] et anisotropes.

En ce qui concerne l'organisation en amas des niveaux d'énergie de cette polyade, le même type de discussion que précédemment n'est possible que pour certaines bandes vibrationnelles. Pour le mode ν_3 (qui est représenté sur la figure 1.7), on trouve les mêmes types d'amas que dans ν_4 . Pour $2\nu_4$, auquel on peut associer deux moments angulaires vibrationnels de symétries 0_g et 2_g dans $O(3)$, on peut trouver six branches auxquelles correspondent six courbes d'énergie rotationnelle. De même, si les interactions vibrationnelles étaient négligées, ν_1 (de symétrie A_1) aurait un comportement analogue à celui du niveau de base.

Nous ne développons pas plus cette discussion à propos de la pentade de $^{12}\text{CH}_4$, mais on pourra se reporter à la Réf. [1] et aux références qui y sont citées pour avoir plus de détails.

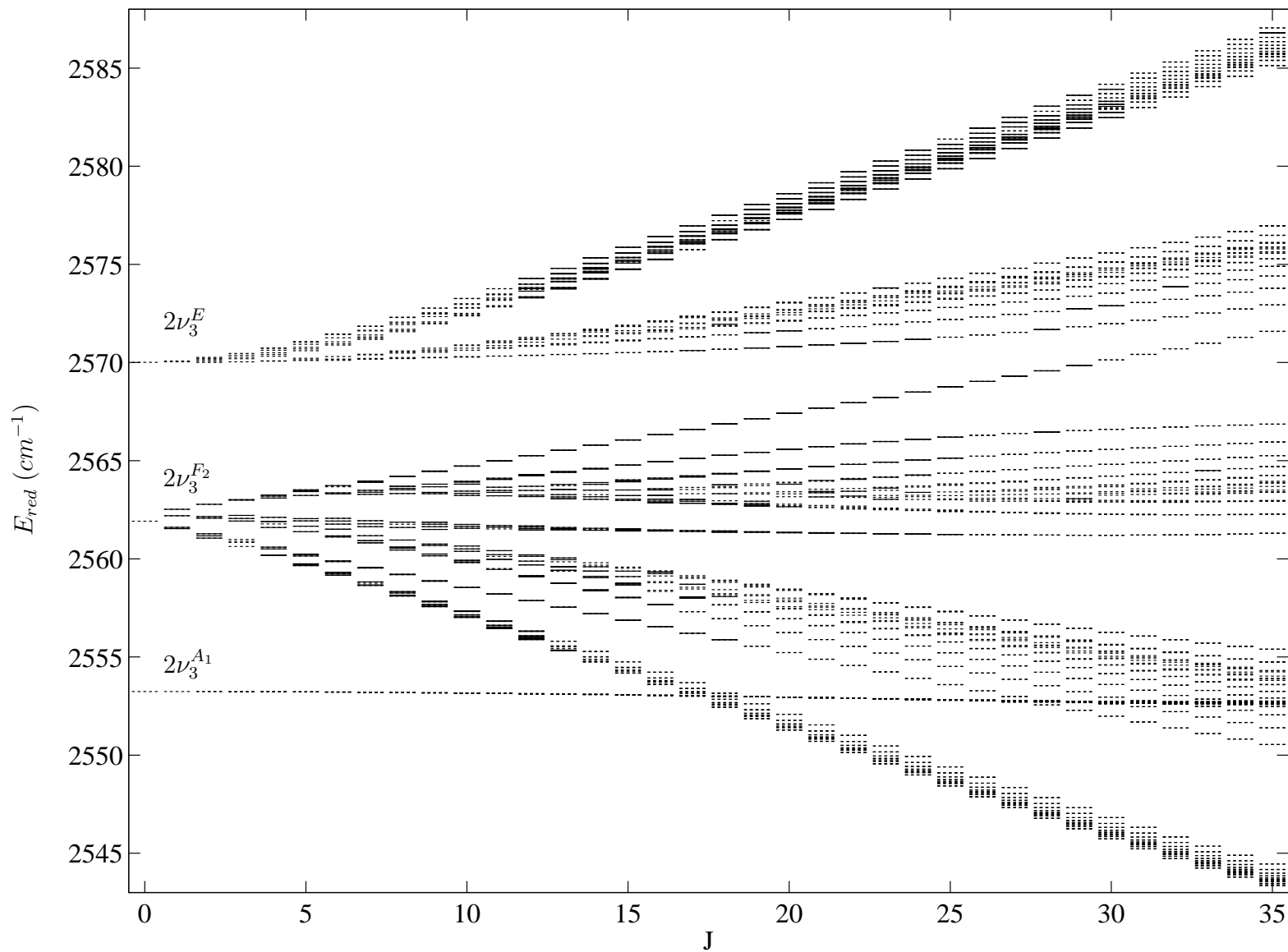


FIG. 1.8 - Une autre illustration de la dynamique interne des XY_4 . Energies réduites de la bande $2\nu_3$ de $^{12}\text{CF}_4$

1.6 Remarque

En marge du travail présenté dans ce mémoire, nous avons aussi participé à l'analyse des positions des raies des bandes $2\nu_3$ [36] et $\nu_3 / 2\nu_4$ en interaction [37] de la molécule $^{12}CF_4$.

Cette molécule présente une organisation en polyades des niveaux vibrationnels différente de celle de $^{12}CH_4$. De plus, comme c'est une molécule plus lourde, les états rotationnels jusqu'à $J = 35$ sont significativement peuplés à la température de l'azote liquide, de sorte que des comportements dynamiques nouveaux peuvent être observés.

Nous reproduisons sur la figure 1.8, à titre d'exemple, les énergies réduites de l'état vibrationnel $2\nu_3$ de $^{12}CF_4$ [36]. Sur cette figure, les énergies en trait plein sont des niveaux supérieurs de transitions observés à $T = 77. K$. Les énergies en pointillé sont des niveaux extrapolés à partir de l'ajustement des paramètres du hamiltonien. Un comportement dynamique qui n'apparaît pas dans $^{12}CH_4$ est, par exemple, la tendance de certains groupes de niveaux d'énergie à "quitter" un sous-niveau vibrationnel (par exemple celui de symétrie F_2) pour aller vers un autre sous-niveau (par exemple celui de symétrie E), à mesure que J augmente.

Cette étude nous a été profitable à plus d'un titre :

- Nous avons acquis une expérience concrète dans la compréhension des spectres de rotation-vibration des molécules tétraédriques, dont ce chapitre décrit les aspects plus directement impliqués dans l'étude des processus collisionnels.
- Nous nous sommes familiarisés avec les méthodes d'analyse, d'ajustement non-linéaire et de réduction de données utilisées au laboratoire. Nous avons étendu ces méthodes, notamment, pour l'ajustement simultané de parties radiales de potentiels (cf. chapitre 6).
- Nous avons écrit, et perfectionné, des codes informatiques pour le calcul et la représentation de spectres. Ceux-ci nous ont grandement servi dans les chapitres 7 et 8.

Chapitre 2

Interactions moléculaires et toupies sphériques

L'objet de ce chapitre, essentiellement bibliographique, est de donner un aperçu, non exhaustif, des phénomènes d'interaction moléculaire (ou induits par ceux-ci) impliquant des molécules tétraédriques. Pour cette description, nous ne sommes pas entrés dans le détail des diverses techniques expérimentales utilisées.

Nous nous sommes plutôt concentrés sur les résultats expérimentaux les plus importants ainsi que les modèles mis en oeuvre pour leur interprétation. Les sections 2.1, relative aux potentiels d'interaction, et 2.3, relative aux effets collisionnels sur les raies de rotation-vibration des molécules toupies sphériques, seront développées plus en détail. Certains aspects de cette description n'auront toutefois pas forcément trait aux toupies sphériques.

2.1 Potentiels d'interaction

Dans tous les développements généraux sur les interactions moléculaires, on divise le potentiel d'interaction, d'une paire moléculaire donnée, en quatre parties [38–44] : Les interactions multipolaires, d'induction, de dispersion (dites aussi de LONDON) et les interactions à courte distance.

Les deux premières parties s'interprètent directement à partir de l'électrostatique classique, mais les deux dernières ont une origine purement quantique. Il faut toutefois garder à l'esprit que nous nous intéressons à des molécules dans leur état électronique de base : Le calcul effectif des trois premières contributions fait intervenir les deux premiers ordres de la théorie des perturbations sur les états électroniques des molécules [40, 42].

2.1.1 Les interactions multipolaires

Cette énergie d'interaction est calculée en évaluant l'énergie d'un système de charges pour une molécule dans le champ électrostatique créé par le système de charges de l'autre molécule [38], ce calcul étant effectué pour des valeurs de la distance intermoléculaire où le recouvrement des nuages électroniques de chaque molécule est négligeable.

Ce développement correspond à l'ordre un de la théorie des perturbations sur les états électroniques des molécules, appliquée à l'énergie électrostatique des systèmes de charges correspondants. Les moments multipolaires électriques dont on parle sont alors les valeurs moyennes de ceux-ci dans les états électroniques de base de chaque molécule.

En toute généralité, le développement multipolaire est donné, en unité électrostatique (cf. annexe C.1), par

$$\begin{aligned}
 V_{mult} = & (4\pi)^{3/2} \sum_{\substack{l_1, m_1, m'_1 \\ l_2, m_2, m'_2}} (-1)^{l_1} \left[\frac{(2l_1 + 2l_2)!}{(2l_1 + 1)!(2l_2 + 1)!} \right]^{1/2} \times \\
 & \times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_1 + l_2 \\ m_1 & m_2 & -m_1 - m_2 \end{pmatrix} Y_{m_1 + m_2}^{(l_1 + l_2)}(\hat{R})^* \frac{1}{R^{l_1 + l_2 + 1}} \times \\
 & \times D_{m'_1 m_1}^{(l_1)}(\Omega_1) {}^1 Q_{m'_1}^{(l_1)} D_{m'_2 m_2}^{(l_2)}(\Omega_2) {}^2 Q_{m'_2}^{(l_2)}, \tag{2.1}
 \end{aligned}$$

où il apparaît un symbole $3J$, et

- \hat{R} représente l'orientation du vecteur joignant les centres de masse des deux molécules par rapport à un repère fixe.
- $D_{m'_i m_i}^{(l_i)}(\Omega_i)$ ($i = 1, 2$) est un élément de matrice rotation faisant passer du repère dont le centre est au centre de masse de la molécule i et dont les axes coïncident avec ceux du repère fixe à un repère lié à la molécule i .
- ${}^i Q_{m_i}^{(l_i)}$ ($i = 1, 2$) est une composante sphérique du moment multipolaire d'ordre l_i .

Les noms et symboles consacrés pour les premiers opérateurs multipolaires sont [38, 40, 42]

q	: Charge,	$l = 0$.
μ	: Dipôle,	$l = 1$.
Θ	: Quadrapôle,	$l = 2$.
Ω	: Octopôle,	$l = 3$.
Φ	: Hexadécapôle,	$l = 4$.

Pour les molécules toupies sphériques de type XY_4 , les premiers moments permanents non-nuls sont octopolaires et hexadécapolaires [38, 40, 45]. Les propriétés de symétrie des composantes cartésiennes des opérateurs Ω et Φ correspondants sont données dans la Réf. [45]. On peut montrer [38] que les seules composantes sphériques non nulles de ces opérateurs sont données par

$$Q_2^{(3)} = -Q_{-2}^{(3)} = \left[\frac{7}{4\pi} \cdot \frac{6}{5} \right]^{1/2} \Omega, \tag{2.2}$$

et

$$Q_4^{(4)} = Q_{-4}^{(4)} = \left[\frac{5}{14} \right]^{1/2} \cdot Q_0^{(4)} = \left[\frac{9}{4\pi} \cdot \frac{5}{14} \right]^{1/2} \Phi, \tag{2.3}$$

avec $\Omega = \Omega_{xyz}$ et $\Phi = \Phi_{xxxx}$. On peut remarquer que ces opérateurs correspondent naturellement à des combinaisons linéaires de matrice rotation de symétrie A_2 et A_1 dans le groupe T_d .

Les valeurs de Ω et Φ utilisées, notamment, dans des calculs de coefficients d'élargissement de raies IR ne sont pas cohérentes suivant les auteurs : Les valeurs utilisées dans les Réfs. [46–49] ne sont pas cohérentes avec celles des Réfs. [45, 51]. Les valeurs utilisées récemment dans des calculs de coefficients d'élargissement dans la bande ν_3 de $^{12}CH_4$ perturbé par N_2 [51] sont reportées dans le tableau 2.1. Nous avons participé à cette étude et nous y reviendrons dans le chapitre 7.

Ω	$2.6 \times 10^{-34} \text{ e.s.u. cm}^3$
Φ	$4.8 \times 10^{-42} \text{ e.s.u. cm}^4$

TAB. 2.1 - Moments multipolaires permanents du méthane

2.1.2 Les interactions d'induction

Ces interactions proviennent du fait qu'une molécule est toujours polarisable lorsqu'elle est placée dans un champ électrique, en particulier celui créé par une autre molécule.

C'est une partie des termes d'ordre deux de la théorie des perturbations sur les états électroniques des molécules qui représentent ces interactions. Plus exactement, il s'agit des termes décrivant les interactions entre *moments permanents* de la première molécule et les *moments induits* dans la seconde molécule par le champ électrique créé par la première [38, 42].

En général, on définit, pour ces interactions, des polarisabilités généralisées contenant des produits d'éléments matriciels non-diagonaux (électroniques) des opérateurs multipolaires d'une molécule donnée et le dénominateur d'énergie usuel de la théorie des perturbations [42]. Les interactions isotropes (ne dépendant que de R) de ce type sont toujours négatives (i.e., attractives).

Dans le cas des molécules toupies sphériques, on néglige souvent ces interactions devant les interactions multipolaires, de dispersion et à courte distance. Dans le cas méthane – atome, par exemple, le premier terme des interactions d'induction isotropes est en $1/R^{10}$ tandis que pour les interactions de dispersion celui-ci est en $1/R^6$ [45].

2.1.3 Les interactions de dispersion

Ces interactions ont une origine purement quantique. Elles sont décrites par les termes d'ordre deux de la théorie des perturbations ne contenant pas de moments multipolaires permanents [42].

Bien que l'on continue à utiliser la théorie des perturbations sur les états électroniques des molécules, ces interactions traduisent en fait une remise en cause de l'approximation adiabatique ou de l'approximation de BORN et OPPENHEIMER : Les charges fluctuent à l'intérieur d'une molécule donnée. Il en résulte l'apparition de moments multipolaires non plus statiques mais dynamiques. Les interactions de dispersion correspondent, en quelque sorte, à des interactions moyennes entre ces différents moments dynamiques, ou *instantanés* [38].

Quelle que soit la paire moléculaire que l'on considère, on trouve dans l'interaction de dispersion isotrope des termes

en $-C_{(6)}/R^6$, traduisant une interaction de type dipôle – dipôle,

en $-C_{(8)}/R^8$, traduisant une interaction de type dipôle – quadrupôle,

en $-C_{(10)}/R^{10}$, traduisant une interaction de type quadrupôle – quadrupôle,

où les multipôles en question sont les moments instantanés des molécules.

Dans le cas des molécules toupies sphériques, ces interactions ont aussi une partie anisotrope dépendant des hyperpolarisabilités de chaque molécule [45]. De telles interactions ont été prises

en compte dans des calculs semi-classiques de coefficients d'élargissement (dans le cas méthane – N_2 , O_2) [49, 51].

2.1.4 Les interactions à courte distance

Ces interactions correspondent principalement à des effets répulsifs et d'anisotropie des nuages électroniques des molécules, mais aussi à leur recouvrement et aux effets d'échanges électroniques entre les molécules.

Ce type d'interactions est assez peu connu dans le cas du méthane. La majorité de la littérature sur le sujet traite de systèmes méthane – gaz rares. A partir de ces études, on peut distinguer trois méthodes pour la détermination de ces interactions.

Méthode empirique

Cette méthode suppose que les interactions à courte distance sont décrites par une partie radiale isotrope et une ou plusieurs parties anisotropes pour lesquelles on suppose, de plus, que les opérateurs angulaires associés sont les mêmes que ceux apparaissant, par exemple, dans le développement multipolaire de l'interaction.

Les parties radiales les plus usuelles sont de type MORSE ou LENNARD-JONES. Un exemple typique est celui du potentiel d'interaction $CH_4 - Ar$ utilisé dans la Réf. [52].

Une autre approche consiste à utiliser des potentiels de type atome-atome [38], où on suppose que les interactions à courte distance sont la somme des interactions entre chaque atome des molécules. Les interactions entre atomes sont la plupart du temps :

(i) De type LENNARD-JONES. Un tel potentiel a été calculé dans le cas du couple $CH_4 - N_2$ [51]. Nous développerons un calcul analogue dans le cas de l'interaction $XY_4 -$ atome dans la section 5.1. Nous avons aussi utilisé ce potentiel, dans le cas du couple $CH_4 - Ar$, pour les calculs décrits dans la Réf. [53] et le chapitre 7.

(ii) De type MORSE. De tels potentiels existent, par exemple, pour l'interaction CH_4/CD_4 avec Ar [54, 55], ou pour l'interaction CH_4/CD_4 avec He/Ne [56].

Méthode expérimentale

Ici, on pose aussi une forme donnée pour les parties radiales isotropes et anisotropes des interactions à courte distance. Les paramètres de ces fonctions sont ajustés pour pouvoir reproduire des données expérimentales. Il s'agit, dans la plupart des cas, de résultats d'expériences de diffusion des molécules dans des jets moléculaires, mais aussi de seconds coefficients du Viriel. Divers modèles existent dans la littérature : Pour le système $CH_4 - Ar$ [57], pour le système $CH_4 - Ne$ [58]. Certaines autres études fournissent aussi une moyenne sphérique du potentiel : Pour l'interaction $CH_4 - Ne/Ar$ [59], $CH_4 - CH_4$ [60], ou encore pour CH_4 interagissant avec Ne , Ar , Kr et Xe [61, 62].

Méthode ab-initio

Il s'agit ici, principalement, de déterminer la position et l'anisotropie du mur répulsif du potentiel correspondant aux nuages électroniques des molécules. Certains calculs permettent

aussi d'estimer des valeurs de potentiels autour des régions de puits. Ces potentiels sont souvent complétés, à longue distance, par des parties radiales correspondant à des interactions de dispersion.

Schématiquement, ces calculs, purement quantiques, estiment l'énergie du couple moléculaire dans une configuration fixée, et l'énergie d'interaction est donnée par cette énergie de laquelle on retire les énergies des molécules libres. Ces calculs utilisent des formes explicites pour les orbitales électroniques (tenant compte du principe de PAULI) pour chaque atome du couple de molécules. Ceci mène à un partitionnement de l'énergie d'interaction, chaque terme ayant une terminologie et une origine bien déterminée [63]. Nous ne nous sommes pas impliqués dans ce type de calculs et ne développons donc pas plus avant cette description.

Compte tenu de la lourdeur de tels calculs, seules quelques études pour des systèmes du genre méthane – gaz rare ont été réalisées. Par exemple : $CH_4 - Ar$ [63], $CH_4 - He$ [64] et $CH_4 - Ne$ [65].

Exemple

A titre d'exemple, et aussi parce que nous l'avons utilisé dans le chapitre 6, nous citons le potentiel de la Réf. [57], relatif au système méthane – argon. Ce potentiel, outre sa partie isotrope, contient une partie anisotrope correspondant à l'opérateur angulaire de rang le plus bas

$$T_3 = i \left[Y_2^{(3)}(\theta, \phi) - Y_{-2}^{(3)}(\theta, \phi) \right] \quad (2.4)$$

où θ et ϕ donnent la position angulaire de l'argon par rapport à un repère lié au méthane. Soit

$$V(R) = V_0(R) + V_3(R)T_3(\theta, \phi), \quad (2.5)$$

avec

$$\begin{aligned} V_0(R) &= \epsilon \cdot f(x), & x &= R/R_m, \\ f(x) &= \exp[2\beta_1(1-x)] - 2 \exp[\beta_1(1-x)], & \text{pour } x \leq x_1, \\ &= \sum_{i=0}^3 a_i(x-x_1)^i, & \text{pour } x_1 < x < x_2, \\ &= \exp[2\beta_2(1-x)] - 2 \exp[\beta_2(1-x)], & \text{pour } x_2 \leq x \leq x_3, \\ &= \sum_{i=0}^3 b_i(x-x_3)^i, & \text{pour } x_3 < x < x_4, \\ &= -c_6/x^6 - c_8/x^8, & \text{pour } x \geq x_4, \end{aligned} \quad (2.6)$$

et

$$V_3(R) = \epsilon \cdot \left[\alpha_r \exp[2\beta_1(1 - R/R_m)] - \alpha_a c_6 (R_m/R)^7 \right]. \quad (2.7)$$

Les valeurs des paramètres sont

$$\begin{aligned} \epsilon &= 170.6 \text{ K}, \quad R_m = 3.85 \text{ \AA}, \\ \beta_1 &= 7.4, \quad \beta_2 = 7.0, \\ c_6 &= 1.265875, \quad c_8 = 0.465062, \\ x_1 &= 0.95, \quad x_2 = 0.98, \quad x_3 = 1.10, \quad x_4 = 1.40, \\ a_0 &= -0.79953371, \quad a_1 = -9.593373, \quad a_2 = 127.27746, \quad a_3 = -171.57719, \\ b_0 &= -0.74657364, \quad b_1 = 3.4998368, \quad b_2 = -8.1029009, \quad b_3 = 8.3796167, \\ \alpha_r &= 0.65, \quad \alpha_a = 0.49. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Compte tenu de la forme de sa partie radiale isotrope, ce potentiel est appelé MSMSV (pour MORSE, Spline, MORSE, Spline, VAN DER WAALS).

2.2 Etudes existantes

Dans cette section, nous résumons les principaux types d'observations concernant les effets des collisions, ou des interactions moléculaires, sur les premières polyades des toupies sphériques, et principalement celles du méthane. Comme on le verra, les modèles utilisés pour l'interprétation de ces résultats sont plus ou moins réalistes. Certains sont totalement empiriques, d'autres mettent en jeu des calculs purement quantiques (ce qui, pour l'instant, n'est possible que dans le cas XY_4 - atome, et dans l'état de base vibrationnel des toupies sphériques).

Le cas des élargissements et déplacements des bandes IR des toupies sphériques sera traité plus en détail dans la section 2.3.

2.2.1 Relaxation rovibrationnelle

Désactivation vibrationnelle

Des mesures assez anciennes de taux de relaxation vibrationnelle, principalement des modes ν_4 et ν_3 du méthane, utilisant des techniques de fluorescence induite par laser ont été reportées [66–70]. Ces mesures montrent que les temps de désactivation de ces modes vibrationnels sont très dépendants du type de perturbateurs (gaz rares, molécule diatomique, éthane), comme on peut s'y attendre. Le modèle utilisé pour l'interprétation de ces résultats (SSH) qui suppose, entre autre, que l'interaction entre les molécules est totalement répulsive, et néglige, la plupart du temps, la rotation de ces molécules, apparaît être peu fiable.

Une approche théorique différente est développée dans une série d'investigations plus récentes [54–56]. Les désactivations vibrationnelles des niveaux ν_2 et ν_4 du méthane (CH_4 et CD_4) par collisions avec des gaz rares sont traitées en introduisant la rotation de la molécule à l'ordre le plus bas (rotateur rigide). Le potentiel d'interaction (atome-atome de type MORSE) développé au premier ordre par rapport aux coordonnées normales de la molécule, tient compte de l'anisotropie de celle-ci. Les calculs, effectués dans le cadre de la théorie SCCS (Semi-Classical Coupled States) montrent une dépendance claire des probabilités (ou des sections efficaces) de désactivation de ν_2 et ν_4 avec le nombre quantique de rotation J , et l'énergie cinétique de collision. Les taux de relaxation de la vibration à la translation (k_{VT}), déduits de ces calculs, sont en général trouvés cohérents avec les mesures (effectuées à l'aide d'une méthode photo-acoustique) [55, 56].

Relaxation d'état à état

Dans une autre série d'investigations [71–76], des taux de relaxation d'état à état dans les premières polyades de toupies sphériques ont été mesurés. Pour ces mesures, la technique de double résonance IR–IR résolue dans le temps (TR-IRDR) a été utilisée. Les gammes de fréquences où opèrent les sources laser restreignent malheureusement le nombre de niveaux, et de molécules, pouvant être sondés par cette technique. En conséquence, seuls les niveaux vibrationnels ν_4 de SiH_4 [71, 74, 75], ν_4 de $^{13}CD_4$, [72], $2\nu_3$ et $\nu_3 + \nu_4$ de $^{12}CH_4$ [76] ont pu être étudiés.

Ces mesures ont pour but de caractériser les différents processus concourant à peupler ou à dépeupler un niveau d'énergie donné, ainsi que leurs importances relatives. Il s'agit bien sûr, par ce biais, de mieux comprendre les mécanismes d'élargissement des raies de rotation-vibration des toupies sphériques. Dans cette optique, on utilise la relation généralement admise [76]

$$\frac{\gamma_{ul}}{p} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left[\sum_{J' \neq J_u} k(J_u \rightarrow J') + \sum_{J'' \neq J_l} k(J_l \rightarrow J'') \right], \quad (2.9)$$

où γ est la mi-largeur de la raie considérée, p est la pression de perturbateur, c est la vitesse de la lumière, k est un taux de relaxation d'état à état, J symbolise les nombres quantiques caractéristiques d'un état donné, u et l (pour Up et Low) sont les états de la transition. Cette relation est toutefois approximative, et ne peut fournir que des informations qualitatives.

On peut classer les différents processus de relaxation observés en quatre grands types suivant, schématiquement, leurs probabilités croissantes d'occurrence.

1. **Conservation de la symétrie de spin.** On admet généralement qu'un processus de collision changeant la symétrie de spin d'une molécule toupie sphérique est un événement tellement improbable (par rapport à ceux de type 2, 3 ou 4) qu'il n'arrive jamais. Ceci est aussi une conséquence de la symétrie de la molécule lors d'un processus de collision : Dans ce cas, on peut dire que seules les opérations de rotation propres restent des opérations de symétrie de la molécule. On considère alors que les processus de relaxation ont lieu à l'intérieur de trois groupes de niveaux $A_{1,2}$, E et $F_{1,2}$ n'interagissant pas entre eux. Ceci se traduit aussi par le fait que dans tous les modèles de potentiel d'interaction impliquant une molécule toupie sphérique apparaissent des opérateurs de rotation de symétrie A_1 et A_2 dans le groupe T_d .
2. **Transferts d'énergie de la vibration à la translation (Processus $V - T$).** De tels processus, concourant à la désactivation d'un niveau vibrationnel donné, ont été observés, par exemple, entre ν_4 et le niveau de base du silane [74]. Ce mécanisme, nécessitant le transfert d'un quantum de vibration à la translation relative des molécules, se manifeste par des temps caractéristiques très grands devant ceux des processus de type 3, et surtout de type 4. A partir de polyades d'énergies supérieures, on peut penser que ce processus s'effectue préférentiellement via une cascade de tels transferts entre les polyades intermédiaires plutôt que directement vers le niveau de base.
3. **Transferts d'énergie de la vibration à la vibration (Processus $V - V$).** Il apparaît, compte tenu de l'organisation en polyades des niveaux vibrationnels des toupies sphériques (cf., par exemple, figure 1.1), que ces transferts peuvent être de deux types :
 - (i) *$V - V$ intramoléculaire.* Un exemple typique est le transfert de population entre ν_2 et ν_4 de $^{13}CD_4$ et $^{28}SiH_4$ [72, 74], facilité par la quasi-dégénérescence vibrationnelle de ces deux modes.
 - (ii) *$V - V$ intermoléculaire.* Ce processus est possible, par exemple, lorsque la molécule étudiée et le perturbateur sont identiques : La perte d'un quantum vibrationnel par la molécule correspondant au gain du même quantum par le perturbateur est alors un processus énergétiquement résonant.
4. **Transferts d'énergie de la rotation à la rotation (Processus $R - R$), ou de la rotation à la translation (Processus $R - T$), si le perturbateur est un atome.**

Ce sont, évidemment, les processus observés les plus rapides. Ce type de mesures n'a pu être effectué que pour un nombre restreint de niveaux vibrationnels : ν_4 [71, 72, 75] et $\nu_3 + \nu_4$ [76]. Pour ces niveaux, il semble que les processus de relaxation aient lieu préférentiellement à l'intérieur d'une sous bande de CORIOLIS donnée, ce qui correspond à une préservation de l'orientation du (ou des) moment(s) angulaire(s) associé(s) à ces niveaux.

Dans ν_4 , des niveaux avec des valeurs de J assez élevées ($J = 11, 13$) ont pu être étudiés. Pour ceux-ci, les canaux principaux de relaxation (états vers lesquels est principalement transféré l'excès de population du niveau pompé) ne constituent qu'une petite partie des états normalement (énergétiquement) accessibles. Ceci, comme l'a montré PARSON [77, 78], est essentiellement dû à la distorsion dynamique de la molécule autour de ses axes de symétrie. En effet, pour de telles valeurs de J , les amas de niveaux apparaissent clairement dans le spectre de ν_4 (cf. l'exemple de $^{12}\text{CH}_4$ sur la figure 1.5). La molécule présente alors des règles de sélection collisionnelles de type toupie symétrique [40] entre amas de niveaux d'énergie¹.

A l'aide du modèle semi-classique développé dans le chapitre 5, nous avons effectué des calculs analogues à ceux de PARSON dans le cas de $^{12}\text{CH}_4$ perturbé par l'argon [53]². Ces calculs, qui reproduisent qualitativement les canaux principaux de relaxation observés dans $^{13}\text{CD}_4$ [72], ont montré que les règles de sélection évoquées plus haut apparaissent ne pas dépendre de la molécule considérée. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 7.

Ces règles de sélection ne s'appliquent que si la structure en amas des niveaux d'énergie des toupies sphériques est bien définie (par exemple, dans le niveau de base, ν_3 ou ν_4 et à J assez élevé), mais ce n'est pas toujours le cas.

On voit aussi que les processus énoncés plus haut, et surtout ceux de type 4, ne permettent pas d'envisager, a priori, une modélisation des taux de relaxation basée sur des lois simples d'échange d'énergies (ou de moments angulaires) (lois EGL, PEG, ...).

2.2.2 Diffusion, complexes de Van der Waals

Diffusions dans des jets moléculaires

Des études de diffusion du méthane dans un jet moléculaire, principalement par des gaz rares, ont été réalisées (cf. Réfs. [52], [57–62], [64, 65] et [81–83]). Des enregistrements de spectres du méthane dans des jets moléculaires ont aussi été réalisés [84, 85].

Dans ce type d'expériences, l'expansion du méthane dans un jet supersonique gèle les degrés de liberté de rotation et de vibration des molécules, si bien qu'elles se trouvent initialement dans les états du niveau de base de plus basses énergies. Au cours d'un tel processus de refroidissement, on vérifie que la symétrie de spin des niveaux d'énergie se conserve [86, 87]. Les mesures consistent alors principalement à déterminer, pour un angle de diffusion fixé, quelles sont les probabilités de trouver les molécules dans un état rotationnel final donné. Les systèmes $\text{CH}_4 - \text{CH}_4$ et $\text{CH}_4 -$ gaz rares (He , Ne , Ar , Kr et Xe) ont été étudiés.

Les modèles utilisés pour l'interprétation de ces résultats sont principalement de type Close Coupling (CC) et Coupled States (CS), adaptés à la symétrie de la molécule toupie sphérique.

¹Le nombre quantique de projection est ici la projection du moment angulaire rotationnel sur les axes de symétrie équivalents de la molécule.

²Voir, aussi, les Réfs. [79, 80] pour des calculs du même type, mais pour la molécule d'ozone.

Ceux-ci consistent en la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER indépendante du temps, les états rotationnels du méthane étant couplés par le potentiel d'interaction. La méthode CS, qui est une simplification de la méthode CC, revient à découpler le moment orbital associé à la translation relative des molécules des moments angulaires internes des molécules. Dans ces calculs, l'approximation du rotateur sphérique rigide est utilisée pour représenter le spectre du méthane. La symétrie de la molécule est introduite en prenant, comme états de rotation, des combinaisons linéaires de matrice rotation symétriques dans le groupe T . Etant donnée la lourdeur de tels calculs, qui nécessitent la résolution (propagation) d'un système d'équations différentielles couplées de grande taille, seules des sections efficaces de collision pour de petites valeurs de J dans le niveau de base vibrationnel du méthane (et pour des gaz rares comme perturbateurs) ont pu être calculées.

L'accord quantitatif des sections efficaces différentielles partielles ou totales, des sections efficaces intégrales (mesurées en fonction de l'énergie de collision) ou encore des spectres de perte d'énergie (à un angle de diffusion donné) avec les données expérimentales dépend fortement de la méthode de calcul utilisée et des modèles (parties radiales) de potentiels d'interaction.

Complexes de Van der Waals

Les complexes (ou *clusters*) de VAN DER WAALS de molécules toupies sphériques, principalement avec un atome, ont été étudiés théoriquement et expérimentalement. Ici, les complexes se forment dans un jet moléculaire où le perturbateur est piégé dans le puits de potentiel d'interaction à courte distance des molécules. La plupart des études montre que celui-ci se place sur une direction perpendiculaire au centre d'une face du tétraèdre formé par la molécule toupie sphérique. Le complexe présente alors une structure et un spectre de type toupie symétrique perturbée par les mouvements internes des molécules.

Parmi les études réalisées, citons celles concernant les complexes CH_4-HF [88], CH_4-HCl [89], CH_4-HBr [90], SiF_4-Ar [91], CH_4-Ar [92] et SiH_4-Ar [93, 94].

L'organisation des niveaux d'énergie des complexes est prédite soit à partir des propriétés de symétrie de telles molécules [95, 96], soit par calcul direct, utilisant, par exemple, une méthode de type Close Coupling [92] ou encore par diagonalisation du hamiltonien du complexe avec une anisotropie fixée du potentiel d'interaction [93].

2.3 Elargissements et déplacements collisionnels

La connaissance des coefficients d'élargissement et, dans une moindre mesure, des coefficients de déplacement des transitions IR du méthane perturbé par différents gaz est importante à plus d'un titre :

- Le méthane est présent à l'état de traces dans l'atmosphère terrestre. C'est pour cette raison qu'un nombre important d'études de laboratoire ont porté sur le méthane perturbé par N_2 , O_2 et l'air.
- Les spectres d'émission de planètes du système solaire comme Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune mais aussi de leurs satellites comme Titan sont affectés, suivant les régions spectrales, par des bandes d'absorption du méthane [5–9].

Comme on pourra le voir dans la section 2.3.1, un certain nombre d'études ont porté sur le méthane perturbé par H_2 . C'est le perturbateur prépondérant du méthane dans le

spectre IR proche de Jupiter. Les données que ces études fournissent ne sont toutefois pas assez nombreuses, et certains auteurs préfèrent utiliser un modèle de bande [8] pour l'investigation de l'atmosphère d'une telle planète.

2.3.1 Atlas de données expérimentales

Nous résumons ici les caractéristiques des mesures de laboratoire de coefficients d'élargissement et de déplacement de transitions IR ou RAMAN de molécules toupies sphériques pour une grande partie des études existantes dans la littérature. Les références sont triées par ordre croissant des limites inférieures des gammes de fréquences observées³.

TABLE 2.2 - Atlas

1. $^{12}\text{CH}_4$, 1168 – 1679 cm^{-1} , Réf. [97]. T.F. (KPNO), résolution : 0.005 – 0.01 cm^{-1} . ν_2/ν_4 , $J_{max} = 18$. $P = 50$ à 500 torr. $T = 296$ K. Pert. : Air, N_2 . γ, δ , 294 transitions.
2. $^{13}\text{CH}_4$, 1201 – 1372 cm^{-1} , Réf. [98]. T.F. (KPNO), résolution : 0.005 – 0.01 cm^{-1} . ν_4 , $J_{max} = 15$. $P = 200$ à 500 torr. $T = 296$ K. Pert. : Air. γ, δ , 180 transitions.
3. $^{12}\text{CH}_4$, 1210 – 1371 cm^{-1} , Réf. [99]. T.F. (KPNO), résolution : 0.01 cm^{-1} . ν_4 , $J_{max} = 14$. $P = 50$ à 550 torr. $T =$ de -62.4 °C à $+40.5$ °C. Pert. : Air, N_2 . $\gamma, n, \delta, \delta'$, 148 transitions.
4. $^{12}\text{CH}_4$, 1210 – 1379 cm^{-1} , Réf. [100]. T.F. (KPNO), résolution : 0.005 cm^{-1} . ν_4 , $J_{max} = 15$. $P = 250$ à 600 torr. $T = 200$ K et 296 K. Pert. : H_2 . γ , 257 transitions.
5. $^{12}\text{CH}_4$, 1228 – 1371 cm^{-1} , Réf. [101]. T.F. (KPNO), résolution : 0.01 cm^{-1} . ν_4 , $J_{max} = 12$. $P = 100$ à 500 torr. $T = 296$ K. Pert. : Ar. γ, δ , 118 transitions.

³Pour chacune de ces références, nous indiquons

- Le symbole chimique de la molécule toupie sphérique étudiée et les limites en fréquences des observations.
- Le type de spectroscopie. Une bonne partie des mesures ont été effectuées à l'aide du spectromètre à transformée de FOURIER (T.F.) du Kitt Peak National Observatory (KPNO) aux Etats Unis, d'autres à l'aide de diodes laser, certaines autres encore par spectroscopie RAMAN stimulée (S.R.S.) dans notre laboratoire.
- La bande vibrationnelle, les valeurs de J observées, les pressions totales maximales d'enregistrement des spectres, la ou les température(s) d'enregistrement des spectres, le ou les perturbateur(s) ("Self" signifiant qu'il s'agit de mesures d'auto-élargissement).
- Le type de mesures, en abrégé : γ : Mesures de coefficients d'élargissement, δ : Mesures de coefficients de déplacement, n : Estimation de la variation en température des coefficients d'élargissement (et, selon les cas, des coefficients de déplacement), δ' : Estimation de la variation en température des coefficients de déplacement. Le sens de ces derniers symboles sera précisé dans la section 2.3.2.

6. $^{12}\text{CH}_4$, **1245 – 1317 cm^{-1}** , Réf. [102]. Diode laser, résolution : $\approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. ν_4 , $P(9)$, $P(6)$, $P(5)$, $R(0)$ et $R(1)$. $P = 25$ à 225 torr . $T = 130, 166, 172, 228, 250$ et 295 K . Pert. : N_2 , O_2 , Air. γ, n , 13 transitions.
7. $^{12}\text{CH}_4$, **1245 – 1317 cm^{-1}** , Réf. [103]. Diode laser, $\delta\gamma_{\text{voigt}} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. ν_4 , $P(9)$, $P(6)$, $P(5)$, $R(0)$ et $R(1)$. $P = 50$ à 225 torr . $T = 130, 172, 228, 295 \text{ K}$. Pert. : N_2 , H_2 , He , et Ar . γ, n , 11 transitions.
8. $^{12}\text{CH}_4 / ^{13}\text{CH}_4$, **1249 – 1304 cm^{-1}** , Réf. [104]. Diode laser. ν_4 , $P(9)$, $P(7)$, $Q(5)$, $Q(10)$ et $R(0)$. $P = 300$ à 400 torr . $T = 295 \text{ K}$. Pert. : N_2 , H_2 , Air. δ , 7 transitions.
9. $^{12}\text{CH}_4$, **1256 – 1349 cm^{-1}** , Réf. [105]. Diode laser (Largeur instrumentale : $3 - 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), T.F. (KPNO), résolution : 0.01 cm^{-1} . ν_4 , $J_{\text{max}} = 11$. $P = 30$ à 90 torr (T.D.L.) et 200 à 550 torr (T.F.). $T = 296 \text{ K}$. Pert. : Air, N_2 . γ , 25 transitions.
10. $^{13}\text{CH}_4$, **1261 – 1356 cm^{-1}** , Réf. [106]. Diode laser. ν_4 , $J_{\text{max}} = 11$. $P = 30$ à 90 torr . $T = 296 \text{ K}$. Pert. : N_2 , Air. γ , 23 transitions.
11. $^{12}\text{CH}_4$, **1311 – 1370 cm^{-1}** , Réf. [107]. T.F., résolution : $3 - 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. ν_4 (branche R), $J_{\text{max}} = 12$. $P = 200$ à 400 torr . $T = 296 \text{ K}$. Pert. : Self. γ , 61 transitions.
12. $^{12}\text{CH}_4$, **1332 – 1347 cm^{-1}** , Réf. [108]. Diode laser, résolution : $\approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. ν_4 , de $R(4)$ à $R(7)$. $P = 25$ à 600 torr . $T = 161, 209, 218, 295 \text{ K}$. Pert. : He , Ar , H_2 , N_2 , O_2 , Air. γ, δ , 5 transitions.
13. $^{12}\text{CH}_4$, **1586 – 1590 cm^{-1}** , Réf. [109]. Diode laser. ν_2 , $R(4)$. $P = 25$ à 50 torr . $T = 296 \text{ K}$. Pert. : Self, N_2 , Air. γ , 5 transitions.
14. $^{12}\text{CD}_4$, **2101 – 2111 cm^{-1}** , Réf. [110]. RAMAN (S.R.S.), $\gamma_{\text{app}} \approx 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (HWHM). ν_1 , $\nu_2 + \nu_4$, $Q(0)$ à $Q(12)$. $P = 55$ à 135 torr . $T = 296 \text{ K}$. Pert. : Self, Ar . γ , 24 transitions.
15. SiH_4 , **2182 – 2188 cm^{-1}** , Réf. [111]. RAMAN (S.R.S.). ν_1 , branche Q . $P = 0.4$ à 1 bar . $T = 295 \text{ K}$. Pert. : Self. Calcul de profils, modèle de collisions fortes.
16. $^{12}\text{CH}_4$, **2600 – 3153 cm^{-1}** , Réf. [112]. T.F. (KPNO), résolution : 0.01 cm^{-1} . ν_3 , $\nu_2 + \nu_4$, $2\nu_2$, $2\nu_4$, $J_{\text{max}} = 16$. $P = 50$ à 550 torr . $T = \text{de } 22.2 \text{ à } 25.2 \text{ }^\circ\text{C}$. Pert. : N_2 , O_2 , Air. γ, δ , plus de 450 transitions.
17. $^{12}\text{CH}_4 / ^{13}\text{CH}_4$, **2873 – 2878 cm^{-1}** , Réf. [113]. Diode laser (Largeur instrumentale : $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). ν_3 , $\nu_2 + \nu_4$, $J_{\text{max}} = 14$. $P = 70$ à 100 torr . $T = 215, 263, 297 \text{ K}$. Pert. : Self, N_2 . γ, n , 18 transitions.

18. $^{13}\text{CH}_4$, **2873 – 3087 cm^{-1}** , Réfs. [114, 115]. T.F. (KPNO), résolution : $\approx 0.01 \text{ cm}^{-1}$. ν_3 , $J_{max} = 13$. $P = 75$ à 400 torr . $T = 298 \text{ K}$. Pert. : N_2 , O_2 , Air. γ, δ , 81 transitions.
19. $^{12}\text{CH}_4$, **2916 – 3123 cm^{-1}** , Réf. [116]. Différence de fréquences, largeur de la fonction d'appareil $\leq 1\%$ de la largeur DOPPLER des transitions. ν_3 (branches P et R), $J_{max} = 10$. $P = 50$ à 500 torr . $T = 295(1) \text{ K}$. Pert. : Ar. γ , environ 100 transitions.
20. $^{12}\text{CH}_4$, **2937 – 3039 cm^{-1}** , Réf. [117]. T.F. (KPNO), résolution : $\approx 0.01 \text{ cm}^{-1}$. ν_3 , $P(8)$, $P(4)$, $P(1)$, $R(0)$, $R(1)$. $P = 100$ à 700 torr . $T = 296 \text{ K}$. Pert. : He, Ne, Ar, Kr, Xe, N_2 , H_2 , O_2 , CO. γ, δ , 6 transitions.
21. $^{12}\text{CH}_4$, **3012 – 3019 cm^{-1}** , Réf. [118]. Différence de fréquences, largeur de la fonction d'appareil $\leq 1\%$ de la largeur DOPPLER des transitions. ν_3 , $Q(1)$ à $Q(13)$. $P = 50$ à 500 torr . $T = 296 \text{ K}$. Pert. : Self, N_2 , H_2 , O_2 , He, Ar. γ, δ , 66 transitions.
22. $^{12}\text{CH}_4$, **3017 – 3030 cm^{-1}** , Réf. [119]. Laser pompé, résolution : $\approx 5 \text{ MHz}$. ν_3 , $Q(0)$ à $Q(6)$, $R(0)$, $R(1)$. $P \approx 100 \text{ torr}$. $T = 77$ et 296 K . Pert. : H_2 , (ortho et para). γ , données moyennées.
23. $^{12}\text{CH}_4$, **3063 – 3067 cm^{-1}** , Réf. [120]. RAMAN (S.R.S.), $\gamma_{app} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (FWHM). $2\nu_2(A_1)$, $Q(0)$ à $Q(5)$. $P = 100$ à 600 torr . $T = 296 \text{ K}$. Pert. : Self, Ar, He. γ, δ , 13 transitions.
24. $^{12}\text{CH}_4$, **4125 – 4282 cm^{-1}** , Réf. [121]. T.F. (KPNO), résolution : $\approx 0.011 \text{ cm}^{-1}$. $\nu_1 + \nu_4$, $\nu_3 + \nu_4$, $J_{max} = 12$. $P \approx 300$ à 420 torr . $T = 297 \text{ K}$. Pert. : H_2 . γ, δ , environ 240 transitions.
25. $^{12}\text{CH}_4$, **4136 – 4603 cm^{-1}** , Réf. [122]. T.F. (KPNO), résolution : 0.01 cm^{-1} . $\nu_1 + \nu_4$, $\nu_3 + \nu_4$, $\nu_2 + \nu_3$, $J_{max} = 11$. $P \approx 60$ à 450 torr . $T = 296 \text{ K}$. Pert. : Air. γ, δ , plus de 270 transitions.
26. $^{12}\text{CH}_4$, **4136 – 4616 cm^{-1}** , Réf. [123]. T.F. (KPNO), résolution : 0.01 cm^{-1} . $\nu_1 + \nu_4$, $\nu_3 + \nu_4$, $\nu_2 + \nu_3$, $J_{max} = 12$. $P = 50$ à 450 torr . $T =$ de $-61 \text{ }^\circ\text{C}$ à $+23.3 \text{ }^\circ\text{C}$. Pert. : Air. $\gamma, n, \delta, \delta'$, plus de 740 transitions.
27. $^{12}\text{CH}_4$, \approx **9000 – 9120 cm^{-1}** , Réf. [124]. T.F. (KPNO) (pouvoir de résolution spectrale $\approx 10^6$). $3\nu_3$, $R(J = 0 \dots 6)$. $T = 296 \text{ K}$. Pert. : N_2 , H_2 , He. γ , 13 données (moyennes en fonction de J et C).
28. $^{12}\text{CH}_4 / ^{13}\text{CH}_4$, \approx **9000 – 9120 cm^{-1}** , Réf. [125]. T.F. (KPNO), résolution : 0.01 cm^{-1} . $3\nu_3$, $R(J = 0 \dots 6)$. $P \approx 350$ à 400 torr . $T = 295.5 \text{ K}$. Pert. : N_2 , H_2 , He. γ , 7 données (moyennes en fonction de J et C).

29. $^{12}\text{CH}_4$, $\approx 9000 - 9120 \text{ cm}^{-1}$, Réf. [126]. T.F. (KPNO), résolution : 0.01 cm^{-1} . $3\nu_3$, $R(J = 0 \dots 6)$. $P = 100$ à 500 torr . $T = 296 \text{ K}$. Pert. : N_2, H_2, He, Ar . γ , 6 données (moyennes en fonction de J et C).
30. $^{12}\text{CH}_4$, $\approx 9000 - 9120 \text{ cm}^{-1}$, Réf. [127]. T.F. (KPNO), résolution : 0.01 cm^{-1} . $3\nu_3$, $R(J = 0 \dots 6)$. $P = 100$ à 500 torr . $T = 296 \text{ K}$. Pert. : N_2, H_2, He, Ar . δ , 21 transitions.
31. CH_4 , $\approx 9000 - 9120 \text{ cm}^{-1}$, Réf. [128]. T.F. (KPNO), résolution : 0.01 cm^{-1} . $3\nu_3$, $R(J = 0 \dots 6)$. $T = 296 \text{ K}$. Pert. : N_2, H_2, He, Ar . γ, δ , 19 transitions.
32. CH_4 , $13787 - 13894 \text{ cm}^{-1}$, Réf. [129]. Spectroscopie laser intracavité, $\gamma_{app} \approx 0.02 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM). $4\nu_1 + \nu_3$ (?). $P = 10$ à 200 torr . $T = 77$ et 296 K . Pert. : Self, N_2, H_2, He . γ, δ , 4 transitions non attribuées.
33. $^{12}\text{CH}_4$, $\approx 14665 \text{ cm}^{-1}$ et $\approx 16140 \text{ cm}^{-1}$, Réf. [130]. Dye laser, détection photoacoustique. $P = 15$ à 350 torr . $T = 82, 100, 200, 295 \text{ K}$. Pert. : Self, N_2, H_2, He . γ, n , 2 transitions non attribuées.
34. CH_4 , $\approx 14665 \text{ cm}^{-1}$, Réf. [131]. Spectroscopie laser intracavité. $J = 2$ (estimation à partir de la variation en température de l'intensité de la raie). $P = 1$ à 500 torr . $T = 77, 113, 180, 295 \text{ K}$. Pert. : Self, N_2, H_2, He . γ, n , une transition.
35. CH_4 , $\approx 16132 \text{ cm}^{-1}$, Réf. [132]. Spectroscopie laser intracavité. $6\nu_3$ (?), $J = 3$ ou 4 (estimation à partir de la variation en température de l'intensité de la raie). $P = 0.3$ à 600 torr . $T = 77, 113, 190, 296 \text{ K}$. Pert. : Self, N_2, H_2, He . γ, n , une transition.

2.3.2 Principales caractéristiques des observations

Pour ce qui concerne le méthane, les élargissements et déplacements mesurés dépendent, bien sûr, de l'isotope et du perturbateur que l'on considère. Toutefois, un certain nombre de caractéristiques qualitatives des résultats apparaissent être communes aux mesures.

Un exemple typique (que nous avons regardé plus en détail dans le chapitre 7), est celui de la bande ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$ perturbé par l'argon [101]. Les coefficients d'élargissement et de déplacement, mesurés à température ambiante, sont représentés en fonction de m^4 sur les figures 2.1 et 2.2. Il faut noter que, pour ce jeu de données, les barres d'erreur expérimentales des élargissements sont, pour la plupart des transitions, plus petites que les symboles \times utilisés. Les déplacements sont, quant à eux, moins précis.

Dans le chapitre 4, nous rappellerons les principales définitions et conventions que nous utilisons pour la modélisation des profils de bandes IR.

⁴ $m = -J_{inf}, J_{inf} + 0.5, J_{inf} + 1$ pour les branches P, Q et R respectivement.

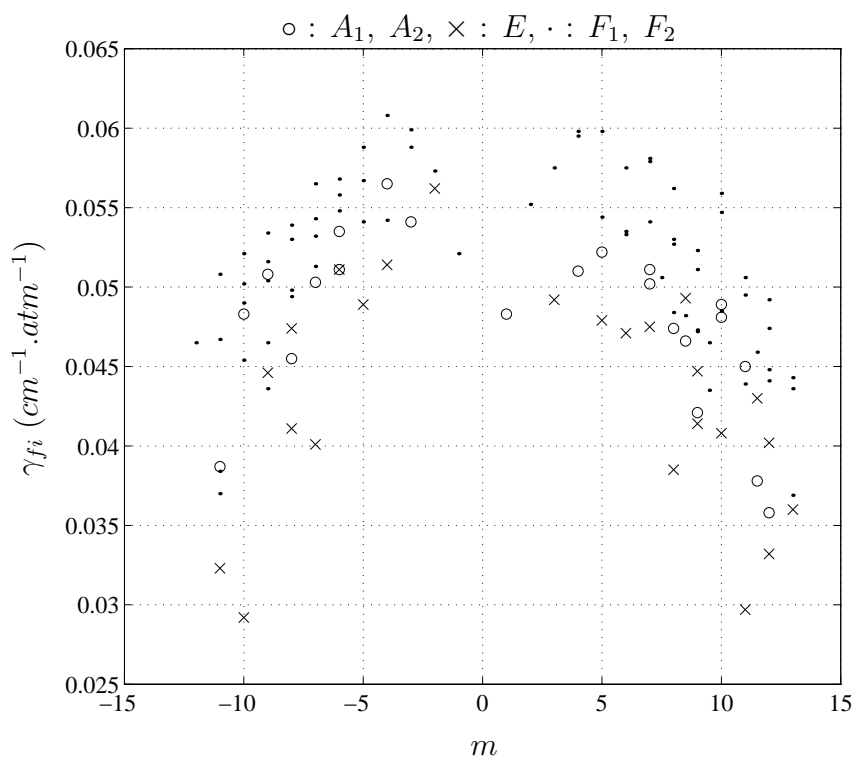


FIG. 2.1 - Elargissements expérimentaux dans la bande ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$ perturbé par l'argon en fonction de m

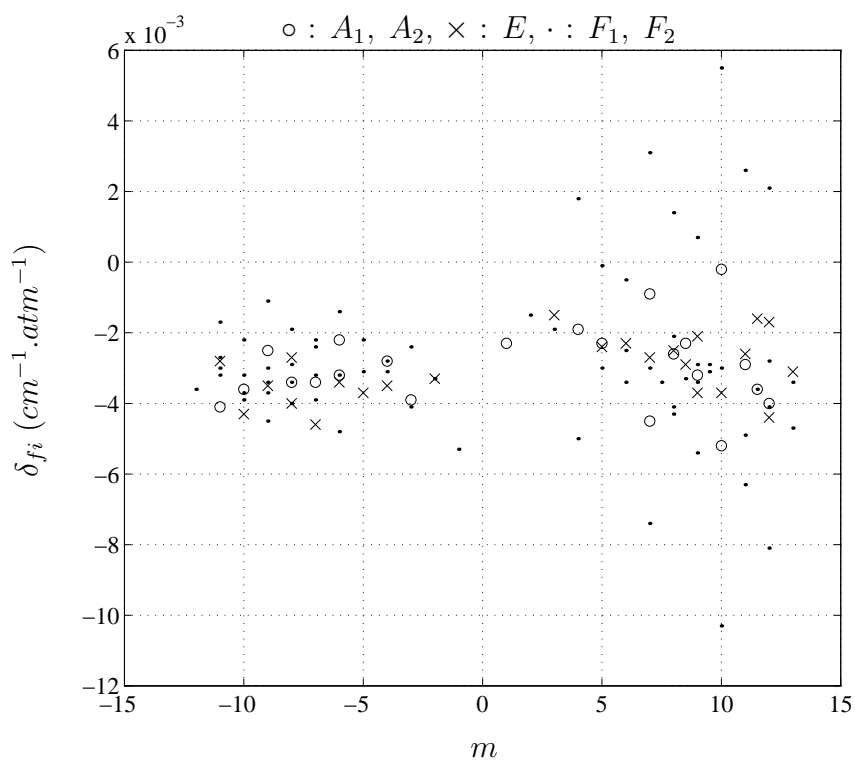


FIG. 2.2 - Déplacements expérimentaux dans la bande ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$ perturbé par l'argon en fonction de m

Profils utilisés

La plupart des études utilisent le profil de VOIGT, ce qui indique qu'aux pressions (ou densités) considérées, les processus de relaxation collisionnelle et d'effet DOPPLER dans le mélange de gaz peuvent, la plupart du temps, être considérés comme décorrélés.

Certaines études [110, 118, 120] utilisent les profils de GALATRY et de RAUTIAN pour tenir compte du rétrécissement DICKE des raies (réduction de l'effet DOPPLER par collision).

D'autres études mettent en évidence la nécessité de tenir compte des transferts collisionnels d'intensités entre certaines raies (line-mixing) [111, 118]. De tels phénomènes ont aussi été mis récemment en évidence dans les branches P et R de la bande ν_3 de $^{12}\text{CH}_4$ [116, 133].

Dépendances avec la bande vibrationnelle

Les élargissements semblent globalement peu dépendre des diverses bandes vibrationnelles étudiées, ce qui indique que les processus de relaxation entre niveaux rotationnels à l'intérieur d'une bande vibrationnelle donnée ont un rôle prépondérant.

A l'exception de quelques transitions, les déplacements des raies sont trouvés petits par rapport à leurs élargissements, et ceci indépendamment des perturbateurs. Ces déplacements oscillent autour d'une valeur moyenne, dépendante de la bande vibrationnelle, qui est pratiquement toujours négative, sauf dans le cas où le perturbateur est l'hélium. Ceci indique que les potentiels d'interaction isotrope correspondants dépendent peu de la vibration des molécules. Le cas de l'hélium souligne le fait que le puits du potentiel isotrope de l'interaction $\text{CH}_4 - \text{He}$ [64] est bien moins profond que pour d'autres couples CH_4 -gaz rare.

Dépendances avec J

L'allure générale de la variation des coefficients d'élargissements avec J ⁵ illustrée par la figure 2.1, à savoir : croissance, passage par un maximum puis décroissance, s'observe pour tous les perturbateurs. A température fixée, la valeur de J correspondant aux élargissements maximaux dépend peu du perturbateur et est, en général, proche de la valeur de J au pic de la population des niveaux rotationnels du méthane.

Ces variations soulignent le fait que pour les petits J , les élargissements sont dus à des collisions avec, principalement, un gain d'énergie ou de moment angulaire. Pour les grands J , les écarts d'énergie croissants rendent les collisions inélastiques moins probables et les élargissements décroissent.

Les déplacements des raies montrent peu, ou pas, de variations significatives avec J , indépendamment du perturbateur considéré.

Dépendances avec la symétrie

A une valeur de J donnée, les coefficients d'élargissement montrent une dépendance prononcée avec la symétrie de spin nucléaire des niveaux supérieurs ou inférieurs des transitions. Pour tous les perturbateurs, l'ordre généralement observé est

$$\gamma_F \geq \gamma_A \geq \gamma_E, \quad (2.10)$$

sachant que l'on observe aussi, ponctuellement, des déviations par rapport à cet ordre.

Ceci est une signature de deux effets conjugués

⁵Le nombre quantique J est relatif, indifféremment, aux niveaux supérieurs ou inférieurs des transitions.

- Les relaxations collisionnelles entre niveaux d'énergie n'ont lieu qu'à l'intérieur de trois blocs distincts de symétrie $A_{1,2}$, E et $F_{1,2}$.
- Quelle que soit la bande vibrationnelle du méthane que l'on considère, à des valeurs de J suffisamment élevées, le nombre de niveaux rotationnels de symétrie F est toujours plus grand que ceux des niveaux de symétrie A ou E . L'ordre énoncé plus haut reflète l'ordre de ces nombres de niveaux.

Il n'apparaît pas de dépendances systématiques, à un J donné, des coefficients de déplacement avec la symétrie des transitions.

Dépendances avec les indices des fonctions propres

Ces dépendances des coefficients d'élargissement ne s'observent, bien sûr, que dans le cas où on dispose de suffisamment de données. Elles s'observent pour des valeurs de J élevées. Pour une bande vibrationnelle donnée, une branche donnée (P , Q ou R), un J donné, une symétrie donnée, les coefficients d'élargissement montrent une dépendance systématique (croissance ou décroissance) avec les indices des fonctions propres des niveaux inférieurs ou supérieurs des transitions.

Nous avons traité ce point avec bien plus de détails pour ce qui concerne les données des Réfs. [101, 116, 118] dans les chapitres 7 et 8.

De telles dépendances ne s'observent pas pour les coefficients de déplacement.

Dépendances avec la température

Il est généralement admis que la variation des coefficients d'élargissement avec la température suit une loi polynomiale

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n. \quad (2.11)$$

Dans la limite de la théorie cinétique des gaz [39], le coefficient d'élargissement d'une transition donnée est proportionnel à $n_b \sigma^2 \bar{v}$, où n_b est la densité de perturbateurs, σ est le diamètre optique de la transition et \bar{v} est la vitesse thermique relative moyenne des molécules. Ceci implique que $n = 0.5$.

Les études menées, par exemple, sur le méthane perturbé par l'air [123] montrent que l'exposant de température n dépend significativement des bandes vibrationnelles du méthane et des nombres quantiques des transitions, spécialement pour les hautes valeurs de J . Les valeurs de n peuvent aller de 0.2 à 1.1 avec une valeur moyenne différente de la valeur de n donnée par la théorie cinétique des gaz.

Il semble être établi, en outre, que les coefficients de déplacement ont une variation linéaire avec la température

$$\delta(T) = \delta(T_0) + \delta'(T - T_0). \quad (2.12)$$

Peu d'études ont été réalisées sur ce sujet. Les résultats des Réfs. [99, 123] montrent que les δ' sont, la plupart du temps, positifs et qu'ils dépendent légèrement des transitions que l'on considère.

Deuxième partie

Rappels théoriques et extensions

Chapitre 3

Formalisme tensoriel tétraédrique

Nous décrivons dans ce chapitre le formalisme adapté au calcul des énergies rovibrationnelles et des moments de transition des molécules tétraédriques. Il nous est apparu utile, à la suite d'incohérences rencontrées lors de calculs numériques sur lesquels nous reviendrons dans la section 7.1, de redémontrer la plupart des relations qui suivent.

Ce chapitre rassemble donc la majorité des conventions et théorèmes qui nous ont servi pour les calculs relatifs aux aspects que nous avons développés dans le chapitre 1, ainsi que ceux que nous développerons dans les chapitres 4, 5, 7 et 8. Certains détails et des relations supplémentaires sont donnés dans les annexes A et B.

3.1 Formalisme dans le groupe $O(3)$

Les différentes relations apparaissant dans cette section ne sont valables que pour le problème rovibrationnel (où il n'apparaît que des moments angulaires entiers). Une approche plus générale adaptée, par exemple, au calcul des énergies hyperfines des molécules toupies sphériques est développée dans les Réfs. [134, 135].

3.1.1 R.I. du groupe complet des rotations $O(3)$

Matrices des représentations de $SO(3)$

Les opérateurs de rotation sont définis en mode passif (une rotation fait tourner le repère de référence et laisse inchangés les opérateurs ou vecteurs qui s'y rapportent). Les conventions pour les angles d'EULER que nous utilisons sont indiquées sur la figure 3.1.

Avec ces conventions, une rotation est définie par un changement de repère

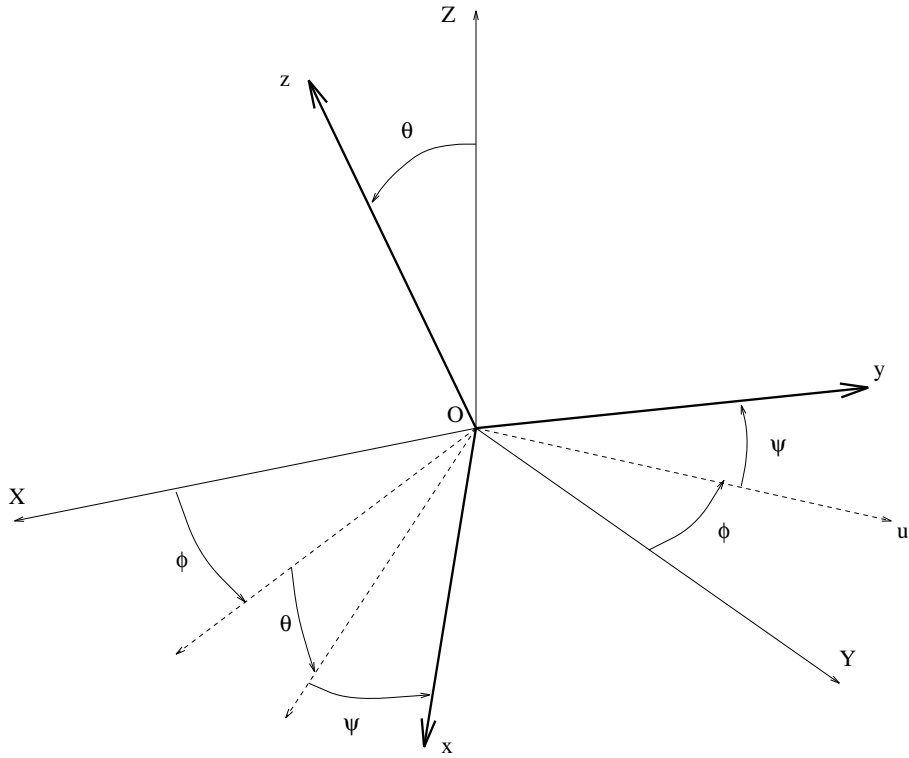
$$\begin{aligned} R &= R_{Oz}(\psi) \times R_{Ou}(\theta) \times R_{Oz}(\phi) \\ &= R_{Oz}(\phi) \times R_{Oy}(\theta) \times R_{Oz}(\psi), \end{aligned} \tag{3.1}$$

la transformation inverse étant donnée par

$$R^{-1} = R_{Oz}(\pi - \psi) \times R_{Oy}(\theta) \times R_{Oz}(\pi - \phi). \tag{3.2}$$

La transformation standard [136] correspondante s'écrit

$${}^{(P)}P_R = e^{i\psi J_Z} e^{i\theta J_Y} e^{i\phi J_Z}. \tag{3.3}$$

FIG. 3.1 - Angles d'EULER pour les rotations de $SO(3)$

Nous rappelons dans l'annexe A.1 l'expression des éléments matriciels de cet opérateur dans la base des fonctions propres de l'opérateur \vec{J} :

$${}^{(P)}D_{K'K}^{(J)}(\phi, \theta, \psi) = \langle JK' | {}^{(P)}P_R | JK \rangle . \quad (3.4)$$

L'indice supérieur (P), indiquant qu'il s'agit du point de vue passif, sera supprimé dans la suite.

Propriétés des R.I. de $O(3)$

Le groupe $O(3)$ est le produit direct du groupe $SO(3)$ par le groupe de l'inversion, $O(3) = SO(3) \otimes C_I$. Les fonctions de base de ce groupe s'écrivent $|J_\tau K \rangle$, où τ ($= u$ ou g), est la parité de la fonction lors d'une inversion des coordonnées par rapport au repère de référence. Rappelons les relations usuelles :

$$\begin{aligned} \text{Relation d'orthogonalité} \quad & \langle J'_\tau K' | J_\tau K \rangle = \delta_{J,J'} \delta_{\tau,\tau'} \delta_{K,K'} \\ \text{Relation de fermeture} \quad & \sum_{J,K} |J_\tau K \rangle \langle J_\tau K| = 1 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Les matrices des R.I. d'une opération T de $O(3)$ sont obtenues à partir de celles d'une rotation R de $SO(3)$ en introduisant l'opération d'inversion I

$$\begin{aligned} T &= R & T &= R \times I \\ D^{(J_g)}(T) &= D^{(J)}(R) & D^{(J_g)}(T) &= D^{(J)}(R) \\ D^{(J_u)}(T) &= D^{(J)}(R) & D^{(J_u)}(T) &= -D^{(J)}(R) \end{aligned} \quad (3.6)$$

De ces propriétés nous déduisons les relations suivantes¹

$$\sum_{K''} D_{K'' K}^{(J)}(\Omega)^* D_{K'' K'}^{(J')}(\Omega) = \delta_{J,J'} \delta_{K,K'} \quad (3.7)$$

$$\int_{\Omega_{def}} D_{K_1 K'_1}^{(J_1)}(\Omega)^* D_{K_2 K'_2}^{(J_2)}(\Omega) d\Omega = \frac{8\pi^2}{[J_1]} \delta_{J_1, J_2} \delta_{K_1, K_2} \delta_{K'_1, K'_2}, \quad (3.8)$$

où Ω représente les trois angles d'EULER de l'espace de définition (Ω_{def}).

3.1.2 Couplage d'opérateurs dans $O(3)$

Composantes covariantes et contravariantes d'O.T.I. de $SO(3)$

Les composantes covariantes et contravariantes d'ensembles tensoriels sont liées par la relation

$$\phi_{(J)}^K = (-1)^{J-K} \phi_{-K}^{(J)}. \quad (3.9)$$

Pour le problème rovibrationnel des molécules toupies sphériques, on distingue usuellement deux groupes de rotation : ${}^L O(3)$, le groupe relatif au repère du laboratoire, ou repère absolu, et ${}^M O(3)$, le repère lié à la molécule et il faut en général fixer les variances des ensembles tensoriels de type ket ou bra ainsi que leurs lois de transformation relativement à ces deux groupes. Conformément aux choix réalisés par MICHELOT [134], les lois de transformation dans ${}^M O(3)$ d'ensembles covariants et contravariants sont données par

$$\phi'_{K'}^{(J)} = \sum_K D_{K' K}^{(J)} \phi_K^{(J)}, \quad (3.10)$$

$$\phi'_{(J)}^{K'} = \sum_K D_{K K'}^{(J)-1} \phi_{(J)}^K \quad (3.11)$$

et un ensemble de type ket est *contravariant*. Les conventions pour le groupe ${}^L O(3)$ sont inversées. Ceci implique que les relations qui vont suivre (valables dans ${}^M O(3)$ avec les symboles V) seront valables dans ${}^L O(3)$ en remplaçant les symboles V par des symboles $3J$.

Symboles de couplage

Les symboles de couplage que nous utilisons sont les symboles V définis par FANO et RACAH [136]. Leur expression est rappelée en annexe [relation (A.26)]. Ils sont identiques dans $O(3)$ et dans $SO(3)$ et sont liés aux symboles $3J$ et aux symboles de CLEBSCH-GORDAN par

$$\begin{aligned} V \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ k_1 & k_2 & k \end{pmatrix} &= (-1)^{l_1+l_2+l} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ k_1 & k_2 & k \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{l-k} [l]^{-1/2} (l_1 k_1 l_2 k_2 | l - k). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Ces symboles sont inchangés dans une permutation paire des colonnes, multipliés par $(-1)^{l_1+l_2+l}$ dans une permutation impaire des colonnes, et multipliés par le même facteur de phase lorsque

¹La majorité des relations qui suivent sont écrites dans le cas de $SO(3)$, donc dans le cas de $O(3)$, les indices de parité seront sous-entendus. Il suffira de respecter les règles sur les parités $g \times g = g$, $g \times u = u$ et $u \times u = g$.

tous les nombres de projection changent de signe. Ils obéissent aussi aux relations d'orthogonalité suivantes

$$[l] \sum_{k_1, k_2} V \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ k_1 & k_2 & k \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l' \\ k_1 & k_2 & k' \end{pmatrix} = \delta_{l, l'} \delta_{k, k'} \quad (3.13)$$

$$\sum_{l, k} [l] V \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ k_1 & k_2 & k \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ k'_1 & k'_2 & k \end{pmatrix} = \delta_{k_1, k'_1} \delta_{k_2, k'_2}. \quad (3.14)$$

Le couplage de deux opérateurs de rang l_1 et l_2 s'écrira donc sous deux formes inverses l'une de l'autre

$$(T^{(l_1)} \times T^{(l_2)})_k^{(l)} = (-1)^{l-k} [l]^{1/2} \sum_{k_1, k_2} V \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ k_1 & k_2 & -k \end{pmatrix} T_{k_1}^{(l_1)} T_{k_2}^{(l_2)}, \quad (3.15)$$

$$T_{k_1}^{(l_1)} T_{k_2}^{(l_2)} = \sum_{l, k} (-1)^{l-k} [l]^{1/2} V \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ k_1 & k_2 & -k \end{pmatrix} (T^{(l_1)} \times T^{(l_2)})_k^{(l)}, \quad (3.16)$$

les relations de couplage des composantes contravariantes des ensembles tensoriels étant identiques aux précédentes. C'est un choix conventionnel qui fixe toutes les relations qui suivent, et en particulier la forme du théorème de WIGNER-ECKART. Les relations de recouplage de trois, quatre et cinq tenseurs sont données dans l'annexe A.2.

3.1.3 Théorème de Wigner-Eckart

Théorème standard

On peut montrer, à partir des relations (3.8) et (3.16), que le théorème de WIGNER-ECKART, dans $SO(3)$, s'écrit

$$\langle \{\gamma\} JK | T_k^{(l)} | \{\gamma'\} J' K' \rangle = (-1)^{J-K} V \begin{pmatrix} J & l & J' \\ -K & k & K' \end{pmatrix} \langle \{\gamma\} J | T^{(l)} | \{\gamma'\} J' \rangle. \quad (3.17)$$

Relation de couplage interne

Lorsque l'on calcule les éléments matriciels d'un opérateur obtenu par couplage de deux autres opérateurs agissant sur le même espace de fonctions de base, l'E.M.R. correspondant est donné, en utilisant les relations (3.5), (3.15), (3.17) et (A.31), par

$$\begin{aligned} \langle \{\gamma\} J | (T^{(l_1)} \times T^{(l_2)})^{(l)} | \{\gamma'\} J' \rangle &= (-1)^{l_1+l_2+J+J'} [l]^{1/2} \sum_{\{\gamma''\}, J''} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & l \\ J' & J & J'' \end{matrix} \right\} \times \\ &\times \langle \{\gamma\} J | T^{(l_1)} | \{\gamma''\} J'' \rangle \langle \{\gamma''\} J'' | T^{(l_2)} | \{\gamma'\} J' \rangle. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Relation de couplage externe

Dans le cas où les opérateurs précédents agissent dans des espaces de définition différents, l'E.M.R. de l'opérateur couplé est donné, à partir des relations (3.15), (3.17) et (A.34), par

$$\langle (\{\gamma_J\} J \{\gamma_L\} L) R | (T^{(j)} \times T^{(l)})^{(r)} | (\{\gamma'_J\} J' \{\gamma'_L\} L') R' \rangle =$$

$$= ([R][R'][r])^{1/2} \begin{Bmatrix} J & L & R \\ j & l & r \\ J' & L' & R' \end{Bmatrix} \langle \{\gamma_J\}J || T^{(j)} || \{\gamma'_J\}J' \rangle \langle \{\gamma_L\}L || T^{(l)} || \{\gamma'_L\}L' \rangle . \quad (3.19)$$

3.2 Formalisme dans le groupe T_d

3.2.1 R.I. du groupe T_d

Matrices des représentations de T_d

Les matrices des générateurs de T_d [opérations $S_4^3(0, 0, 1)$ et $C_3^2(1, 1, 1)$] sont celles que l'on utilise usuellement [134, 137]. Ces matrices, dont les expressions sont rappelées dans l'annexe A.3, sont réelles.

Propriétés des représentations de T_d

Les fonctions de base de T_d vérifient les relations usuelles

$$\begin{aligned} \text{Relation d'orthogonalité} \quad & \langle C, \sigma | C', \sigma' \rangle = \delta_{C,C'} \delta_{\sigma,\sigma'} \\ \text{Relation de fermeture} \quad & \sum_{C,\sigma} |C, \sigma \rangle \langle C, \sigma| = 1. \end{aligned} \quad (3.20)$$

On montre de plus les relations suivantes, tenant compte du fait que les matrices des représentations de T_d sont réelles

$$\sum_{\sigma''} D_{\sigma'' \sigma}^{(C)}(R) D_{\sigma'' \sigma'}^{(C')}(R) = \delta_{C,C'} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (3.21)$$

$$\sum_{R \in T_d} D_{\sigma_1 \sigma'_1}^{(C_1)}(R) D_{\sigma_2 \sigma'_2}^{(C_2)}(R) = \frac{D_{T_d}}{[C_1]} \delta_{C_1, C_2} \delta_{\sigma_1, \sigma_2} \delta_{\sigma'_1, \sigma'_2}, \quad (3.22)$$

où $D_{T_d} (= 24)$ est l'ordre du groupe.

3.2.2 Couplage d'opérateurs dans T_d

Composantes covariantes et contravariantes d'O.T.I. de T_d

Dans ce groupe, on ne fait pas de distinction entre composantes covariantes et contravariantes d'ensembles tensoriels :

$$\phi_{(C)}^\sigma = \phi_\sigma^{(C)}, \quad (3.23)$$

et les lois de transformation de composantes covariantes s'écrivent

$$\phi'_{\sigma'}^{(C)} = \sum_{\sigma} D_{\sigma' \sigma}^{(C)} \phi_\sigma^{(C)} = \sum_{\sigma} D^{(C)} \begin{matrix} \sigma \\ \sigma' \end{matrix} \phi_\sigma^{(C)} \quad (3.24)$$

Symboles de couplage

Ils sont donnés par exemple dans la Réf. [134], et sont rappelés dans l'annexe A.4. Les symboles F sont inchangés dans une permutation paire des colonnes et multipliés par $(-1)^{C_1+C_2+C}$ dans une permutation impaire des colonnes (avec $(-1)^C = -1$ si $C = A_2$ ou F_1 et $(-1)^C = 1$ sinon). Ces symboles obéissent aux relations d'orthogonalité

$$[C] \sum_{\sigma_1, \sigma_2} F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C' \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma' \end{pmatrix} = \delta_{C, C'} \delta_{\sigma, \sigma'}, \quad (3.25)$$

$$\sum_{C, \sigma} [C] F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C \\ \sigma'_1 & \sigma'_2 & \sigma \end{pmatrix} = \delta_{\sigma_1, \sigma'_1} \delta_{\sigma_2, \sigma'_2}. \quad (3.26)$$

Le couplage de deux tenseurs de symétrie C_1 et C_2 s'écrit alors

$$(T^{(C_1)} \times T^{(C_2)})_{\sigma}^{(C)} = [C]^{1/2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \end{pmatrix} T_{\sigma_1}^{(C_1)} T_{\sigma_2}^{(C_2)}, \quad (3.27)$$

$$T_{\sigma_1}^{(C_1)} T_{\sigma_2}^{(C_2)} = \sum_{C, \sigma} [C]^{1/2} F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \end{pmatrix} (T^{(C_1)} \times T^{(C_2)})_{\sigma}^{(C)}. \quad (3.28)$$

Les expressions des symboles de recouplage de trois, quatre et cinq tenseurs sont données dans l'annexe A.4.

3.2.3 Théorème de Wigner-Eckart

Théorème standard

A partir des relations (3.22) et (3.28), on montre que celui-ci s'écrit

$$\langle \{\gamma\} C \sigma | T_{\alpha}^{(\Gamma)} | \{\gamma'\} C' \sigma' \rangle = F \begin{pmatrix} C & \Gamma & C' \\ \sigma & \alpha & \sigma' \end{pmatrix} \langle \{\gamma\} C || T^{(\Gamma)} || \{\gamma'\} C' \rangle. \quad (3.29)$$

Relation de couplage interne

On montre, avec les relations (3.20), (3.27), (3.29) et (A.41), que l'E.M.R. de l'opérateur obtenu par couplage de deux opérateurs de T_d agissant sur le même espace de définition est donné par

$$\begin{aligned} \langle \{\gamma\} C || (T^{(\Gamma_1)} \times T^{(\Gamma_2)})^{(\Gamma)} || \{\gamma'\} C' \rangle &= (-1)^{\Gamma_1 + \Gamma_2 + C + C'} [\Gamma]^{1/2} \sum_{\gamma'', C''} \left\{ \begin{matrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ C' & C & C'' \end{matrix} \right\} \times \\ &\times \langle \{\gamma\} C || T^{(\Gamma_1)} || \{\gamma''\} C'' \rangle \langle \{\gamma''\} C'' || T^{(\Gamma_2)} || \{\gamma'\} C' \rangle. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Relation de couplage externe

On montre aussi, avec les relations (3.27), (3.29) et (A.43), que l'E.M.R. d'un opérateur obtenu par couplage de deux opérateurs agissant sur deux espaces de définition différents est donné par la relation

$$\langle (\{\gamma_1\} C_1 \{\gamma_2\} C_2) C || (T^{(\Gamma_1)} \times T^{(\Gamma_2)})^{(\Gamma)} || (\{\gamma'_1\} C'_1 \{\gamma'_2\} C'_2) C' \rangle =$$

$$= ([C][C'][\Gamma])^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ C'_1 & C'_2 & C' \end{array} \right\} < \{\gamma_1\}C_1 || T^{(\Gamma_1)} || \{\gamma'_1\}C'_1 > \times \\ \times < \{\gamma_2\}C_2 || T^{(\Gamma_2)} || \{\gamma'_2\}C'_2 > . \quad (3.31)$$

3.3 Formalisme relatif à la chaîne de groupes $O(3) \supset T_d$

3.3.1 Orientation de $O(3)$ dans T_d

Base orientée de $SO(3)$ dans O

Nous notons les composantes covariantes d'un opérateur tensoriel relatif à cette chaîne de groupes $T_p^{(J)}$, où p représente le triplet N, C, σ . N est l'indice de multiplicité de la décomposition de la représentation J de $SO(3)$ dans O . C est la symétrie dans le groupe O . σ est la composante de la représentation C . Les composantes contravariantes et covariantes d'ensemble tensoriel sont liées par

$$\phi_{(J)}^p = (-1)^J \phi_p^{(J)}. \quad (3.32)$$

On montre que les composantes d'un tenseur orienté dans la chaîne de groupes $SO(3) \supset O$ sont liées à celles dans $SO(3)$ par une transformation unitaire G [137]

$$T_{\sigma}^{(J,NC)} = \sum_K^{(J)} G_{NC\sigma}^K T_K^{(J)}. \quad (3.33)$$

Les éléments matriciels $^{(J)}G_{NC\sigma}^K$ sont obtenus en diagonalisant l'opérateur $R^{4(4,0A_1)}$ (cf. section 3.4.1) dans une base de $SO(3)$. Les valeurs des indices de multiplicité N sont ordonnées suivant les valeurs propres croissantes de cet opérateur. Compte tenu de (3.32), la transformation unitaire G vérifie

$$^{(J)}G_{NC\sigma}^K * = (-1)^K \ ^{(J)}G_{NC\sigma}^{-K}. \quad (3.34)$$

Base orientée de $O(3)$ dans T_d

L'orientation d'un tenseur dans cette chaîne de groupes est réalisée à l'aide d'une transformation unitaire G analogue à la précédente, mais où figure maintenant l'indice de parité relatif au groupe $O(3)$. On montre que cette transformation est liée à celle du paragraphe précédent par la relation [134, 137]

$$^{(J_{\tau})}G_{NC\sigma}^K = \sum_{C',\sigma'}^{(\tau)} \epsilon_{C'\sigma'}^{C'\sigma'(J)} G_{NC'\sigma'}^K, \quad (3.35)$$

la transformation ϵ étant rappelée dans le tableau 3.1. Les propriétés relatives à la chaîne de groupes $SO(3) \supset O$ restent valables. Il faut juste remarquer que l'on doit distinguer la décomposition, en tenseurs du sous-groupe T_d , des composantes covariantes et contravariantes d'un tenseur du groupe $O(3)$, c'est à dire que l'on a

$$T^{(J_{\tau})} = \bigoplus_{N,C} T^{(J_{\tau},NC)} \quad \text{et} \quad T_{(J_{\tau})} = (-1)^J \bigoplus_{N,C} T_{(J_{\tau},NC)}. \quad (3.36)$$

$${}^{(g)}\epsilon_{C\sigma}^{C'\sigma'} = \delta_{C,C'}\delta_{\sigma,\sigma'}$$

$C'\sigma'$	A_1	A_2	$E\ 2$	$E\ 1$	$F_1\ \sigma'$	$F_2\ \sigma'$
$C\sigma$	A_2	A_1	$E\ 1$	$E\ 2$	$F_2\ \sigma$	$F_1\ \sigma$
${}^{(u)}\epsilon_{C\sigma}^{C'\sigma'}$	1	1	-1	1	$\delta_{\sigma,\sigma'}$	$\delta_{\sigma,\sigma'}$

TAB. 3.1 - Relations entre les transformations G de $SO(3)$ et $O(3)$

3.3.2 Couplage d'opérateurs dans la chaîne de groupes $O(3) \supset T_d$

Dans les relations de ce paragraphe, la lettre p représentera indifféremment le triplet N, C, σ ou n, Γ, α .

Symboles de couplage

Définitions Les symboles de couplage F cubiques sont calculés à partir des relations (3.15), (3.33) et (3.34).

$$F \begin{pmatrix} J_{1\tau_1} & J_{2\tau_2} & J_\tau \\ p_1 & p_2 & p \end{pmatrix} = \sum_{K_1} \sum_{K_2} \sum_K {}^{(J_{1\tau_1})}G_{p_1}^{K_1} {}^{(J_{2\tau_2})}G_{p_2}^{K_2} G_p^K V \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ K_1 & K_2 & K \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

On définit aussi les facteurs isoscalaires, pour cette chaîne de groupes, par

$$K \begin{pmatrix} J_{1\tau_1} & J_{2\tau_2} & J_\tau \\ N_1 C_1 & N_2 C_2 & NC \end{pmatrix} = F \begin{pmatrix} J_{1\tau_1} & J_{2\tau_2} & J_\tau \\ N_1 C_1 \sigma_1 & N_2 C_2 \sigma_2 & NC \sigma \end{pmatrix} \left[F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma \end{pmatrix} \right]^{-1}. \quad (3.38)$$

Quelques propriétés des symboles F cubiques et des symboles K sont données dans l'annexe A.6.

Relations de couplage

Compte tenu de ce qui précède, on a les deux relations

$$(T^{(l_{1\tau_1})} \times T^{(l_{2\tau_2})})_p^{(l_\tau)} = (-1)^l [l]^{1/2} \sum_{p_1, p_2} F \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ l_{1\tau_1} & l_{2\tau_2} & l_\tau \end{pmatrix} T_{p_1}^{(l_{1\tau_1})} T_{p_2}^{(l_{2\tau_2})}, \quad (3.39)$$

$$T_{p_1}^{(l_{1\tau_1})} T_{p_2}^{(l_{2\tau_2})} = \sum_{l, p} (-1)^l [l]^{1/2} F \begin{pmatrix} l_{1\tau_1} & l_{2\tau_2} & l_\tau \\ p_1 & p_2 & p \end{pmatrix} (T^{(l_{1\tau_1})} \times T^{(l_{2\tau_2})})_p^{(l_\tau)}. \quad (3.40)$$

Pour les composantes contravariantes des tenseurs, ce sont les symboles conjugués qui interviennent, de sorte que l'on a

$$(T^{(l_{1\tau_1})} \times T^{(l_{2\tau_2})})_p^{(l_\tau)} = (T_{(l_{1\tau_1})} \times T_{(l_{2\tau_2})})_p^{(l_\tau)}. \quad (3.41)$$

On montre aussi que les formes de couplage dans le groupe et dans le sous-groupe [relations (3.15) et (3.27)] sont liées par

$$(T^{(l_1\tau_1 n_1\Gamma_1)} \times T^{(l_2\tau_2 n_2\Gamma_2)})_{\alpha}^{(\Gamma)} = \sum_{l,n} (-1)^l \left(\frac{[l]}{[\Gamma]} \right)^{1/2} K \begin{pmatrix} l_1\tau_1 & l_2\tau_2 & l\tau \\ n_1\Gamma_1 & n_2\Gamma_2 & n\Gamma \end{pmatrix} \times \\ \times (T^{(l_1\tau_1)} \times T^{(l_2\tau_2)})_{\alpha}^{(l\tau n\Gamma)}, \quad (3.42)$$

$$(T^{(l_1\tau_1)} \times T^{(l_2\tau_2)})_{\alpha}^{(l\tau n\Gamma)} = (-1)^l \left(\frac{[l]}{[\Gamma]} \right)^{1/2} \sum_{n_1, \Gamma_1, n_2, \Gamma_2} K \begin{pmatrix} n_1\Gamma_1 & n_2\Gamma_2 & n\Gamma \\ l_1\tau_1 & l_2\tau_2 & l\tau \end{pmatrix} \times \\ \times (T^{(l_1\tau_1 n_1\Gamma_1)} \times T^{(l_2\tau_2 n_2\Gamma_2)})_{\alpha}^{(\Gamma)}. \quad (3.43)$$

3.3.3 Théorème de Wigner-Eckart

Avec ce qui précède, le théorème s'écrit, pour des ensembles tensoriels covariants

$$\langle \{\gamma\} J_{\tau} N C \sigma | T_{\alpha}^{(l\beta, n\Gamma)} | \{\gamma'\} J'_{\tau'} N' C' \sigma' \rangle = (-1)^J F \begin{pmatrix} J_{\tau} & l_{\beta} & J'_{\tau'} \\ N C \sigma & n\Gamma_{\alpha} & N' C' \sigma' \end{pmatrix} \times \\ \times \langle \{\gamma\} J | T^{(l)} | \{\gamma'\} J' \rangle. \quad (3.44)$$

Pour des ensembles tensoriels contravariants, on utilisera le symbole conjugué. Par application du théorème de WIGNER-ECKART dans T_d [relation (3.29)], on trouve que les E.M.R. dans le groupe et dans le sous-groupe sont liés par

$$\langle \{\gamma\} J_{\tau} N C || T^{(l\beta, n\Gamma)} || \{\gamma'\} J'_{\tau'} N' C' \rangle = (-1)^J K \begin{pmatrix} J_{\tau} & l_{\beta} & J'_{\tau'} \\ N C & n\Gamma & N' C' \end{pmatrix} \langle \{\gamma\} J || T^{(l)} || \{\gamma'\} J' \rangle. \quad (3.45)$$

Remarque Les expressions des éléments matriciels des opérateurs du hamiltonien ou des moments de transition qui suivent ont été redémontrées à partir des théorèmes précédents. Nous verrons que ces nouvelles expressions font apparaître des différences de phases avec les relations des Réf. [17] et [34]. Les valeurs des énergies ou des intensités que l'on peut calculer avec ces nouvelles expressions restent, naturellement, inchangées.

3.4 Hamiltonien

Les fonctions de base et les opérateurs rotationnels sont pris conventionnellement de parité g dans $O(3)$.

3.4.1 Opérateurs du hamiltonien

Nous avons déjà décrit, dans le chapitre 1, certains cas particuliers d'opérateurs (apparaissant, par exemple, dans un hamiltonien purement rotationnel ou relatif à un niveau vibrationnel fondamental de symétrie F_2). Les opérateurs les plus généraux s'écrivent

$$T_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Omega(K_g, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = \left(R^{\Omega(K_g, n\Gamma)} \times \epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)} \right)^{(A_1)}. \quad (3.46)$$

Ces opérateurs sont hermitiques, invariants dans un renversement du temps, totalement symétriques dans le groupe de symétrie de la configuration d'équilibre de la molécule.

Opérateurs rotationnels

Ils sont notés

$$R_\alpha^{\Omega(K_g, n\Gamma)}. \quad (3.47)$$

Pour un opérateur donné, Ω est le degré en opérateurs rotationnels élémentaires (moment angulaire). K est le rang tensoriel dans $O(3)$. n est l'indice de multiplicité de la décomposition de la représentation K_g de $O(3)$ en R.I. de T_d . Γ est la symétrie de l'opérateur dans le groupe T_d (et α la composante éventuelle). On identifie les composantes covariantes de l'opérateur tensoriel élémentaire de symétrie 1_g dans $O(3)$, de symétrie F_1 dans T_d , par les relations

$$\begin{cases} R_1^{1(1_g)} &= -\sqrt{2}(J_x - iJ_y) &= -\sqrt{2}J_+, \\ R_0^{1(1_g)} &= 2J_z, \\ R_{-1}^{1(1_g)} &= \sqrt{2}(J_x + iJ_y) &= \sqrt{2}J_-, \end{cases} \quad (3.48)$$

$$R_\alpha^{1(1_g, F_1)} = 2J_\alpha \quad \alpha = x, y, z \quad (3.49)$$

(où J_α est une composante du moment angulaire usuel), et on utilise, dans $SO(3)$, le schéma de couplage [1, 13]

$$R_m^{\Omega(K)} = (R^{\Omega-K(0)} \times R^{K(K)})_m^{\Omega(K)}, \quad (3.50)$$

$$R_0^{\Omega-K(0)} = (R_0^{2(0)})^{(\Omega-K)/2}, \quad (3.51)$$

$$R_m^{K(K)} = (R^{K-1(K-1)} \times R^{1(1)})_m^{K(K)}. \quad (3.52)$$

Il faut aussi noter que, lorsque ces opérateurs sont orientés dans le groupe T_d , on renormalise les opérateurs du type $\Omega(0, 0A_1)$ par la substitution

$$R^{\Omega(0, 0A_1)} \rightarrow \left(-\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^{\Omega/2} R^{\Omega(0, 0A_1)},$$

et ceci afin que les paramètres correspondant à ces opérateurs soient égaux (en valeurs absolues) aux paramètres classiques (usuellement B_0, D_0, \dots). On montre que les E.M.R. de ces opérateurs [dans $SO(3)$] s'écrivent

$$\langle J || R^{\Omega(K)} || J \rangle = (-1)^K \left(-\frac{4J(J+1)}{\sqrt{3}}\right)^{(\Omega-K)/2} \left(\frac{K!(2J+K+1)!}{(2K-1)!(2J-K)!}\right)^{1/2}. \quad (3.53)$$

Les étapes intermédiaires de ce calcul et des cas particuliers sont indiqués dans l'annexe B.1.

Opérateurs vibrationnels

Ils sont notés

$${}^\epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}\alpha}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)}. \quad (3.54)$$

Un opérateur donné est obtenu en couplant un ensemble d'opérateurs création élémentaires (spécifiés par $\{n_s\}$) pour obtenir un opérateur de symétrie Γ_1 , et en couplant un ensemble d'opérateur annihilation élémentaires (spécifiés par $\{n'_s\}$) pour obtenir un opérateur de symétrie Γ_2 . Ces deux opérateurs sont ensuite couplés ensemble pour former un opérateur de symétrie Γ (et de composante éventuelle α). En général, il existe deux combinaisons linéaires indépendantes

de cet opérateur et de son adjoint permettant de former deux opérateurs hermitiques, ayant une parité donnée par rapport aux moments conjugués des opérateurs de coordonnées normales [1]. Cette parité est indiquée par ϵ .

En ce qui concerne les E.M.R. des opérateurs élémentaires relatifs à chaque type d'oscillateurs (de symétrie A_1, E ou F_2), il n'y a pas de changements avec les expressions existantes [1, 17, 34]. Ces E.M.R. sont rappelés dans l'annexe B.2. Par contre, compte tenu des expressions des théorèmes de WIGNER-ECKART dans $O(3)$ et T_d , les E.M.R. (et le facteur de normalisation [34]) d'un opérateur général changent, selon les cas, de phase par rapport à ceux utilisés jusqu'à maintenant (ce point est développé dans la section B.3).

3.4.2 Éléments matriciels du hamiltonien

On peut montrer, à partir des relations (3.29), (3.31) et (3.53), que ceux-ci s'écrivent

$$\begin{aligned} & \langle J_g N C_r; \{v_s\} C_v; C \sigma | \left(R^{\Omega(K_g, n\Gamma)} \times {}^\epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma)} \right)^{(A_1)} | J_g N' C'_r; \{v'_s\} C'_v; C' \sigma' \rangle = \\ & = (-1)^J (-1)^{\Gamma+C+C_r+C'_v} [\Gamma]^{-1/2} K \begin{pmatrix} J_g & K_g & J_g \\ N C_r & n\Gamma & N' C'_r \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \Gamma & C_v & C'_v \\ C & C'_r & C_r \end{Bmatrix} \times \\ & \times \langle J || R^{\Omega(K)} || J \rangle \langle \{v_s\} C_v || {}^\epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma)} || \{v'_s\} C'_v \rangle \delta_{C, C'} \delta_{\sigma, \sigma'}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Ces éléments matriciels sont égaux, au facteur de phase $(-1)^{C_r+C'_r+C_v+C'_v}$ près, à ceux donnés dans la Réf. [34]. Cette différence de phase fait qu'un certain nombre de paramètres effectifs du hamiltonien changent de signe, sans que ceci ne remette en cause les relations de ces paramètres avec les constantes spectroscopiques classiques des molécules.

3.5 Moments de transition

3.5.1 Notation double-tenseur

Afin de mettre en évidence, par exemple, le caractère tensoriel des éléments matriciels des opérations de symétrie de $SO(3)$ [ou $O(3)$], nous utilisons pour certains opérateurs tensoriels la notation

$$T_{K_1 K_2}^{(J_1, J_2)},$$

où l'indice 1 est relatif au repère du laboratoire, et l'indice 2 à celui de la molécule. Les composantes d'ensembles tensoriels dans ces deux repères sont liées par les relations suivantes [134] (où on fait temporairement réapparaître les caractères passif ou actif des rotations) :

$$T_{0 -K}^{(0, J)} = \sum_{K'} (-1)^{J-K'(A)} D_{-K' -K}^{(J)}(\Omega)^* T_{K' 0}^{(J, 0)}, \quad (3.56)$$

et

$$T_{K' 0}^{(J, 0)} = \sum_K (-1)^{J-K(P)} D_{K K'}^{(J)}(\Omega) T_{0 -K}^{(0, J)}. \quad (3.57)$$

L'écriture tensorielle [relation (3.15)] de ces expressions, par exemple sous la forme

$$T_{0 K}^{(0, J)} = (D^{(J, J)} \times T^{(J, 0)})_{0 K}^{(0, J)}$$

nécessite de définir un *double tenseur* associé aux matrices des représentations de $SO(3)$ [134, 138] tel que

$$D_{K' K}^{(J, J)} = [J]^{1/2(P)} D_{K K'}^{(J)}(\Omega) = [J]^{1/2(A)} D_{K' K}^{(J)}(\Omega)^* \quad (3.58)$$

Avec la relation (A.25), et la définition des fonctions propres du rotateur sphérique rigide

$$\Phi_{J,K,M}(\Omega) = \langle \Omega | JKM \rangle = \left(\frac{[J]}{8\pi^2} \right)^{1/2} D_{K M}^{(J)}(\Omega), \quad (3.59)$$

on montre que les E.M.R. des matrices rotation s'écrivent

$$\langle J, J || D^{(l, l)} || J', J' \rangle = (-1)^{J+l+J'} ([J][l][J'])^{1/2}. \quad (3.60)$$

3.5.2 Élément matriciel d'un opérateur rovibrationnel exprimé dans le repère du laboratoire

A partir des théorèmes de WIGNER-ECKART dans T_d (section 3.2), ou dans la chaîne de groupes $O(3) \supset T_d$ (section 3.3), de l'expression tensorielle du passage du repère de la molécule au repère du laboratoire (section 3.5.1), de la relation (A.50), on montre que l'élément matriciel doublement réduit d'un opérateur rovibrationnel exprimé dans le repère du laboratoire est donné par

$$\begin{aligned} & \langle J_g, J_g N C_r; \{v_s\} C_v; C || [D^{(l_g, l_g n_c \Gamma_c)} \times (R^{\Omega(K_g, n_r \Gamma_r)} \times {}^\epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma_v)})(\Gamma_o)]^{(\Gamma)} \\ & \quad || J'_g, J'_g N' C'_r; \{v'_s\} C'_v; C' \rangle = \\ & = \frac{1}{2} (-1)^l ([\Gamma][\Gamma_o][C][C'] [J][l][J'])^{1/2} \langle \{v_s\} C_v || {}^\epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma_v)} || \{v'_s\} C'_v \rangle \times \\ & \quad \times \left\{ \langle J' || R^{\Omega(K)} || J' \rangle \times \right. \\ & \times \sum_{C''_r} \left[\left\{ \begin{array}{cccc} \Gamma_r & \Gamma_v & \Gamma_o & \Gamma \\ C'_r & C'_v & C' & C_r \\ C''_r & C_v & \Gamma_c & C \end{array} \right\} \sum_{N''} K \begin{pmatrix} J_g & l_g & J'_g \\ N C_r & n_c \Gamma_c & N'' C''_r \end{pmatrix} K \begin{pmatrix} J'_g & K_g & J'_g \\ N'' C''_r & n_r \Gamma_r & N' C'_r \end{pmatrix} \right] + \\ & \quad + (-1)^{C_r + C'_r + C_v + C'_v + C + C' + \Gamma_c + \Gamma_r + \Gamma_v + \Gamma + J + J'} \langle J || R^{\Omega(K)} || J \rangle \times \\ & \times \sum_{C''_r} \left[\left\{ \begin{array}{cccc} \Gamma_r & \Gamma_v & \Gamma_o & \Gamma \\ C_r & C_v & C & C'_r \\ C''_r & C'_v & \Gamma_c & C' \end{array} \right\} \sum_{N''} K \begin{pmatrix} J_g & K_g & J_g \\ N C_r & n_r \Gamma_r & N'' C''_r \end{pmatrix} K \begin{pmatrix} J_g & l_g & J'_g \\ N'' C''_r & n_c \Gamma_c & N' C'_r \end{pmatrix} \right] \Bigg\}, \quad (3.61) \end{aligned}$$

où les crochets $[\dots]$ dans l'écriture de l'opérateur symbolisent le produit tensoriel symétrisé défini par

$$[A^{(\Gamma_1)} \times B^{(\Gamma_2)}]^{(\Gamma)} = \frac{1}{2} \left((A^{(\Gamma_1)} \times B^{(\Gamma_2)})^{(\Gamma)} + (-1)^{\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma} (B^{(\Gamma_2)} \times A^{(\Gamma_1)})^{(\Gamma)} \right).$$

On obtiendra un élément matriciel de cet opérateur en utilisant

$$\begin{aligned}
& \langle J_g M, J_g N C_r; \{v_s\} C_v; C \sigma | [D_m^{(l_g, l_g n_c \Gamma_c)} \times (R^{\Omega(K_g, n_r \Gamma_r)} \times \epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma_v)})^{(\Gamma_o)}]_{\alpha}^{(\Gamma)} \\
& \qquad \qquad \qquad |J'_g M', J'_g N' C'_r; \{v'_s\} C'_v; C' \sigma' \rangle = \\
& = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & l & J' \\ -M & m & M' \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} C & \Gamma & C' \\ \sigma & \alpha & \sigma' \end{pmatrix} \times \langle J_g, J_g N C_r; \{v_s\} C_v; C | | \\
& \qquad \qquad \qquad [D_m^{(l_g, l_g n_c \Gamma_c)} \times (R^{\Omega(K_g, n_r \Gamma_r)} \times \epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma_v)})^{(\Gamma_o)}]^{(\Gamma)} |J'_g, J'_g N' C'_r; \{v'_s\} C'_v; C' \rangle . \quad (3.62)
\end{aligned}$$

3.5.3 Élément matriciel du moment dipolaire

Pour ces éléments matriciels, on définit un pseudo-tenseur des cosinus directeurs [18], de symétrie 1_g dans ${}^L O(3)$ et F_1 dans T_d , et ceci en cohérence avec les conventions que nous avons choisi pour les fonctions de base rotationnelles. Le moment dipolaire est un opérateur de symétrie F_2 dans le repère lié à la molécule. Pour le calcul des intensités, nous considérons la composante suivant l'axe Z du repère lié au laboratoire du moment dipolaire, qui est alors, d'après ce qui précède, de symétrie A_2 . On montre que ces éléments matriciels sont donnés par²

$$\begin{aligned}
& \langle J_g, J_g N C_r; \{v_s\} C_v; C \sigma | [C^{(1_g, F_1)} \times (R^{\Omega(K_g, n_r \Gamma_r)} \times \epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma_v)})^{(F_2)}]^{(A_2)} \\
& \qquad \qquad \qquad |J'_g, J'_g N' C'_r; \{v'_s\} C'_v; \overline{C} \overline{\sigma} \rangle = \\
& = \frac{\sqrt{3}}{2} ([C][J][J'])^{1/2} \langle \{v_s\} C_v | | \epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma_v)} | | \{v'_s\} C'_v \rangle \times \left\{ (-1)^{J+J'} \langle J' | | R^{\Omega(K)} | | J' \rangle \times \right. \\
& \times \sum_{C''_r} \left[\begin{array}{c} \left\{ \begin{array}{cccc} \Gamma_r & \Gamma_v & F_2 & A_2 \\ C''_r & C'_v & C' & C_r \\ C''_r & C_v & F_1 & C \end{array} \right\} \sum_{N''} K \begin{pmatrix} J_g & 1_g & J'_g \\ N C_r & 0 F_1 & N'' C''_r \end{pmatrix} K \begin{pmatrix} J'_g & K_g & J'_g \\ N'' C''_r & n_r \Gamma_r & N' C'_r \end{pmatrix} \right] + \\
& \qquad \qquad \qquad + (-1)^{C_r+C'_r+C_v+C'_v+C+C'+\Gamma_r+\Gamma_v} \langle J | | R^{\Omega(K)} | | J \rangle \times \\
& \times \sum_{C''_r} \left[\begin{array}{c} \left\{ \begin{array}{cccc} \Gamma_r & \Gamma_v & F_2 & A_2 \\ C_r & C_v & C & C'_r \\ C''_r & C'_v & F_1 & C' \end{array} \right\} \sum_{N''} K \begin{pmatrix} J_g & K_g & J_g \\ N C_r & n_r \Gamma_r & N'' C''_r \end{pmatrix} K \begin{pmatrix} J_g & 1_g & J'_g \\ N'' C''_r & 0 F_1 & N' C'_r \end{pmatrix} \right] \Bigg\} , \quad (3.63)
\end{aligned}$$

où les couples (C, \overline{C}) et $(\sigma, \overline{\sigma})$ vérifient les règles de sélection correspondant à la symétrie A_2 (tableau A.2). Dans cette expression, on a implicitement réalisé la sommation des carrés des éléments matriciels par rapport aux nombres de projection M et M' relatifs au repère du laboratoire. Les intensités IR sont alors données par [18, 139]

$$S_{fi}^p = \frac{8\pi^3}{hcQ_{RV}(T)} L \frac{T_0}{T} \sigma_{fi} \epsilon_{C_i} \exp\left(-\frac{hc\sigma_i}{K_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\sigma_{fi}}{K_B T}\right)\right] |E.M.|^2, \quad (3.64)$$

σ_{fi} étant le nombre d'onde de la transition. ϵ_{C_i} et σ_i sont le poids statistique et le nombre d'onde du niveau inférieur de la transition. $E.M.$ est une combinaison linéaire d'éléments matriciels du moment dipolaire calculés entre les fonctions propres correspondant à la transition considérée.

²Cette relation, comme celle relative au tenseur de polarisabilité, ne sera valable que pour le calcul d'intensités.

3.5.4 Elément matriciel du tenseur de polarisabilité

Pour ces éléments matriciels, les cosinus directeurs sont soit de symétrie 0_g (de symétrie A_1 dans T_d), pour la partie isotrope, ou soit de symétrie 2_g (de symétrie E ou F_2 dans T_d), pour la partie anisotrope du tenseur de polarisabilité. L'opérateur final, exprimé dans le repère du laboratoire, est de symétrie A_1 . Ses éléments matriciels sont donnés par

$$\begin{aligned}
& \langle J_g, J_g N C_r; \{v_s\} C_v; C \sigma | [C^{(l_g, \Gamma)} \times (R^{\Omega(K_g, n_r \Gamma_r)} \times {}^\epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (\Gamma_v)})(\Gamma)]^{(A_1)} \\
& \quad |J'_g, J'_g N' C'_r; \{v'_s\} C'_v; C' \sigma' \rangle = \\
& = \frac{1}{2} \delta_{C, C'} \delta_{\sigma, \sigma'} (-1)^{C'_r + C'_v + C} ([J][J'][\Gamma])^{1/2} \langle \{v_s\} C_v | {}^\epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (\Gamma_v)} | \{v'_s\} C'_v \rangle \times \\
& \quad \times \left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma_v & C_v & C'_v \\ C & C'_r & C_r \end{array} \right\} \left\{ (-1)^{J+J'+\Gamma_r+\Gamma_v+\Gamma} \langle J' | R^{\Omega(K)} | J' \rangle \times \right. \\
& \times \sum_{C'_r} \left[\left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma_r & C''_r & C'_r \\ C_r & \Gamma_v & \Gamma \end{array} \right\} \sum_{N''} K \begin{pmatrix} J_g & l_g & J'_g \\ N C_r & 0 \Gamma & N'' C''_r \end{pmatrix} K \begin{pmatrix} J'_g & K_g & J'_g \\ N'' C''_r & n_r \Gamma_r & N' C'_r \end{pmatrix} \right] + \\
& \quad \left. + \langle J | R^{\Omega(K)} | J \rangle \times \right. \\
& \left. \times \sum_{C''_r} \left[\left\{ \begin{array}{ccc} \Gamma_r & C''_r & C_r \\ C'_r & \Gamma_v & \Gamma \end{array} \right\} \sum_{N''} K \begin{pmatrix} J_g & K_g & J_g \\ N C_r & n_r \Gamma_r & N'' C''_r \end{pmatrix} K \begin{pmatrix} J_g & l_g & J'_g \\ N'' C''_r & 0 \Gamma & N' C'_r \end{pmatrix} \right] \right\}. \tag{3.65}
\end{aligned}$$

On se contente, pour les spectres RAMAN, de calculer des intensités relatives. Celles-ci sont données par [139]

$$S_{fi}^{rel} = K \epsilon_{C_i} \exp\left(-\frac{hc\sigma_i}{K_B T}\right) (S_0 |I_{fi}|^2 + S_2 |A_{fi}|^2) \tag{3.66}$$

avec

$$S_0 = \sum_{\Gamma_1, \Gamma_2} |\langle 0, 0 | \Gamma_1, \Gamma_2 \rangle|^2, \text{ et} \tag{3.67}$$

$$S_2 = \sum_{\Gamma_1, \Gamma_2, m} |\langle 2, m | \Gamma_1, \Gamma_2 \rangle|^2. \tag{3.68}$$

$\langle l, m | \Gamma_1, \Gamma_2 \rangle$ (avec $\Gamma_i = X, Y$ ou Z — $i = 1, 2$) est un coefficient de STONE qui dépend de la polarisation des champs incident et diffusé et des conditions d'observation [139]. Comme pour le moment dipolaire, on calcule l'élément matriciel d'une combinaison linéaire d'opérateurs du tenseur de polarisabilité entre les fonctions propres du hamiltonien. I_{fi} est la partie isotrope de cet élément matriciel, et A_{fi} sa partie anisotrope.

Chapitre 4

Profils de bandes de rotation-vibration

Il nous faut, dans ce chapitre, préciser quelles sont les bases théoriques qui mènent au formalisme développé dans le chapitre 5 pour les calculs de coefficients d'élargissement. Dans cette optique, nous décrirons quelles sont les hypothèses et approximations qui mènent aux expressions des profils que nous utilisons. Nous détaillerons, bien entendu, les aspects concernant les modèles semi-classiques des coefficients d'élargissement et de déplacement des transitions de rotation-vibration.

4.1 Généralités

4.1.1 Définitions

La définition la plus générale d'un profil spectral de rotation-vibration peut être écrite de la manière suivante [41, 43, 140, 141] :

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \Theta(0) \Theta(t) \rangle_{AV}. \quad (4.1)$$

Cette relation exprime le fait que le spectre que l'on observe est la transformée de FOURIER de la moyenne de la fonction d'autocorrélation de l'opérateur de couplage entre le gaz et le rayonnement qui le traverse. Pour nous, Θ sera la composante suivant la direction de polarisation du champ incident du moment dipolaire de la molécule optiquement active. $\Theta(t)$ sera donc la représentation de HEISENBERG de ce même opérateur au temps t .

La moyenne, symbolisée par $\langle \dots \rangle_{AV}$, porte sur toutes les conditions initiales et toutes les évolutions possibles du système. Le calcul pratique de cette moyenne dépend des phénomènes physiques dont on veut rendre compte mais aussi des conditions thermodynamiques dans le gaz.

4.1.2 Profil spectral et relaxation collisionnelle

La littérature sur le sujet est évidemment très abondante. Nous nous sommes, entre autres, référés à l'article de revue de LÉVY et al. [141] et aux articles de référence [142–148]. Ici, il s'agit de caractériser l'évolution temporelle de l'opérateur Θ et de développer la moyenne $\langle \dots \rangle_{AV}$ lorsque les seuls processus que l'on envisage sont les interactions de l'ensemble des molécules actives avec le *bain de perturbateurs* qui les entoure. Il va de soit que ce ne sont pas les seuls effets à considérer pour rendre compte des principaux types de profils spectraux (cf. section 4.1.3). Dans une première étape, la moyenne de la relation (4.1) est exprimée comme

une somme de moyennes sur toutes les molécules optiquement actives du milieu. Ceci vient du fait que l'on peut négliger les corrélations entre molécules différentes dans les milieux gazeux (dilués) que nous considérons. Dans ces conditions, le profil spectral est proportionnel à la densité de molécules actives.

$$\langle \Theta(0) \Theta(t) \rangle_{AV} = n_1 \langle \theta(0) \theta(t) \rangle_{AV}, \quad (4.2)$$

où l'opérateur θ est maintenant relatif à une molécule optiquement active.

Introduction de l'espace de LIOUVILLE

Nous garderons la notation générale θ pour l'opérateur de couplage entre la matière et le rayonnement¹. L'étape suivante du calcul consiste à évaluer $\theta(t)$, et ceci en utilisant l'équation d'évolution de cet opérateur en représentation de HEISENBERG [140].

$$\frac{\partial}{\partial t} \theta(t) = i\hbar^{-1} [\mathcal{H}_M, \theta(t)] = i\hbar^{-1} \widehat{\mathcal{H}}_M \theta(t) = i\widehat{\mathcal{L}}_M \theta(t). \quad (4.3)$$

Ceci permet de définir le liouvillien associé au hamiltonien \mathcal{H}_M par

$$\widehat{\mathcal{L}}_M = \hbar^{-1} \widehat{\mathcal{H}}_M = \hbar^{-1} [\mathcal{H}_M, \quad]. \quad (4.4)$$

Nous rappelons dans l'annexe C.2 des propriétés utiles de l'espace de LIOUVILLE. Dans cette dernière expression, le hamiltonien \mathcal{H}_M est relatif à *une* molécule optiquement active, au bain de perturbateurs ainsi qu'à leur interaction.

On résoud alors l'équation (4.3) en posant

$$\theta(t) = \exp [i\widehat{\mathcal{L}}_M t] \theta(0). \quad (4.5)$$

On exprime ensuite la moyenne de la relation (4.2) sous la forme usuelle d'une trace :

$$\langle \cdots \rangle_{AV} = Tr [\rho \cdots] \quad (4.6)$$

et à ce stade intervient une hypothèse fondamentale concernant la structure de l'opérateur densité ρ .

Hypothèse du chaos moléculaire initial

Celle-ci consiste à prendre l'opérateur ρ comme un produit d'opérateurs densité relatifs à la molécule active et au bain de perturbateurs. On suppose en plus que ces opérateurs correspondent à un équilibre de MAXWELL-BOLTZMANN qui se conserve au cours du temps. Ceci revient à négliger les corrélations initiales entre molécules actives et perturbateurs. En indiquant par un "2" les grandeurs relatives au bain de perturbateurs, on écrira l'opérateur densité sous la forme

$$\rho = \rho_1(0) \rho_2(0). \quad (4.7)$$

¹Les opérateurs indicés par la lettre M seront relatifs au *système matériel* que l'on considère, sans prendre en compte le rayonnement électromagnétique qui le traverse ni l'interaction de ce rayonnement avec le système.

Nous utiliserons aussi une notation calligraphique (par exemple \mathcal{L}) pour un opérateur relatif à un ensemble de molécules actives et/ou de perturbateurs, et une notation normale (par exemple L) pour un opérateur relatif à une molécule active, un perturbateur ou un couple molécule active – perturbateur.

Cette hypothèse est aussi équivalente à se restreindre à des écarts en fréquence par rapport à une fréquence de résonance de la molécule active inférieurs à $K_B T$, $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ (à température ambiante) [141]. Pour les spectres que nous aurons à considérer, ceci sera toujours bien vérifié.

On pose ensuite

$$\widehat{\mathcal{L}}_M = \widehat{L}_1 + \widehat{\mathcal{L}}_2 + \hbar^{-1} \widehat{\mathcal{V}}_{12}, \quad (4.8)$$

où \widehat{L}_1 est un opérateur diagonal fournissant les fréquences de résonance de la molécule active. $\widehat{\mathcal{L}}_2$ donne les fréquences propres des molécules du bain de perturbateurs. $\widehat{\mathcal{V}}_{12}$ est le potentiel d'interaction de l'ensemble des molécules du bain avec la molécule active.

La transformée de FOURIER de la relation (4.1) est alors effectuée formellement, ce qui mène à l'expression

$$I(\omega) = -n_1 \frac{1}{\pi} \text{Im Tr}_1 \left(\rho_1 \theta \left[\omega \widehat{I} - \widehat{L}_1 - \langle \widehat{\mathcal{M}}(\omega) \rangle_2 \right]^{-1} \theta \right), \quad (4.9)$$

où \widehat{I} est l'identité dans l'espace de LIOUVILLE. $\langle \widehat{\mathcal{M}}(\omega) \rangle_2$ est une notation conventionnelle qui rappelle que cet opérateur contient toutes les informations sur les effets du bain de perturbateurs sur la molécule optiquement active. Dans une expression aussi générale, l'opérateur $\langle \widehat{\mathcal{M}}(\omega) \rangle_2$ n'est pas diagonal dans l'espace des raies, et dépend aussi de la fréquence ω .

On voit donc que l'on peut définir le profil de la relation (4.9) sous forme matricielle [141], en écrivant

$$I(\omega) \propto \text{Re} \left(\boldsymbol{\theta}^t \cdot [\mathbf{G}(\omega)]^{-1} \cdot \boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{\theta} \right), \quad (4.10)$$

où $\boldsymbol{\theta}$ est un vecteur d'éléments matriciels du l'opérateur θ , et

$$\mathbf{G}(\omega) = i \left(\omega \widehat{I} - \widehat{L}_1 - \widehat{\mathcal{M}}_2(\omega) \right). \quad (4.11)$$

\widehat{I} est la matrice identité. \widehat{L}_1 est la matrice diagonale des fréquences propres de la molécule active. $\widehat{\mathcal{M}}_2(\omega)$ est la matrice correspondante à l'opérateur $\langle \widehat{\mathcal{M}}(\omega) \rangle_2$. $\boldsymbol{\rho}$ est une matrice diagonale contenant les populations des niveaux initiaux des transitions.

4.1.3 Rappels sur les principaux types de profils

Considérons, pour rappeler simplement l'origine de ces profils, le cas d'une transition isolée. Nous omettrons, dans la plupart des relations qui suivent, le facteur $\rho_i |\theta_{if}|^2$ où ρ_i est la population du niveau initial de la transition et θ_{if} l'élément matriciel correspondant de l'opérateur θ . Le profil normalisé centré sur la fréquence ω_{fi} sera donc noté

$$i(\omega - \omega_{fi}) = \text{Re} \int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{fi})t} F(t), \quad (4.12)$$

où $\exp(i\omega_{fi}t)F(t)$ est la fonction d'autocorrélation correspondante.

Profil Doppler

L'expression d'un tel profil s'obtient en considérant que la seule modification de l'opérateur θ au cours du temps est un déphasage dû au mouvement de translation de la molécule par rapport à un observateur [140]. Lorsque l'on prend le vecteur vitesse de cette molécule dans la direction z , par exemple, on a

$$F_{Dop}(t) = \langle e^{ik_z v_z t} \rangle_{f(v_z)} \quad (4.13)$$

où k_z est la composante du vecteur d'onde correspondant à l'oscillation à la fréquence ω_{fi} . La distribution de la composante v_z est donnée par

$$f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{1/2} \exp \left(-mv_z^2/2K_B T \right), \quad (4.14)$$

où m est la masse de la molécule. Le profil normalisé s'écrit alors

$$i_{Dop}(\omega - \omega_{fi}) = \frac{1}{\Gamma_D} \left(\frac{\log 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[-\log 2 \left(\frac{\omega - \omega_{fi}}{\Gamma_D} \right)^2 \right], \quad (4.15)$$

où

$$\Gamma_D = \frac{\omega_{fi}}{c} \left[\frac{2K_B T}{m} \log 2 \right]^{1/2} \quad (4.16)$$

est la mi-largeur à mi-hauteur du profil.

Profil de Lorentz

Nous verrons dans la section 4.2 que ce type de profils résulte de l'approximation d'impact, qui est une simplification de la théorie menant au profil de la relation (4.10). La fonction d'autocorrélation prend ici la forme [149]

$$F_{Lor}(t) = \exp(-n_2 \bar{v} \sigma t) \quad (4.17)$$

qui est caractéristique d'un processus de relaxation. n_2 est la densité de perturbateurs. \bar{v} est la vitesse thermique relative moyenne du couple molécule active – perturbateur. σ est la section efficace (optique) pour la transition que l'on considère. Cette section est en général complexe : $\sigma = \sigma_{fi} - i\sigma'_{fi}$. Elle est définie à partir d'une moyenne sur les énergies de collision de sections efficaces à énergies fixées (relation (26) de la Réf. [141]), mais elle peut aussi être définie à partir d'une moyenne sur la distribution des modules des vitesses dans le gaz. Le profil résultant s'écrit alors

$$i_{Lor}(\omega - \omega_{fi}) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{fi}}{(\omega - \omega_{fi} - \Delta_{fi})^2 + \Gamma_{fi}^2}. \quad (4.18)$$

Γ_{fi} et Δ_{fi} sont la mi-largeur à mi-hauteur et le déplacement de la fréquence non-perturbée, pour cette transition. On pose usuellement

$$\Gamma_{fi} = P_2 \gamma_{fi} = n_2 \bar{v} \sigma_{fi}, \quad (4.19)$$

$$\Delta_{fi} = P_2 \delta_{fi} = n_2 \bar{v} \sigma'_{fi}, \quad (4.20)$$

où P_2 est la pression de perturbateurs. Ceci permet de rappeler les définitions de γ_{fi} et δ_{fi} , les coefficients d'élargissement et de déplacement, respectivement.

Profil de Voigt

Ce profil rend simultanément compte de l'effet DOPPLER dans le milieu et de l'effet des collisions, mais en considérant que ces deux effets sont statistiquement décorrélés. La fonction d'autocorrélation correspondante est alors un produit simple de celle du profil DOPPLER par celle du profil LORENTZ, où on effectue les opérations de moyenne respectives indépendamment. Pour cette raison, le profil résultant est un produit de convolution des deux profils précédents.

$$i_{Voigt}(\omega - \omega_{fi}) = i_{Dop}(\omega - \omega_{fi}) * i_{Lor}(\omega - \omega_{fi}) \quad (4.21)$$

Les algorithmes de calcul de ce type de profils sont bien connus [150–152]. Dans ceux-ci, on introduit d’abord la fonction de VOIGT K

$$i_{Voi}(\omega - \omega_{fi}) = \frac{\sqrt{\log 2/\pi}}{\Gamma_D} K(x, y) \quad (4.22)$$

$$K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{(x-t)^2 + y^2} dt, \quad (4.23)$$

avec

$$x = \sqrt{\log 2} \frac{\omega - \omega_{fi}}{\Gamma_D} \text{ (sans déplacement), et } y = \sqrt{\log 2} \frac{\Gamma_{fi}}{\Gamma_D} \quad (4.24)$$

Le calcul de $K(x, y)$ est alors effectué en posant

$$K(x, y) = \text{Re} [w(z)], \quad z = x + iy, \quad (4.25)$$

où la *fonction de probabilité complexe*

$$w(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{z-t} dt \quad (4.26)$$

est évaluée numériquement.

Profils de Galatry et Rautian

Pour ces types de profils, la fonction d’autocorrélation s’écrit aussi en deux parties. La première décrit les changements de phase de l’opérateur θ induits par collisions. Comme pour le profil LORENTZ, ces changements de phase sont en général complexes. La seconde partie contient les différences de phases dues aux mouvements de la molécule. Ici, par contre, on tient compte des modifications des vitesses des molécules dues aux collisions dans le milieu. Ceci se traduit, globalement, par une réduction de l’effet DOPPLER, ou effet DICKE. Il existe plusieurs profils décrivant ces effets.

- Dans le cadre d’une hypothèse de *collisions douces*, il faut un nombre important de collisions pour modifier de façon appréciable la vitesse de la molécule émettrice. Si on suppose, de plus, que les processus décrits plus haut sont statistiquement décorrélés, on utilisera le profil de GALATRY [153], que l’on peut écrire [133]

$$i_{Gal}(x, y, z) \propto \frac{1}{\sqrt{\pi}} \text{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp \left[(ix - y)t - \frac{1}{2z^2} (zt - 1 - e^{-zt}) \right] \quad (4.27)$$

où

- $x = [\omega - (\omega_{fi} + \Delta_{fi})]/\sigma_D$.
- $\sigma_D = (\omega_{fi}/c)[2K_B T/m]^{1/2} = \Gamma_D/[\log 2]^{1/2}$ est la mi-largeur à $1/e$ du profil DOPPLER correspondant à ce profil.
- $y = \Gamma_{fi}/\sigma_D$.
- $z = \beta/\sigma_D$ où β , qui est le taux de collisions changeant la vitesse de la molécule, est défini en unités de pulsation par

$$\beta = \frac{K_B T}{mD}.$$

D est ici le coefficient de diffusion de masse pour la molécule active dans le bain de perturbateurs.

On voit donc apparaître, dans le terme exponentiel, une première partie correspondant au profil LORENTZ, et une seconde partie qui est une généralisation du terme en t^2 caractéristique d'un profil DOPPLER simple.

- D'un autre côté, dans le cadre d'une hypothèse de *collisions fortes*, on suppose que la probabilité d'avoir un changement de vitesse $v' \rightarrow v$ lors d'une collision est indépendante de v' [154], et que la distribution des vitesses dans le milieu ne s'écarte pas d'une distribution de MAXWELL. Considérant, là encore, ces processus comme statistiquement décorrélés, on est amené à utiliser le profil de RAUTIAN et SOBEL'MAN symétrique [133, 154], que l'on peut écrire

$$i_{Rau}(x, r, s) \propto \operatorname{Re} \frac{w(x + ir)}{1 - \sqrt{\pi} s w(x + ir)}, \quad (4.28)$$

où w est la fonction de probabilité complexe déjà mentionnée et x a la même définition que pour le profil de GALATRY.

- $r = (\beta + \Gamma_{fi})/\sigma_D$. β a le même sens que plus haut, mais est ici défini en fonction du coefficient de diffusion optique dans le milieu.
- $s = \beta/\sigma_D$.

Les deux processus menant à ce profil peuvent aussi être corrélés (prise en compte de collisions changeant à la fois la phase et la vitesse de la molécule), ce qui implique un profil non symétrique [154].

On peut trouver d'autres expressions de profils tenant compte de ces phénomènes, par exemple celle développée par ROBERT et al. [155].

Profil de Rosenkranz

Il s'agit, pour ce type de profils, de décrire les effets de non-additivité des raies lorsque la densité de gaz augmente, ou lorsque, comme pour les toupies sphériques, un spectre présente des amas de raies peu espacées les unes des autres. Ces non-additivités proviennent principalement des couplages collisionnels entre les raies, ou line-mixing [141]. Le traitement théorique de ce type de problème est généralement réalisé dans le cadre de l'approximation d'impact où, contrairement aux aspects développés dans la section 4.2.2, on prend en compte les éléments non-diagonaux de la matrice G , donnant le profil spectral.

En développant à l'ordre un (en puissance de la pression ou de la densité de perturbateurs) les vecteurs propres et valeurs propres de la matrice

$$\widehat{\mathbf{L}}_1 + \widehat{\mathcal{M}}_2(\omega),$$

on est amené à utiliser, au lieu du profil de LORENTZ, le profil de ROSENKRANZ [156]. Pour une transition m donnée, on peut le définir par [157]

$$I_{Ros, m}(\omega - \omega_m) = \frac{1}{\pi} \rho_m \theta_m^2 \frac{\Gamma_{mm} + Y_m(\omega - \omega_m)}{(\omega - \omega_m)^2 + \Gamma_{mm}^2}. \quad (4.29)$$

Dans cette expression, il est nécessaire de réintroduire ρ_m , la population du niveau initial de la transition m et θ_m , le moment de transition correspondant. Γ_{mm} est la mi-largeur à mi-hauteur du profil LORENTZ. Ici, on néglige le déplacement de la fréquence propre de la transition.

On voit que l'on ajoute donc un profil dispersif au profil de LORENTZ, ce qui rend la raie asymétrique. Le facteur d'asymétrie Y_m est défini en fonction des moments de transition, des fréquences des autres raies et aussi des éléments non-diagonaux de la matrice de relaxation, i.e.

$$Y_m = 2 \sum_{q \neq m} \left[\frac{\theta_q}{\theta_m} \frac{\Gamma_{qm}}{\omega_m - \omega_q} \right]. \quad (4.30)$$

Notons, enfin, que ce type de profils est loin d'être le seul pour décrire les phénomènes de recouvrement de raies. Cf., par exemple, les Réfs. [158–160] et les références qui y sont citées.

4.2 Profil spectral dans l'approximation d'impact

Nous revenons, dans cette section, à l'expression générale (4.9) du profil spectral caractéristique de processus de relaxation. Il s'agit ici de donner une forme plus explicite à l'opérateur $\langle \widehat{\mathcal{M}}(\omega) \rangle_2$ en fonction du potentiel d'interaction entre molécules actives et perturbateurs. Pour le moment, le gaz a été séparé en *cellules* [145] indépendantes, chacune contenant une molécule active interagissant avec un bain de perturbateurs. Comme on le fait usuellement dans le cas des modèles semi-classiques dont nous parlerons dans la section 4.2.3, nous utiliserons un formalisme dépendant du temps. Plus exactement, nous utiliserons une représentation intermédiaire entre celle de SCHRÖDINGER et celle de HEISENBERG. Dans celle-ci, l'évolution temporelle des opérateurs est régie par le hamiltonien libre du système molécule active + perturbateur (sans interaction entre eux).

D'après les relations (4.5) et (C.13), on peut écrire

$$\begin{aligned} \theta(t) &= \exp \left[i \widehat{\mathcal{L}}_M t \right] \theta(0) = \exp \left[i \hbar^{-1} \left(\widehat{H}_1 + \widehat{\mathcal{H}}_2 + \widehat{\mathcal{V}}_{12} \right) t \right] \theta(0) \\ &= \exp_t \left[i \hbar^{-1} \int_0^t dt' \widehat{\mathcal{V}}_{12}(t') \right] \times \exp \left[i \hbar^{-1} \left(\widehat{H}_1 + \widehat{\mathcal{H}}_2 \right) t \right] \theta(0), \end{aligned} \quad (4.31)$$

où

$$\widehat{\mathcal{V}}_{12}(t') = \exp \left[i \hbar^{-1} \left(\widehat{H}_1 + \widehat{\mathcal{H}}_2 \right) t' \right] \widehat{\mathcal{V}}_{12} \exp \left[-i \hbar^{-1} \left(\widehat{H}_1 + \widehat{\mathcal{H}}_2 \right) t' \right] \quad (4.32)$$

et $\exp_t[\dots]$ est une exponentielle ordonnée dont nous rappelons la définition dans l'annexe C.3. Par analogie avec l'adjoint de l'opérateur d'évolution en représentation de SCHRÖDINGER, on note

$$\theta(t) = \widehat{\mathcal{U}}^{-1}(t) \exp \left[i \hbar^{-1} \left(\widehat{H}_1 + \widehat{\mathcal{H}}_2 \right) t \right] \theta(0). \quad (4.33)$$

En introduisant des relations de fermeture sur les états initiaux et finals des transitions sous la forme

$$1 = \sum_i |i\rangle \langle i|, \quad (4.34)$$

et en tenant compte de la relation (C.9), on peut réécrire la relation (4.1) sous la forme

$$\begin{aligned} I(\omega) &\propto \frac{1}{\pi} n_1 \text{Re} \left[\sum_{if, i'f'} \rho_1^i \langle i | \theta | f \rangle \langle f' | \theta | i' \rangle \times \right. \\ &\quad \left. \times \int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{f'i'})t} \langle \langle f | \widehat{\mathcal{U}}^{-1}(t) \rangle_2 | f' i' \rangle \rangle \right], \end{aligned} \quad (4.35)$$

avec

$$\langle \widehat{\mathcal{U}}^{-1}(t) \rangle_2 = \langle \exp_t \left[i \hbar^{-1} \int_0^t dt' \widehat{\mathcal{V}}_{12}(t') \right] \rangle_2. \quad (4.36)$$

4.2.1 Hypothèses fondamentales

Hypothèse 1 : Durée infiniment courte des collisions

Celle-ci consiste à négliger la durée d'une collision devant le temps qui les sépare, ou d'une façon équivalente, à négliger la distance moyenne sur laquelle l'interaction entre les molécules a une valeur appréciable devant le libre parcours moyen dans le gaz. C'est une hypothèse raisonnable dans les milieux gazeux que nous considérons. Celle-ci implique que la fonction d'autocorrélation de θ décroît très rapidement au cours du temps. A la limite, l'opérateur $\langle \widehat{\mathcal{M}}(\omega) \rangle_2$ devient indépendant de ω .

Hypothèse 2 : L'effet du bain de perturbateurs se réduit à une suite de collisions binaires indépendantes

Dans une théorie plus générale [145, 161], il faudrait considérer tous les processus de collision à n corps possibles. On montre que, sous cette hypothèse, tous les termes de la série perturbative définissant l'opérateur $\langle \widehat{\mathcal{M}}(\omega) \rangle_2$ sont proportionnels à la densité (au nombre) de perturbateurs. Le problème s'en trouve donc réduit à une moyenne sur un ensemble de collisions binaires décorréelées. Dans ces conditions, le liouvillien du système s'écrira

$$\widehat{L}_M = \widehat{L}_1 + \widehat{L}_2 + \hbar^{-1} \widehat{V}_{12}, \quad (4.37)$$

où \widehat{L}_2 est relatif à un perturbateur, et \widehat{V}_{12} est un potentiel d'interaction binaire.

Ces deux hypothèses permettent d'écrire

$$\begin{aligned} \langle \widehat{\mathcal{M}}(\omega) \rangle_2 &= n_2 \langle \widehat{M}(0) \rangle_2 \\ &= in_2 \widehat{W}, \end{aligned} \quad (4.38)$$

ce qui définit \widehat{W} , la *matrice de relaxation*.

4.2.2 Eléments diagonaux de la matrice de relaxation

Dans ce qui suit, nous nous restreignons aux éléments diagonaux de l'opérateur $\langle \widehat{U}^{-1}(t) \rangle_2$. Ceci revient à négliger le couplage collisionnel entre les transitions, ou de façon équivalente, à considérer que le profil de bande est la somme des profils individuels des raies isolées les unes des autres. La relation (4.35) se réduit alors à

$$I(\omega) \propto \frac{1}{\pi} n_1 \sum_{i,f} \rho_1^i |\langle i|\theta|f \rangle|^2 \operatorname{Re} \left[\int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{fi})t} \langle\langle fi|\widehat{U}^{-1}(t)\rangle_2|fi \rangle\rangle \right]. \quad (4.39)$$

La moyenne sur les variables du bain de perturbateurs, ainsi que l'élément matriciel diagonal (qui est aussi une opération de moyenne) sont calculés en utilisant un développement en cumulants [162–165]. Schématiquement, ceci revient à exprimer la moyenne d'une exponentielle comme l'exponentielle d'une moyenne, i.e.

$$\begin{aligned} \langle\langle fi|\langle \exp_t \left[i\hbar^{-1} \int_0^t dt' \widehat{V}_{12}(t') \right] \rangle_2|fi \rangle\rangle &= \\ &= \exp \left[\left(\langle\langle fi|\langle \exp_t \left[i\hbar^{-1} \int_0^t dt' \widehat{V}_{12}(t') \right] - \widehat{I} \rangle_2|fi \rangle\rangle \right)_{(C)} \right]. \end{aligned} \quad (4.40)$$

L'indice (C) signifie que seuls les moyennes ou éléments matriciels *connectés* sont à considérer dans le développement de l'argument de l'exponentielle.

Lorsque l'on prend en compte les hypothèses 1 et 2 énoncées plus haut, on montre que la relation (4.39) s'écrit

$$I(\omega) \propto \frac{1}{\pi} n_1 \sum_{i,f} \rho_1^i \operatorname{Re} \langle\langle fi | [i(\omega\hat{T} - \hat{L}_1) + n_2\hat{W}]^{-1} |fi \rangle\rangle, \quad (4.41)$$

où on peut maintenant donner une forme plus explicite à la matrice de relaxation :

$$\hat{W} = \langle\hat{T} - \hat{S}\rangle_2. \quad (4.42)$$

\hat{S} est l'opérateur de diffusion défini par

$$\hat{S} = \exp_t \left[i\hbar^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt \widehat{V}_{12}(t) \right]. \quad (4.43)$$

Le changement de notation rappelle que V_{12} est un potentiel d'interaction entre *une* molécule optiquement active et *un* perturbateur.

Il existe plusieurs méthodes et approximations pour le calcul des éléments matriciels diagonaux de l'opérateur \hat{W} . Certaines méthodes traitent de manière quantique les degrés de liberté de translation des molécules [144, 148]. Elles n'ont pu être appliquées qu'à des systèmes simples tels que HD , CO , HCl , $HCN - He$ [166, 167] ou HCl , HF , $CO_2 - Ar$ [168, 169]². Il existe aussi un certain nombre de simplifications des approches purement quantiques pour le calcul des éléments matriciels de la matrice de relaxation ou de l'opérateur de diffusion. Parmi celles-ci, citons l'approximation IOS [171] et l'approximation ECS [172]. Des applications des méthodes purement quantiques au cas où, à la fois, molécule active et perturbateur sont des molécules polyatomiques ont été réalisées très récemment [173]. Les modèles semi-classiques que nous décrivons dans la suite ont été plus largement appliqués à ce type de problèmes.

Il est nécessaire, pour cette description, de donner une forme plus explicite aux vecteurs propres de la molécule optiquement active. En fait, pour tirer avantage de la propriété d'isotropie (ou d'invariance) de l'opérateur \hat{S} dans l'espace de LIOUVILLE, les vecteurs de l'espace de HILBERT doivent être couplés [146], pour former un vecteur dans l'espace de LIOUVILLE ayant la symétrie de l'opérateur θ . Considérons le cas simple où ces vecteurs propres peuvent s'écrire

$$|\{v\}J_\tau M \rangle,$$

M étant la projection du moment angulaire \vec{J} sur l'axe intermoléculaire. $\{v\}$ rassemble tous les nombres quantiques supplémentaires nécessaires à l'étiquetage des états propres. Les vecteurs couplés dans l'espace de LIOUVILLE doivent alors s'écrire

$$\begin{aligned} |(\{v_f\}J_f, \{v_i\}J_i); L_\beta M_L \rangle\rangle &= (-1)^{L-M_L} [L]^{1/2} \sum_{M_i, M_f} (-1)^{J_i-M_i} \times \\ &\times \begin{pmatrix} J_f & J_i & L \\ M_f & -M_i & -M_L \end{pmatrix} |\{v_f\}J_{f\tau} M_f \rangle \left(|\{v_i\}J_{i\tau} M_i \rangle \right)^+. \end{aligned} \quad (4.44)$$

Dans cette relation, la règle sur les parités

$$\tau \times \tau' \times \beta = g$$

²Les auteurs de ces derniers travaux mettent à la disposition de la communauté un code informatique [170], permettant de traiter ce type de problème, disponible à l'URL <http://molscat.giss.nasa.gov/MOLSCAT/>.

doit être vérifiée. L est le rang tensoriel de l'opérateur θ . La forme particulière de ce couplage correspond à un changement de variance du vecteur $(|\{v_i\}J_iM_i \rangle)^+$ afin qu'il ait les mêmes lois de transformation (dans des opérations de rotation) que le vecteur $|\{v_f\}J_fM_f \rangle$ [136]. Le vecteur de type bra est donné par une relation analogue. Nous verrons dans la section 5.3 que le cas des molécules toupies sphériques est plus compliqué car il nécessite un couplage double. Dans la suite, pour simplifier, nous garderons la notation $|\{v\}JM \rangle$ pour les états propres de la molécule active ou du perturbateur, en sous-entendant les indices de parité.

Pour être cohérent avec la relation (4.44), nous devons utiliser le théorème de WIGNER-ECKART [relation (3.17)] en remplaçant les symboles V par les symboles $3J$, pour réécrire la relation (4.39) sous la forme

$$I(\omega) \propto \frac{1}{\pi} n_1 \sum_{\{v_i\}J_i, \{v_f\}J_f} \frac{1}{[J_i]} \rho_{\{v_f\}, J_f} \left| \langle \{v_i\}J_i | \theta^{(L)} | \{v_f\}J_f \rangle \right|^2 \times \quad (4.45)$$

$$\times \text{Re} \left[\int_0^\infty dt e^{-i(\omega - \omega_{fi})t} \langle \langle (\{v_f\}J_f, \{v_i\}J_i); L | \langle \hat{U}^{-1}(t) \rangle_2 | (\{v_f\}J_f, \{v_i\}J_i); L \rangle \rangle \right].$$

C'est sous cette forme de l'élément matriciel dans l'espace de LIOUVILLE que l'on applique le développement en cumulants (4.40) afin d'obtenir une forme exponentielle permettant d'effectuer la transformée de FOURIER.

4.2.3 Modèles semi-classiques

Il s'agit, dans ce type de modèles, de simplifier l'opération de moyenne sur le bain de perturbateurs compte tenu des énergies (ou des longueurs d'ondes) associées aux divers degrés de liberté du problème. La longueur d'onde de DE BROGLIE associée au mouvement de translation relative d'un couple de molécules est donnée par

$$\lambda_{trans} = h \left(\frac{\pi}{8K_B T \mu} \right)^{1/2}. \quad (4.46)$$

A température ambiante et pour un couple moléculaire de masse réduite $\mu \approx 1 - 3 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$, on a

$$\lambda_{trans} \approx 3 - 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}. \quad (4.47)$$

Pour une molécule comme le méthane, les longueurs d'onde caractéristiques d'une énergie rotationnelle ($\approx 50 \text{ cm}^{-1}$) et d'une énergie vibrationnelle ($\approx 1500 \text{ cm}^{-1}$) sont respectivement

$$\begin{aligned} \lambda_{rot} &\approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}, \text{ et} \\ \lambda_{vib} &\approx 0.7 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 7 \text{ } \mu\text{m}. \end{aligned} \quad (4.48)$$

On considère alors les degrés de liberté de translation comme des variables non quantifiées, c'est à dire classiques. Ceci revient aussi à négliger l'extension spatiale du paquet d'ondes associé à la translation relative des molécules. Les degrés de liberté internes de la molécule optiquement active et du perturbateur restent, évidemment, quantifiés. Dans ces conditions, la moyenne sur le bain de perturbateurs se scinde en deux parties

$$\langle \cdots \rangle_2 = \text{Tr}_2 [\rho_2 \langle \cdots \rangle_{Cl}], \quad (4.49)$$

où $\langle \cdots \rangle_{Cl}$ est une moyenne classique sur tous les mouvements de translation relative possibles des molécules.

Les modèles que nous décrivons sont basés sur un développement perturbatif de l'opérateur \widehat{S} tronqué à l'ordre deux. Le terme d'ordre un contribue au déplacement de la raie tandis que le terme d'ordre deux contribue à l'élargissement et, selon le modèle, au déplacement de la fréquence propre de la transition. Le développement en cumulants de la relation (4.40) contient donc deux termes que l'on peut noter schématiquement

$$\langle \widehat{V}_{12}(t') \rangle_{(C)} = \langle \widehat{V}_{12}(t') \rangle, \quad (4.50)$$

$$\begin{aligned} \langle \widehat{V}_{12}(t'') \widehat{V}_{12}(t') \rangle_{(C)} &= \langle \widehat{V}_{12}(t'') \widehat{V}_{12}(t') \rangle - \langle \widehat{V}_{12}(t'') \rangle \langle \widehat{V}_{12}(t') \rangle \\ &\approx \langle \widehat{V}_{12}(t'') \widehat{V}_{12}(t') \rangle. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Dans la relation (4.51), on considère que le milieu est suffisamment dilué pour que le terme non-linéaire avec la densité de perturbateurs soit négligeable.

Modèle d'Anderson, Tsao et Curnutte (ATC)

Les bases de ce modèle sont décrites dans les Réfs. [41] et [174–176]. Certains auteurs utilisent aussi la dénomination “QFT Theory” (pour Quantum FOURIER Transform Theory) [177–180], mais il s'agit d'une forme équivalente à la théorie que nous décrivons.

Ici, les trajectoires relatives des molécules, traitées classiquement, sont supposées rectilignes et parcourues à vitesses constantes :

$$\vec{R}(t) = \vec{b} + \vec{v}t. \quad (4.52)$$

La moyenne classique sur le bain de perturbateurs prend alors la forme [43]

$$\begin{aligned} \langle \dots \rangle_{Cl} &= \frac{1}{V} \int_0^\infty dv v 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp(-\mu v^2 / 2K_B T) \times \\ &\times \int_0^\infty 2\pi b db \int_{-\infty}^\infty dt_0 \{ \dots \} \end{aligned} \quad (4.53)$$

où V est le volume du gaz. v est la vitesse relative à l'infini. μ est la masse réduite du couple molécule active + perturbateur. b est le paramètre d'impact. t_0 est l'instant de plus courte approche des molécules. On retrouve, dans cette expression, la distribution des modules des vitesses relatives dans le gaz. On pose

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp(-\mu v^2 / 2K_B T). \quad (4.54)$$

Les expressions des coefficients d'élargissement et de déplacement, dans le cadre de cette théorie, sont obtenues en plusieurs étapes.

1. Le développement en cumulants, tronqué à l'ordre deux, est simplifié conformément aux relations (4.50) et (4.51).
2. On extrait de la moyenne classique la somme sur les temps de plus courte approche. L'hypothèse de collisions infiniment courtes permet alors d'effectuer les substitutions

$$\int_{-\infty}^\infty dt_0 \int_0^t dt' \{ \dots \} \rightarrow t \int_{-\infty}^\infty dt' \{ \dots \} \quad (4.55)$$

et

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt_0 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \{ \dots \} \rightarrow \frac{t}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \{ \dots \} \quad (4.56)$$

dans les termes d'ordre un et deux respectivement. Dans le cadre de la théorie ATC, la partie imaginaire du terme de second ordre qui, comme on va le voir dans la théorie RB, provient de la non-commutativité du potentiel à deux instants différents, est négligé. Nous pouvons alors effectuer la transformée de FOURIER menant au profil de LORENTZ.

3. Les deux termes à considérer sont proportionnels au nombre (N_2) de perturbateurs. On pose alors

$$n_2 = \frac{N_2}{V} = L \frac{T_0 P_2}{T P_0}, \quad (L \text{ est le nombre de LOSCHMIDT}^3). \quad (4.57)$$

Le gaz de perturbateurs est donc assimilé à un gaz parfait.

4. Les vecteurs de l'espace de LIOUVILLE sont ensuite découplés conformément à la relation (4.44). On développe alors les éléments matriciels de $\widehat{V}_{12}(t')$ et $\widehat{V}_{12}(t'')\widehat{V}_{12}(t')$ avec la relation (C.10).

On montre finalement que

$$\ll (\{v_f\}J_f, \{v_i\}J_i); L | \langle \widehat{U}^{-1}(t) \rangle_2 | (\{v_f\}J_f, \{v_i\}J_i); L \gg = \exp(-2\pi c P_2 [\gamma_{fi} - i\delta_{fi}] t) \quad (4.58)$$

où γ_{fi} et δ_{fi} sont en unités de nombres d'onde par unités de pressions.

En fin de compte

$$\begin{aligned} i\delta_{fi} - \gamma_{fi} &= \frac{1}{2\pi c} L \frac{T_0}{T P_0} \sum_{\{v_2\}, J_2} \rho_{\{v_2\}, J_2} \int_0^{\infty} v f(v) dv \times \\ &\times \int_0^{\infty} 2\pi b db S(b, v, \{2\}), \end{aligned} \quad (4.59)$$

où $\rho_{\{v_2\}, J_2}$ est la population de l'état ($\{v_2\}, J_2$). Cette expression, à un facteur près, correspond à une forme développée des éléments matriciels diagonaux des deux premiers termes de la relation (4.42). On a

$$S(b, v, \{2\}) = iS_1(b, v, \{2\}) - S_2(b, v, \{2\}) \quad (4.60)$$

Un des principaux inconvénients du modèle que nous décrivons est le fait que $S(b, v, \{2\})$ est une fonction divergente pour les petits paramètres d'impact. Ceci est incohérent avec le fait que la moyenne d'un opérateur d'évolution, qui est un opérateur unitaire, est une quantité qui doit rester inférieure à un. C'est pour cette raison qu'est introduite une procédure dite de *cut-off*, en considérant le paramètre d'impact tel que

$$S(b_0, v, \{2\}) = 1. \quad (4.61)$$

On fait alors les approximations suivantes

$$S_1(b, v, \{2\}) = 0, \quad \text{pour } b < b_0, \quad (4.62)$$

et

$$S_2(b, v, \{2\}) = 1, \quad \text{pour } b < b_0. \quad (4.63)$$

² $L = 2.686754 \times 10^{19}$ molecules.cm⁻³.

Ces relations traduisent le fait que, pour les petits paramètres d'impact, d'une part les collisions sont assez fortes pour interrompre totalement le rayonnement de la molécule et que d'autre part les changements rapides de phase au cours du temps induits par ces collisions sont en moyenne nuls [41].

Afin d'alléger l'écriture des termes S_1 et S_2 , nous définissons $\{\gamma\}$ comme étant l'ensemble des indices $\{v\}$, J et M .

Terme S_1 Ce terme est donné par

$$S_1(b, v, \{2\}) = \hbar^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \left(\frac{1}{[J_f][J_2]} \sum_{M_f, M_2} [\langle \{\gamma_f\}, \{\gamma_2\} | V_{12}^{iso}(\vec{b} + \vec{v}t') | \{\gamma_f\}, \{\gamma_2\} \rangle] - \frac{1}{[J_i][J_2]} \sum_{M_i, M_2} [\langle \{\gamma_i\}, \{\gamma_2\} | V_{12}^{iso}(\vec{b} + \vec{v}t') | \{\gamma_i\}, \{\gamma_2\} \rangle] \right). \quad (4.64)$$

Ce terme ne contient, en fait, que les éléments matriciels de la partie isotrope du potentiel, du fait des relations d'orthogonalité des symboles $3J$. Ce terme n'est non nul que si V_{12}^{iso} possède une dépendance vibrationnelle. S_1 est donc traditionnellement appelé le terme de *déphasage vibrationnel*. Ce terme traduit aussi les fluctuations moyennes des niveaux initial et final de la transition considérée sous l'effet des collisions.

Terme S_2 On montre que ce terme se scinde en trois parties, chacune ayant une signification particulière.

$$S_2(b, v, \{2\}) = S_{2,f}^{outer}(b, v, \{2\}) + S_{2,i}^{outer}(b, v, \{2\}) + S_{2,fi}^{middle}(b, v, \{2\}) \quad (4.65)$$

Le premier terme est donné par

$$S_{2,f}^{outer}(b, v, \{2\}) = \frac{\hbar^{-2}}{2[J_f][J_2]} \sum_{M_f, M_2} \sum_{\substack{\{v_f\} J_f M_f' \\ \{v_2'\} J_2' M_2'}} \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i(\omega_{ff'} + \omega_{22'})t'} \times \langle \{\gamma_f\}, \{\gamma_2\} | V_{12}^{aniso}(\vec{b} + \vec{v}t') | \{\gamma_f'\}, \{\gamma_2'\} \rangle \right|^2, \quad (4.66)$$

où on a posé

$$\omega_{ab} = \hbar^{-1} [E_{\{\gamma_a\}} - E_{\{\gamma_b\}}].$$

Le terme $S_{2,i}^{outer}$ est donné par une relation analogue à (4.66) où il suffit de remplacer f par i . Ces deux termes rendent globalement compte des effets des collisions inélastiques sur les niveaux initial et final de la transition considérée.

On a aussi

$$S_{2,fi}^{middle}(b, v, \{2\}) = \quad (4.67)$$

$$= -\hbar^{-2} \frac{[L]}{[J_2]} \sum_{\substack{M_i M_f M_i' M_f' \\ M_2}} \sum_{\{v_2'\} J_2' M_2'} (-1)^{M_i + M_i'} \begin{pmatrix} J_i & L & J_f \\ -M_i' & -M_L & M_f' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_i & L & J_f \\ -M_i & -M_L & M_f \end{pmatrix} \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i\omega_{22'}t'} \langle \{v_f\} J_f M_f, \{v_2\} J_2 M_2 | V_{12}^{aniso}(\vec{b} + \vec{v}t') | \{v_f\} J_f M_f', \{v_2'\} J_2' M_2' \rangle \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{-i\omega_{22'}t'} \langle \{v_i\} J_i M_i', \{v_2'\} J_2' M_2' | V_{12}^{aniso}(\vec{b} + \vec{v}t') | \{v_i\} J_i M_i, \{v_2\} J_2 M_2 \rangle.$$

Ce terme, qui est diagonal dans les états propres de la molécule active, mais non diagonal par rapport aux nombres de projection correspondants, traduit les effets des collisions élastiques réorientant les molécules.

Comme nous l'avons déjà signalé, ce modèle a été appliqué au méthane [46–50], mais il est plus adapté à l'eau ou à l'ozone [177–180], où les forces électrostatiques jouent un rôle plus important dans le processus d'élargissement.

Modèle de Robert et Bonamy (RB)

Dans la Réf. [12], ROBERT et BONAMY ont proposé un certain nombre d'améliorations à la théorie ATC. Celles-ci peuvent être résumées en quatre points.

1. Ré-exponentiation des éléments matriciels de l'opérateur de diffusion.

Cette nouvelle expression des éléments matriciels est une application du *Linked Cluster Theorem*, démontré par BLOCH, dans le cadre de son approche diagrammatique de la théorie des perturbations [162]. Pour adapter ce théorème au cas de l'opérateur \hat{S} , on introduit les vecteurs de l'espace de LIOUVILLE associés aux états du bain de perturbateurs. Ces vecteurs doivent aussi être couplés pour former un vecteur totalement symétrique [12]. En utilisant la relation (C.14), le théorème s'énonce alors comme suit

$$\langle\langle fi|\langle\hat{S}\rangle_2|fi\rangle\rangle = \sum_{2,2'} \rho_2 \langle\langle f2'i2'|\hat{S}|f2i2\rangle\rangle_{(L)} \exp \left[\left(\langle\langle f2i2|\hat{S}|f2i2\rangle\rangle - \hat{I} \right)_{(C)} \right] \quad (4.68)$$

où les indices (L) et (C) représentent les parties *liées* et *connectées* des diagrammes selon la définition de BLOCH. Le gros avantage de cette propriété est qu'elle permet de s'affranchir de la procédure de cut-off (préservation des propriétés d'unitarité de l'opérateur \hat{S}) [165, 181, 182].

2. Introduction de la partie imaginaire du terme de second ordre.

Ces parties imaginaires sont introduites pour les termes inélastiques $S_{2,f}^{outer}$ et $S_{2,i}^{outer}$, qui peuvent être vus comme les transformées de FOURIER de la fonction d'autocorrélation du potentiel [43]. Dans la théorie générale [145], le terme d'ordre deux contient l'*opérateur résolvant*

$$\frac{1}{\omega - \widehat{L}_1 - \widehat{L}_2}, \quad (4.69)$$

qui est fonction de la variable complexe ω . Les éléments matriciels de cet opérateur présentent des pôles simples aux valeurs propres de l'opérateur $\widehat{L}_1 + \widehat{L}_2$. L'intégration sur la variable ω est donc réalisée en contournant ces pôles [183]. Cette intégrale se scinde alors en deux parties. On écrit donc symboliquement l'opérateur (4.69) sous la forme

$$\frac{1}{\omega - \widehat{L}_1 - \widehat{L}_2} = P \frac{1}{\omega' - \widehat{L}_1 - \widehat{L}_2} - i\pi\delta(\omega' - \widehat{L}_1 - \widehat{L}_2). \quad (4.70)$$

Dans cette relation, $\omega = \omega' + i\epsilon$ et le premier membre représente en fait une limite lorsque ϵ tend vers zéro par valeur positive. La première partie du second membre signifie que la partie principale de CAUCHY, aux valeurs propres de $\widehat{L}_1 + \widehat{L}_2$, est à considérer lorsque l'on intègre sur ω' . C'est ce terme qui fournit la partie imaginaire des termes de second ordre.

La seconde partie du second membre est le résidu de l'intégrale, aux valeurs propres de $\widehat{L}_1 + \widehat{L}_2$. Cette partie correspond donc aux termes $S_{2,f}^{outer}$ et $S_{2,i}^{outer}$ habituels.

On peut aussi remarquer que les éléments matriciels de l'opérateur (4.69) correspondent aussi à la transformée de FOURIER d'un échelon de HEAVISIDE $Y(\tau)$ [184, 185] (où τ est le temps d'autocorrélation du potentiel d'interaction), ce qui rend compte de la non-commutativité de \widehat{V} à deux instants différents.

Le terme de réorientation ne fournit pas de contributions imaginaires [186]. Il apparaît donc un terme de déphasage d'ordre deux qui se sépare en deux contributions relatives au niveau inférieur et supérieur de la transition. Ces termes consistent donc une correction rovibrationnelle au terme de déphasage vibrationnel.

3. Prise en compte des interactions à courte distance.

La théorie ATC fournit des résultats réalistes pour des couples moléculaires dont l'interaction est principalement gouvernée par les forces électrostatiques. Pour la plupart des couples moléculaires, il est toutefois nécessaire de considérer les interactions à courte distance. Dans la majorité des applications de la théorie que nous décrivons, celles-ci sont incluses empiriquement, sous la forme d'un potentiel atome-atome de LENNARD-JONES. Nous développerons dans la section 5.1 ce type de potentiel pour l'interaction XY_4 -atome.

4. Trajectoires relatives paraboliques.

Dans la théorie ATC, les trajectoires relatives des molécules ne sont pas affectées par leur interaction. Il est plus réaliste d'introduire des trajectoires modifiées par une moyenne sphérique (isotrope) du potentiel d'interaction [187, 188]. On introduit donc, dans la théorie RB, un terme d'ordre deux dans le développement de TAYLOR de la trajectoire en fonction du temps. Nous détaillerons cet aspect dans la section 5.2.

Tenant compte de ces différents points, les coefficients d'élargissement et de déplacement sont donnés par [12]

$$\begin{aligned} \gamma_{fi} (cm^{-1}.atm^{-1}) &= \frac{1}{2\pi c} L \frac{T_0}{TP_0} \sum_{\{v_2\}, J_2} \rho_{\{v_2\}, J_2} \int_0^\infty v f(v) dv \int_{r_{C_0}}^\infty 2\pi r_c dr_c \times \\ &\times \left[\left(1 - \left(1 - S_{2,fi}^{(L)} \right) e^{-(S_{2,f} + S_{2,i} + S_{2,fi}^{(C)})} \right) \cos \left[\left(S_{1,f} + S'_{2,f} \right) - \left(S_{1,i} + S'_{2,i} \right) \right] \right], \end{aligned} \quad (4.71)$$

et

$$\begin{aligned} \delta_{fi} (cm^{-1}.atm^{-1}) &= \frac{1}{2\pi c} L \frac{T_0}{TP_0} \sum_{\{v_2\}, J_2} \rho_{\{v_2\}, J_2} \int_0^\infty v f(v) dv \int_{r_{C_0}}^\infty 2\pi r_c dr_c \times \\ &\times \left[\left(1 - S_{2,fi}^{(L)} \right) e^{-(S_{2,f} + S_{2,i} + S_{2,fi}^{(C)})} \sin \left[\left(S_{1,f} + S'_{2,f} \right) - \left(S_{1,i} + S'_{2,i} \right) \right] \right]. \end{aligned} \quad (4.72)$$

Dans ces expressions, les termes $S_{2,f}$, $S_{2,i}$, $S_{2,fi}^{(C)}$, $S_{1,f}$ et $S_{1,i}$ sont formellement équivalents aux termes correspondants de la théorie ATC. Le terme $S_{2,fi}^{(L)}$ provient de l'élément matriciel lié (non diagonal par rapport aux états des perturbateurs) de l'opérateur \widehat{S} . Les termes $S'_{2,f}$ et $S'_{2,i}$ sont les déphasages d'ordre deux. Leurs expressions sont développées dans la Réf. [12]. Le sens des autres symboles non encore définis sera précisé dans le chapitre 5.

Mise à part celle que nous présentons, il y a peu d'applications de cette théorie au cas des molécules tétraédriques [51]. On trouve plutôt des applications à CO_2 [189, 190], à l'eau [191–195], à l'ozone [196–198], à C_2H_2 [199] ou encore à CO et OCS [200, 201]. Dans un bon nombre de ces applications, les coefficients d'élargissement calculés sont trouvés en meilleur accord avec l'expérience que ceux calculés à partir de la théorie ATC.

Chapitre 5

Le cas du système XY_4 –atome

Dans ce chapitre, nous développons les éléments analytiques qui nous ont servi pour les calculs semi-classiques de coefficients d'élargissement des transitions IR des molécules de type XY_4 perturbées par un gaz rare. Il nous est apparu que le modèle susceptible de donner les meilleurs résultats était celui développé par ROBERT et BONAMY (cf. section 4.2.3), adapté au cas des molécules tétraédriques. A partir des différentes études réalisées sur les systèmes méthane – gaz rares (cf. section 2.1.4), il nous a aussi semblé que le potentiel d'interaction pour ce type de système pouvait être représenté par un potentiel atome-atome effectif. Dans certaines applications du modèle que nous utilisons, les trajectoires restent linéaires avec une vitesse dépendante du potentiel isotrope. Nous préférons employer des trajectoires paraboliques.

5.1 Potentiel atome-atome

L'interaction entre une molécule tétraédrique et un atome est représentée par un potentiel atome-atome de type LENNARD-JONES. Ce potentiel tient phénoménologiquement compte des interactions principales pour cette paire moléculaire, c'est à dire les interactions de dispersion et à courte distance.

En toute généralité, un potentiel de ce type est donné par¹

$$V_{LJ}^{at-at} = \sum_{i,j} \left[\frac{d_{1i,2j}}{r_{1i,2j}^{12}} - \frac{e_{1i,2j}}{r_{1i,2j}^6} \right] \quad (5.1)$$

où les indices i et j sont relatifs aux atomes des molécules 1 et 2. $r_{1i,2j}$ est la distance séparant ces atomes. Les e et d sont les paramètres des potentiels d'interaction entre atomes. On pose souvent $e = 4\epsilon\sigma^6$ et $d = 4\epsilon\sigma^{12}$. ϵ est alors la profondeur du potentiel et σ le rayon de sphère dure : La valeur de r où le potentiel s'annule.

Il existe plusieurs méthodes de détermination des paramètres d'interaction entre atomes :

- On peut utiliser les paramètres issus d'études sur d'autres paires moléculaires (cf., par exemple, la Réf. [202]).
- On peut, à partir des paramètres d'interaction entre une paire d'atomes de type A et une paire d'atomes de type B, déterminer les paramètres d'interaction entre un atome de type

¹La molécule 1 sera, comme dans le chapitre 4, la molécule optiquement active et la molécule 2 le perturbateur.

i	r_{1i}	Λ_{1i}^{Mol}	θ_{1i}	ϕ_{1i}
1	r_{XY}		θ_0	$\pi/4$
2	r_{XY}		θ_0	$5\pi/4$
3	r_{XY}		$\pi - \theta_0$	$7\pi/4$
4	r_{XY}		$\pi - \theta_0$	$3\pi/4$
5	0		0	0

$\theta_0 = \arccos(1/\sqrt{3})$

TAB. 5.1 - Configuration d'équilibre des XY_4

A et un atome de type B en utilisant les lois de combinaison suivantes

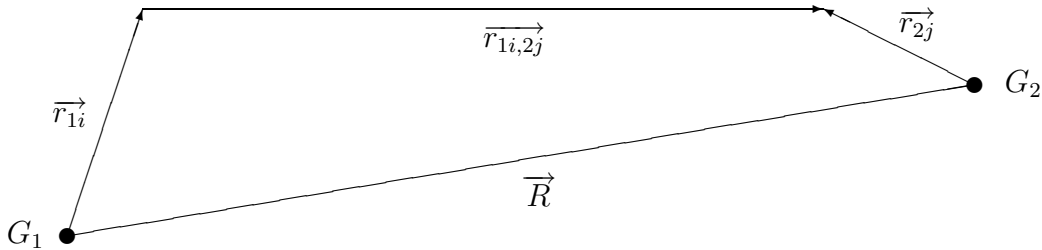
$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad \text{et} \quad \sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B). \quad (5.2)$$

La table I-A de la Réf. [39], par exemple, donne quelques paramètres d'interaction de LENNARD-JONES entre atomes du même type.

- On peut aussi ajuster les parties radiales du potentiel atome-atome moléculaire sur d'autres parties radiales connues. C'est la méthode que nous utiliserons dans le chapitre 6.

5.1.1 Développements à deux centres

Il s'agit ici de développer le potentiel de la relation (5.1) en fonction de grandeurs plus usuelles représentées schématiquement sur la figure 5.1 :

FIG. 5.1 - Développement à deux centres de $1/r_{1i,2j}^n$

- R : La distance joignant les centres de masse des deux molécules.
- r_{1i} (ou r_{2j}) : Distance entre l'atome i (ou j) et le centre de masse de la molécule 1 (ou 2).

Les expressions que nous donnons dans la suite font aussi intervenir des quantités que nous appelons Λ_{1i}^{Mol} et Λ_{2j}^{Mol} qui représentent les coordonnées polaires de chaque atome par rapport à un repère lié à chacune des molécules. Les coordonnées de la configuration d'équilibre de la molécule XY_4 que nous utilisons sont indiquées dans le tableau 5.1.

Il faut noter qu'en toute rigueur, les développements que nous donnons ne sont valables que pour

$$\|\vec{R}\| > \|\vec{r}_{1i} + \vec{r}_{2j}\|, \forall i, j.$$

Les relations qui suivent utilisent comme repère de référence un repère que nous appellerons *intermoléculaire*, dont l'axe z est parallèle à l'axe joignant les molécules. Comme nous le verrons dans la suite, le mouvement de ce repère par rapport à un repère absolu fait partie du modèle de trajectoire classique pour les collisions.

Dans un premier temps, nous avons utilisé le développement à deux centres de l'inverse de la distance entre deux particules (ici, des atomes) de deux systèmes différents, donné dans la Réf. [39]. Avec nos conventions, celui-ci s'écrit

$$\frac{1}{r_{1i,2j}} = \frac{1}{R} \left[1 + \sum_{l_1, l_2=0}^{\infty} ' \sum_{m=-l_<}^{l_<} \frac{f_{|m|}^{l_1, l_2}(r_{1i}, r_{2j})}{R^{l_1+l_2}} \times \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} D_{m_1 m}^{(l_1)}(\Omega_1) Y_{m_1}^{(l_1)}(\Lambda_{1i}^{Mol}) \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} D_{m_2 -m}^{(l_2)}(\Omega_2) Y_{m_2}^{(l_2)}(\Lambda_{2j}^{Mol}) \right], \quad (5.3)$$

où

$$f_{|m|}^{l_1, l_2}(r_{1i}, r_{2j}) = 4\pi(-1)^{l_1} \left[\frac{(2l_1 + 2l_2 + 1)!}{(2l_1 + 1)!(2l_2 + 1)!} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_1 + l_2 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} r_{1i}^{l_1} r_{2j}^{l_2}. \quad (5.4)$$

Dans la relation (5.3), le signe ' sur la première somme indique que le terme avec $l_1 = 0$ et $l_2 = 0$ est exclu, $l_< = \min(l_1, l_2)$ et les Ω_k , ($k = 1, 2$) sont les rotations faisant passer du repère intermoléculaire à des repères liés aux molécules 1 ou 2.

Le calcul de la puissance n -ième ($n = 6$ ou 12) de ce développement, en ayant fixé une valeur maximale des l_k , s'effectue en utilisant, entre autres, les relations (A.22) et (A.23). Pour ces calculs, nous avons écrit un premier jeu de procédures de calcul formel (utilisant le logiciel MAPLE V), mais il est apparu que l'on ne pouvait pas aller trop haut en ordre de développement. Aussi avons nous envisagé une autre méthode de calcul.

GRAY et GUBBINS [38], à partir des relations démontrées par SACK [203–205], donnent directement le développement à deux centres de la puissance n -ième de l'inverse de la distance entre deux atomes de deux molécules sous la forme suivante :

$$\frac{1}{r_{1i,2j}^n} = \sum_{\substack{l_1=0 \\ l_2=0}}^{\infty} \sum_{m=-l_<}^{l_<} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} G_n(l_1, l_2; m_1, m_2, m; r_{1i}, r_{2j}, \Lambda_{1i}^{Mol}, \Lambda_{2j}^{Mol}; R) \times \\ \times D_{m_1 m}^{(l_1)}(\Omega_1) D_{m_2 -m}^{(l_2)}(\Omega_2), \quad (5.5)$$

où les différents symboles ont le même sens que dans la relation (5.3), et

$$G_n(l_1, l_2; m_1, m_2, m; r_{1i}, r_{2j}, \Lambda_{1i}^{Mol}, \Lambda_{2j}^{Mol}; R) = \frac{(-1)^{l_1+l_2}}{\sqrt{4\pi}} Y_{m_1}^{(l_1)}(\Lambda_{1i}^{Mol}) Y_{m_2}^{(l_2)}(\Lambda_{2j}^{Mol}) \times \\ \times \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} [l] \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} f_n(l_1, l_2, l; r_{1i}, r_{2j}; R), \quad (5.6)$$

avec

$$f_n(l_1, l_2, l; r_{1i}, r_{2j}; R) = (-1)^{l_1} \left[\frac{(4\pi)^3}{[l_1][l_2]} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \quad (5.7)$$

$$\times \frac{(n/2)_\Lambda ([n-1]/2)_\lambda}{(1/2)_{l_1} (1/2)_{l_2}} \frac{r_{1i}^{l_1} r_{2j}^{l_2}}{R^{n+l_1+l_2}} F \left(\Lambda + \frac{n}{2}, \lambda + \frac{n-1}{2}; l_1 + \frac{3}{2}, l_2 + \frac{3}{2}; \frac{r_{1i}^2}{R^2}, \frac{r_{2j}^2}{R^2} \right).$$

Dans cette dernière expression :

– $(a)_b$ est une factorielle incomplète, définie par

$$(a)_b = a(a+1) \cdots (a+b-1) = \Gamma(a+b)/\Gamma(a)$$

(N.b. : $(a)_0 = 1$, $(1)_b = b!$).

– $\Lambda = (l_1 + l_2 + l)/2$, $\lambda = \Lambda - l = (l_1 + l_2 - l)/2$.

– F est une fonction d'APPELL définie de la manière suivante

$$F(\alpha, \beta; \gamma, \delta; x, y) = \sum_{u,v=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_{u+v} (\beta)_{u+v}}{(\gamma)_u (\delta)_v} \frac{x^u y^v}{u! v!}. \quad (5.8)$$

Il faut remarquer que ce développement permet d'ajouter des parties radiales à un ordre donné (en choisissant une valeur de troncature donnée de u et v), indépendamment du rang maximum des opérateurs rotation que l'on y inclus.

Nous avons, pour ce calcul, écrit une autre série de procédures de calcul formel qui fournit des potentiels atome-atome de LENNARD-JONES développés à des ordres et rangs choisis pour n'importe quelle paire moléculaire.

5.1.2 Expression du potentiel en fonction d'opérateurs symétrisés

En cohérence avec le formalisme dont les grandes lignes ont été rappelées dans le chapitre 3, nous exprimons le potentiel atome-atome, pour l'interaction XY_4 -atome, en fonction des doubles tenseurs associés aux matrices rotation [cf. relation (3.58)]. Les seuls tenseurs à considérer sont de symétrie A_1 ou A_2 dans le groupe T_d . Jusqu'à $l_1 = 8$, ceux-ci sont donnés par

$$D_0^{(0_g, 0_g 0A_1)} = 1, \quad (5.9)$$

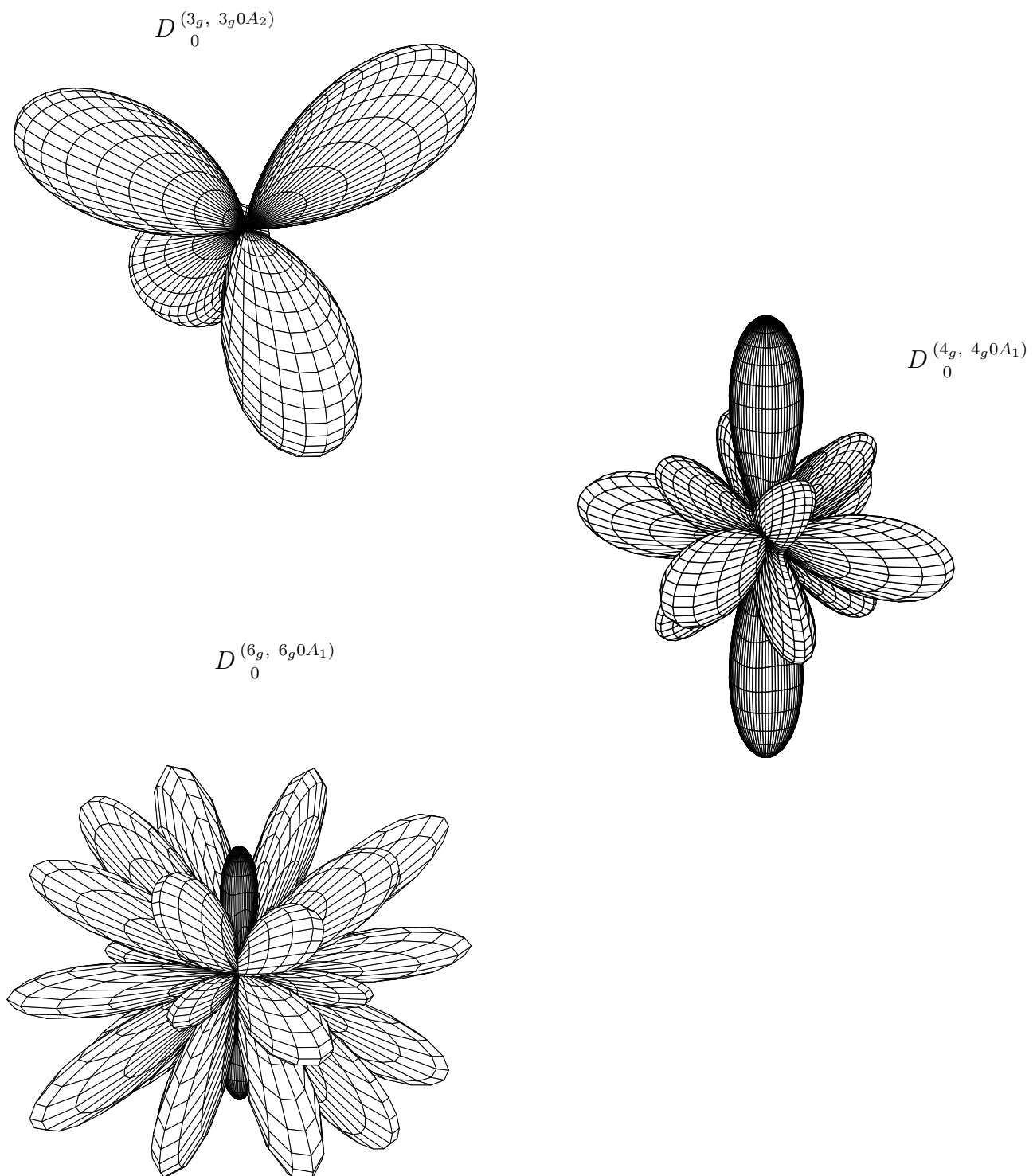
$$D_m^{(3_g, 3_g 0A_2)} = -\frac{i}{\sqrt{2}} \left[D_{m-2}^{(3_g, 3_g)} - D_m^{(3_g, 3_g)} \right], \quad (5.10)$$

$$D_m^{(4_g, 4_g 0A_1)} = \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}} \left[D_{m-4}^{(4_g, 4_g)} + D_m^{(4_g, 4_g)} \right] + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} D_m^{(4_g, 4_g)}, \quad (5.11)$$

$$D_m^{(6_g, 6_g 0A_1)} = \frac{\sqrt{7}}{4} \left[D_{m-4}^{(6_g, 6_g)} + D_m^{(6_g, 6_g)} \right] - \frac{1}{2\sqrt{2}} D_m^{(6_g, 6_g)}, \quad (5.12)$$

$$D_m^{(7_g, 7_g 0A_2)} = i \frac{\sqrt{13}}{4\sqrt{3}} \left[D_{m-2}^{(7_g, 7_g)} - D_m^{(7_g, 7_g)} \right] + i \frac{\sqrt{11}}{4\sqrt{3}} \left[D_{m-6}^{(7_g, 7_g)} - D_m^{(7_g, 7_g)} \right], \quad (5.13)$$

$$D_m^{(8_g, 8_g 0A_1)} = \frac{\sqrt{390}}{48} \left[D_{m-8}^{(8_g, 8_g)} + D_m^{(8_g, 8_g)} \right] + \frac{\sqrt{42}}{24} \left[D_{m-4}^{(8_g, 8_g)} + D_m^{(8_g, 8_g)} \right] + \frac{\sqrt{33}}{8} D_m^{(8_g, 8_g)}. \quad (5.14)$$

FIG. 5.2 - Opérateurs angulaires de la partie anisotrope de l'interaction XY_4 -atome

L'avantage d'une telle formulation est que le calcul des éléments matriciels du potentiel apparaît être un cas particulier de la relation (3.61). En pratique, nous avons toutefois limité les calculs à $l_{1max} = 6$. Finalement, le potentiel est donné par

$$V^{at-at}(R, \Omega_1) = \sum_{\substack{l_1=0,3,4,6 \\ q=l_1, l_1+2, \dots}} \left[d_q^{l_1 \Gamma_1} \frac{D_q^{l_1 \Gamma_1}}{R^{12+q}} - e_q^{l_1 \Gamma_1} \frac{E_q^{l_1 \Gamma_1}}{R^{6+q}} \right] D_0^{(l_{1g}, l_{1g}, 0\Gamma_1)} \quad (5.15)$$

où Γ_1 est la symétrie du tenseur D dans T_d . Les e et d sont des coefficients numériques tandis que les E et D dépendent des paramètres d'interaction entre atomes. Les opérateurs de rotation intervenant dans les parties anisotropes de ce potentiel sont représentés sur la figure 5.2.

Au cours de nos calculs, il est apparu nécessaire de surestimer les murs répulsifs de ce potentiel, c'est à dire qu'il a fallu inclure des parties radiales jusqu'à $q_{max} = 12$. Les coefficients et valeurs numériques correspondants sont donnés dans le tableau 5.2.

q	$d_q^{l_1 \Gamma_1}$	$e_q^{l_1 \Gamma_1}$	$E_q^{l_1 \Gamma_1}, D_q^{l_1 \Gamma_1 a}$	q	$d_q^{l_1 \Gamma_1}$	$e_q^{l_1 \Gamma_1}$	$E_q^{l_1 \Gamma_1}, D_q^{l_1 \Gamma_1}$
<u>$l_1 = 0, \Gamma_1 = A_1$</u>							
0	1	1	$e_{XM} + 4e_{YM}$	8	442	5	$44e_{YM}r_{XY}^8$
2	22	5	$4e_{YM}r_{XY}^2$	10	1292	7	$52e_{YM}r_{XY}^{10}$
4	$\frac{143}{5}$	2	$28e_{YM}r_{XY}^4$	12	3553	10	$56e_{YM}r_{XY}^{12}$
6	572	15	$8e_{YM}r_{XY}^6$				
<u>$l_1 = 3, \Gamma_1 = A_2$</u>							
3	$\frac{28}{5}$	1	$-\frac{128\sqrt{5}}{3\sqrt{7}}e_{YM}r_{XY}^3$	9	11	$\frac{14}{143}$	$-\frac{17920\sqrt{5}}{3\sqrt{7}}e_{YM}r_{XY}^9$
5	$\frac{154}{5}$	$\frac{5}{3}$	$-\frac{256\sqrt{5}}{3\sqrt{7}}e_{YM}r_{XY}^5$	11	$\frac{374}{3}$	$\frac{7}{13}$	$-\frac{1792\sqrt{5}}{\sqrt{7}}e_{YM}r_{XY}^{11}$
7	52	$\frac{35}{33}$	$-\frac{896\sqrt{5}}{3\sqrt{7}}e_{YM}r_{XY}^7$				

TAB. 5.2 - Coefficients du potentiel atome-atome pour l'interaction XY_4 -atome

q	$d_q^{l_1 \Gamma_1}$	$e_q^{l_1 \Gamma_1}$	$E_q^{l_1 \Gamma_1}, D_q^{l_1 \Gamma_1}{}^a$	q	$d_q^{l_1 \Gamma_1}$	$e_q^{l_1 \Gamma_1}$	$E_q^{l_1 \Gamma_1}, D_q^{l_1 \Gamma_1}$
<u>$l_1 = 4, \Gamma_1 = A_1$</u>							
4	$\frac{2}{5}$	$\frac{1}{21}$	$-\frac{512\sqrt{21}}{3}e_{YM}r_{XY}^4$	10	$\frac{22}{3}$	$\frac{7}{143}$	$-2048\sqrt{21}e_{YM}r_{XY}^{10}$
6	4	$\frac{5}{33}$	$-\frac{512\sqrt{21}}{3}e_{YM}r_{XY}^6$	12	$\frac{143}{3}$	$\frac{35}{221}$	$-1024\sqrt{21}e_{YM}r_{XY}^{12}$
8	11	$\frac{70}{429}$	$-\frac{1024\sqrt{21}}{3}e_{YM}r_{XY}^8$				
<u>$l_1 = 6, \Gamma_1 = A_1$</u>							
6	1	$\frac{2}{33}$	$-\frac{32768\sqrt{2}}{9\sqrt{13}}e_{YM}r_{XY}^6$	10	$\frac{1859}{5}$	$\frac{35}{11}$	$-\frac{65536\sqrt{2}}{153\sqrt{13}}e_{YM}r_{XY}^{10}$
8	$\frac{22}{5}$	$\frac{1}{11}$	$-\frac{65536\sqrt{2}}{9\sqrt{13}}e_{YM}r_{XY}^8$	12	$\frac{3718}{3}$	5	$-\frac{458752\sqrt{2}}{969\sqrt{13}}e_{YM}r_{XY}^{12}$

^a Les coefficients D sont obtenus en remplaçant les paramètres attractifs e_{XM} (resp. e_{YM}) par les paramètres répulsifs d_{XM} (resp. d_{YM}).

TAB. 5.2 - (Suite)

5.2 Modèle de trajectoire parabolique

Dans le cadre du modèle que nous utilisons, les trajectoires relatives des molécules sont traitées classiquement et sont assimilées à des paraboles. Ces trajectoires sont gouvernées par la partie isotrope du potentiel d'interaction

$$\overrightarrow{R}(t) = \overrightarrow{r}_c + \overrightarrow{v}_c t + \frac{\overrightarrow{F}_{iso}(R = r_c)}{2\mu} t^2, \quad (5.16)$$

où r_c est la distance à l'instant de plus courte approche et v_c la vitesse correspondante.

$\overrightarrow{F}_{iso}(R = r_c) = \overrightarrow{F}_c$ est la force dérivant du potentiel d'interaction isotrope à ce même instant. On pose aussi

$$R^2(t) = \left(\overrightarrow{r}_c + \frac{\overrightarrow{F}_c}{2\mu} t^2 \right)^2 + v_c^2 t^2 \approx r_c^2 + \left(v_c^2 + \frac{\overrightarrow{r}_c \cdot \overrightarrow{F}_c}{\mu} \right) t^2 = r_c^2 + v_c'^2 t^2, \quad (5.17)$$

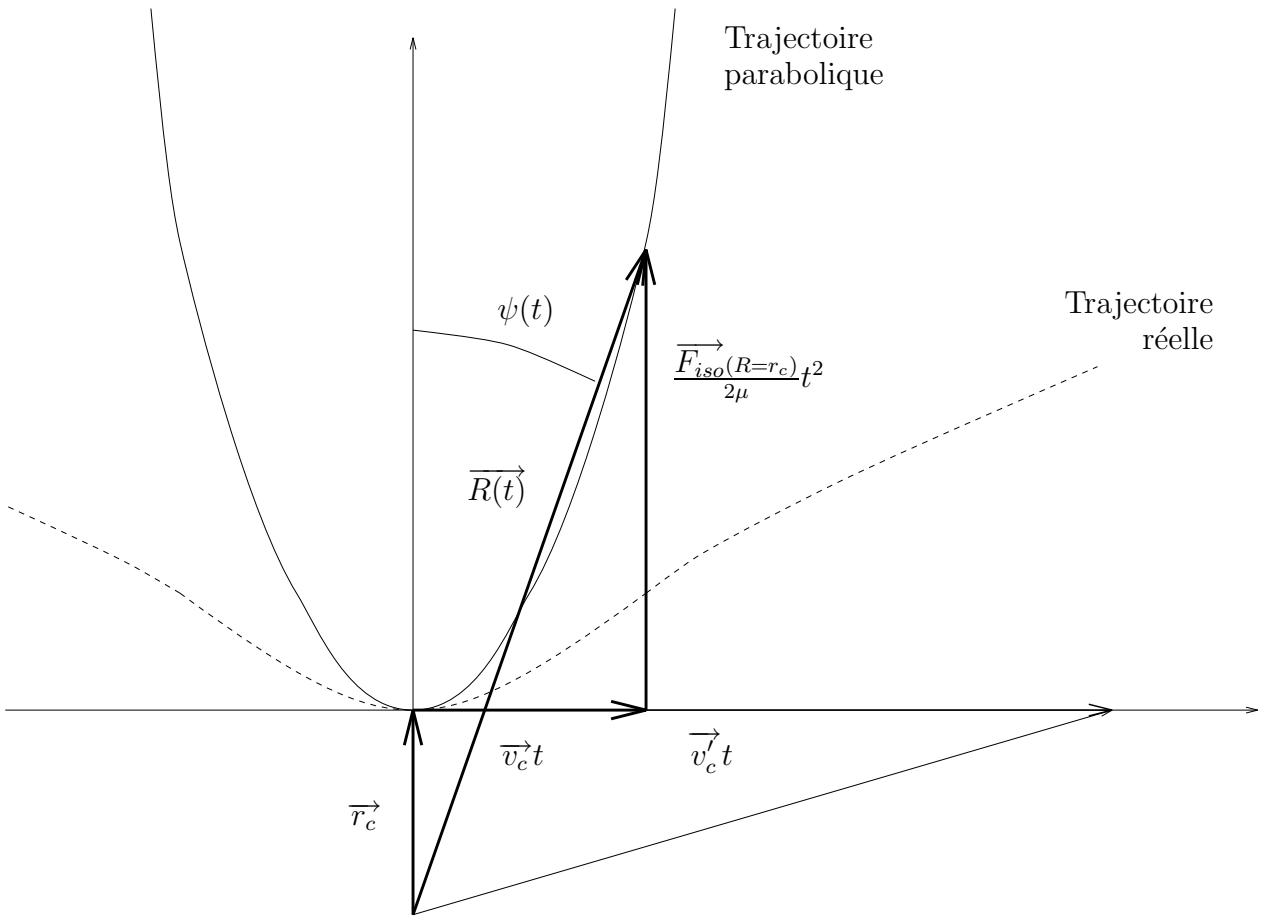


FIG. 5.3 - Modèle de trajectoire parabolique

ce qui permet de définir v'_c , la vitesse à l'instant de plus courte approche sur la trajectoire rectiligne équivalente à la trajectoire parabolique. La situation est illustrée par la figure 5.3.

Les grandeurs caractérisant les trajectoires relatives des molécules sont alors

$$x = v'_c t / r_c, \quad (5.18)$$

$$R(t) = r_c \sqrt{1 + x^2}, \quad (5.19)$$

$$\sin \psi(t) = \frac{v_c}{v'_c} \frac{x}{(1 + x^2)^{1/2}}, \quad (5.20)$$

$$\cos \psi(t) = \frac{1}{(1 + x^2)^{1/2}} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \left(\frac{v_c}{v'_c} \right)^2 \right) \right]. \quad (5.21)$$

Considérons un potentiel d'interaction isotrope écrit sous la forme

$$V_{iso}(R) = \sum_i \frac{c_i}{R^{p_i}}, \quad (5.22)$$

ce qui correspond à notre potentiel atome-atome. Pour une collision de paramètre d'impact b , s'effectuant avec une vitesse relative à l'infini v^2 , les lois de conservation d'énergie et de

²Dans la plupart de nos calculs, v est la vitesse thermique relative moyenne dans le mélange de gaz.

moment orbital s'écrivent

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{1}{2}\mu v_c^2 + V_{iso}(r_c) \quad (5.23)$$

et

$$\mu v b = \mu v_c r_c. \quad (5.24)$$

Ceci implique que

$$v_c = v \left[1 - \frac{2}{\mu v^2} \sum_i \frac{c_i}{r_c^{p_i}} \right]^{1/2} \quad (5.25)$$

et

$$v'_c = v \left[1 + \frac{1}{\mu v^2} \sum_i \frac{c_i(p_i - 2)}{r_c^{p_i}} \right]^{1/2}. \quad (5.26)$$

Notons, de plus, que la plus petite distance de plus courte approche r_{c_0} est ici donnée par

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = \sum_i \frac{c_i}{r_{c_0}^{p_i}}. \quad (5.27)$$

En pratique, cette équation sera résolue numériquement. Nous utiliserons, pour cela, la méthode de NEWTON [206].

Pour traiter la partie dynamique des collisions, les opérateurs angulaires de la partie anisotrope de notre potentiel atome-atome doivent aussi être exprimés dans le repère absolu. Nous avons donc la substitution

$$D_{00}^{(l_{1g}, l_{1g}0\Gamma_1)} \rightarrow \sum_{m'_1=-l_1}^{l_1} D_{m'_1 0}^{(l_1)}(\Omega(t)) D_{m'_1}^{(l_{1g}, l_{1g}0\Gamma_1)}, \quad (5.28)$$

où l'opération de rotation $\Omega(t)$ est définie par

$$D_{m'_1 0}^{(l_1)}(\Omega(t)) = (-1)^{m'_1} \sqrt{\frac{4\pi}{[l_1]}} Y_{m'_1}^{(l_1)}(\psi(t), \pi/2). \quad (5.29)$$

Nous illustrerons ce modèle, pour le cas de l'interaction entre le méthane et l'argon, dans le chapitre 6.

5.3 Coefficients d'élargissement

Dans la section 4.2, nous avons rappelé quelles étaient les bases du modèle semi-classique que nous utilisons. Pour l'interaction entre une molécule XY_4 et un atome, l'expression générale (4.71) du coefficient d'élargissement se simplifie. Nous avons

$$\gamma_{fi}(cm^{-1}.atm^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} L \frac{T_0}{T P_0} \int_0^\infty dv v f(v) \sigma_{2,fi}(v), \quad (5.30)$$

où $\sigma_{2,fi}$, qui a les dimensions d'une section efficace, est donné par

$$\sigma_{2,fi}(v) = \int_{r_{c_0}}^\infty 2\pi r_c dr_c \left(\frac{v'_c}{v} \right)^2 [1 - \exp(-S_{2,fi}(r_c, v))]. \quad (5.31)$$

Cette relation implique que nous n'envisageons pas de dépendances vibrationnelles pour le potentiel atome-atome isotrope. Nous omettons, en outre, les termes $S'_{2,i}$ et $S'_{2,f}$. Dans un cas général l'intégration sur la distribution des vitesses relatives est effectuée en prenant la distribution définie par la relation (4.54), mais une approximation largement utilisée consiste à supposer que toutes les collisions ont lieu avec la vitesse thermique moyenne dans le gaz, c'est à dire

$$f(v) = \delta(v - \bar{v}), \text{ où } \bar{v} = \left(\frac{8K_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}. \quad (5.32)$$

L'intégration sur le paramètre d'impact est remplacée par une intégration sur la distance minimale d'approche des molécules, du fait du modèle de trajectoire parabolique.

5.3.1 Fonction d'interruption

Dans le cadre de la théorie que nous utilisons, la fonction d'interruption du rayonnement s'écrit

$$\begin{aligned} F_{2,fi}(r_c, v) &= 1 - \exp(-S_{2,fi}(r_c, v)) \\ &= 1 - \exp\left(-S_{2,i}^{outer}(r_c, v) - S_{2,f}^{outer}(r_c, v) - S_{2,fi}^{middle}(r_c, v)\right). \end{aligned} \quad (5.33)$$

Nous avons rappelé dans la section 4.2.3 le sens des différents termes S . Ceux-ci sont formellement identiques à ceux apparaissant dans la théorie ATC.

Il faut noter que la forme exponentielle de cette fonction, qui provient normalement de la non-diagonalité des éléments matriciels de l'opérateur de diffusion dans l'espace de LIOUVILLE par rapport aux états des perturbateurs, doit plutôt être vue ici comme une façon approximative de prendre en compte les termes d'ordres supérieurs de la série perturbative, puisque les perturbateurs sont des atomes.

Vecteurs de l'espace de Liouville

Le calcul explicite de ces termes dans le cas d'une molécule tétraédrique perturbée par un atome nécessite une forme particulière pour les vecteurs de base dans l'espace de LIOUVILLE. En effet, nous devons considérer les vecteurs propres d'une molécule de type XY_4 écrits sous la forme

$$|J_g M, J_g C \alpha \sigma \rangle \quad (5.34)$$

où J est le moment angulaire total de la molécule, M sa projection sur l'axe intermoléculaire. C est la symétrie du niveau considéré, α un indice de fonction propre, σ une composante éventuelle de la symétrie C .

Ceci implique que les vecteurs couplés de l'espace de LIOUVILLE s'écrivent, avec nos conventions

$$\begin{aligned} &|J_f, J_f C_f \alpha_f; J_i, J_i C_i \alpha_i; L_g M_L, A_0 \sigma_0 \rangle \rangle = \\ &= (-1)^{L-M_L} [L]^{1/2} \sum_{M_i, M_f} \sum_{\sigma_i, \sigma_f} (-1)^{J_i - M_i} \begin{pmatrix} J_f & J_i & L \\ M_f & -M_i & -M_L \end{pmatrix} \times \\ &\quad \times F \begin{pmatrix} C_f & C_i & A_0 \\ \sigma_f & \sigma_i & \sigma_0 \end{pmatrix} |J_f M_f, J_f C_f \alpha_f \sigma_f \rangle (|J_i M_i, J_i C_i \alpha_i \sigma_i \rangle)^+ \end{aligned} \quad (5.35)$$

Nous avons, pour des transitions IR, $L_g = 1_g$. Ceci correspond à la symétrie des pseudo-tenseurs des cosinus directeurs pour ce type de transitions [cf. relation (3.63)]. La symétrie A_0 sera prise égale à A_2 , compte tenu des conventions que nous utilisons pour l'étiquetage des niveaux d'énergie des molécules tétraédriques.

Termes d'ordre deux

En considérant la forme particulière du potentiel atome-atome que nous utilisons [relation (5.15)], et en développant les calculs des éléments matriciels dans l'espace de LIOUVILLE avec les vecteurs donnés plus haut, on montre que les termes intervenant dans la relation (5.33) s'écrivent de la manière suivante.

$$\begin{aligned}
S_{2,f}^{outer}(r_c, v) = & \frac{\hbar^{-2}}{2[J_f][C_f]} \sum_{J'_f, C'_f, \alpha'_f} \sum_{l_1} \frac{1}{[l_1]} \left[\sum_{q, q'} \left\{ \right. \right. \\
& d_q^{l_1 \Gamma_1} d_{q'}^{l_1 \Gamma_1} D_q^{l_1 \Gamma_1} D_{q'}^{l_1 \Gamma_1} \sum_{m'_1} \left(I_{12+q}^{l_1 m'_1}(\omega_{ff'}) I_{12+q'}^{l_1 m'_1}(\omega_{ff'})^* \right) - \\
& - e_q^{l_1 \Gamma_1} d_{q'}^{l_1 \Gamma_1} E_q^{l_1 \Gamma_1} D_{q'}^{l_1 \Gamma_1} \sum_{m'_1} \left(I_{6+q}^{l_1 m'_1}(\omega_{ff'}) I_{12+q'}^{l_1 m'_1}(\omega_{ff'})^* \right) - \\
& - d_q^{l_1 \Gamma_1} e_{q'}^{l_1 \Gamma_1} D_q^{l_1 \Gamma_1} E_{q'}^{l_1 \Gamma_1} \sum_{m'_1} \left(I_{12+q}^{l_1 m'_1}(\omega_{ff'}) I_{6+q'}^{l_1 m'_1}(\omega_{ff'})^* \right) + \\
& \left. \left. + e_q^{l_1 \Gamma_1} e_{q'}^{l_1 \Gamma_1} E_q^{l_1 \Gamma_1} E_{q'}^{l_1 \Gamma_1} \sum_{m'_1} \left(I_{6+q}^{l_1 m'_1}(\omega_{ff'}) I_{6+q'}^{l_1 m'_1}(\omega_{ff'})^* \right) \right\} \times \right. \\
& \left. \times \left| \langle J_f, J_f C_f \alpha_f || D^{(l_1 g, l_1 g, 0 \Gamma_1)} || J'_f, J'_f C'_f \alpha'_f \rangle \right|^2 \right]. \quad (5.36)
\end{aligned}$$

$S_{2,i}^{outer}$ est donné par une relation analogue, où tous les indices f sont remplacés par des indices i . Le terme de réorientation est donné par

$$\begin{aligned}
S_{2,fi}^{middle}(r_c, v) = & -\hbar^{-2} \frac{(-1)^{J_i+J_f+L}}{[C_f]} \sum_{l_1} \frac{1}{[l_1]} \left\{ \begin{array}{ccc} l_1 & J_f & J_f \\ L & J_i & J_i \end{array} \right\} \left[\sum_{q, q'} \left\{ \right. \right. \\
& d_q^{l_1 \Gamma_1} d_{q'}^{l_1 \Gamma_1} D_q^{l_1 \Gamma_1} D_{q'}^{l_1 \Gamma_1} \sum_{m'_1} \left(I_{12+q}^{l_1 m'_1}(0) I_{12+q'}^{l_1 m'_1}(0)^* \right) - \\
& - e_q^{l_1 \Gamma_1} d_{q'}^{l_1 \Gamma_1} E_q^{l_1 \Gamma_1} D_{q'}^{l_1 \Gamma_1} \sum_{m'_1} \left(I_{6+q}^{l_1 m'_1}(0) I_{12+q'}^{l_1 m'_1}(0)^* \right) - \\
& \left. \left. - d_q^{l_1 \Gamma_1} e_{q'}^{l_1 \Gamma_1} D_q^{l_1 \Gamma_1} E_{q'}^{l_1 \Gamma_1} \sum_{m'_1} \left(I_{12+q}^{l_1 m'_1}(0) I_{6+q'}^{l_1 m'_1}(0)^* \right) + \right\} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left. \begin{aligned} & + e_q^{l_1 \Gamma_1} e_{q'}^{l_1 \Gamma_1} E_q^{l_1 \Gamma_1} E_{q'}^{l_1 \Gamma_1} \sum_{m'_1} \left(I_{6+q}^{l_1 m'_1}(0) I_{6+q'}^{l_1 m'_1}(0)^* \right) \end{aligned} \right\} \times \\
& \times \langle J_f, J_f C_f \alpha_f || D^{(l_{1g}, l_{1g}, 0\Gamma_1)} || J_f, J_f C_f \alpha_f \rangle \times \\
& \left. \times \langle J_i, J_i C_i \alpha_i || D^{(l_{1g}, l_{1g}, 0\Gamma_1)} || J_i, J_i C_i \alpha_i \rangle^* \right]. \quad (5.37)
\end{aligned}$$

Dans chaque terme, la somme sur l_1 ne concerne que la partie anisotrope du potentiel, plus précisément

- Dans les termes $S_{2,i}^{outer}$ ou $S_{2,f}^{outer}$, on a $l_1 = 3, 4$ ou 6 .
- Dans le terme $S_{2,fi}^{middle}$, deux cas se présentent :
 - Si les symétries C_i et C_f sont de type A ou F , alors seuls les termes avec $l_1 = 4$ et $l_1 = 6$ sont non-nuls.
 - Si les symétries C_i et C_f sont de type E , alors les termes avec $l_1 = 3, 4$ et 6 interviennent dans la somme.

Dans les relations (5.36) et (5.37), nous avons posé

$$\begin{aligned}
I_{p+q}^{l_1 m'_1}(\omega) &= I_{p+q}^{l_1 m'_1}(r_c, v_c, v'_c, \omega) \\
&= (-1)^{m'_1} \sqrt{\frac{4\pi}{[l_1]}} \frac{1}{v'_c r_c^{p+q-1}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{ikx} \frac{Y_{m'_1}^{(l_1)}(\psi(t), \pi/2)}{(1+x^2)^{(p+q)/2}}, \quad (5.38)
\end{aligned}$$

où x est défini par la relation (5.18), et où on pose usuellement $k = \omega r_c / v'_c$.

Les termes que nous notons

$$\langle \dots || D^{(l_{1g}, l_{1g}, 0\Gamma_1)} || \dots \rangle$$

sont des éléments matriciels *doublement* réduits des tenseurs associés aux opérateurs de rotation apparaissant dans le potentiel atome-atome. Leurs expressions se calculent à partir de la relation générale (3.61).

5.3.2 Fonctions de résonance

Ces fonctions caractérisent le couplage entre deux états donnés lors d'un processus de collision, à énergie et paramètre d'impact donné. Nous choisissons de les définir sous une forme non normalisée³ par

$$\sum_{m'_1} \left(I_{p+q}^{l_1 m'_1}(\omega) I_{p'+q'}^{l_1 m'_1}(\omega)^* \right) = \frac{1}{v_c'^2 r_c^{p+q+p'+q'-2}} {}^{l_1, 0} F_{p'+q'}^{p+q}(k, v_c/v'_c). \quad (5.39)$$

³Une telle fonction est normalisée si elle vaut 1 lorsque $k = 0$ et $v_c/v'_c = 1$.

Les intégrales $I_{p+q}^{l_1 m' l_1}$

Les formes explicites de ces intégrales se calculent à partir des harmoniques sphériques correspondant à $l_1 = 3, 4$ et 6 [relations (A.16), (A.17) et (A.19)]. Dans les relations qui suivent, nous avons posé

$$I(k, m, n) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{ikx} \frac{x^m}{(1+x^2)^n}, \quad (5.40)$$

et, afin d'alléger l'écriture,

$$\rho_v = \frac{v_c}{v'_c}. \quad (5.41)$$

Les intégrales à considérer sont alors

$$\begin{aligned} I_{p+q}^{3 \pm 3} &= -i \frac{\sqrt{5}}{4} \frac{1}{v'_c r_c^{p+q-1}} \rho_v^3 I(k, 3, (p+q+3)/2), \\ I_{p+q}^{3 \pm 2} &= -\frac{\sqrt{30}}{4} \frac{1}{v'_c r_c^{p+q-1}} \rho_v^2 [I(k, 2, (p+q+3)/2) + \frac{1}{2} (1 - \rho_v^2) I(k, 4, (p+q+3)/2)], \\ I_{p+q}^{3 \pm 1} &= i \frac{\sqrt{3}}{4} \frac{1}{v'_c r_c^{p+q-1}} \rho_v [4I(k, 1, (p+q+1)/2) - 5I(k, 3, (p+q+3)/2)], \\ I_{p+q}^{3 0} &= \frac{1}{2} \frac{1}{v'_c r_c^{p+q-1}} [2I(k, 0, (p+q+1)/2) + (1 - \rho_v^2) I(k, 2, (p+q+1)/2) - \\ &\quad - 5 \rho_v^2 I(k, 2, (p+q+3)/2) - \frac{5}{2} \rho_v^2 (1 - \rho_v^2) I(k, 4, (p+q+3)/2)], \end{aligned} \quad (5.42)$$

$$\begin{aligned} I_{p+q}^{4 \pm 4} &= \frac{\sqrt{70}}{16} \frac{1}{v'_c r_c^{p+q-1}} \rho_v^4 I(k, 4, (p+q+4)/2), \\ I_{p+q}^{4 \pm 3} &= -i \frac{\sqrt{35}}{4} \frac{1}{v'_c r_c^{p+q-1}} \rho_v^3 [I(k, 3, (p+q+4)/2) + \frac{1}{2} (1 - \rho_v^2) I(k, 5, (p+q+4)/2)], \\ I_{p+q}^{4 \pm 2} &= \frac{\sqrt{10}}{8} \frac{1}{v'_c r_c^{p+q-1}} \rho_v^2 [7 \rho_v^2 I(k, 4, (p+q+4)/2) - 6I(k, 2, (p+q+2)/2)], \\ I_{p+q}^{4 \pm 1} &= i \frac{\sqrt{5}}{4} \frac{1}{v'_c r_c^{p+q-1}} \rho_v [4I(k, 1, (p+q+2)/2) - 7 \rho_v^2 I(k, 3, (p+q+4)/2) + \\ &\quad + 2(1 - \rho_v^2) I(k, 3, (p+q+2)/2) - \frac{7}{2} \rho_v^2 (1 - \rho_v^2) I(k, 5, (p+q+4)/2)], \\ I_{p+q}^{4 0} &= \frac{1}{8} \frac{1}{v'_c r_c^{p+q-1}} [35 \rho_v^4 I(k, 4, (p+q+4)/2) - 40 \rho_v^2 I(k, 2, (p+q+2)/2) + \\ &\quad + 8I(k, 0, (p+q)/2)], \end{aligned} \quad (5.43)$$

$$\begin{aligned} I_{p+q}^{6 \pm 6} &= \frac{\sqrt{231}}{32} \frac{1}{v'_c r_c^{p+q-1}} \rho_v^6 I(k, 6, (p+q+6)/2), \\ I_{p+q}^{6 \pm 5} &= i \frac{3\sqrt{77}}{16} \frac{1}{v'_c r_c^{p+q-1}} \rho_v^5 [I(k, 5, (p+q+6)/2) + \frac{1}{2} (1 - \rho_v^2) I(k, 7, (p+q+6)/2)], \\ I_{p+q}^{6 \pm 4} &= \frac{3\sqrt{14}}{32} \frac{1}{v'_c r_c^{p+q-1}} \rho_v^4 [10I(k, 4, (p+q+4)/2) - 11 \rho_v^2 I(k, 6, (p+q+6)/2)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_{p+q}^{6\pm 3} &= i \frac{\sqrt{105}}{16} \frac{1}{v_c' r_c^{p+q-1}} \rho_v^3 [11 \rho_v^2 I(k, 5, (p+q+6)/2) - 8I(k, 3, (p+q+4)/2) - \\
&\quad - 4(1 - \rho_v^2) I(k, 5, (p+q+4)/2) + \frac{11}{2} \rho_v^2 (1 - \rho_v^2) I(k, 7, (p+q+6)/2)], \\
I_{p+q}^{6\pm 2} &= -\frac{\sqrt{105}}{32} \frac{1}{v_c' r_c^{p+q-1}} \rho_v^2 [33 \rho_v^4 I(k, 6, (p+q+6)/2) - 48 \rho_v^2 I(k, 4, (p+q+4)/2) + \\
&\quad + 16I(k, 2, (p+q+2)/2)], \\
I_{p+q}^{6\pm 1} &= i \frac{\sqrt{42}}{16} \frac{1}{v_c' r_c^{p+q-1}} \rho_v [33 \rho_v^4 I(k, 5, (p+q+6)/2) - 36 \rho_v^2 I(k, 3, (p+q+4)/2) + \\
&\quad + 8I(k, 1, (p+q+2)/2) + \frac{33}{2} \rho_v^4 (1 - \rho_v^2) I(k, 7, (p+q+6)/2) - \\
&\quad - 18 \rho_v^2 (1 - \rho_v^2) I(k, 5, (p+q+4)/2) + 4(1 - \rho_v^2) I(k, 3, (p+q+2)/2)], \\
I_{p+q}^{6\ 0} &= -\frac{1}{16} \frac{1}{v_c' r_c^{p+q-1}} [231 \rho_v^6 I(k, 6, (p+q+6)/2) - 378 \rho_v^4 I(k, 4, (p+q+4)/2) + \\
&\quad + 168 \rho_v^2 I(k, 2, (p+q+2)/2) - 16I(k, 0, (p+q)/2)]. \tag{5.44}
\end{aligned}$$

Les intégrales $I(k, m, n)$

On peut trouver des expressions générales à ces intégrales en écrivant d'abord

$$I(k, m, n) = i^{-m} \frac{d^m}{dk^m} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{ikx} \frac{1}{(1+x^2)^n} \right]. \tag{5.45}$$

On pose ensuite $n = r/2$ et deux cas sont à considérer.

– Si $r = 2\nu + 1$, alors

$$I(k, 0, r/2) = \frac{2^{1-\nu} \Gamma(1/2)}{\Gamma(\nu + 1/2)} k^\nu K_\nu(k) = \frac{2}{(2\nu - 1)!!} k^\nu K_\nu(k), \tag{5.46}$$

où K est une fonction de BESSEL modifiée. Le calcul de $I(k, m, n)$ utilisera alors la relation bien connue

$$\frac{d}{dk} K_\nu(k) = -K_{\nu-1}(k) - \frac{\nu}{k} K_\nu(k). \tag{5.47}$$

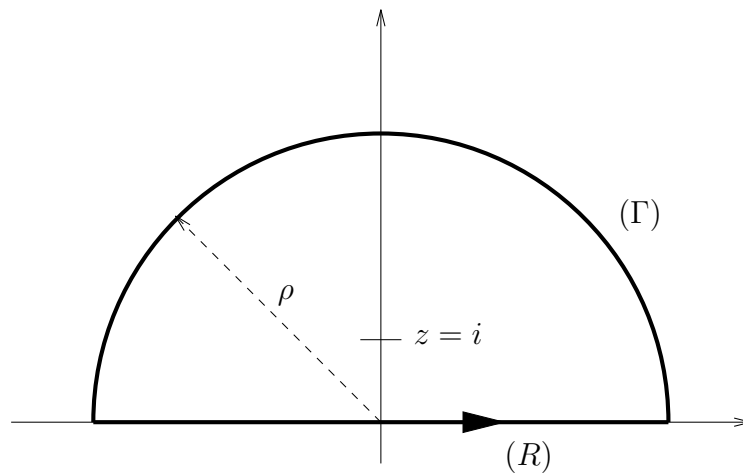
– Si $r = 2\nu$, alors

$$I(k, 0, r/2) = \frac{\pi e^{-k}}{2^{2\nu-2}(\nu-1)!} \sum_{s=0}^{\nu-1} \left[\frac{(2\nu-s-2)!(2k)^s}{s!(\nu-s-1)!} \right]. \tag{5.48}$$

Nous avons toutefois utilisé une autre méthode de calcul pour le cas que nous considérons. Celle-ci est basée sur un certain nombre de relations de récurrence et l'utilisation du théorème des résidus. Ceci permet, entre autres, de profiter pleinement des possibilités de calcul récursif offertes par le logiciel MAPLE V. Dans la définition (5.40), n est toujours un entier. On montre alors que

$$I(k, m, n) = \frac{m-1}{2(n-1)} I(k, m-2, n-1) + \frac{ik}{2(n-1)} I(k, m-1, n-1), \tag{5.49}$$

$$I(k, m, n) = I(k, m-2, n-1) - I(k, m-2, n). \tag{5.50}$$

FIG. 5.4 - Contour d'intégration des fonctions $I(k, n_0, p)$ avec $n_0 = 0$ ou 1

Le calcul utilise surtout la relation (5.49) et, le cas échéant, les cas particuliers suivants

$$I(k, 0, 1) = \pi e^{-k}, \quad (5.51)$$

$$I(k, 1, 1) = -\frac{2i}{k} \left[I(k, 0, 1) - I(k, 0, 2) + \frac{i}{k} I(k, 1, 2) \right], \quad (5.52)$$

$$I(k, 3, 2) = I(k, 1, 1) - I(k, 1, 2). \quad (5.53)$$

Les intégrales du type $I(k, 0, p)$ ou $I(k, 1, p)$ (avec $p > 1$) sont évaluées par la méthode des résidus. Le contour d'intégration est représenté sur la figure 5.4.

Les intégrales $I(k, n_0, p)$ (avec $n_0 = 0$ ou 1) ont un pôle d'ordre p en $z = i$. Lorsque $\rho \rightarrow \infty$, l'intégrale sur le demi-cercle (Γ) tend vers zéro et l'intégrale sur le segment (R) donne $I(k, n_0, p)$. On a donc

$$I(k, n_0, p) = 2i\pi \lim_{z \rightarrow i} \frac{1}{(p-1)!} \frac{d^{p-1}}{dz^{p-1}} \left[\frac{z^{n_0} e^{ikz}}{(z+i)^p} \right], \quad n_0 = 0, 1. \quad (5.54)$$

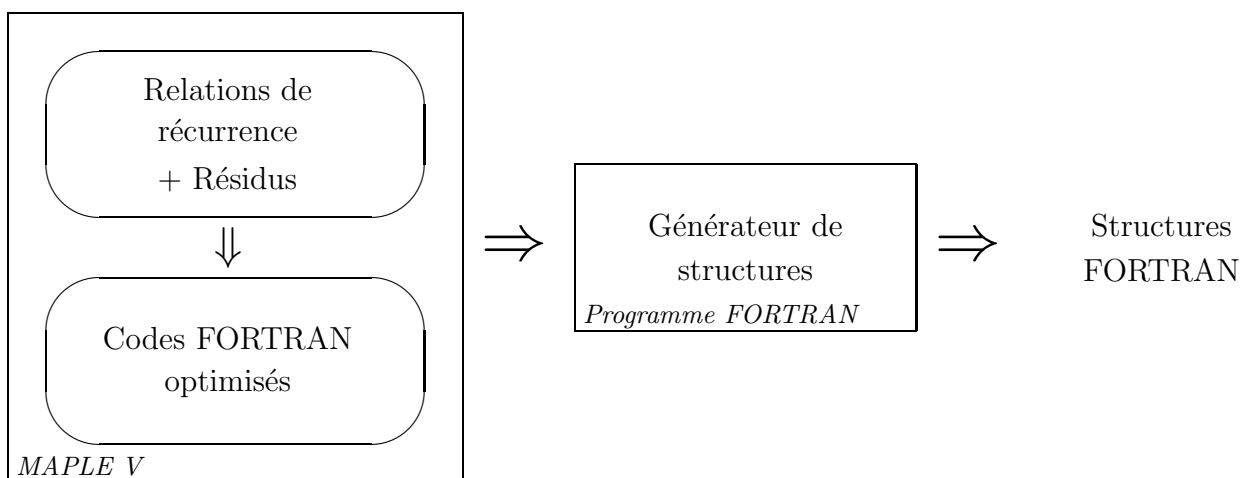


FIG. 5.5 - Calcul automatisé des fonctions de résonance

Méthode de calcul

En pratique, les calculs décrits plus haut sont totalement automatisés. Il apparaît que, pour notre problème, toutes les fonctions de résonance peuvent s'écrire sous la forme

$$F(k, \frac{v_c}{v'_c}) = e^{-2k} \sum_i \left[\left(\frac{v_c}{v'_c} \right)^{p_i} \sum_j a_{ij} k^{q_{ij}} \right], \quad (5.55)$$

où les a_{ij} sont des constantes numériques. La méthode de calcul est illustrée par la figure 5.5. Des procédures de calcul formel développent les relations (5.42–5.44), en tenant compte des relations (5.49–5.54). Le logiciel MAPLE V génère alors les codes FORTRAN optimisés correspondant à ces fonctions, ce qui permet de minimiser le nombre d'opérations nécessaires pour leur calcul. Un programme FORTRAN (le "générateur de structures") relit alors ces codes, effectue les calculs intermédiaires éventuels et simplifie récursivement les expressions des fonctions I . Finalement, les valeurs de l_1 , m'_1 , p , q ainsi que des exposants p_i , q_{ij} et des coefficients a_{ij} [de la relation (5.55)] sont stockées sous forme de structures FORTRAN⁴.

Cette méthode de stockage est apparue particulièrement adaptée à notre problème lorsque il a fallu augmenter le nombre de parties radiales de notre potentiel. Le nombre de fonctions de résonance augmente en effet drastiquement avec l_1 et q comme on peut s'en rendre compte avec le tableau 5.3.

l_{1max}	q_{max}	n	l_{1max}	q_{max}	n	l_{1max}	q_{max}	n
4	4	6	6	8	52	6	12	146
6	6	23	6	10	93			

TAB. 5.3 - Nombre de fonctions de résonance à l_1 et q fixés

Exemple Dans la Réf. [53], nous avons donné l'expression de la fonction de résonance⁵ avec $l_1 = 3$ et $p + q = p' + q' = 9$. Les exposants p_i , q_{ij} et les coefficients a_{ij} correspondants sont rappelés dans le tableau 5.4.

5.3.3 Mise en œuvre pratique

Nous abordons ici rapidement certains aspects plus techniques de nos calculs. Les codes informatiques sont écrits en utilisant quatre langages : Le FORTRAN et le langage de programmation du logiciel MAPLE V (que nous avons déjà mentionné). Nous utilisons, de plus, le logiciel MATLAB (graphique et calcul vectoriel) ainsi qu'un interpréteur de commande UNIX (ksh).

Les différentes étapes de calcul sont schématisées sur la figure 5.6.

Sur cette figure, le sens des divers types d'encadrés est le suivant :

⁴En pratique, toutefois, il est beaucoup plus rapide, lorsque $k \neq 0$, d'effectuer la somme sur m'_1 [de la relation (5.39)] sous une forme non développée.

⁵A l'époque de ces calculs, nous utilisions encore des formes normalisées des fonctions de résonance.

p_i	q_{ij}	a_{ij}	p_i	q_{ij}	a_{ij}	p_i	q_{ij}	a_{ij}
12	10	5	8	6	626145	4	2	29276775
12	9	-150	8	5	409320	4	1	61302150
12	8	1575	8	4	-2597400	4	0	30651075
12	7	-6450	8	3	-4037850	2	10	60
12	6	5175	8	2	149175	2	9	2460
12	5	19800	8	1	3252150	2	8	46710
12	4	-9000	8	0	1626075	2	7	510600
12	3	-33750	6	10	408	2	6	3383580
12	2	-3375	6	9	6120	2	5	12914820
12	1	20250	6	8	5460	2	4	22020210
12	0	10125	6	7	-318000	2	3	-4962600
10	10	60	6	6	-1320840	2	2	-80916300
10	9	-900	6	5	1814040	2	1	-117652500
10	8	150	6	4	12667500	2	0	-58826250
10	7	40200	6	3	15087600	0	10	5
10	6	-104100	6	2	-4671000	0	9	210
10	5	-186300	6	1	-18322200	0	8	4335
10	4	263250	6	0	-9161100	0	7	59310
10	3	567000	4	10	243	0	6	570375
10	2	40500	4	9	7590	0	5	3927240
10	1	-364500	4	8	89145	0	4	19368720
10	0	-182250	4	7	409410	0	3	62411850
8	10	243	4	6	-364815	0	2	124207425
8	9	30	4	5	-9867240	0	1	139502250
8	8	-24495	4	4	-28673280	0	0	69751125
8	7	-19230	4	3	-23182650			

TAB. 5.4 - Fonction de résonance ${}^{3,0}F_9^9$

- ... : Programmes existants modifiés pour être conformes aux relations du chapitre 3 et des annexes A et B.
- ... : Programmes en partie basés sur les programmes précédents que nous avons modifié (ou amélioré) pour notre usage.
- ... : Programmes propres à nos calculs.

Les sigles, quant à eux, ont le sens suivant :

A est une chaîne de programmes qui calcule les énergies et vecteurs propres de la molécule XY_4 que l'on considère, pour une polyade donnée. $T^{(J,C)}$ est la transformation orthogonale donnant les vecteurs propres en fonction des vecteurs de base. $E^{(J,C)}$ représente les énergies correspondantes.

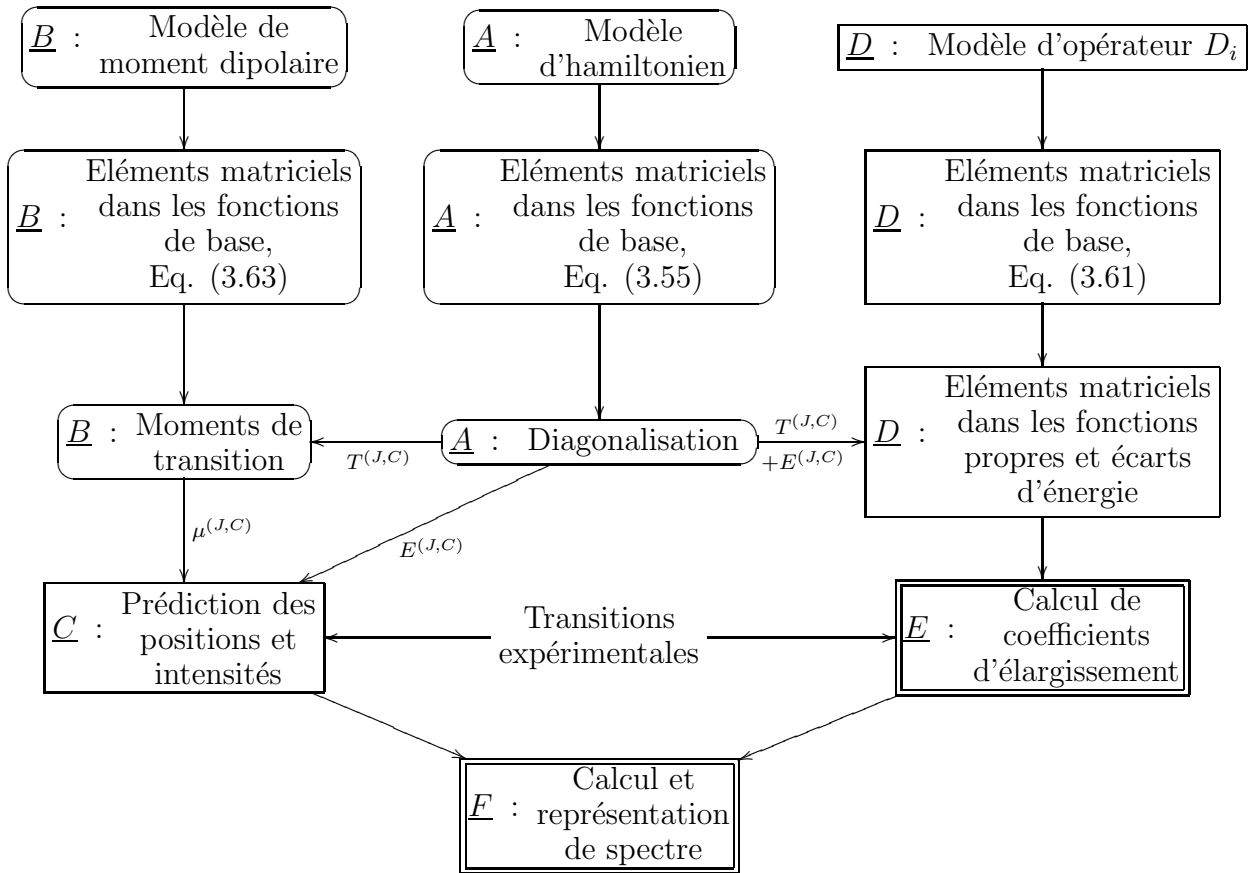


FIG. 5.6 - Mise en œuvre pratique des calculs

B est une chaîne de programmes qui génère les moments de transition correspondant à une bande IR donnée. Les éléments matriciels du moment dipolaire dans les fonctions propres sont symbolisés par $\mu^{(J,C)}$.

C est un programme qui calcule les positions et intensités théoriques des transitions et les compare aux données expérimentales disponibles.

D est une chaîne de programmes calquée sur la chaîne B qui calcule les éléments matriciels des opérateurs de rotation des relations (5.9–5.14) en utilisant la relation générale (3.61). Les écarts d'énergie correspondant à ces éléments matriciels sont aussi stockés.

E symbolise un jeu de codes réalisant principalement les opérations suivantes :

- Génération du potentiel atome-atome et des fonctions de résonance, conformément à la description que nous avons fait précédemment.
- Calcul des coefficients d'élargissement proprement dit, à partir d'un jeu de données expérimentales, sans intégration sur la distribution des vitesses relatives dans le gaz. Ces calculs comprennent, en particulier, une méthode de calcul vectoriel des valeurs des fonctions de résonance.
- Intégration sur la distribution des vitesses des coefficients d'élargissement, utilisant une méthode de quadrature de GAUSS-LEGENDRE [206].

- Prediction de la variation en température des coefficients d'élargissement.

\underline{F} représente une combinaison de codes UNIX, FORTRAN et MATLAB servant au calcul et à la représentation de spectres.

Quelques caractéristiques techniques

Afin de donner une idée du volume des codes informatiques servant aux calculs que nous venons de décrire et ceux que nous décrirons dans la troisième partie de ce mémoire, nous énumérons simplement les nombres de fichiers sources correspondants. Nous donnons aussi, à titre d'exemple, quelques temps de calcul et tailles mémoire CPU nécessaires pour ces calculs sur une station de travail de type HP 9000 712 80.

- Environ 50 programmes principaux FORTRAN. Prenons l'exemple du calcul des coefficients d'élargissement dans la bande ν_4 de $^{12}CH_4$ décrits dans le chapitre 7. Les calculs réalisés avec $l_{1_{max}} = 6$ et $q_{max} = 12$, sans intégration sur la distribution des modules des vitesses et en prenant 150 valeurs de r_c nécessitent environ 6 Mo de mémoire vive. Les temps CPU de calcul pour les trois transitions que nous avons regardé plus en détail dans la section 7.2.3 sont reportés dans le tableau 5.5.

Transition	n_{inf}^a	n_{sup}^a	Temps
$P(6) A_2 1 1$	16	66	4. m. 25. s.
$P(6) E 1 3$	30	132	4. m. 43. s.
$P(6) F_2 1 4$	48	200	5. m. 03. s.

^a Nombres d'éléments matriciels, ou d'écarts d'énergie, inclus dans les calculs pour les niveaux supérieur ou inférieur de la transition.

TAB. 5.5 - *Temps de calcul typiques*

- Une trentaine de procédures de calcul formel (MAPLE V). Citons deux exemples de calcul :
 - Le calcul du potentiel atome-atome du tableau 5.2 nécessite moins de 1.8 Mo de mémoire vive. Le temps CPU pour ce calcul est à peu près 2 m. 40. s.
 - Le développement complet des relations (5.42–5.44) et la génération du code FORTRAN optimisé associé nécessite environ 6.3 Mo de mémoire vive. Le temps CPU associé est de 1 h. 35. m.
- Environ 140 procédures de calcul vectoriel et de représentation graphique (MATLAB). Celles-ci nous ont évidemment servi pour toutes les figures de ce mémoire.

- Une vingtaine de scripts UNIX. La plupart sont des utilitaires ou servent à “piloter” d’autres programmes.

Annexe A

Formulaire

Nous avons rassemblé dans cette annexe toutes les conventions et définitions relatives au formalisme du hamiltonien et des moments de transition (chapitre 3) et à celui utilisé pour le calcul de coefficients d'élargissement (chapitre 5).

A.1 Matrices rotation du groupe $SO(3)$

A.1.1 Matrices rotation

Les éléments matriciels d'une opération de rotation sont donnés par [136]

$$\begin{aligned}
 D_{K M}^{(J)}(\phi, \theta, \psi) &= e^{i(K\psi+M\phi)} [(J+K)!(J-K)!(J+M)!(J-M)!]^{1/2} \times \\
 &\times \sum_q (-1)^q [(J-K-q)!(J+M-q)!q!(q-M+K)!]^{-1} \times \\
 &\times \left(\cos \frac{\theta}{2}\right)^{2J+M-K-2q} \left(\sin \frac{\theta}{2}\right)^{2q+K-M}.
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

Propriétés

$$D_{K M}^{(J)}(\Omega)^* = (-1)^{K+M} D_{-K -M}^{(J)}(\Omega) \tag{A.2}$$

$$D_{K M}^{(J)}(\Omega) = (-1)^{K+M} D_{-M -K}^{(J)}(\Omega^{-1}) \tag{A.3}$$

A.1.2 Harmoniques sphériques

Elles sont définies par [38, 136]

$$\begin{aligned}
 Y_M^{(J)}(\theta, \phi) &= \sqrt{\frac{[J]}{4\pi}} D_{0 M}^{(J)}(\phi, \theta, \psi) = \sqrt{\frac{[J]}{4\pi}} C_M^{(J)}(\theta, \phi) \\
 &= \frac{(-1)^J}{2^J J!} \sqrt{\frac{[J] (J+M)!}{4\pi (J-M)!}} e^{iM\phi} (\sin \theta)^{-M} \left\{ \frac{d^{J-M}}{dx^{J-M}} [(1-x^2)^J] \right\}_{x=\cos \theta},
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

où C est un tenseur de RACA. On utilise aussi souvent la relation

$$Y_{-M}^{(J)}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{[J] (J-M)!}{4\pi (J+M)!}} P_M^{(J)}(\cos \theta) e^{-iM\phi}, \tag{A.5}$$

où

$$P_M^{(J)}(x) = (1 - x^2)^{M/2} \frac{d^M}{dx^M} P^{(J)}(x) \quad (\text{A.6})$$

est un polynôme de LEGENDRE associé, et

$$P^{(J)}(x) = \frac{1}{2^J J!} \frac{d^J}{dx^J} [(x^2 - 1)^J] \quad (\text{A.7})$$

$$= \frac{1}{2^J} \sum_q (-1)^q \frac{(2J - 2q)!}{q!(J - q)!(J - 2q)!} x^{J-2q} \quad (\text{A.8})$$

est un polynôme de LEGENDRE.

propriété

$$Y_M^{(J)}(\Lambda)^* = (-1)^M Y_{-M}^{(J)}(\Lambda) \quad (\text{A.9})$$

Cas particuliers

$$Y_J^{(J)}(\theta, \phi) = \frac{(-1)^J \sqrt{[J](2J)!}}{2^J J! \sqrt{4\pi}} e^{iJ\phi} (\sin \theta)^J \quad (\text{A.10})$$

$$Y_0^{(J)}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{[J]}{4\pi}} P^{(J)}(\cos \theta) \quad (\text{A.11})$$

$$Y_M^{(J)}(0, 0) = \sqrt{\frac{[J]}{4\pi}} \delta_{M,0} \quad , \quad Y_M^{(J)}(\pi, 0) = (-1)^J \sqrt{\frac{[J]}{4\pi}} \delta_{M,0} \quad (\text{A.12})$$

Les harmoniques sphériques jusqu'à $J = 6$, que nous avons utilisées dans le chapitre 5, sont les suivantes

$$\begin{array}{ccc} J & M & Y_M^{(J)}(\theta, \phi) \\ 0 & 0 & 1/2\sqrt{\pi} \end{array} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{array}{ccc} 1 & \pm 1 & \mp \sqrt{6}/4\sqrt{\pi} \sin \theta e^{\pm i\phi} \\ 1 & 0 & \sqrt{3}/2\sqrt{\pi} \cos \theta \end{array} \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{array}{ccc} 2 & \pm 2 & \sqrt{30}/8\sqrt{\pi} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \\ 2 & \pm 1 & \mp \sqrt{30}/4\sqrt{\pi} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \\ 2 & 0 & \sqrt{5}/4\sqrt{\pi} (2 - 3 \sin^2 \theta) \end{array} \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{array}{ccc} 3 & \pm 3 & \mp \sqrt{35}/8\sqrt{\pi} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi} \\ 3 & \pm 2 & \sqrt{210}/8\sqrt{\pi} \cos \theta \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \\ 3 & \pm 1 & \mp \sqrt{21}/8\sqrt{\pi} \sin \theta (4 - 5 \sin^2 \theta) e^{\pm i\phi} \\ 3 & 0 & \sqrt{7}/4\sqrt{\pi} \cos \theta (2 - 5 \sin^2 \theta) \end{array} \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned}
4 \pm 4 & 3\sqrt{70}/32\sqrt{\pi} \sin^4 \theta e^{\pm 4i\phi} \\
4 \pm 3 & \mp 3\sqrt{35}/8\sqrt{\pi} \cos \theta \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi} \\
4 \pm 2 & -3\sqrt{10}/16\sqrt{\pi} (7 \sin^2 \theta - 6) \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \\
4 \pm 1 & \mp 3\sqrt{5}/8\sqrt{\pi} \cos \theta \sin \theta (4 - 7 \sin^2 \theta) e^{\pm i\phi} \\
4 \quad 0 & 3/16\sqrt{\pi} (35 \sin^4 \theta - 40 \sin^2 \theta + 8)
\end{aligned} \tag{A.17}$$

$$\begin{aligned}
5 \pm 5 & \mp 3\sqrt{77}/32\sqrt{\pi} \sin^5 \theta e^{\pm 5i\phi} \\
5 \pm 4 & 3\sqrt{770}/32\sqrt{\pi} \cos \theta \sin^4 \theta e^{\pm 4i\phi} \\
5 \pm 3 & \pm \sqrt{385}/32\sqrt{\pi} \sin^3 \theta (9 \sin^2 \theta - 8) e^{\pm 3i\phi} \\
5 \pm 2 & -\sqrt{2310}/16\sqrt{\pi} \cos \theta \sin^2 \theta (3 \sin^2 \theta - 2) e^{\pm 2i\phi} \\
5 \pm 1 & \mp \sqrt{330}/32\sqrt{\pi} \sin \theta (8 - 28 \sin^2 \theta + 21 \sin^4 \theta) e^{\pm i\phi} \\
5 \quad 0 & \sqrt{11}/16\sqrt{\pi} \cos \theta (8 - 56 \sin^2 \theta + 63 \sin^4 \theta)
\end{aligned} \tag{A.18}$$

$$\begin{aligned}
6 \pm 6 & -\sqrt{3003}/64\sqrt{\pi} \sin^6 \theta e^{\pm 6i\phi} \\
6 \pm 5 & \mp 3\sqrt{1001}/32\sqrt{\pi} \cos \theta \sin^5 \theta e^{\pm 5i\phi} \\
6 \pm 4 & 3\sqrt{182}/64\sqrt{\pi} \sin^4 \theta (10 - 11 \sin^2 \theta) e^{\pm 4i\phi} \\
6 \pm 3 & \pm \sqrt{1365}/32\sqrt{\pi} \cos \theta \sin^3 \theta (11 \sin^2 \theta - 8) e^{\pm 3i\phi} \\
6 \pm 2 & \sqrt{1365}/64\sqrt{\pi} \sin^2 \theta (16 - 48 \sin^2 \theta + 33 \sin^4 \theta) e^{\pm 2i\phi} \\
6 \pm 1 & \mp \sqrt{546}/32\sqrt{\pi} \sin \theta \cos \theta (33 \sin^4 \theta - 36 \sin^2 \theta + 8) e^{\pm i\phi} \\
6 \quad 0 & -\sqrt{13}/32\sqrt{\pi} (231 \sin^6 \theta - 378 \sin^4 \theta + 168 \sin^2 \theta - 16)
\end{aligned} \tag{A.19}$$

A.1.3 Lois de transformation d'harmoniques sphériques

Considérons deux repères $OXYZ$ et $OX'Y'Z'$ et les rotations schématisées comme suit

$$\begin{array}{ccc}
OXYZ & \xrightarrow{\Omega} & OX'Y'Z' \\
\Lambda & & \Lambda'
\end{array},$$

où Λ et Λ' sont les angles polaires arguments des harmoniques sphériques dans les deux repères et Ω est la rotation qui amène le repère $OXYZ$ en coïncidence avec le repère $OX'Y'Z'$. On a les deux relations inverses

$$Y_M^{(J)}(\Lambda') = \sum_{M'} D_{M M'}^{(J)}(\Omega)^* Y_{M'}^{(J)}(\Lambda), \tag{A.20}$$

$$Y_{M'}^{(J)}(\Lambda) = \sum_M D_{M M'}^{(J)}(\Omega) Y_M^{(J)}(\Lambda'). \tag{A.21}$$

A.1.4 Relations de réduction

Nous avons eu besoin de telles relations pour le calcul des puissances de l'inverse de la distance entre deux éléments de deux systèmes de particules différents (section 5.1.1), en utilisant un développement à deux centres [38, 39].

Produit de matrices rotations

$$D_{KM}^{(J)}(\Omega) D_{K'M'}^{(J')}(\Omega) = \sum_{J'',K'',M''} [J''] V \begin{pmatrix} J & J' & J'' \\ K & K' & K'' \end{pmatrix} \times \\ \times V \begin{pmatrix} J & J' & J'' \\ M & M' & M'' \end{pmatrix} D_{K''M''}^{(J'')}(\Omega)^* \quad (\text{A.22})$$

Produit d'harmoniques sphériques

$$Y_M^{(J)}(\Lambda) Y_{M'}^{(J')}(\Lambda) = \sum_{J'',M''} \left(\frac{[J][J'][J'']}{4\pi} \right)^{1/2} V \begin{pmatrix} J & J' & J'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ \times V \begin{pmatrix} J & J' & J'' \\ M & M' & M'' \end{pmatrix} Y_{M''}^{(J'')}(\Lambda)^* \quad (\text{A.23})$$

A.1.5 Relations supplémentaires

A partir de (3.4) et (3.15), on a

$$D_{KK'}^{(J)}(\Omega)^* = [J] \sum_{\substack{K_1, K'_1 \\ K_2, K'_2}} V \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ K_1 & K_2 & K \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ K'_1 & K'_2 & K' \end{pmatrix} D_{K_1 K'_1}^{(J_1)}(\Omega) D_{K_2 K'_2}^{(J_2)}(\Omega), \quad (\text{A.24})$$

d'où on déduit, avec la relation (3.8),

$$\int_{\Omega_{def}} D_{K_1 K'_1}^{(J_1)}(\Omega) D_{K_2 K'_2}^{(J_2)}(\Omega) D_{K_3 K'_3}^{(J_3)}(\Omega) d\Omega = 8\pi^2 V \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ K_1 & K_2 & K_3 \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ K'_1 & K'_2 & K'_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.25})$$

A.2 Symboles de couplage et de recouplage des groupes $O(3)$ et $SO(3)$

Les relations qui suivent ne sont évidemment pas adaptées au cas de moments angulaires demi-entiers. Les relations les plus générales peuvent être trouvées dans la Réf. [134].

A.2.1 Symboles V

Ils sont tirés de la Réf. [136].

$$V \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \end{pmatrix} = \delta_{k_1+k_2+k_3,0} (-1)^{l_3+k_3} \Delta(l_1, l_2, l_3) \times \\ \times [(l_1+k_1)!(l_1-k_1)!(l_2+k_2)!(l_2-k_2)!(l_3+k_3)!(l_3-k_3)!]^{1/2} \times \\ \times \sum_p (-1)^p [p!(l_1+l_2-l_3-p)!(l_1-k_1-p)!(l_3-l_2+k_1+p)! \times \\ \times (l_2+k_2-p)!(l_3-l_1-k_2+p)!]^{-1}, \quad (\text{A.26})$$

avec

$$\Delta(l_1, l_2, l_3) = \left[\frac{(l_1+l_2-l_3)!(l_2+l_3-l_1)!(l_3+l_1-l_2)!}{(l_1+l_2+l_3+1)!} \right]^{1/2}. \quad (\text{A.27})$$

Cas particuliers Lors du calcul des expressions des opérateurs rotationnels relatifs au niveau de base des XY_4 en fonction des opérateurs J_x, J_y et J_z , nous avons utilisé la relation (29) de la Réf. [207], qui s'écrit aussi

$$V \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_1 + l_2 \\ k_1 & k_2 & k_{12} \end{pmatrix} = (-1)^{l_1 + l_2 + k_{12}} [l_1 + l_2]^{-1/2} \times \left[\frac{(2l_1)!(2l_2)!(l_1 + l_2 + k_{12})!(l_1 + l_2 - k_{12})!}{(2l_1 + 2l_2)!(l_1 + k_1)!(l_1 - k_1)!(l_2 + k_2)!(l_2 - k_2)!} \right]^{1/2}, \quad (\text{A.28})$$

d'où on déduit

$$V \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_1 + l_2 \\ k & -k & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{l_1 + l_2} \Delta(l_1, l_2, l_1 + l_2) (l_1 + l_2)! \times [(l_1 + k)!(l_1 - k)!(l_2 + k)!(l_2 - k)!]^{-1/2}, \quad (\text{A.29})$$

$$V \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_1 + l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{l_1 + l_2} \Delta(l_1, l_2, l_1 + l_2) \frac{(l_1 + l_2)!}{l_1! l_2!}. \quad (\text{A.30})$$

A.2.2 Symboles de recouplage

Symboles $6J$ Recouplage de trois tenseurs :

$$\langle (l_1 l_2) l_{12} l_3 \ l k | l_1 (l_2 l_3) l_{23} \ l k \rangle = ([l_{12}][l_{23}])^{1/2} (-1)^{l_1 + l_2 + l_3 + l} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & l_{12} \\ l_3 & l & l_{23} \end{matrix} \right\},$$

avec

$$\left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & l_{12} \\ l_3 & l & l_{23} \end{matrix} \right\} = (-1)^{l_1 + l_2 + l_3 + l + l_{12} + l_{23}} \times \sum_{\substack{k_1, k_2, k_3, \\ k, k_{12}, k_{23}}} (-1)^{k_1 + k_2 + k_3 + k + k_{12} + k_{23}} V \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_{12} \\ k_1 & k_2 & -k_{12} \end{pmatrix} \times \quad (\text{A.31})$$

$$\times V \begin{pmatrix} l_1 & l & l_{23} \\ -k_1 & k & -k_{23} \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} l_3 & l_2 & l_{23} \\ -k_3 & -k_2 & k_{23} \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} l_3 & l & l_{12} \\ k_3 & -k & k_{12} \end{pmatrix} \\ = (-1)^{l_1 + l_2 + l_3 + l + l_{12} + l_{23}} \left[V \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_{12} \\ k_1 & k_2 & -k_{12} \end{pmatrix} \right]^{-1} \times \\ \times \sum_{k_3, k, k_{23}} (-1)^{k_3 + k + k_{23}} V \begin{pmatrix} l_1 & l & l_{23} \\ -k_1 & k & -k_{23} \end{pmatrix} \times \\ \times V \begin{pmatrix} l_3 & l_2 & l_{23} \\ -k_3 & -k_2 & k_{23} \end{pmatrix} V \begin{pmatrix} l_3 & l & l_{12} \\ k_3 & -k & k_{12} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.32})$$

En pratique, on utilise plutôt la relation [136, 208]

$$\left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & l_{12} \\ l_3 & l & l_{23} \end{matrix} \right\} = \Delta(l_1, l_2, l_{12}) \Delta(l_3, l, l_{12}) \Delta(l_3, l_2, l_{23}) \Delta(l_1, l, l_{23}) \times \\ \times \sum_q (-1)^q (q+1)! [(q - l_1 - l_2 - l_{12})! (q - l_3 - l - l_{12})! \times \\ \times (q - l_3 - l_2 - l_{23})! (q - l_1 - l - l_{23})! (l_1 + l_2 + l_3 + l - q)! \times \\ \times (l_1 + l_{12} + l_3 + l_{23} - q)! (l_2 + l_{12} + l + l_{23} - q)!]^{-1}. \quad (\text{A.33})$$

Symboles 9J Recouplage de quatre tenseurs :

$$\langle (l_1 l_2) l_{12} (l_3 l_4) l_{34} lk | (l_1 l_3) l_{13} (l_2 l_4) l_{24} lk \rangle = ([l_{12}][l_{13}][l_{24}][l_{34}])^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} l_1 & l_2 & l_{12} \\ l_3 & l_4 & l_{34} \\ l_{13} & l_{24} & l \end{array} \right\},$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{ccc} l_1 & l_2 & l_{12} \\ l_3 & l_4 & l_{34} \\ l_{13} & l_{24} & l \end{array} \right\} = \sum_{\substack{k_1, k_2, k_3, k_4, \\ k_{12}, k_{13}, k_{24}, k_{34}, k}} V \left(\begin{array}{ccc} l_1 & l_2 & l_{12} \\ k_1 & k_2 & -k_{12} \end{array} \right) \times \\ \times V \left(\begin{array}{ccc} l_3 & l_4 & l_{34} \\ k_3 & k_4 & -k_{34} \end{array} \right) V \left(\begin{array}{ccc} l_{12} & l_{34} & l \\ k_{12} & k_{34} & -k \end{array} \right) V \left(\begin{array}{ccc} l_1 & l_3 & l_{13} \\ k_1 & k_3 & -k_{13} \end{array} \right) \times \\ \times V \left(\begin{array}{ccc} l_2 & l_4 & l_{24} \\ k_2 & k_4 & -k_{24} \end{array} \right) V \left(\begin{array}{ccc} l_{13} & l_{24} & l \\ k_{13} & k_{24} & -k \end{array} \right) \quad (\text{A.34})$$

$$= \sum_{l_{123}} [l_{123}] \left\{ \begin{array}{ccc} l_3 & l_4 & l_{34} \\ l & l_{12} & l_{123} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} l_{13} & l_{24} & l \\ l_4 & l_{123} & l_2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} l_1 & l_2 & l_{12} \\ l_{123} & l_3 & l_{13} \end{array} \right\}. \quad (\text{A.35})$$

Symboles 12J Recouplage de cinq tenseurs :

$$\langle (l_1 l_2) l_{12} (l_5 l_{12}) l_{512} (l_3 l_4) l_{34} (l_{512} l_{34}) lk | (l_1 l_3) l_{13} (l_5 l_{13}) l_{513} (l_2 l_4) l_{24} (l_{513} l_{24}) lk \rangle = \\ = ([l_{12}][l_{13}][l_{512}][l_{513}][l_{24}][l_{34}])^{1/2} \left\{ \begin{array}{cccc} l_1 & l_2 & l_{12} & l_{512} \\ l_3 & l_4 & l_{34} & l_{513} \\ l_{13} & l_{24} & l_5 & l \end{array} \right\},$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{cccc} l_1 & l_2 & l_{12} & l_{512} \\ l_3 & l_4 & l_{34} & l_{513} \\ l_{13} & l_{24} & l_5 & l \end{array} \right\} = (-1)^S \sum_X (-1)^X [X] \left\{ \begin{array}{ccc} l_{24} & l_{34} & X \\ l_{512} & l_{513} & l \end{array} \right\} \times \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} l_2 & l_3 & X \\ l_{34} & l_{24} & l_4 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} l_3 & X & l_2 \\ l_{12} & l_1 & l_{13} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} l_{513} & l_{512} & X \\ l_{12} & l_{13} & l_5 \end{array} \right\}, \quad (\text{A.36})$$

où S est la somme des douze moments angulaires du symbole.

Cas particuliers

$$V \left(\begin{array}{ccc} l & 0 & l \\ k & 0 & k' \end{array} \right) = (-1)^{l-k} [l]^{-1/2} \delta_{k, -k'} \quad (\text{A.37})$$

$$(lk \ 00 | lk') = \delta_{k, k'} \quad (\text{A.38})$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} l_1 & l_2 & l_{12} \\ l_{12} & 0 & l_1 \end{array} \right\} = (-1)^{l_1 + l_2 + l_{12}} ([l_1][l_{12}])^{-1/2} \quad (\text{A.39})$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} l_1 & l_2 & l_{34} \\ l_3 & l_4 & l_{34} \\ l_{13} & l_{13} & 0 \end{array} \right\} = (-1)^{l_2 + l_3 + l_{13} + l_{34}} ([l_{13}][l_{34}])^{-1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} l_1 & l_2 & l_{34} \\ l_4 & l_3 & l_{13} \end{array} \right\} \quad (\text{A.40})$$

$C \ \sigma$	$S_4^3(0, 0, 1)$	$C_3^2(1, 1, 1)$
$E \begin{cases} 1 \\ 2 \end{cases}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix}$
$F_1 \begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$
$F_2 \begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$

TAB. A.1 - Générateurs des R.I. du groupe T_d

A.3 Matrices des R.I. du groupe T_d

Pour les représentations A_1 et A_2 , les matrices coïncident avec les caractères des R.I. correspondantes. Le tableau A.1 est tiré des Réfs. [134, 137].

A.4 Symboles de couplage et de recouplage du groupe T_d

A.4.1 Symboles F

Ils sont tirés des Réfs. [1] et [134]. Leur valeurs sont rappelées dans le tableau A.2.

A.4.2 Symboles de recouplage

Symboles $6C$ Recouplage de trois tenseurs :

$$\langle (C_1 C_2) C_{12} C_3 \ C \sigma | C_1 (C_2 C_3) C_{23} \ C \sigma \rangle = ([C_{12}][C_{23}])^{1/2} (-1)^{C_1+C_2+C_3+C} \begin{Bmatrix} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C & C_{23} \end{Bmatrix},$$

avec

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C & C_{23} \end{Bmatrix} &= \sum_{\substack{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \\ \sigma, \sigma_{12}, \sigma_{23}}} F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C_{12} \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_{12} \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} C_1 & C & C_{23} \\ \sigma_1 & \sigma & \sigma_{23} \end{pmatrix} \times \\ &\times F \begin{pmatrix} C_3 & C_2 & C_{23} \\ \sigma_3 & \sigma_2 & \sigma_{23} \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} C_3 & C & C_{12} \\ \sigma_3 & \sigma & \sigma_{12} \end{pmatrix} \\ &= \left[F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C_{12} \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_{12} \end{pmatrix} \right]^{-1} \sum_{\sigma_3, \sigma, \sigma_{23}} F \begin{pmatrix} C_1 & C & C_{23} \\ \sigma_1 & \sigma & \sigma_{23} \end{pmatrix} \times \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

$$\times F \begin{pmatrix} C_3 & C_2 & C_{23} \\ \sigma_3 & \sigma_2 & \sigma_{23} \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} C_3 & C & C_{12} \\ \sigma_3 & \sigma & \sigma_{12} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.42})$$

C_1, σ_1	C_2, σ_2	C_3, σ_3	F	C_1, σ_1	C_2, σ_2	C_3, σ_3	F
A_1	C, σ	C, σ'	$1/\sqrt{[C]} \delta_{\sigma, \sigma'}$	$E, 1$	F_1, y	F_2, y	$1/2$
A_2	$E, 1$	$E, 2$	$1/\sqrt{2}$	$E, 2$	F_1, z	F_2, z	$1/\sqrt{3}$
A_2	F_1, σ	F_2, σ	$1/\sqrt{3} \delta_{\sigma, \sigma'}$	$E, 2$	F_1, β	F_2, β	$-1/2\sqrt{3}$
$E, 1$	$E, 1$	$E, 1$	$-1/2$	F_i, x	F_i, y	F_i, z	$-1/\sqrt{6}$
$E, 2$	$E, 2$	$E, 1$	$1/2$	F_2, x	F_2, y	F_1, z	$-1/\sqrt{6}$
$E, 1$	F_i, z	F_i, z	$-1/\sqrt{3}$	F_1, x	F_1, y	F_2, z	$-1/\sqrt{6}$
$E, 1$	F_i, β	F_i, β	$1/2\sqrt{3}$	F_2, y	F_2, z	F_1, x	$-1/\sqrt{6}$
$E, 2$	F_i, x	F_i, x	$-1/2$	F_1, y	F_1, z	F_2, x	$-1/\sqrt{6}$
$E, 2$	F_i, y	F_i, y	$1/2$	F_2, z	F_2, x	F_1, y	$-1/\sqrt{6}$
$E, 1$	F_1, x	F_2, x	$-1/2$	F_1, z	F_1, x	F_2, y	$-1/\sqrt{6}$

$i = 1, 2$, $\beta = x, y$, σ, σ' : composantes quelconques

TAB. A.2 - Symboles F du groupe T_d

Symboles 9C Recouplage de quatre tenseurs :

$$\begin{aligned} &< (C_1 C_2) C_{12} (C_3 C_4) C_{34} C \sigma | (C_1 C_3) C_{13} (C_2 C_4) C_{24} C \sigma > = \\ &= ([C_{12}][C_{13}][C_{24}][C_{34}])^{1/2} \begin{Bmatrix} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C_4 & C_{34} \\ C_{13} & C_{24} & C \end{Bmatrix}, \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C_4 & C_{34} \\ C_{13} & C_{24} & C \end{Bmatrix} &= \sum_{\substack{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_{12}, \\ \sigma_{13}, \sigma_{24}, \sigma_{34}, \sigma}} F \begin{pmatrix} C_1 & C_2 & C_{12} \\ \sigma_1 & \sigma_2 & \sigma_{12} \end{pmatrix} \times \\ &\times F \begin{pmatrix} C_3 & C_4 & C_{34} \\ \sigma_3 & \sigma_4 & \sigma_{34} \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} C_{12} & C_{34} & C \\ \sigma_{12} & \sigma_{34} & \sigma \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} C_1 & C_3 & C_{13} \\ \sigma_1 & \sigma_3 & \sigma_{13} \end{pmatrix} \times \\ &\times F \begin{pmatrix} C_2 & C_4 & C_{24} \\ \sigma_2 & \sigma_4 & \sigma_{24} \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} C_{13} & C_{24} & C \\ \sigma_{13} & \sigma_{24} & \sigma \end{pmatrix} \quad (\text{A.43}) \\ &= \sum_{C_{123}} [C_{123}] \begin{Bmatrix} C_3 & C_4 & C_{34} \\ C & C_{12} & C_{123} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} C_{13} & C_{24} & C \\ C_4 & C_{123} & C_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_{123} & C_3 & C_{13} \end{Bmatrix}. \quad (\text{A.44}) \end{aligned}$$

Symboles 12C Recouplage de cinq tenseurs :

$$\begin{aligned} & \langle (C_1 C_2) C_{12} (C_5 C_{12}) C_{512} (C_3 C_4) C_{34} (C_{512} C_{34}) C \sigma | \\ & \quad | (C_1 C_3) C_{13} (C_5 C_{13}) C_{513} (C_2 C_4) C_{24} (C_{513} C_{24}) C \sigma \rangle = \\ & = ([C_{12}][C_{13}][C_{512}][C_{513}][C_{24}][C_{34}]^{1/2} \left\{ \begin{array}{cccc} C_1 & C_2 & C_{12} & C_{512} \\ C_3 & C_4 & C_{34} & C_{513} \\ C_{13} & C_{24} & C_5 & C \end{array} \right\}, \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{cccc} C_1 & C_2 & C_{12} & C_{512} \\ C_3 & C_4 & C_{34} & C_{513} \\ C_{13} & C_{24} & C_5 & C \end{array} \right\} &= (-1)^S \sum_X (-1)^X [X] \left\{ \begin{array}{ccc} C_{24} & C_{34} & X \\ C_{512} & C_{513} & C \end{array} \right\} \times \\ & \times \left\{ \begin{array}{ccc} C_2 & C_3 & X \\ C_{34} & C_{24} & C_4 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} C_3 & X & C_2 \\ C_{12} & C_1 & C_{13} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} C_{513} & C_{512} & X \\ C_{12} & C_{13} & C_5 \end{array} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

où S est la somme des douze symétries du symbole.

Cas particuliers

$$F \left(\begin{array}{ccc} A_1 & C & C \\ & \sigma & \sigma' \end{array} \right) = [C]^{-1/2} \delta_{\sigma, \sigma'} \quad (\text{A.46})$$

$$(C \sigma \ A_1 | C \sigma') = \delta_{\sigma, \sigma'} \quad (\text{A.47})$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_{12} & A_1 & C_1 \end{array} \right\} = (-1)^{C_1+C_2+C_{12}} ([C_1][C_{12}])^{-1/2} \quad (\text{A.48})$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} A_1 & C_2 & C_2 \\ C_3 & C_4 & C_{34} \\ C_3 & C_{24} & C \end{array} \right\} = (-1)^{C_2+C_3+C_{24}+C_{34}} ([C_2][C_3])^{-1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} C_2 & C_4 & C_{24} \\ C_3 & C & C_{34} \end{array} \right\} \quad (\text{A.49})$$

A.5 Quelques relations entre symboles de recouplage

Les relations suivantes sont valables dans $SO(3)$ ou T_d (pour $SO(3)$, la symétrie A_1 est remplacée par 0). Elles sont tirées des Réfs. [134, 136, 208], où on pourra trouver des relations supplémentaires.

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{array}{cccc} C_1 & C_2 & C_{12} & C_{512} \\ C_3 & C_4 & C_{34} & C_{513} \\ C_{13} & C_{24} & C_5 & C \end{array} \right\} &= (-1)^{C_{12}+C_{13}+C_{24}+C_{34}} \sum_X [X] \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C_4 & C_{34} \\ C_{13} & C_{24} & X \end{array} \right\} \times \\ & \times \left\{ \begin{array}{ccc} C_5 & C_{12} & C_{512} \\ C_{34} & C & X \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} C_5 & C_{13} & C_{513} \\ C_{24} & C & X \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_{34} & C & C' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} C_{13} & C_{24} & C \\ C' & C_1 & C_3 \end{array} \right\} = \sum_{C_4} [C_4] \left\{ \begin{array}{ccc} C_3 & C_{24} & C' \\ C_2 & C_{34} & C_4 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} C_1 & C_2 & C_{12} \\ C_3 & C_4 & C_{34} \\ C_{13} & C_{24} & C \end{array} \right\} \quad (\text{A.51})$$

Cas particuliers

$$\left\{ \begin{array}{cccc} C_1 & C_2 & C_{12} & C_{512} \\ C_3 & A_1 & C_3 & C_{513} \\ C_{13} & C_2 & C_5 & C \end{array} \right\} = ([C_5][C_2])^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} C & C_3 & C_{512} \\ C_2 & C_1 & C_{12} \\ C_{513} & C_{13} & C_5 \end{array} \right\} \quad (\text{A.52})$$

$$\left\{ \begin{array}{cccc} C_1 & C_2 & C_{12} & C_{512} \\ C_3 & C_2 & C_{32} & C_{513} \\ C_{13} & A_1 & C_5 & C_{513} \end{array} \right\} = (-1)^{C_1+C_2+C_{12}+C_5+C_{13}+C_{513}} ([C_{513}][C_2])^{1/2} \times \\ \times \left\{ \begin{array}{ccc} C_{12} & C_{32} & C_{13} \\ C_{513} & C_5 & C_{512} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} C_{12} & C_{32} & C_{13} \\ C_3 & C_1 & C_2 \end{array} \right\} \quad (\text{A.53})$$

A.6 Quelques propriétés des symboles F cubiques

Les symboles conjugués sont donnés par [cf. relation (3.32)]

$$\begin{aligned} F \begin{pmatrix} J_{1\tau_1} & J_{2\tau_2} & J_\tau \\ p_1 & p_2 & p \end{pmatrix}^* &= F \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p \\ J_{1\tau_1} & J_{2\tau_2} & J_\tau \end{pmatrix} \\ &= (-1)^{J_1+J_2+J} F \begin{pmatrix} J_{1\tau_1} & J_{2\tau_2} & J_\tau \\ p_1 & p_2 & p \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

avec une relation analogue pour les symboles K . On a de plus les relations d'unitarité

$$[J] \sum_{p_1, p_2} F \begin{pmatrix} J_{1\tau_1} & J_{2\tau_2} & J_\tau \\ p_1 & p_2 & p \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & p' \\ J_{1\tau_1} & J_{2\tau_2} & J'_\tau \end{pmatrix} = \delta_{J, J'} \delta_{p, p'}, \quad (\text{A.55})$$

$$\sum_{J, p} [J] F \begin{pmatrix} J_{1\tau_1} & J_{2\tau_2} & J_\tau \\ p_1 & p_2 & p \end{pmatrix} F \begin{pmatrix} p'_1 & p'_2 & p \\ J_{1\tau_1} & J_{2\tau_2} & J_\tau \end{pmatrix} = \delta_{p_1, p'_1} \delta_{p_2, p'_2}, \quad (\text{A.56})$$

ainsi que [à partir des relations (3.25) et (A.55)]

$$\frac{[J]}{[C]} \sum_{N_1, C_1, N_2, C_2} K \begin{pmatrix} J_{1\tau_1} & J_{2\tau_2} & J_\tau \\ N_1 C_1 & N_2 C_2 & N C \end{pmatrix} K \begin{pmatrix} N_1 C_1 & N_2 C_2 & N' C' \\ J_{1\tau_1} & J_{2\tau_2} & J'_\tau \end{pmatrix} = \delta_{J, J'} \delta_{N, N'} \delta_{C, C'}. \quad (\text{A.57})$$

Base cubique normale Dans cette base, le classement suivant les valeurs propres croissantes de l'opérateur rotationnel $R^{4(4,0A1)}$ [137] des indices de multiplicité implique que

$$F \begin{pmatrix} 4_g & J_g & J_g \\ A_1 & N C \sigma & N' C' \sigma' \end{pmatrix} = f_{JNC}^{(4)} \delta_{N, N'} \delta_{C, C'} \delta_{\sigma, \sigma'} \quad (\text{A.58})$$

Cas particulier

$$F \begin{pmatrix} 0_g & J_\tau & J_\tau \\ A_1 & N C \sigma & N' C' \sigma' \end{pmatrix} = (-1)^J [J]^{-1/2} \delta_{N, N'} \delta_{C, C'} \delta_{\sigma, \sigma'} \quad (\text{A.59})$$

Annexe B

Opérateurs et paramètres du hamiltonien

B.1 E.M.R. des opérateurs rotationnels

Avec les relations (3.17) et (3.18), on montre que

$$\langle J || R^{1(1)} || J \rangle = -[2J(2J+1)(2J+2)]^{1/2}, \quad (\text{B.1})$$

$$\langle J || R^{\Omega-K(0)} || J \rangle = \left(-\frac{4J(J+1)}{\sqrt{3}} \right)^{(\Omega-K)/2} (2J+1)^{1/2}, \quad (\text{B.2})$$

$$\langle J || R^{K(K)} || J \rangle = (-1)^K \left(\frac{K!(2J+K+1)!}{(2K-1)!!(2J-K)!} \right)^{1/2}. \quad (\text{B.3})$$

Cas particuliers A partir de ce qui précède, on retrouve les relations classiques

$$\langle JK | R_0^{1(1)} | JK \rangle = 2K, \quad (\text{B.4})$$

$$\langle JK \pm 1 | R_{\pm 1}^{1(1)} | JK \rangle = \mp 2\sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}. \quad (\text{B.5})$$

B.2 E.M.R. des opérateurs vibrationnels élémentaires

Les opérateurs création et annihilation élémentaires sont définis à partir des opérateurs de coordonnées normales sans dimension et de leurs moments conjugués par

$$\text{Opérateur annihilation} \quad a_{s\sigma}^{(C_s)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(q_{s\sigma}^{(C_s)} + ip_{s\sigma}^{(C_s)} \right), \quad (\text{B.6})$$

$$\text{Opérateur création} \quad a_{s\sigma}^{(C_s)+} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(q_{s\sigma}^{(C_s)} - ip_{s\sigma}^{(C_s)} \right),$$

et, dans le groupe T_d , leur E.M.R. sont liés par

$$\langle v_s, \{\gamma\}, C || a_s^{(C_s)+} || v_s - 1, \{\gamma'\}, C' \rangle = (-1)^{C+C_s+C'} \langle v_s - 1, \{\gamma'\}, C' || a_s^{(C_s)} || v_s, \{\gamma\}, C \rangle^*. \quad (\text{B.7})$$

l_2	C_2	l'_2	C'_2	E.M.R.
0	A_1	1	E	$\sqrt{v_2 + 2}$
$6p \neq 0$	Γ	$6p + 1$	E	$\sqrt{(v_2 + l_2 + 2)/2}$
$6p \neq 0$	Γ	$6p - 1$	E	$(-1)^\Gamma \sqrt{(v_2 - l_2 + 2)/2}$
$6p + 1$	E	$6p + 2$	E	$-\sqrt{v_2 + l_2 + 2}$
1	E	0	A_1	$-\sqrt{v_2 + 1}$
$6p + 1$	E	$6p \neq 0$	Γ	$-(-1)^\Gamma \sqrt{(v_2 - l_2 + 2)/2}$
$6p + 2$	E	$6p + 3$	Γ	$-(-1)^\Gamma \sqrt{(v_2 + l_2 + 2)/2}$
$6p + 2$	E	$6p + 1$	E	$\sqrt{v_2 - l_2 + 2}$
$6p + 3$	Γ	$6p + 4$	E	$-(-1)^\Gamma \sqrt{(v_2 + l_2 + 2)/2}$
$6p + 3$	Γ	$6p + 2$	E	$\sqrt{(v_2 - l_2 + 2)/2}$
$6p + 4$	E	$6p + 5$	E	$\sqrt{v_2 + l_2 + 2}$
$6p + 4$	E	$6p + 3$	Γ	$\sqrt{(v_2 - l_2 + 2)/2}$
$6p + 5$	E	$6p + 6$	Γ	$-\sqrt{(v_2 + l_2 + 2)/2}$
$6p + 5$	E	$6p + 4$	E	$-\sqrt{v_2 - l_2 + 2}$

$\Gamma = A_1$ ou A_2

TAB. B.1 - E.M.R. $\langle v_2, l_2, C_2 || a_2^{(E)} || v_2 + 1, l'_2, C'_2 \rangle$

B.2.1 Oscillateur une fois dégénéré

Ces E.M.R. sont triviaux :

$$\langle v_1, A_1 || a_1^{(A_1)} || v_1 + 1, A_1 \rangle = \sqrt{v_1 + 1}. \quad (\text{B.8})$$

B.2.2 Oscillateur deux fois dégénéré

Les fonctions de base que l'on utilise sont définies dans la Réf. [1]. Les E.M.R. sont déterminés en symétrisant, dans le groupe T_d , les opérateurs utilisés par LOUCK et SHAFFER [209]. Les éléments

$$\langle v_2, l_2, C_2 || a_2^{(E)} || v_2 + 1, l'_2, C'_2 \rangle$$

sont reportés dans le tableau B.1.

B.2.3 Oscillateur trois fois dégénéré

Ces éléments matriciels sont calculés à partir des relations données dans la Réf. [210]. Avec l'identification $a_{s0}^{(1u)} = a_{s,z}$, où $a_{s,z}$ est l'opérateur annihilation de la Réf. [210], on montre que les seuls E.M.R. non-nuls à considérer sont

$$\langle v_s, l_s || a_s^{(1u)} || v_s + 1, l_s + 1 \rangle = -[(l_s + 1)(v_s + l_s + 3)]^{1/2}, \quad (\text{B.9})$$

$$\langle v_s, l_s || a_s^{(1u)} || v_s + 1, l_s - 1 \rangle = -[(v_s - l_s + 2)l_s]^{1/2}, \quad (\text{B.10})$$

avec $s = 3, 4$. l_s ($= v_s, v_s - 2, \dots, 1$ ou 0) est le moment angulaire associé au mode trois fois dégénéré. Les conventions que nous avons adopté font que les E.M.R. des opérateurs création sont donnés par

$$\langle v_s + 1, l_s \pm 1 || a_s^{(1_u)+} || v_s, l_s \rangle = - \langle v_s, l_s || a_s^{(1_u)} || v_s + 1, l_s \pm 1 \rangle \quad (\text{B.11})$$

B.3 Paramètres du hamiltonien

L'ensemble des programmes calculant les éléments matriciels du hamiltonien (ou des moments de transition) a été modifié pour être conforme aux relations du chapitre 3 et des annexes A et B. Compte tenu de ces changements, les signes des certains paramètres effectifs des hamiltoniens changent.

Nous illustrons ces changements dans le cas du méthane ($^{12}CH_4$), pour un modèle d'hamiltonien développé à l'ordre six pour le niveau de base, six pour la diade et quatre pour la pentade. Les changements de signes qui ont dû être effectués pour retrouver les mêmes énergies (que celles calculées par les anciens programmes) sont résumés dans le tableau B.2.

Nous avons reporté dans ce tableau, pour chaque opérateur, les nouveaux facteurs de normalisation des opérateurs vibrationnels [17, 34]. Compte tenu de ces valeurs, on constate que les nouvelles valeurs des paramètres ne remettent pas en cause leur relations avec les constantes moléculaires classiques (tableau VI à X de la Réf. [1]). Avant d'établir ce tableau, nous avons pris soin de calculer sur le papier tous les facteurs de normalisation des opérateurs vibrationnels listés dans la Réf. [1] (tableau III), afin de vérifier que les programmes modifiés donnaient bien les mêmes résultats. Pour occasionner le moins de modifications possibles, nous avons décidé de redéfinir la normalisation des opérateurs vibrationnels comme suit

$$\begin{aligned} \langle \{n_s\}\Gamma_1 || \epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)} || \{n'_s\}\Gamma_2 \rangle &= 1 \quad \text{pour } \epsilon \text{ pair} \\ \langle \{n_s\}\Gamma_1 || \epsilon V_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)} || \{n'_s\}\Gamma_2 \rangle &= i \quad \text{pour } \epsilon \text{ impair} \end{aligned}$$

Nomenclature ^a			A.P. ^b		N.P. ^b	
num.	$\Omega(K, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2$	$\{n_s\}, \{n'_s\}$	sgn.	N	sgn.	N
Diade						
14	3(3, 0A ₂)EE	2, 2	+	2	-	-2
19	5(3, 0A ₂)EE	2, 2	+/-	2	-/+	-2
26	1(1, 0F ₁)EF ₂	2, 4	-	$\sqrt{3}$	+	$-\sqrt{3}$
28	3(1, 0F ₁)EF ₂	2, 4	-	$\sqrt{3}$	+	$-\sqrt{3}$
29	3(3, 0F ₁)EF ₂	2, 4	-	$\sqrt{3}$	+	$-\sqrt{3}$
30	3(3, 0F ₂)EF ₂	2, 4	-	$\sqrt{3}$	+	$\sqrt{3}$
32	4(4, 0F ₁)EF ₂	2, 4	-	$\sqrt{3}$	-	$-\sqrt{3}$
34	5(1, 0F ₁)EF ₂	2, 4	-	$\sqrt{3}$	+	$-\sqrt{3}$
35	5(3, 0F ₁)EF ₂	2, 4	+	$\sqrt{3}$	-	$-\sqrt{3}$
36	5(3, 0F ₂)EF ₂	2, 4	-	$\sqrt{3}$	+	$\sqrt{3}$
37	5(5, 0F ₁)EF ₂	2, 4	+	$\sqrt{3}$	-	$-\sqrt{3}$
38	5(5, 1F ₁)EF ₂	2, 4	-	$\sqrt{3}$	+	$-\sqrt{3}$
39	5(5, 0F ₂)EF ₂	2, 4	-	$\sqrt{3}$	+	$\sqrt{3}$
41	6(4, 0F ₁)EF ₂	2, 4	+	$\sqrt{3}$	+	$-\sqrt{3}$
43	6(6, 0F ₁)EF ₂	2, 4	+	$\sqrt{3}$	+	$-\sqrt{3}$
47	1(1, 0F ₁)F ₂ F ₂	4, 4	+	$2\sqrt{3}$	-	$-2\sqrt{3}$
51	3(1, 0F ₁)F ₂ F ₂	4, 4	+/-	$2\sqrt{3}$	-/+	$-2\sqrt{3}$
52	3(3, 0F ₁)F ₂ F ₂	4, 4	-	$2\sqrt{3}$	+	$-2\sqrt{3}$
59	5(1, 0F ₁)F ₂ F ₂	4, 4	+	$2\sqrt{3}$	-	$-2\sqrt{3}$
60	5(3, 0F ₁)F ₂ F ₂	4, 4	+/-	$2\sqrt{3}$	-/+	$-2\sqrt{3}$
61	5(5, 0F ₁)F ₂ F ₂	4, 4	+/-	$2\sqrt{3}$	-/+	$-2\sqrt{3}$
62	5(5, 1F ₁)F ₂ F ₂	4, 4	+/-	$2\sqrt{3}$	-/+	$-2\sqrt{3}$
Pentade						
78	3(3, 0F ₂)A ₁ F ₂	1, 3	+/-	$\sqrt{3}$	-/+	$\sqrt{3}$
84	1(1, 0F ₁)A ₁ F ₁	1, 24	+	$\sqrt{3}$	+	$\sqrt{3}$
85	3(1, 0F ₁)A ₁ F ₁	1, 24	+	$\sqrt{3}$	+	$\sqrt{3}$
86	3(3, 0F ₁)A ₁ F ₁	1, 24	+	$\sqrt{3}$	+	$\sqrt{3}$
88	3(3, 0F ₂)A ₁ F ₂	1, 24	+	$\sqrt{3}$	-	$\sqrt{3}$
93	3(3, 0F ₂)A ₁ F ₂	1, 44	-	$\sqrt{6}$	+	$\sqrt{6}$
95	1(1, 0F ₁)F ₂ F ₂	3, 3	+	$2\sqrt{3}$	-	$-2\sqrt{3}$
99	3(1, 0F ₁)F ₂ F ₂	3, 3	+	$2\sqrt{3}$	-	$-2\sqrt{3}$
100	3(3, 0F ₁)F ₂ F ₂	3, 3	-	$2\sqrt{3}$	+	$-2\sqrt{3}$
108	3(3, 0F ₂)F ₂ A ₁	3, 22	-	$-\sqrt{6}$	+	$-\sqrt{6}$
109	1(1, 0F ₁)F ₂ E	3, 22	-	$-\sqrt{6}$	+	$\sqrt{6}$

TAB. B.2 - Changements de phase des paramètres du hamiltonien pour ¹²CH₄

<i>num.</i>	$\Omega(K, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2$	$\{n_s\}, \{n'_s\}$	<i>sgn.</i>	<i>N</i>	<i>sgn.</i>	<i>N</i>
111	$3(1, 0F_1)F_2E$	3, 22	-	$-\sqrt{6}$	+	$\sqrt{6}$
112	$3(3, 0F_1)F_2E$	3, 22	-	$-\sqrt{6}$	+	$\sqrt{6}$
113	$3(3, 0F_2)F_2E$	3, 22	-	$-\sqrt{6}$	+	$-\sqrt{6}$
114	$1(1, 0F_1)F_2F_1$	3, 24	-	$\sqrt{3}$	-	$\sqrt{3}$
115	$2(2, 0E)F_2F_1$	3, 24	+	$\sqrt{2}$	-	$-\sqrt{2}$
116	$2(2, 0F_2)F_2F_1$	3, 24	+	$\sqrt{3}$	-	$-\sqrt{3}$
118	$3(3, 0A_2)F_2F_1$	3, 24	-	1	-	1
117	$3(1, 0F_1)F_2F_1$	3, 24	-	$\sqrt{3}$	-	$\sqrt{3}$
119	$3(3, 0F_1)F_2F_1$	3, 24	+	$\sqrt{3}$	+	$\sqrt{3}$
120	$3(3, 0F_2)F_2F_1$	3, 24	-	$\sqrt{3}$	-	$-\sqrt{3}$
122	$1(1, 0F_1)F_2F_2$	3, 24	-	$\sqrt{3}$	+	$\sqrt{3}$
126	$3(1, 0F_1)F_2F_2$	3, 24	-	$\sqrt{3}$	+	$\sqrt{3}$
127	$3(3, 0F_1)F_2F_2$	3, 24	-	$\sqrt{3}$	+	$\sqrt{3}$
128	$3(3, 0F_2)F_2F_2$	3, 24	-	$\sqrt{3}$	+	$-\sqrt{3}$
130	$3(3, 0F_2)F_2A_1$	3, 44	-	$\sqrt{6}$	+	$\sqrt{6}$
131	$1(1, 0F_1)F_2E$	3, 44	+	$\sqrt{6}$	-	$-\sqrt{6}$
133	$3(1, 0F_1)F_2E$	3, 44	+	$\sqrt{6}$	-	$-\sqrt{6}$
134	$3(3, 0F_1)F_2E$	3, 44	-	$\sqrt{6}$	+	$-\sqrt{6}$
135	$3(3, 0F_2)F_2E$	3, 44	-	$\sqrt{6}$	+	$\sqrt{6}$
137	$1(1, 0F_1)F_2F_2$	3, 44	+	$\sqrt{6}$	-	$-\sqrt{6}$
141	$3(1, 0F_1)F_2F_2$	3, 44	+	$\sqrt{6}$	-	$-\sqrt{6}$
142	$3(3, 0F_1)F_2F_2$	3, 44	+	$\sqrt{6}$	-	$-\sqrt{6}$
143	$3(3, 0F_2)F_2F_2$	3, 44	-	$\sqrt{6}$	+	$\sqrt{6}$
150	$1(1, 0F_1)A_1F_1$	22, 24	-	$-\sqrt{6}$	-	$-\sqrt{6}$
152	$1(1, 0F_1)EF_1$	22, 24	-	$-\sqrt{6}$	-	$-\sqrt{6}$
153	$2(2, 0F_2)EF_1$	22, 24	+	$-\sqrt{6}$	-	$\sqrt{6}$
153	$2(2, 0F_2)EF_1$	22, 24	+	$-\sqrt{6}$	-	$\sqrt{6}$
154	$1(1, 0F_1)EF_2$	22, 24	+/-	$-\sqrt{6}$	-/+	$\sqrt{6}$
164	$1(1, 0F_1)EF_2$	22, 44	+	$-2\sqrt{3}$	-	$2\sqrt{3}$
167	$1(1, 0F_1)F_1F_1$	24, 24	-	$2\sqrt{3}$	+	$-2\sqrt{3}$
171	$1(1, 0F_1)F_1F_2$	24, 24	+/-	$\sqrt{3}$	+/-	$\sqrt{3}$
172	$2(2, 0E)F_1F_2$	24, 24	+	$\sqrt{2}$	-	$-\sqrt{2}$
173	$2(2, 0F_2)F_1F_2$	24, 24	-	$\sqrt{3}$	+	$-\sqrt{3}$
175	$1(1, 0F_1)F_2F_2$	24, 24	+/-	$2\sqrt{3}$	-/+	$-2\sqrt{3}$
179	$1(1, 0F_1)F_1A_1$	24, 44	+/-	$\sqrt{6}$	+/-	$\sqrt{6}$
180	$1(1, 0F_1)F_1E$	24, 44	+/-	$\sqrt{6}$	+/-	$\sqrt{6}$

TAB. B.2 - (suite)

<i>num.</i>	$\Omega(K, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2$	$\{n_s\}, \{n'_s\}$	<i>sgn.</i>	<i>N</i>	<i>sgn.</i>	<i>N</i>
181	$2(2, 0F_2)F_1E$	24, 44	+	$\sqrt{6}$	-	$-\sqrt{6}$
182	$1(1, 0F_1)F_1F_2$	24, 44	-	$\sqrt{6}$	-	$\sqrt{6}$
183	$2(2, 0E)F_1F_2$	24, 44	+	2	-	-2
184	$2(2, 0F_2)F_1F_2$	24, 44	+	$\sqrt{6}$	-	$-\sqrt{6}$
186	$1(1, 0F_1)F_2E$	24, 44	+/-	$\sqrt{6}$	-/+	$-\sqrt{6}$
189	$1(1, 0F_1)F_2F_2$	24, 44	+/-	$\sqrt{6}$	-/+	$-\sqrt{6}$
200	$1(1, 0F_1)EF_2$	44, 44	+/-	$2\sqrt{3}$	-/+	$-2\sqrt{3}$
203	$1(1, 0F_1)F_2F_2$	44, 44	+/-	$4\sqrt{3}$	-/+	$-4\sqrt{3}$

^a *num.* est la numérotation conventionnelle des opérateurs pour le modèle considéré. — Ω , K , n , Γ , Γ_1 et Γ_2 sont les indices de symétrie rotationnels et vibrationnels [cf. relations (3.47) et (3.54)]. — $\{n_s\}$ et $\{n'_s\}$ sont les degrés des opérateurs vibrationnels création et annihilation, (notation simplifiée de la Réf. [17]).

^b *A.P.* pour Anciens Paramètres et *N.P.* pour Nouveaux Paramètres. — *sgn.* est le signe des paramètres (les sigles +/- ou -/+ indiquent des paramètres fixés à zero pour notre cas particulier). — *N* est le facteur de normalisation des opérateurs vibrationnels.

TAB. B.2 - (*suite*)

Annexe C

C.1 Unités

Certaines quantités, notamment les paramètres des moments multipolaires et les valeurs de potentiels d'interaction, sont traditionnellement données dans des unités spécifiques. Nous rappelons ici certains facteurs de conversion vers des unités plus usuelles.

C.1.1 Unités électrostatiques

L'unité électrostatique de charge (e.s.u.) est définie comme suit : La force électrostatique s'exerçant entre deux charges unité (q_1 et q_2), séparées de $r = 1 \text{ cm}$, écrite sous la forme

$$F = \frac{q_1 q_2}{r} \quad (\text{C.1})$$

vaut un dyn ($1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$) [38].

On a donc, comme facteurs de conversion

$$\text{Charge} \quad : \quad 1 \text{ e.s.u.} = 3.33567 \times 10^{-10} \text{ C} \quad (\text{C.2})$$

$$\text{Moment octopolaire} \quad : \quad 1 \text{ e.s.u. cm}^3 = 3.33567 \times 10^{-16} \text{ C.m}^3 \quad (\text{C.3})$$

$$\text{Moment hexadécapolaire} \quad : \quad 1 \text{ e.s.u. cm}^4 = 3.33567 \times 10^{-18} \text{ C.m}^4 \quad (\text{C.4})$$

C.1.2 Unités atomiques

L'unité de longueur est le rayon de la première orbite de BOHR

$$1 \text{ a.u.} = a_0 = 0.5292 \text{ \AA} \quad (\text{C.5})$$

L'unité atomique d'énergie correspond à deux fois le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène (en prenant le rapport de la masse de l'électron par la masse réduite du système electron + proton égal à un) [211].

$$1 \text{ a.u.e.} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu q^4}{\hbar^2}, \quad (\text{C.6})$$

où μ est la masse réduite du système electron + proton et q est la charge de l'électron. On a

$$\begin{aligned} 1 \text{ a.u.e.} &= 27.212 \text{ eV} \\ &= 4.3599 \times 10^{-18} \text{ J} \\ &\equiv 315782 \text{ K} \\ &\equiv 219478 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

C.2 Quelques propriétés de l'espace de LIOUVILLE

Nous notons a, b, c, d, \dots les jeux de nombres quantiques caractérisant les états d'une molécule. La plupart des propriétés que nous citons (ainsi que celles de la section C.3) sont tirées des Réfs. [43, 140] (cf., aussi, l'annexe de la Réf. [187]). Les vecteurs de base dans l'espace de LIOUVILLE s'écrivent

$$|ab \rangle \rangle = |a \rangle (|b \rangle)^+ . \quad (\text{C.8})$$

Un élément matriciel dans cet espace est défini par

$$\langle a | \widehat{H} A | b \rangle = \langle a | [H, A] | b \rangle = \sum_{c,d} \langle \langle ab | \widehat{H} | cd \rangle \rangle \langle c | A | d \rangle , \quad (\text{C.9})$$

d'où

$$\langle \langle ab | \widehat{H} | cd \rangle \rangle = \langle a | H | c \rangle \delta_{d,b} - \langle d | H | b \rangle \delta_{a,c} . \quad (\text{C.10})$$

Dans le cas où a, b, c et d sont des états propres de H , on a

$$\hbar^{-1} \langle \langle ab | \widehat{H} | cd \rangle \rangle = \hbar^{-1} [E_a - E_b] \delta_{a,c} \delta_{d,b} = \hbar^{-1} \langle \langle ab | \widehat{H} | ab \rangle \rangle = \omega_{ab} . \quad (\text{C.11})$$

C'est pour cette raison que l'on appelle souvent cet espace l'*espace des raies*.

On a, de plus

$$\langle \langle ab | e^{i\hbar^{-1}\widehat{H}t} | cd \rangle \rangle = \langle a | e^{i\hbar^{-1}Ht} | c \rangle \langle d | e^{-i\hbar^{-1}Ht} | b \rangle , \quad (\text{C.12})$$

et les relations entre opérateurs suivantes

$$\begin{aligned} e^{(\widehat{A}+\widehat{B})t} &= \exp_t \left[\int_0^t dt' e^{\widehat{A}t'} \widehat{B} e^{-\widehat{A}t'} \right] \times e^{\widehat{A}t} \\ &= e^{\widehat{A}t} \times \exp_{-t} \left[\int_0^t dt' e^{-\widehat{A}t'} \widehat{B} e^{\widehat{A}t'} \right] . \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Les \exp_t et \exp_{-t} sont des exponentielles ordonnées.

La moyenne d'un opérateur, dans cet espace, sera définie par

$$\langle \widehat{H} \rangle = \sum_{a,b} \rho_b \langle \langle aa | \widehat{H} | bb \rangle \rangle . \quad (\text{C.14})$$

C.3 Exponentielles ordonnées

Considérons un opérateur quelconque $A(t)$. Les relations qui suivent seront donc aussi valables pour un opérateur défini dans l'espace de LIOUVILLE. La solution de l'équation d'évolution

$$\frac{\partial}{\partial t} U(t) = A(t)U(t), \quad (\text{C.15})$$

où, en général, les opérateurs $A(t)$ et $U(t)$ ne commutent pas, est obtenue par itération.

$$\begin{aligned} U(t) &= I + \int_0^t dt_1 A(t_1) + \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 A(t_1) A(t_2) + \dots + \\ &\quad + \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n A(t_1) \dots A(t_n) + \dots \\ &= \exp_{-t} \left[\int_0^t dt_1 A(t_1) \right], \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

ce qui définit l'exponentielle ordonnée dans le sens des t_n décroissants, puisque les $A(t_i)$ sont ordonnés dans le sens décroissant des t_i .

De même, l'équation d'évolution de $U^+(t)$ ($= U^{-1}(t)$), qui s'écrit

$$\frac{\partial}{\partial t} U^+(t) = U^+(t) A(t), \quad (\text{C.17})$$

admet pour solution

$$\begin{aligned} U^+(t) &= I + \int_0^t dt_1 A(t_1) + \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 A(t_2) A(t_1) + \cdots + \\ &\quad + \int_0^t dt_1 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n A(t_n) \cdots A(t_1) + \cdots \\ &= \exp_t \left[\int_0^t dt_1 A(t_1) \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

L'exponentielle est ici ordonnée dans le sens croissant puisque les opérateurs $A(t_i)$ suivent l'ordre chronologique des temps. On a aussi

$$\left(\exp_{-t} \left[\int_0^t dt_1 A(t_1) \right] \right)^+ = \exp_t \left[\int_0^t dt_1 A(t_1) \right]. \quad (\text{C.19})$$

Troisième partie

Applications au méthane perturbé par l'argon

Chapitre 6

Interaction du méthane avec l'argon

Comme on l'a vu dans la section 2.1, il existe de nombreuses études sur les potentiels d'interaction relatifs à cette paire moléculaire. Dans ce chapitre, nous adaptons le potentiel atome-atome calculé dans la section 5.1 à ce couple moléculaire. Nous illustrons aussi certains aspects du modèle de trajectoire relative parabolique développé dans la section 5.2.

6.1 Ajustement du potentiel d'interaction

Nous utilisons le potentiel reporté par BUCK et al. [57]. Nous avons rappelé les expressions des parties radiales et les paramètres correspondants dans le chapitre 2 [relations (2.5–2.8)]. Il faut noter que, pour ce potentiel, seuls les paramètres α_r et α_a sont donnés avec leurs incertitudes, i.e.

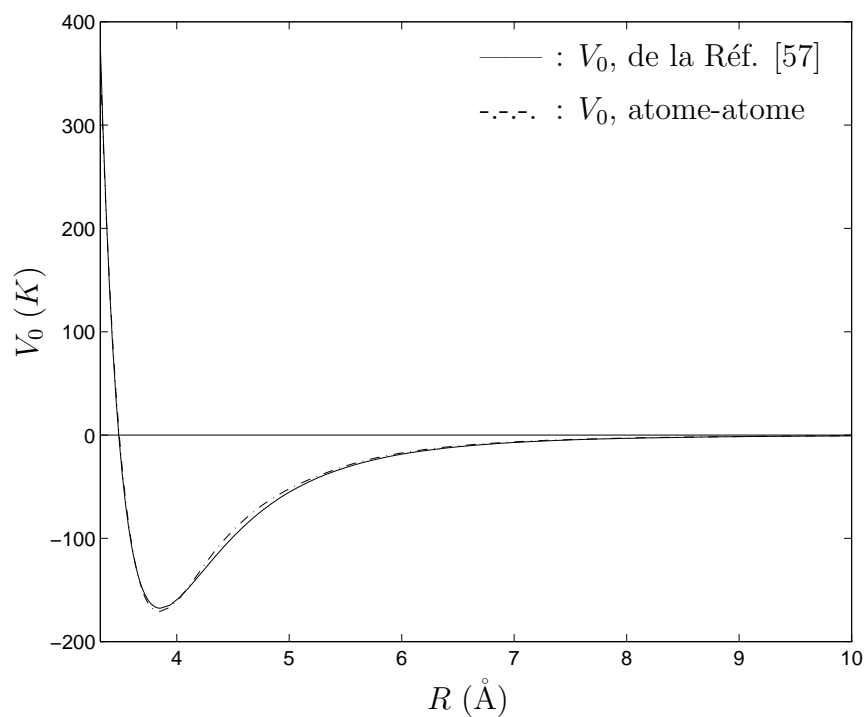
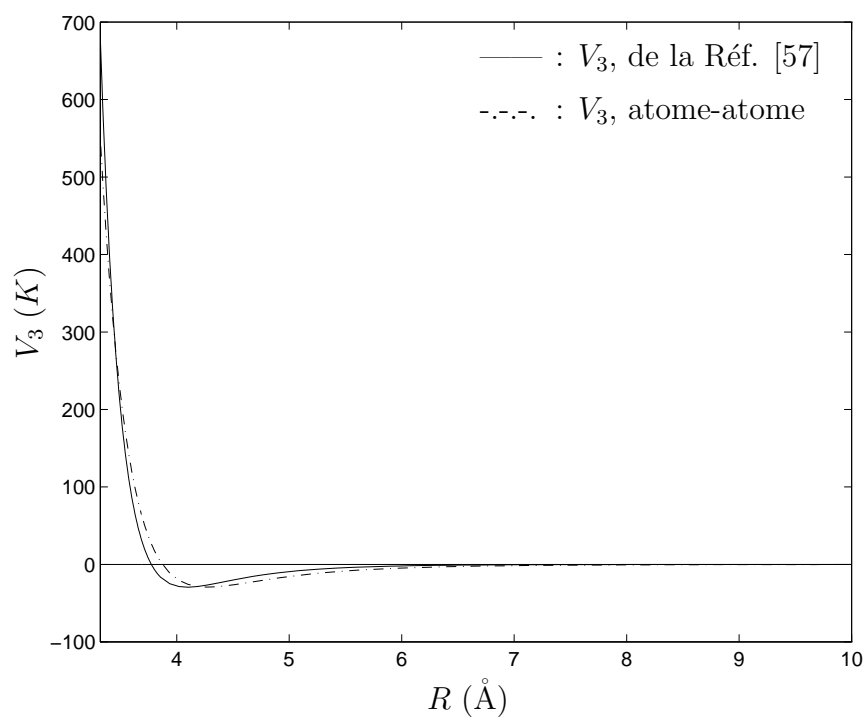
$$\begin{aligned}\alpha_r &= 0.65 \pm 0.09, \\ \alpha_a &= 0.49 \pm 0.06.\end{aligned}\tag{6.1}$$

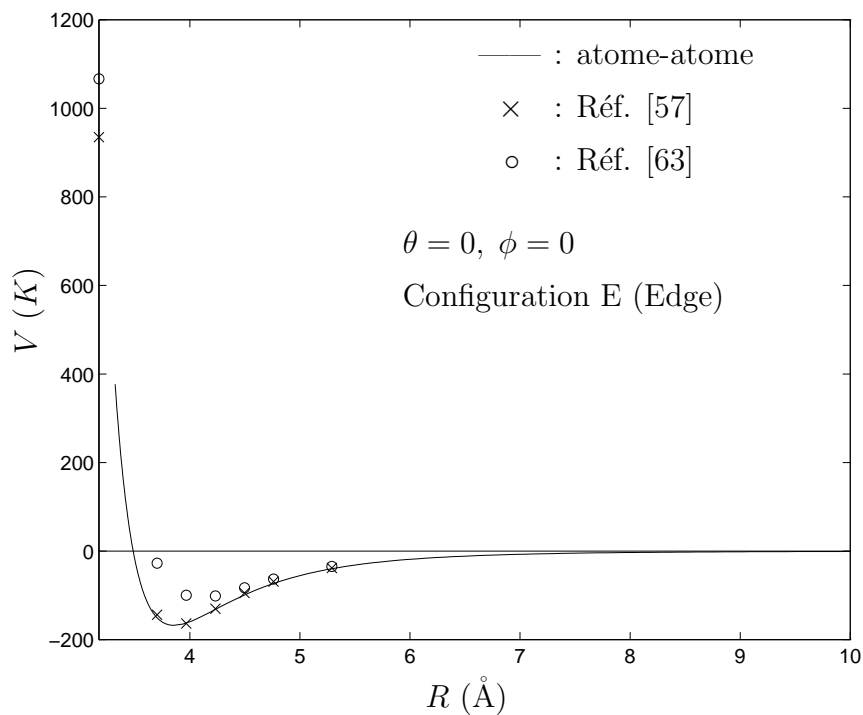
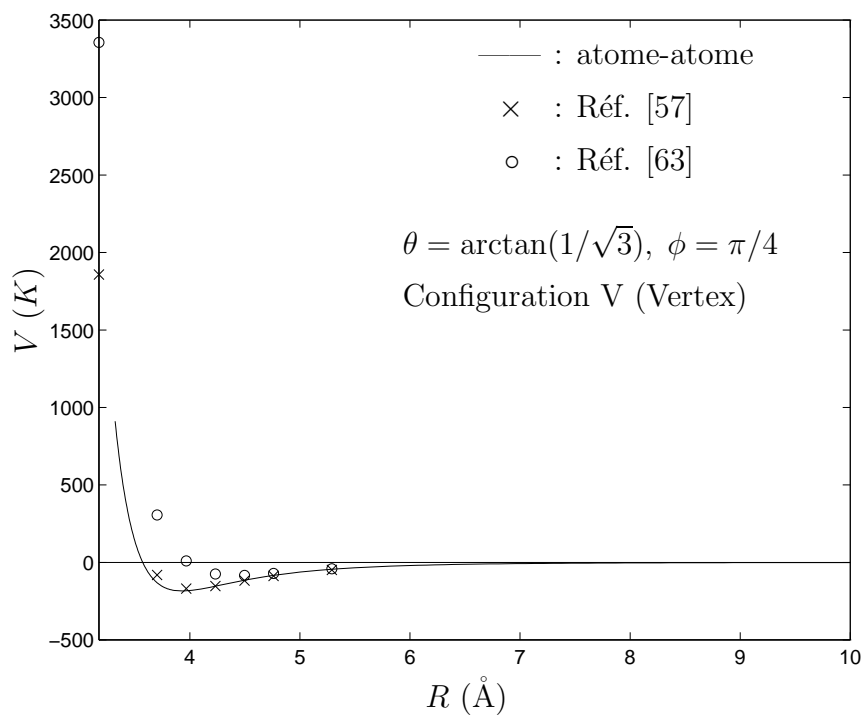
A partir de codes existants, nous avons mis au point une méthode d'ajustement non-linéaire simultanée [212, 213] des parties radiales de notre potentiel atome-atome sur celles d'un potentiel donné. Pour cet ajustement, nous avons fixé $q_{max} = 6$ (cf. tableau 5.2). Nous avons attaché des poids fictifs aux parties radiales des relations (2.6) et (2.7) pour les ajuster simultanément sur les parties radiales correspondantes du potentiel atome-atome. Seuls les paramètres d'interaction entre atomes (les e et d) sont ajustés. La distance $C - H$ a été fixée à 1.091 Å. Les paramètres résultants sont reportés dans le tableau 6.1.

d_{XM}	$0.10866 \times 10^{-13} \text{ J.Å}^{12}$	e_{XM}	$0.19240 \times 10^{-17} \text{ J.Å}^6$
d_{YM}	$0.75792 \times 10^{-15} \text{ J.Å}^{12}$	e_{YM}	$0.22025 \times 10^{-17} \text{ J.Å}^6$

TAB. 6.1 - Paramètres du potentiel atome-atome pour l'interaction méthane – argon

L'ajustement permet de reproduire correctement le potentiel de la Réf. [57] comme on peut le voir pour la partie isotrope du potentiel sur la figure 6.1 et pour la partie associée à $l_1 = 3$ sur la figure 6.2. Le potentiel atome-atome, calculé dans des directions données, peut aussi être comparé au potentiel de la référence précédente et au potentiel ab-initio de la Réf. [63].

FIG. 6.1 - *Partie radiale isotrope du potentiel atome-atome*FIG. 6.2 - *Partie radiale du potentiel atome-atome pour $l_1 = 3$*

FIG. 6.3 - Potentiels dans la direction $(0,0,1)$ FIG. 6.4 - Potentiels dans la direction $(1,1,1)$

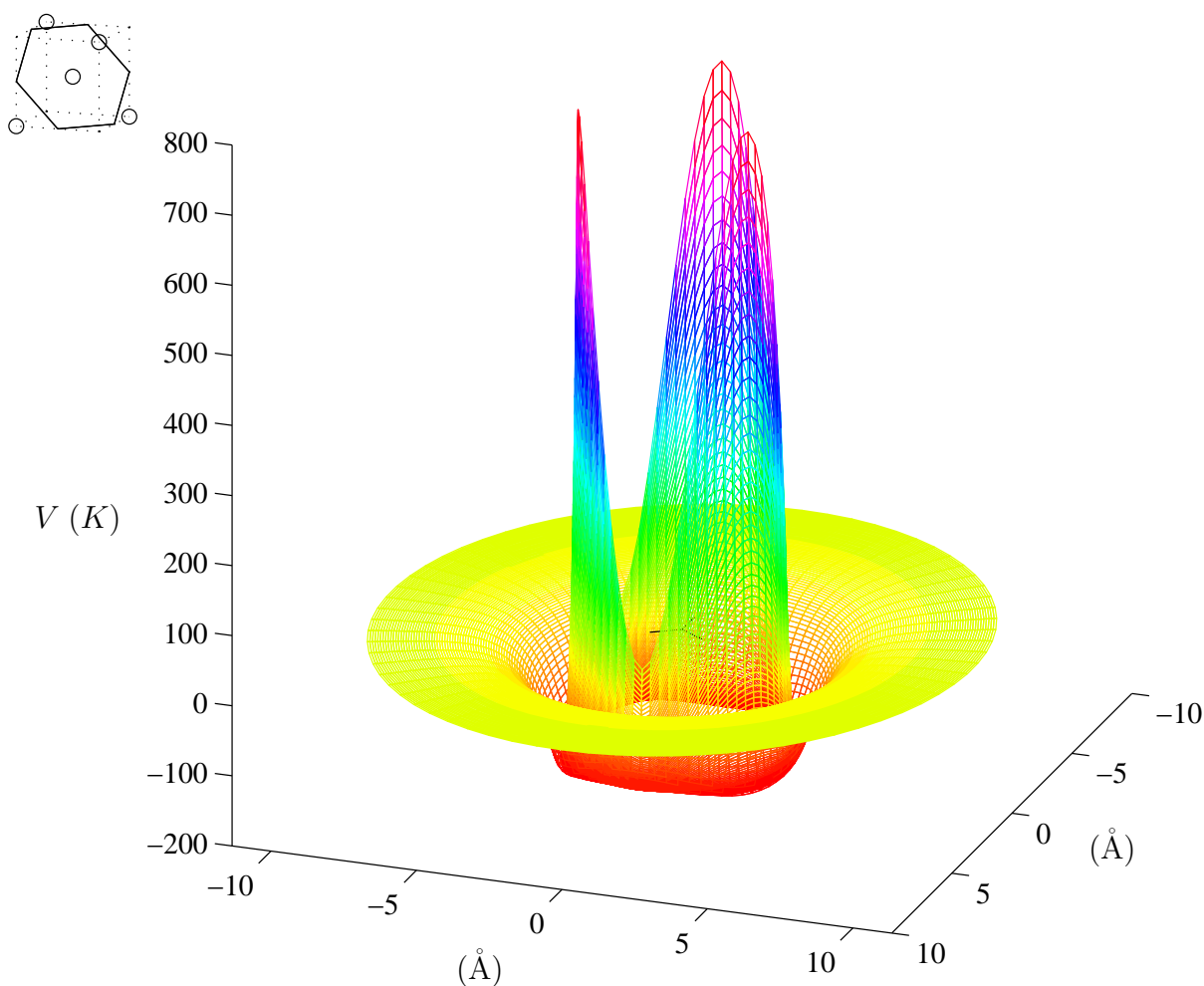


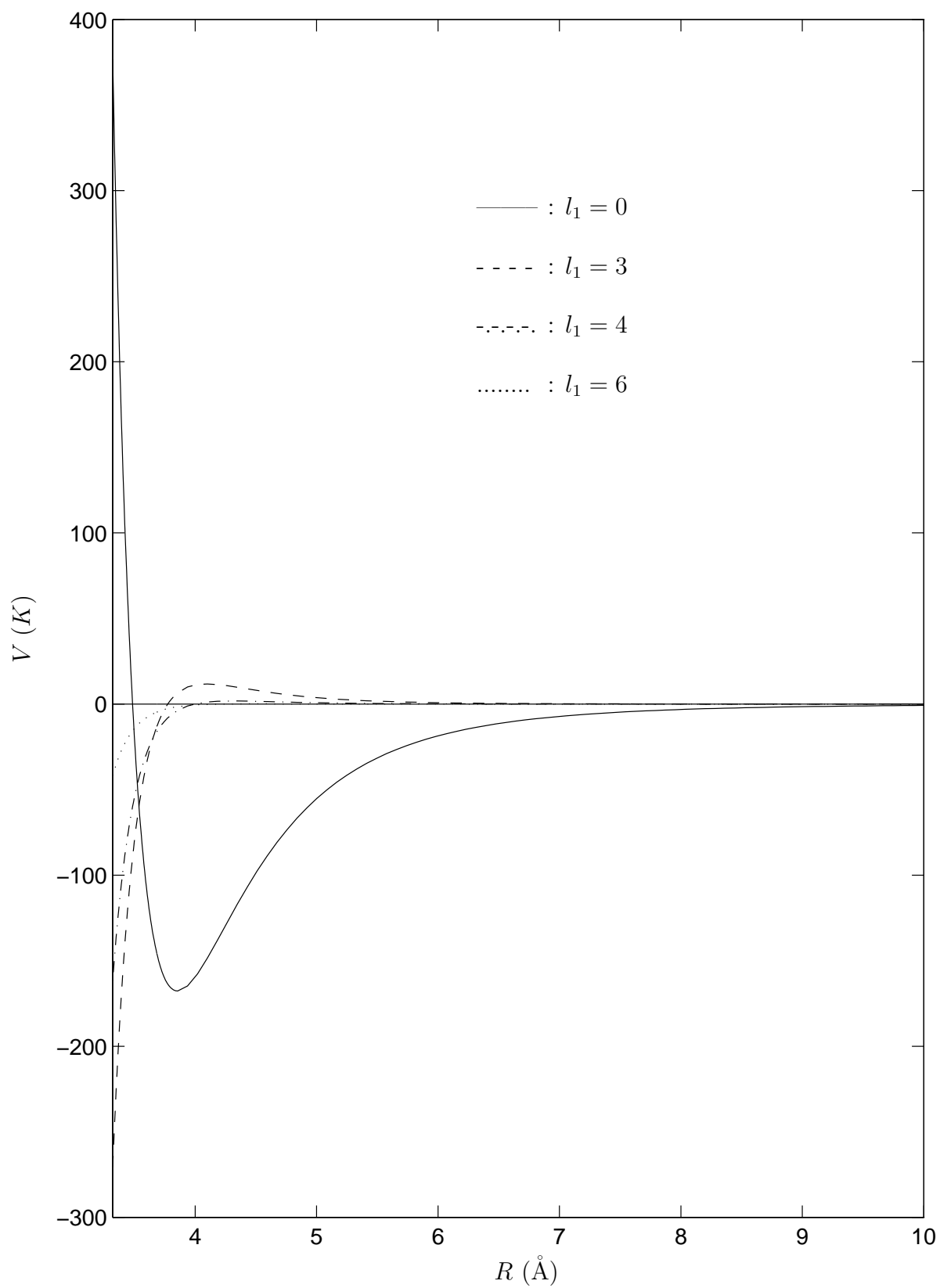
FIG. 6.5 - Potentiel atome-atome dans les directions perpendiculaires à une liaison $C - H$

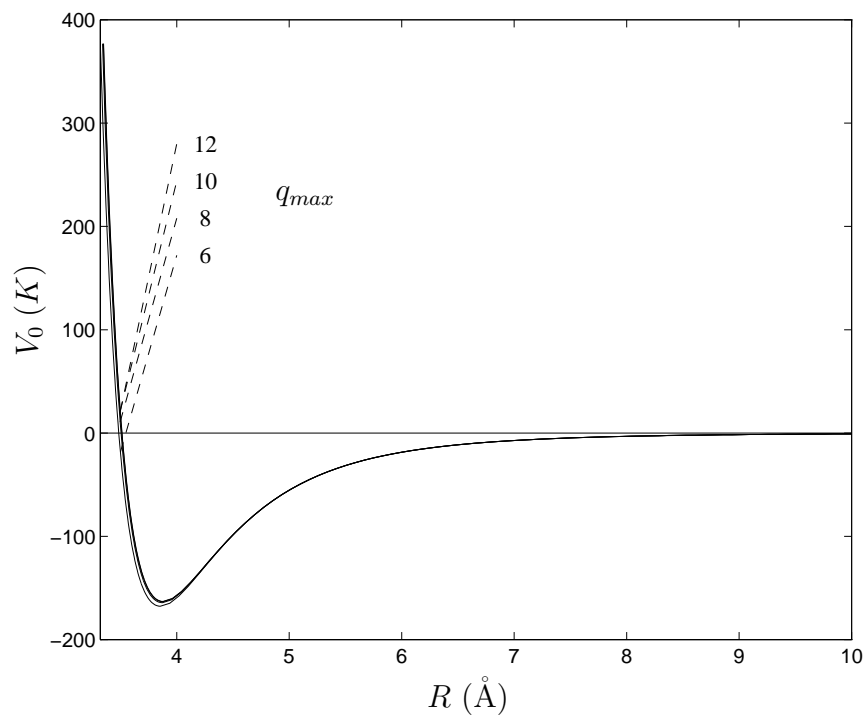
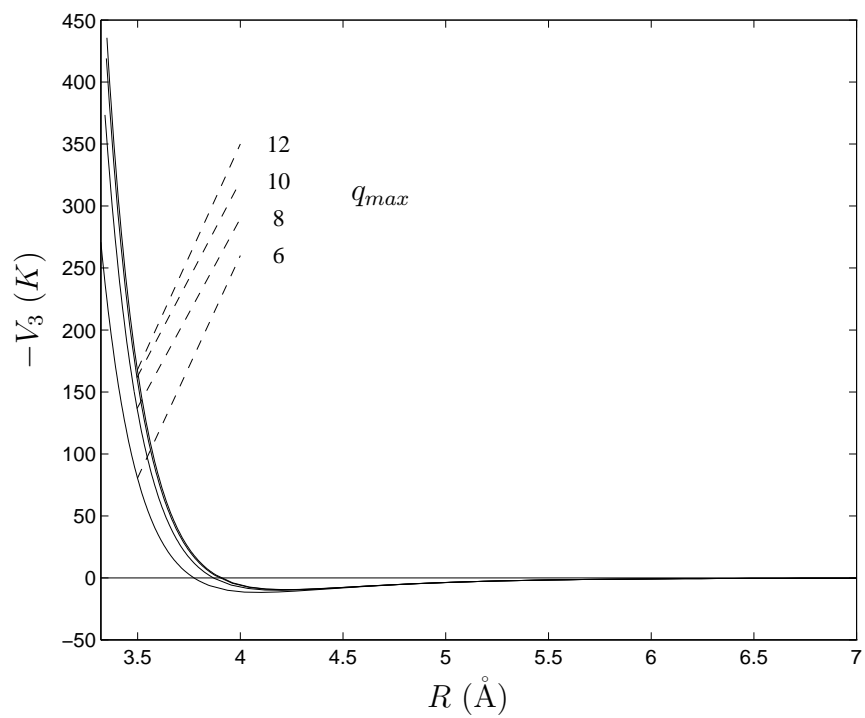
La figure 6.3 correspond à la direction $(0,0,1)$, où l'atome est sur une direction perpendiculaire à une arête du tétraèdre où est inscrite la molécule CH_4 . La figure 6.4 correspond à la direction $(1,1,1)$, où l'atome est sur un axe confondu avec une liaison $C - H$ de la molécule¹. Dans ces deux directions, les calculs ab-initio sous-estiment les profondeurs du potentiel et surestiment les murs répulsifs. Ceci provient principalement de la troncature du jeu de fonctions de base utilisé pour ces calculs [63].

Afin de donner une meilleure idée de l'anisotropie de ce potentiel, nous l'avons représenté sur la figure 6.5 dans les directions perpendiculaires à la direction $(1,1,1)$. Sur cette figure, nous avons ajouté les projections des liaisons de la molécule de méthane dans le plan de représentation. Dans ce plan, le potentiel apparaît être peu anisotrope (les trois minima sont peu marqués).

Enfin, les quatre parties radiales du potentiel atome-atome calculées à partir des paramètres précédents, avec $q_{max} = 6$, sont représentées sur la figure 6.6.

¹Sur ces deux figures, le potentiel atome-atome n'est tracé que pour les valeurs de R où le potentiel isotrope est inférieur à $4K_B T/\pi$ (à température ambiante).

FIG. 6.6 - Parties radiales du potentiel atome-atome, $q_{max} = 6$

FIG. 6.7 - Influence de q_{max} , partie radiale isotropeFIG. 6.8 - Influence de q_{max} , partie radiale associée à $l_1 = 3$

Sur cette figure, il apparaît clairement que les murs répulsifs associés à $l_1 = 4$ et $l_1 = 6$ ne sont pas négligeables pour les valeurs de R que nous considérons.

6.2 Influences de l'ordre de développement

Comme nous l'avons déjà dit, nous avons du, au cours des calculs de coefficients d'élargissement, surestimer les murs répulsifs anisotropes de notre potentiel atome-atome (par rapport à ceux de la figure 6.6). En fait, compte tenu des incertitudes sur les paramètres α_r et α_a [relation (6.1)], nous avons une assez grande liberté quant au choix de la partie radiale associée à $l_1 = 3$. Pour cette raison, nous avons fixé les paramètres du potentiel aux valeurs ajustées.

Nous avons donc utilisé une série de potentiels où seule la valeur de q_{max} varie. Les changements apportés aux parties radiales associées à $l_1 = 0$ et $l_1 = 3$, lorsque $q_{max} = 6, 8, 10$ et 12 , sont illustrés sur les figures 6.7 et 6.8, respectivement. Le potentiel isotrope est peu modifié par l'ajout de parties radiales, tandis que le mur répulsif pour la partie associée à $l_1 = 3$ est significativement surestimé.

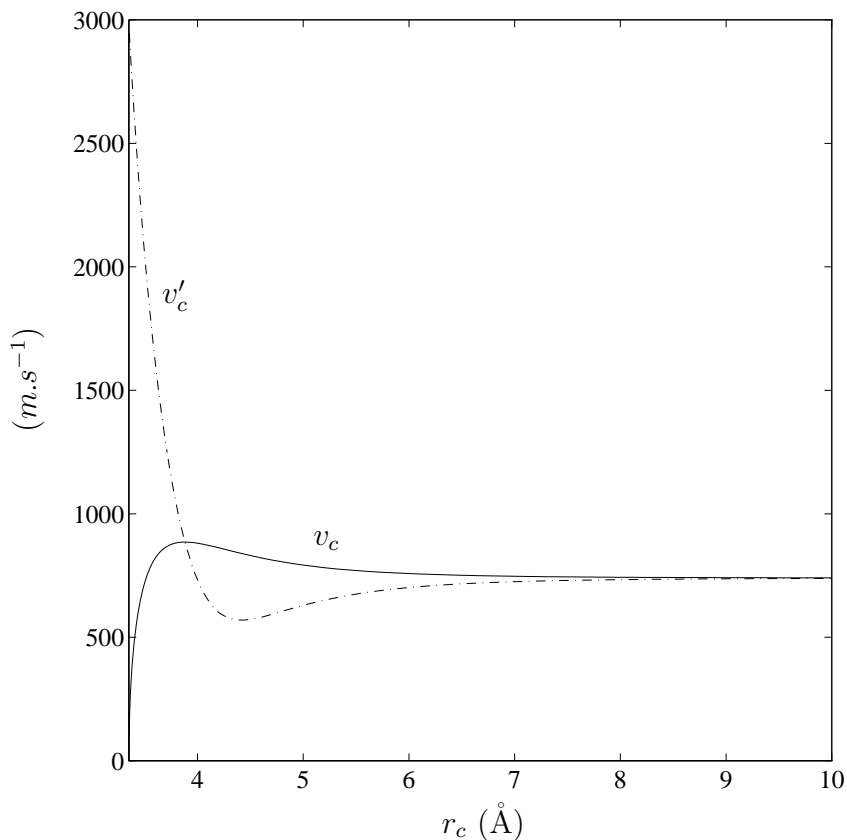


FIG. 6.9 - Vitesses effective et réelle au point de plus courte approche

6.3 Trajectoires relatives paraboliques pour cette paire moléculaire

Nous avons rappelé les grandes lignes de ce modèle dans la section 5.2. Les vitesses caractéristiques : v_c [relation (5.25)] et v'_c [relation (5.26)] sont représentées, pour $T = 296. K$, sur la figure 6.9 en fonction de la distance de plus courte approche. Comme il se doit, ces vitesses tendent, pour r_c grand, vers la vitesse thermique relative moyenne dans le mélange de gaz.

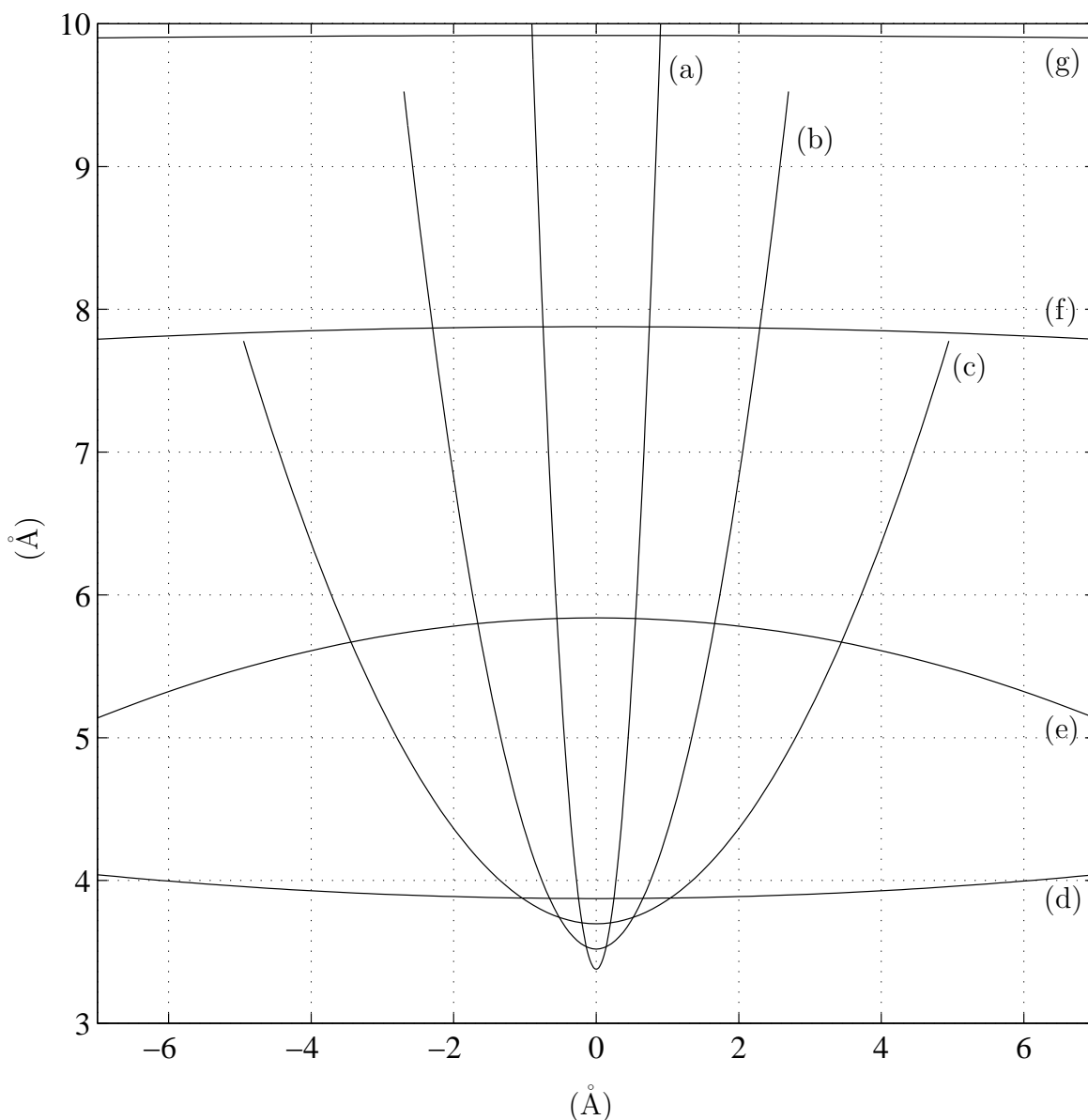


FIG. 6.10 - Trajectoires planes paraboliques pour quelques valeurs de r_c

À partir des relations (5.19–5.21), nous pouvons aussi reconstituer les coordonnées définissant les trajectoires relatives paraboliques des molécules. Des exemples typiques sont représentés sur la figure 6.10. Ceux-ci montrent clairement l'effet du potentiel d'interaction isotrope sur

le mouvement des molécules. A courtes distances, le gradient de potentiel est répulsif tandis que pour les longues distances (après le minimum de potentiel isotrope), ce gradient est attractif. Les valeurs de r_c pour chacune de ces trajectoires sont : $r_c = 3.38 \text{ \AA}$ [courbe (a)], $r_c = 3.52 \text{ \AA}$ [courbe (b)], $r_c = 3.70 \text{ \AA}$ [courbe (c)], $r_c = 3.87 \text{ \AA}$ [courbe (d)], $r_c = 5.84 \text{ \AA}$ [courbe (e)], $r_c = 7.88 \text{ \AA}$ [courbe (f)] et $r_c = 9.92 \text{ \AA}$ [courbe (g)].

Chapitre 7

Effets collisionnels dans la bande ν_4

Dans le chapitre 2, nous avons évoqué un certain nombre de résultats expérimentaux concernant les processus de relaxation ou d'élargissement collisionnels dans des bandes vibrationnelles du méthane, et principalement les bandes ν_4 et ν_3 (que nous examinerons dans le chapitre 8).

Dans ce chapitre, nous allons dégager quelques interprétations physiques, principalement des processus d'élargissement, que l'on peut observer dans la bande ν_4 du méthane perturbé par l'argon. Nous détaillerons aussi quelles sont les améliorations et extensions envisageables à partir de nos calculs.

7.1 Règles de sélection collisionnelles

Nous décrivons ici les premières étapes de notre travail et certaines vérifications que nous avons été amené à faire avant d'entreprendre les calculs de coefficients d'élargissement proprement dits.

7.1.1 Changements de base de fonctions d'onde

A l'occasion des calculs présentés dans les Réfs. [51, 214], nous avons fourni à l'équipe du professeur GAMACHE des énergies et fonctions propres exprimées dans des bases classiques (i.e. du groupe des rotations). Ceci a nécessité d'effectuer des changements de bases qui, pour le niveau de base vibrationnel, s'écrivent

$$|J_g N C \sigma \rangle = \sum_K^{(J_g)} G_{N C \sigma}^K |J_g K \rangle . \quad (7.1)$$

Pour un mode vibrationnel trois fois dégénéré (que nous traitons ici en bande isolée), nous avons¹

$$\begin{aligned} |J_g N C_r; \{\nu_4\} F_2; C \sigma \rangle &= \sum_{R, N_R, K_R} (-1)^R \left(\frac{[R]}{[C]} \right)^{1/2} \times \\ &\times K \begin{pmatrix} J_g & 1_u & R_u \\ N C_r & 0 F_2 & N_R C \end{pmatrix} {}^{(R_u)} G_{N_R C \sigma}^{K_R} |J_g; 1_u; R_u K_R \rangle . \end{aligned} \quad (7.2)$$

C'est à l'occasion de ce dernier calcul que sont apparues les incohérences de phases que nous avons mentionnées dans le chapitre 3. Ceci nous a alors amené à effectuer les corrections dont nous avons parlé dans ce chapitre et les annexes A et B.

¹L'écriture serait identique pour ν_3 .

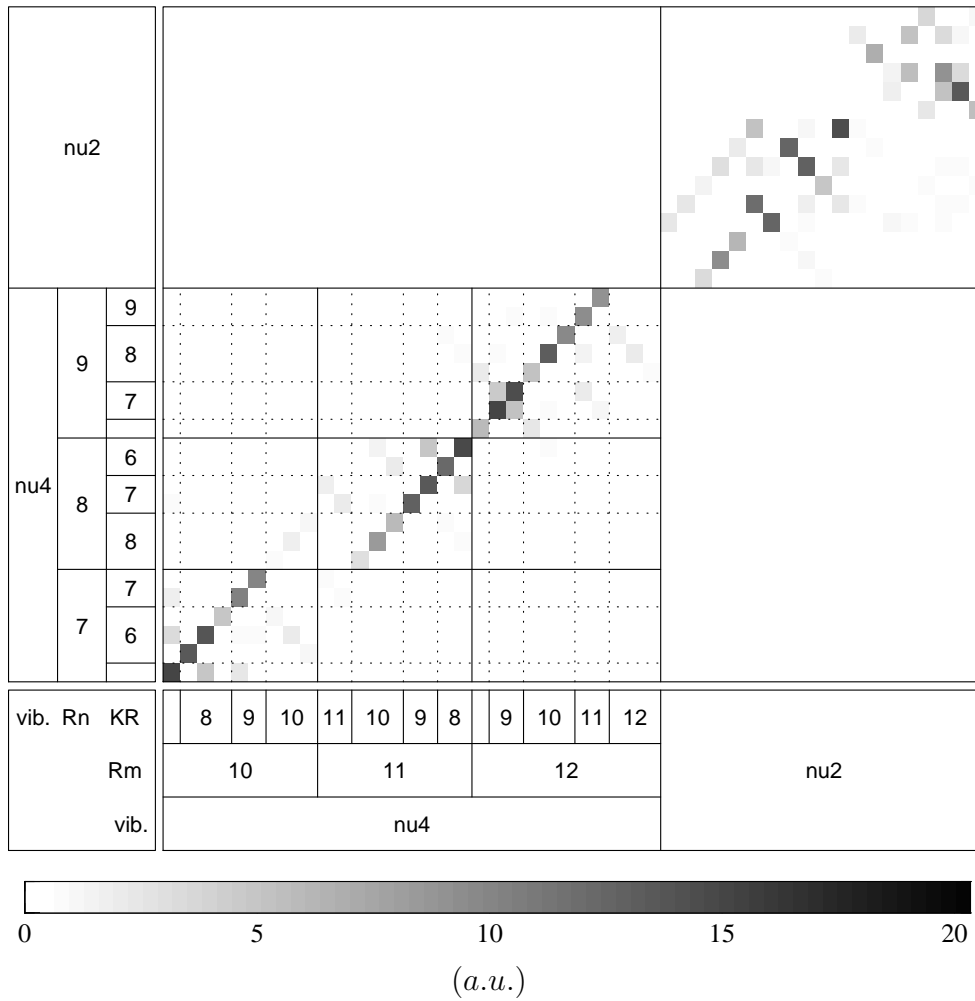


FIG. 7.1 - Règles de sélection collisionnelles dans la diade de $^{12}\text{CH}_4$. $J_m = 11$, $J_n = 8$

7.1.2 Eléments matriciels du potentiel

Afin de vérifier la cohérence de nos calculs d'éléments matriciels [relation (3.61)], nous avons reproduit les modèles d'hamiltonien du niveau de base du méthane et de la diade ν_2/ν_4 du silane utilisé par PARSON dans la Réf. [78]. Nous avons alors utilisé un formalisme dans le groupe des rotations pour reproduire les calculs d'éléments matriciels des opérateurs $D^{(3_g, 3_g^0 A_2)}$ et $D^{(4_g, 4_g^0 A_1)}$ présentés dans cette référence. A quelques pourcents près, les deux résultats sont identiques.

7.1.3 Sélectivités collisionnelles dans ν_4

La première application du modèle semi-classique que nous avons développé dans le chapitre 5 a été le calcul de taux de relaxation d'état à état dans la diade ν_2/ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$ [53]. Un certain nombre d'incohérences (méséestimation des paramètres du potentiel atome-atome, problème de calcul numérique) d'une part, et le fait que nous utilisons une théorie perturbative à l'ordre le plus bas, d'autre part, font que les résultats qui suivent doivent être considérés comme uniquement qualitatifs.

Ces règles de sélection sont illustrées par les figures 7.1 et 7.2, tirées de la Réf. [53]. Celles-ci correspondent aux taux de relaxation calculés entre le multiplet associé à $J_m = 11$ et les

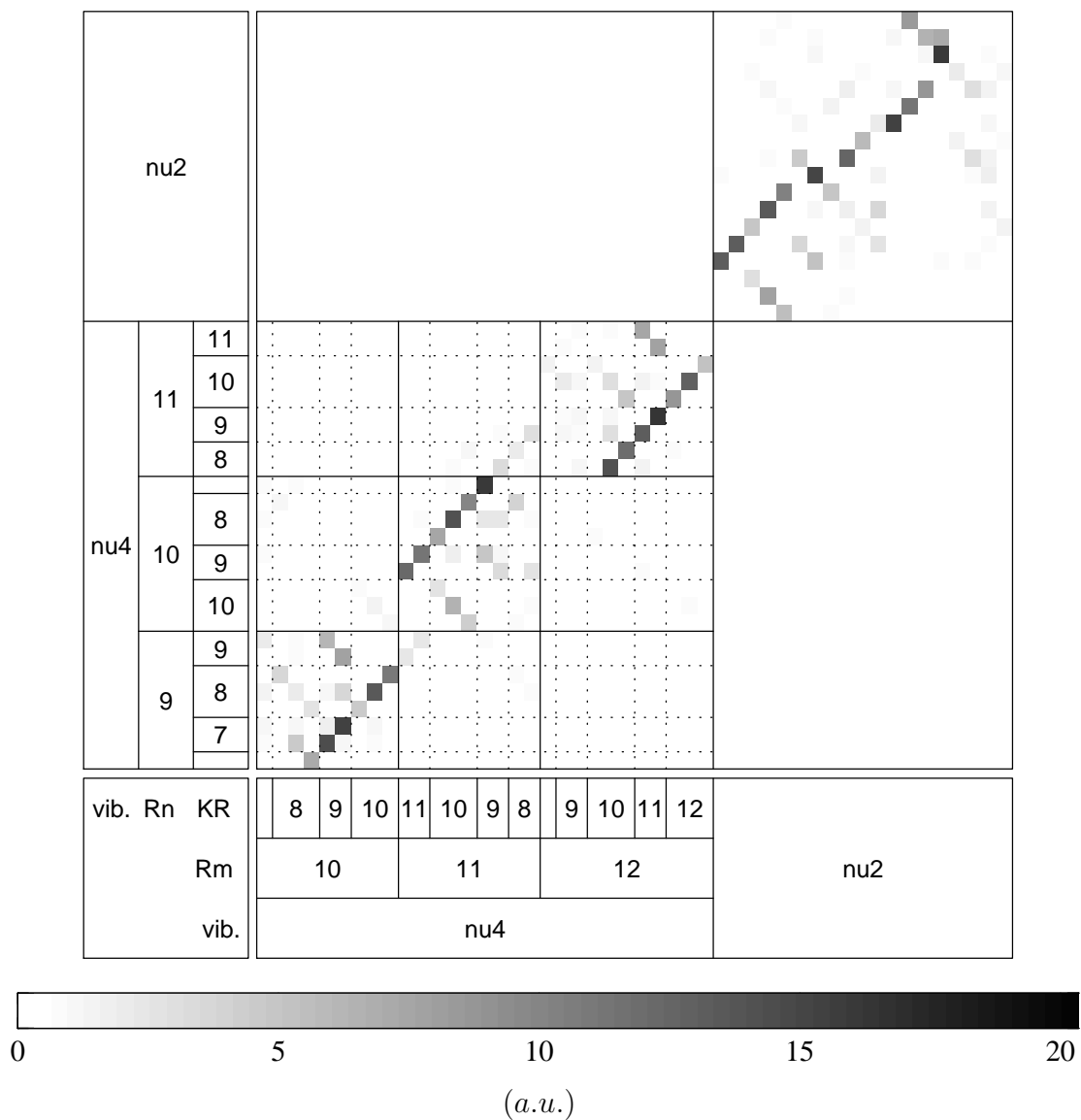


FIG. 7.2 - Règles de sélection collisionnelles dans la diade de $^{12}\text{CH}_4$. $J_m = 11$, $J_n = 10$

multiplets associé à $J_n = 8$ et 10 . Sur chaque figure, les échelles en x et en y correspondent aux énergies mises en ordre croissant. Conformément aux séparations visibles sur le diagramme des niveaux d'énergie de la diade de $^{12}\text{CH}_4$ (figure 1.5), nous avons représenté les séparations entre ν_4 et ν_2 et celles associées aux nombres quantiques de rotation pure à l'intérieur de ν_4 .

Sur ces figures "KR" est une indication du nombre de projection d'amas [27, 28] du moment angulaire de rotation pure \vec{R} sur les axes C_4 de symétrie équivalents de la courbe d'énergie rotationnelle associée à une valeur de R donnée.

A l'intérieur de ν_4 , on voit clairement apparaître une première tendance à rester à l'intérieur d'une sous-bande de CORIOLIS donnée, ce qui correspond à la règle

$$\Delta(R - J) = 0 \quad (7.3)$$

que nous avons déjà évoquée au chapitre 2. Il apparaît aussi une seconde règle de sélection (entre amas de niveaux d'énergie), que l'on peut écrire

$$\Delta K_R = 2 \text{ mod } 4. \quad (7.4)$$

Cette tendance, qui a pour origine l'opérateur $D^{(3g,3g^0A_2)}$ d'ordre le plus bas du potentiel, est d'autant plus visible que les orbitales du moment angulaire \vec{R} sont localisées autour des axes de symétrie C_3 de la molécule.

On peut en outre noter que les opérateurs $D^{(4g,4g^0A_1)}$ et $D^{(6g,6g^0A_1)}$ induisent aussi une règle de sélection qui s'énonce

$$\Delta K_R = 0 \text{ mod } 4, \quad (7.5)$$

mais cette tendance est moins visible puisqu'elle provient d'opérateurs de rangs plus élevés.

Il semble donc que ces règles ou tendances, initialement énoncées par PARSON [77, 78] dans le cas du silane, aient un caractère assez systématique pour ce type de bandes vibrationnelles des molécules tétraédriques.

7.2 Elargissements collisionnels

7.2.1 Données expérimentales

Comme nous l'avons déjà précisé, nous utilisons les 118 données reportées par RINSLAND et al. [101]. Ne possédant pas de spectre expérimental, nous avons représenté sur la figure 7.3 un spectre "barre" en utilisant des positions et intensités calculées. Pour chacune des données expérimentales, nous avons indiqué l'attribution et la différence entre nombres d'onde (à pression nulle) observé et calculé (en 10^{-3} cm^{-1}).

Les principales caractéristiques des données expérimentales sont les suivantes.

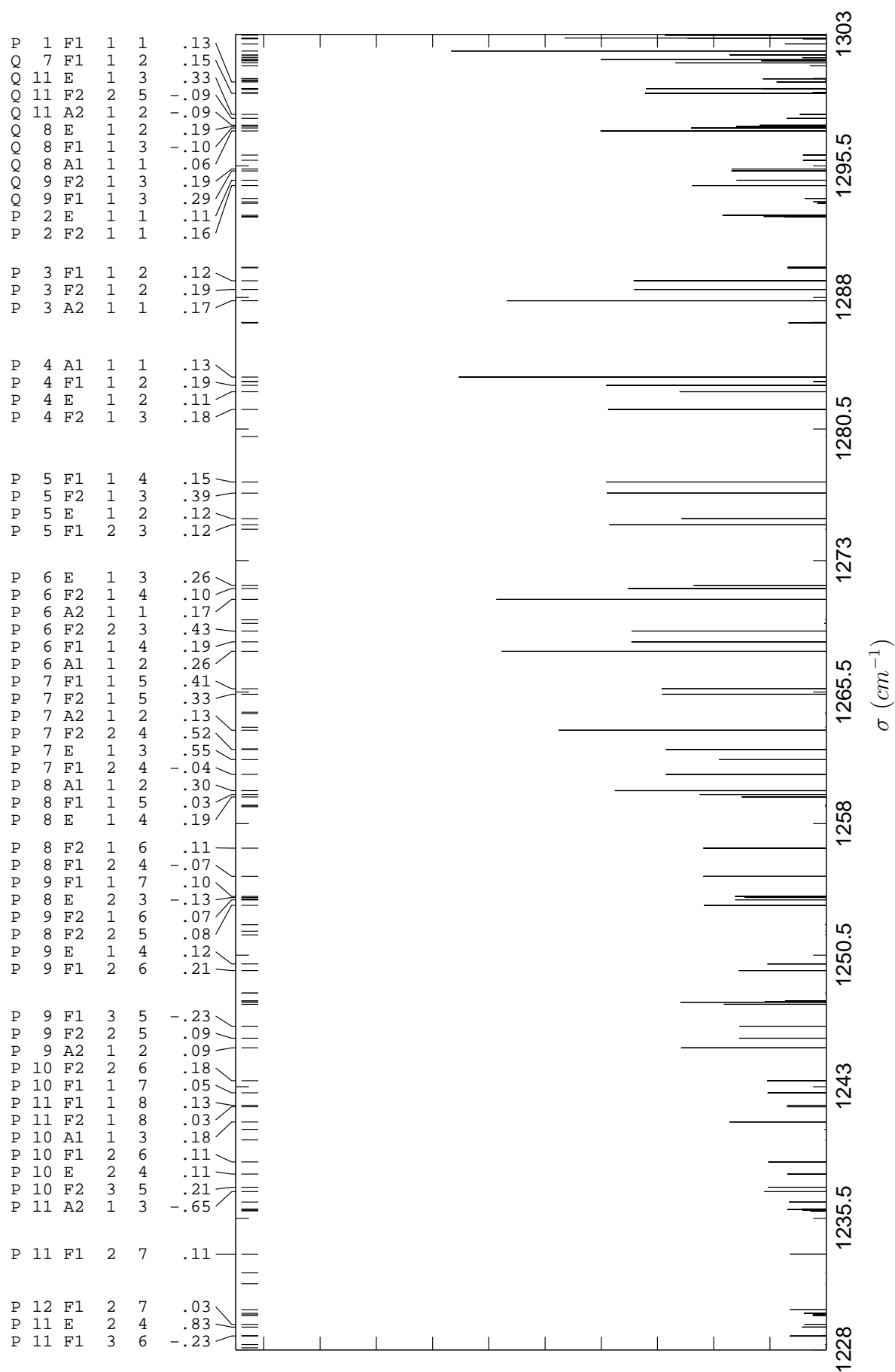
- Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de FOURIER avec une résolution de 0.010 cm^{-1} .
- Les pressions totales d'enregistrement des spectres varient de 100 à 500 *torr* par pas de 100 *torr*. La concentration du méthane ($^{12}\text{CH}_4$ à 99.9 %) dans l'argon vaut 0.4 % pour tous les spectres.
- Les températures d'enregistrement des spectres varient de 295.6 *K* à 296.2 *K*. La conversion des données à une température de référence de 296 *K*, en utilisant un exposant de température de 0.8, a peu modifié leur valeurs (variations inférieures à 0.1 %).
- Les spectres ont été ajustés sur une somme de profils de VOIGT. L'exemple donné dans la Réf. [101] montre que les résidus de l'ajustement sont inférieurs à 0.5 %.

7.2.2 Influences du modèle d'hamiltonien

Influences des ordres de développement

Les calculs que nous présentons dans la section 7.2.3 ont été effectués avec un modèle d'hamiltonien développé à l'ordre six pour le niveau de base et six pour la diade. Nous avons vérifié qu'avec un modèle développé à l'ordre quatre au lieu de six, les coefficients d'élargissement calculés étaient les mêmes (à 10^{-3} % près).

Les positions des transitions, quant à elles, sont moins bien reproduites lorsque l'on abaisse l'ordre de développement du hamiltonien, aussi avons nous décidé de garder un modèle à l'ordre six dans tous les calculs qui suivent. Dans le cas de la bande ν_3 , dont nous parlerons dans le chapitre 8, nous garderons les mêmes ordres de développement en incluant des opérateurs spécifiques à la pentade jusqu'à l'ordre quatre.

FIG. 7.3 - Bande ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$. Transitions du méthane perturbé par l'argon.

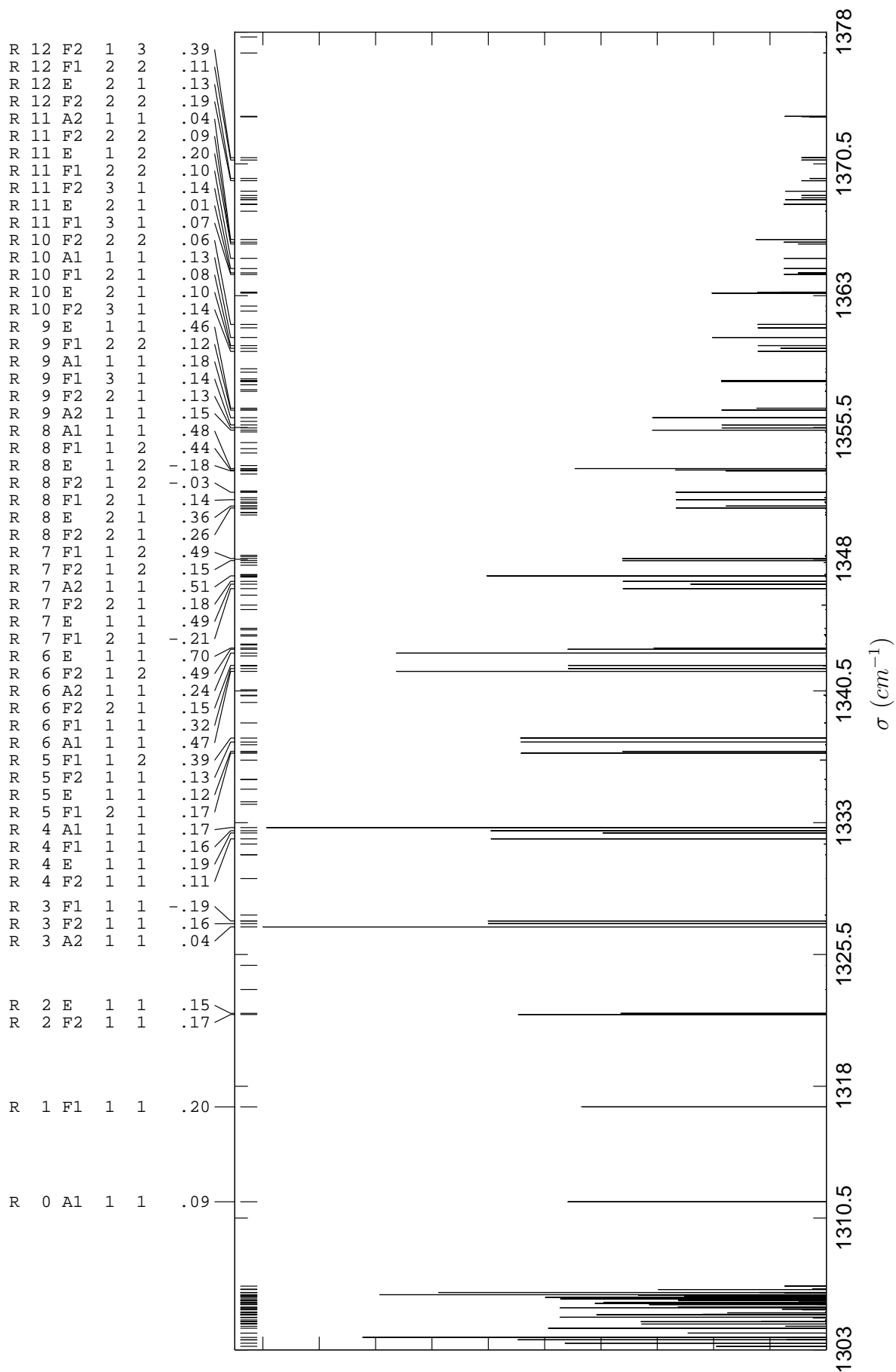


FIG. 7.3 - (suite)

Influence de la transformation de contact

Le calcul des éléments matriciels des opérateurs angulaires du potentiel atome-atome s'apparente à celui de moments de transition. Les paramètres d'un opérateur comme le moment dipolaire, qui contient des contributions vibrationnelles, dépendent de la façon dont a été réduit le hamiltonien.

Pour ce qui concerne les opérateurs de notre potentiel atome-atome, l'utilisation de paramètres transformés n'est pas justifiée tant que l'on ne prend pas en compte de contributions vibrationnelles au potentiel. Pour vérifier ce point, nous avons effectué deux calculs de coefficients d'élargissement. Le premier utilise le modèle d'hamiltonien décrit plus haut, tandis que le second utilise un modèle de ν_4 en bande isolée développé à des ordres équivalents. Ces deux réductions différentes du hamiltonien mènent à des résultats analogues (à 0.2 % près).

7.2.3 Comparaisons des calculs aux observations

Les résultats de nos calculs, que nous allons commenter à partir de représentations graphiques, sont rassemblés dans le tableau 7.1. Les figures 7.4, 7.5, 7.6 et 7.7 ont été réalisées en utilisant les coefficients d'élargissement calculés sans intégration sur la distribution des modules des vitesses relatives dans le gaz.

Les calculs ont été effectués avec $l_{1max} = 6$ et $q_{max} = 12$, conformément au modèle décrit dans le chapitre 5.

Variations des données avec m

Nous avons rappelé dans la section 2.3.2 (p. 35) le sens du nombre m . Les coefficients d'élargissement calculés et observés sont représentés sur la figure 7.4. Nous pouvons faire plusieurs remarques à partir de cette figure.

- L'allure générale de la variation des données en fonction de m (c'est à dire J_i) est cohérente entre les deux jeux de données, sauf pour les petites valeurs de m .
- A une valeur de m fixée, la dispersion des données calculées est sous-estimée par rapport à celle des données observées.

Ces différences sont le reflet d'un des principaux défaut des modèles semi-classiques en général. Des améliorations seraient à attendre en introduisant une loi de conservation des moments angulaires plus réaliste.

Variations des données avec les symétries des transitions

Ces variations sont aussi représentées sur la figure 7.4 et de manière plus détaillée sur les figures 7.5, 7.6 et 7.7 pour les transitions de symétrie A , E et F respectivement.

Sur la figure 7.4, il apparaît que l'ordre généralement observé (à une valeur de m fixée) des coefficients d'élargissement, à savoir

$$\gamma_F \geq \gamma_A \geq \gamma_E \tag{7.6}$$

est, la plupart du temps, reproduit par nos calculs. On peut remarquer aussi que pour un nombre restreint de transitions avec de hautes valeurs de J (en fait, pour deux transitions de symétrie E), les différences entre observées et calculées sont supérieures ou égales à 30 %. Nous n'avons pas d'explications sur ce point.

σ_{calc}^a (cm^{-1})	$\Delta\sigma^b$	γ_{obs}^c ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	$\Delta\gamma_{obs}^d$	γ_{calc}^e ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	<i>o.m.c.</i> ^f	γ'_{calc}^g ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	<i>o.m.c.</i> ^f	n^h	<i>Attr.</i> ⁱ	C_i	α_i	α_s
1228.792532	-.232	$.5080 \times 10^{-1}$	1.0%	$.4556 \times 10^{-1}$	10.3%	$.4714 \times 10^{-1}$	7.2%	.5963	<i>P</i> (11)	F_1	3	6
1229.296774	.826	$.3230 \times 10^{-1}$	1.5%	$.3966 \times 10^{-1}$	-22.8%	$.4112 \times 10^{-1}$	-27.3%	.5302	<i>P</i> (11)	E	2	4
1229.457468	.032	$.4650 \times 10^{-1}$	1.5%	$.4302 \times 10^{-1}$	7.5%	$.4443 \times 10^{-1}$	4.5%	.5600	<i>P</i> (12)	F_1	2	7
1233.455393	.107	$.4670 \times 10^{-1}$.9%	$.4539 \times 10^{-1}$	2.8%	$.4715 \times 10^{-1}$	-1.0%	.5928	<i>P</i> (11)	F_1	2	7
1237.020448	-.648	$.3870 \times 10^{-1}$.3%	$.4430 \times 10^{-1}$	-14.5%	$.4600 \times 10^{-1}$	-18.9%	.5783	<i>P</i> (11)	A_2	1	3
1237.272088	.212	$.5020 \times 10^{-1}$.3%	$.4629 \times 10^{-1}$	7.8%	$.4803 \times 10^{-1}$	4.3%	.6042	<i>P</i> (10)	F_2	3	5
1238.022389	.111	$.2920 \times 10^{-1}$.9%	$.3986 \times 10^{-1}$	-36.5%	$.4143 \times 10^{-1}$	-41.9%	.5324	<i>P</i> (10)	E	2	4
1238.711892	.108	$.5210 \times 10^{-1}$.2%	$.4635 \times 10^{-1}$	11.0%	$.4809 \times 10^{-1}$	7.7%	.6039	<i>P</i> (10)	F_1	2	6
1240.995020	.180	$.4830 \times 10^{-1}$.3%	$.4659 \times 10^{-1}$	3.5%	$.4861 \times 10^{-1}$	-.6%	.6068	<i>P</i> (10)	A_1	1	3
1241.863173	.027	$.3840 \times 10^{-1}$.8%	$.3927 \times 10^{-1}$	-2.3%	$.4047 \times 10^{-1}$	-5.4%	.5071	<i>P</i> (11)	F_2	1	8
1241.948869	.131	$.3700 \times 10^{-1}$.9%	$.3926 \times 10^{-1}$	-6.1%	$.4049 \times 10^{-1}$	-9.4%	.5071	<i>P</i> (11)	F_1	1	8
1242.658851	.049	$.4900 \times 10^{-1}$.6%	$.4621 \times 10^{-1}$	5.7%	$.4814 \times 10^{-1}$	1.7%	.6006	<i>P</i> (10)	F_1	1	7
1243.351824	.176	$.4540 \times 10^{-1}$.2%	$.4603 \times 10^{-1}$	-1.4%	$.4801 \times 10^{-1}$	-5.8%	.5985	<i>P</i> (10)	F_2	2	6
1245.219714	.086	$.5080 \times 10^{-1}$.2%	$.4704 \times 10^{-1}$	7.4%	$.4893 \times 10^{-1}$	3.7%	.6113	<i>P</i> (9)	A_2	1	2
1245.769210	.090	$.5160 \times 10^{-1}$.2%	$.4715 \times 10^{-1}$	8.6%	$.4907 \times 10^{-1}$	4.9%	.6122	<i>P</i> (9)	F_2	2	5
1246.452534	-.234	$.5340 \times 10^{-1}$.7%	$.4728 \times 10^{-1}$	11.5%	$.4924 \times 10^{-1}$	7.8%	.6132	<i>P</i> (9)	F_1	3	5
1249.626693	.207	$.5040 \times 10^{-1}$.5%	$.4749 \times 10^{-1}$	5.8%	$.4976 \times 10^{-1}$	1.3%	.6139	<i>P</i> (9)	F_1	2	6
1250.001082	.118	$.4460 \times 10^{-1}$.4%	$.4696 \times 10^{-1}$	-5.3%	$.4926 \times 10^{-1}$	-10.4%	.6087	<i>P</i> (9)	E	1	4
1253.349116	.084	$.5300 \times 10^{-1}$.2%	$.4800 \times 10^{-1}$	9.4%	$.5012 \times 10^{-1}$	5.4%	.6194	<i>P</i> (8)	F_2	2	5
1253.661531	.069	$.4650 \times 10^{-1}$.2%	$.4415 \times 10^{-1}$	5.1%	$.4581 \times 10^{-1}$	1.5%	.5670	<i>P</i> (9)	F_2	1	6
1253.789126	-.126	$.4110 \times 10^{-1}$.7%	$.4546 \times 10^{-1}$	-10.6%	$.4754 \times 10^{-1}$	-15.7%	.5953	<i>P</i> (8)	E	2	3
1253.851105	.095	$.4360 \times 10^{-1}$.5%	$.4412 \times 10^{-1}$	-1.2%	$.4586 \times 10^{-1}$	-5.2%	.5669	<i>P</i> (9)	F_1	1	7
1255.000369	-.069	$.5390 \times 10^{-1}$.2%	$.4826 \times 10^{-1}$	10.5%	$.5043 \times 10^{-1}$	6.4%	.6203	<i>P</i> (8)	F_1	2	4
1256.601893	.107	$.4980 \times 10^{-1}$.2%	$.4860 \times 10^{-1}$	2.4%	$.5127 \times 10^{-1}$	-3.0%	.6234	<i>P</i> (8)	F_2	1	6

TAB. 7.1 - *Elargissements collisionnels dans la bande ν_4 de $^{12}CH_4$ perturbé par l'argon*

σ_{calc} (cm^{-1})	$\Delta\sigma$	γ_{obs} ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	$\Delta\gamma_{obs}$	γ_{calc} ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	γ'_{calc} ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	<i>n</i>	<i>Attr.</i>	C_i	α_i	α_s
1259.525308	.192	$.4740 \times 10^{-1}$.4%	$.4622 \times 10^{-1}$	2.5%	$.4820 \times 10^{-1}$	-1.7%	.5897	<i>P</i> (8)	<i>E</i>	1	4
1259.661572	.028	$.4940 \times 10^{-1}$.4%	$.4631 \times 10^{-1}$	6.3%	$.4838 \times 10^{-1}$	2.1%	.5907	<i>P</i> (8)	F_1	1	5
1259.884297	.303	$.4550 \times 10^{-1}$.2%	$.4619 \times 10^{-1}$	-1.5%	$.4834 \times 10^{-1}$	-6.2%	.5890	<i>P</i> (8)	A_1	1	2
1260.811137	-.037	$.5320 \times 10^{-1}$.1%	$.4899 \times 10^{-1}$	7.9%	$.5137 \times 10^{-1}$	3.4%	.6273	<i>P</i> (7)	F_1	2	4
1261.649948	.552	$.4010 \times 10^{-1}$.2%	$.4593 \times 10^{-1}$	-14.5%	$.4823 \times 10^{-1}$	-20.3%	.5984	<i>P</i> (7)	<i>E</i>	1	3
1262.228480	.520	$.5650 \times 10^{-1}$.2%	$.4946 \times 10^{-1}$	12.5%	$.5206 \times 10^{-1}$	7.9%	.6303	<i>P</i> (7)	F_2	2	4
1263.327466	.134	$.5030 \times 10^{-1}$.4%	$.4958 \times 10^{-1}$	1.4%	$.5263 \times 10^{-1}$	-4.6%	.6296	<i>P</i> (7)	A_2	1	2
1265.373669	.331	$.5430 \times 10^{-1}$.4%	$.4832 \times 10^{-1}$	11.0%	$.5069 \times 10^{-1}$	6.7%	.6119	<i>P</i> (7)	F_2	1	5
1265.686690	.410	$.5130 \times 10^{-1}$.2%	$.4815 \times 10^{-1}$	6.1%	$.5065 \times 10^{-1}$	1.3%	.6091	<i>P</i> (7)	F_1	1	5
1267.822341	.259	$.5110 \times 10^{-1}$.1%	$.4997 \times 10^{-1}$	2.2%	$.5257 \times 10^{-1}$	-2.9%	.6344	<i>P</i> (6)	A_1	1	2
1268.367805	.195	$.5480 \times 10^{-1}$.8%	$.5024 \times 10^{-1}$	8.3%	$.5296 \times 10^{-1}$	3.4%	.6363	<i>P</i> (6)	F_1	1	4
1268.976271	.429	$.5680 \times 10^{-1}$.2%	$.5046 \times 10^{-1}$	11.2%	$.5336 \times 10^{-1}$	6.0%	.6373	<i>P</i> (6)	F_2	2	3
1270.785029	.171	$.5350 \times 10^{-1}$.2%	$.5000 \times 10^{-1}$	6.5%	$.5229 \times 10^{-1}$	2.3%	.6314	<i>P</i> (6)	A_2	1	1
1271.406896	.104	$.5580 \times 10^{-1}$.3%	$.4992 \times 10^{-1}$	10.5%	$.5272 \times 10^{-1}$	5.5%	.6272	<i>P</i> (6)	F_2	1	4
1271.589437	.263	$.5110 \times 10^{-1}$.3%	$.4959 \times 10^{-1}$	3.0%	$.5243 \times 10^{-1}$	-2.6%	.6232	<i>P</i> (6)	<i>E</i>	1	3
1275.041679	.121	$.5410 \times 10^{-1}$.2%	$.5122 \times 10^{-1}$	5.3%	$.5420 \times 10^{-1}$	-.2%	.6420	<i>P</i> (5)	F_1	2	3
1275.386777	.123	$.4890 \times 10^{-1}$.2%	$.5017 \times 10^{-1}$	-2.6%	$.5324 \times 10^{-1}$	-8.9%	.6333	<i>P</i> (5)	<i>E</i>	1	2
1276.844314	.386	$.5880 \times 10^{-1}$.2%	$.5150 \times 10^{-1}$	12.4%	$.5427 \times 10^{-1}$	7.7%	.6448	<i>P</i> (5)	F_2	1	3
1277.473347	.153	$.5670 \times 10^{-1}$.2%	$.5122 \times 10^{-1}$	9.7%	$.5425 \times 10^{-1}$	4.3%	.6391	<i>P</i> (5)	F_1	1	4
1281.610522	.178	$.5420 \times 10^{-1}$.2%	$.5216 \times 10^{-1}$	3.8%	$.5540 \times 10^{-1}$	-2.2%	.6462	<i>P</i> (4)	F_2	1	3
1282.624494	.106	$.5140 \times 10^{-1}$.2%	$.5095 \times 10^{-1}$.9%	$.5396 \times 10^{-1}$	-5.0%	.6416	<i>P</i> (4)	<i>E</i>	1	2
1282.984110	.190	$.6080 \times 10^{-1}$.2%	$.5271 \times 10^{-1}$	13.3%	$.5568 \times 10^{-1}$	8.4%	.6558	<i>P</i> (4)	F_1	1	2
1283.458768	.132	$.5650 \times 10^{-1}$.2%	$.5262 \times 10^{-1}$	6.9%	$.5542 \times 10^{-1}$	1.9%	.6561	<i>P</i> (4)	A_1	1	1
1287.813229	.171	$.5410 \times 10^{-1}$.1%	$.5337 \times 10^{-1}$	1.4%	$.5658 \times 10^{-1}$	-4.6%	.6566	<i>P</i> (3)	A_2	1	1

TAB. 7.1 - (*suite*)

σ_{calc} (cm^{-1})	$\Delta\sigma$	γ_{obs} ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	$\Delta\gamma_{obs}$	γ_{calc} ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	γ'_{calc} ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	<i>n</i>	<i>Attr.</i>	C_i	α_i	α_s
1288.457015	.185	$.5880 \times 10^{-1}$.2%	$.5360 \times 10^{-1}$	8.8%	$.5665 \times 10^{-1}$	3.7%	.6629	<i>P</i> (3)	F_2	1	2
1288.950978	.122	$.5990 \times 10^{-1}$.2%	$.5372 \times 10^{-1}$	10.3%	$.5653 \times 10^{-1}$	5.6%	.6676	<i>P</i> (3)	F_1	1	2
1294.379237	.163	$.5730 \times 10^{-1}$.3%	$.5449 \times 10^{-1}$	4.9%	$.5755 \times 10^{-1}$	−.4%	.6736	<i>P</i> (2)	F_2	1	1
1294.684286	.114	$.5620 \times 10^{-1}$.3%	$.5403 \times 10^{-1}$	3.9%	$.5711 \times 10^{-1}$	−1.6%	.6692	<i>P</i> (2)	E	1	1
1295.212711	.289	$.4350 \times 10^{-1}$.3%	$.4379 \times 10^{-1}$	−.7%	$.4549 \times 10^{-1}$	−4.6%	.5628	<i>Q</i> (9)	F_1	1	3
1295.326108	.192	$.4650 \times 10^{-1}$.2%	$.4383 \times 10^{-1}$	5.7%	$.4549 \times 10^{-1}$	2.2%	.5631	<i>Q</i> (9)	F_2	1	3
1297.486538	.062	$.4660 \times 10^{-1}$.6%	$.4593 \times 10^{-1}$	1.4%	$.4801 \times 10^{-1}$	−3.0%	.5862	<i>Q</i> (8)	A_1	1	1
1297.656998	−.098	$.4820 \times 10^{-1}$.7%	$.4600 \times 10^{-1}$	4.6%	$.4802 \times 10^{-1}$.4%	.5871	<i>Q</i> (8)	F_1	1	3
1297.750914	.186	$.4930 \times 10^{-1}$.6%	$.4596 \times 10^{-1}$	6.8%	$.4793 \times 10^{-1}$	2.8%	.5867	<i>Q</i> (8)	E	1	2
1297.819290	−.090	$.3780 \times 10^{-1}$.9%	$.4384 \times 10^{-1}$	−16.0%	$.4551 \times 10^{-1}$	−20.4%	.5728	<i>Q</i> (11)	A_2	1	2
1298.205688	−.088	$.4590 \times 10^{-1}$.4%	$.4416 \times 10^{-1}$	3.8%	$.4583 \times 10^{-1}$.2%	.5772	<i>Q</i> (11)	F_2	2	5
1298.437468	.332	$.4300 \times 10^{-1}$.3%	$.4396 \times 10^{-1}$	−2.2%	$.4560 \times 10^{-1}$	−6.0%	.5753	<i>Q</i> (11)	E	1	3
1299.629845	.155	$.5060 \times 10^{-1}$.3%	$.4793 \times 10^{-1}$	5.3%	$.5036 \times 10^{-1}$.5%	.6069	<i>Q</i> (7)	F_1	1	2
1300.279971	.129	$.5210 \times 10^{-1}$.5%	$.5443 \times 10^{-1}$	−4.5%	$.5800 \times 10^{-1}$	−11.3%	.6691	<i>P</i> (1)	F_1	1	1
1311.431509	.091	$.4830 \times 10^{-1}$.2%	$.5410 \times 10^{-1}$	−12.0%	$.5801 \times 10^{-1}$	−20.1%	.6614	<i>R</i> (0)	A_1	1	1
1316.827105	.195	$.5520 \times 10^{-1}$.2%	$.5448 \times 10^{-1}$	1.3%	$.5772 \times 10^{-1}$	−4.6%	.6729	<i>R</i> (1)	F_1	1	1
1322.085229	.171	$.5750 \times 10^{-1}$.1%	$.5426 \times 10^{-1}$	5.6%	$.5718 \times 10^{-1}$.5%	.6713	<i>R</i> (2)	F_2	1	1
1322.154052	.148	$.4920 \times 10^{-1}$.2%	$.5212 \times 10^{-1}$	−5.9%	$.5509 \times 10^{-1}$	−12.0%	.6543	<i>R</i> (2)	E	1	1
1327.074162	.038	$.5100 \times 10^{-1}$.3%	$.5233 \times 10^{-1}$	−2.6%	$.5546 \times 10^{-1}$	−8.7%	.6468	<i>R</i> (3)	A_2	1	1
1327.256737	.163	$.5980 \times 10^{-1}$.3%	$.5299 \times 10^{-1}$	11.4%	$.5612 \times 10^{-1}$	6.2%	.6561	<i>R</i> (3)	F_2	1	1
1327.409790	−.190	$.5950 \times 10^{-1}$.4%	$.5318 \times 10^{-1}$	10.6%	$.5605 \times 10^{-1}$	5.8%	.6616	<i>R</i> (3)	F_1	1	1
1332.085288	.112	$.5440 \times 10^{-1}$.1%	$.5155 \times 10^{-1}$	5.2%	$.5465 \times 10^{-1}$	−.5%	.6423	<i>R</i> (4)	F_2	1	1
1332.424811	.189	$.4790 \times 10^{-1}$.2%	$.4996 \times 10^{-1}$	−4.3%	$.5284 \times 10^{-1}$	−10.3%	.6331	<i>R</i> (4)	E	1	1
1332.546743	.157	$.5980 \times 10^{-1}$.3%	$.5205 \times 10^{-1}$	13.0%	$.5504 \times 10^{-1}$	8.0%	.6489	<i>R</i> (4)	F_1	1	1

TAB. 7.1 - (suite)

σ_{calc} (cm^{-1})	$\Delta\sigma$	γ_{obs} ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	$\Delta\gamma_{obs}$	γ_{calc} ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	γ'_{calc} ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	<i>n</i>	<i>Attr.</i>	C_i	α_i	α_s
1332.721126	.174	$.5220 \times 10^{-1}$.4%	$.5161 \times 10^{-1}$	1.1%	$.5457 \times 10^{-1}$	-4.5%	.6441	R(4)	A_1	1	1
1336.959933	.167	$.5330 \times 10^{-1}$.6%	$.5054 \times 10^{-1}$	5.2%	$.5337 \times 10^{-1}$	-.1%	.6372	R(5)	F_1	2	1
1337.059085	.115	$.4710 \times 10^{-1}$.3%	$.4919 \times 10^{-1}$	-4.4%	$.5216 \times 10^{-1}$	-10.7%	.6256	R(5)	E	1	1
1337.594972	.128	$.5750 \times 10^{-1}$.2%	$.5082 \times 10^{-1}$	11.6%	$.5343 \times 10^{-1}$	7.1%	.6390	R(5)	F_2	1	1
1337.823812	.388	$.5350 \times 10^{-1}$.4%	$.5040 \times 10^{-1}$	5.8%	$.5344 \times 10^{-1}$.1%	.6306	R(5)	F_1	1	2
1341.622026	.474	$.5020 \times 10^{-1}$.7%	$.4922 \times 10^{-1}$	2.0%	$.5167 \times 10^{-1}$	-2.9%	.6282	R(6)	A_1	1	1
1341.778080	.320	$.5810 \times 10^{-1}$.8%	$.4959 \times 10^{-1}$	14.7%	$.5217 \times 10^{-1}$	10.2%	.6312	R(6)	F_1	1	1
1341.958951	.149	$.5790 \times 10^{-1}$.2%	$.4987 \times 10^{-1}$	13.9%	$.5267 \times 10^{-1}$	9.0%	.6327	R(6)	F_2	2	1
1342.654464	.236	$.5110 \times 10^{-1}$.1%	$.4916 \times 10^{-1}$	3.8%	$.5125 \times 10^{-1}$	-.3%	.6228	R(6)	A_2	1	1
1342.873114	.486	$.5410 \times 10^{-1}$.3%	$.4914 \times 10^{-1}$	9.2%	$.5182 \times 10^{-1}$	4.2%	.6197	R(6)	F_2	1	2
1342.945396	.704	$.4750 \times 10^{-1}$.3%	$.4878 \times 10^{-1}$	-2.7%	$.5152 \times 10^{-1}$	-8.5%	.6152	R(6)	E	1	1
1346.330107	-.207	$.5300 \times 10^{-1}$.3%	$.4836 \times 10^{-1}$	8.7%	$.5061 \times 10^{-1}$	4.5%	.6226	R(7)	F_1	2	1
1346.575508	.492	$.3850 \times 10^{-1}$.4%	$.4468 \times 10^{-1}$	-16.1%	$.4680 \times 10^{-1}$	-21.6%	.5860	R(7)	E	1	1
1346.739619	.181	$.5620 \times 10^{-1}$.3%	$.4889 \times 10^{-1}$	13.0%	$.5136 \times 10^{-1}$	8.6%	.6260	R(7)	F_2	2	1
1347.054285	.515	$.4740 \times 10^{-1}$.3%	$.4898 \times 10^{-1}$	-3.3%	$.5189 \times 10^{-1}$	-9.5%	.6252	R(7)	A_2	1	1
1347.921451	.149	$.5270 \times 10^{-1}$.3%	$.4747 \times 10^{-1}$	9.9%	$.4968 \times 10^{-1}$	5.7%	.6034	R(7)	F_2	1	2
1348.041613	.487	$.4840 \times 10^{-1}$.4%	$.4730 \times 10^{-1}$	2.3%	$.4965 \times 10^{-1}$	-2.6%	.6009	R(7)	F_1	1	2
1350.916938	.262	$.5110 \times 10^{-1}$.6%	$.4745 \times 10^{-1}$	7.1%	$.4943 \times 10^{-1}$	3.3%	.6155	R(8)	F_2	2	1
1351.023538	.362	$.4140 \times 10^{-1}$	1.0%	$.4456 \times 10^{-1}$	-7.6%	$.4653 \times 10^{-1}$	-12.4%	.5872	R(8)	E	2	1
1351.385462	.138	$.5230 \times 10^{-1}$.5%	$.4767 \times 10^{-1}$	8.9%	$.4969 \times 10^{-1}$	5.0%	.6154	R(8)	F_1	2	1
1351.809829	-.029	$.4720 \times 10^{-1}$.4%	$.4796 \times 10^{-1}$	-1.6%	$.5047 \times 10^{-1}$	-6.9%	.6181	R(8)	F_2	1	2
1353.025785	-.185	$.4470 \times 10^{-1}$.7%	$.4532 \times 10^{-1}$	-1.4%	$.4717 \times 10^{-1}$	-5.5%	.5805	R(8)	E	1	2
1353.074855	.445	$.4730 \times 10^{-1}$.4%	$.4541 \times 10^{-1}$	4.0%	$.4732 \times 10^{-1}$.0%	.5814	R(8)	F_1	1	2
1353.159019	.481	$.4210 \times 10^{-1}$.8%	$.4528 \times 10^{-1}$	-7.5%	$.4726 \times 10^{-1}$	-12.2%	.5798	R(8)	A_1	1	1

TAB. 7.1 - (*suite*)

σ_{calc} (cm^{-1})	$\Delta\sigma$	γ_{obs} ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	$\Delta\gamma_{obs}$	γ_{calc} ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	γ'_{calc} ($cm^{-1}.atm^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	<i>n</i>	<i>Attr.</i>	C_i	α_i	α_s
1355.344052	.148	$.4890 \times 10^{-1}$.7%	$.4654 \times 10^{-1}$	4.8%	$.4830 \times 10^{-1}$	1.2%	.6074	R(9)	A_2	1	1
1355.472968	.132	$.5590 \times 10^{-1}$	1.3%	$.4665 \times 10^{-1}$	16.5%	$.4845 \times 10^{-1}$	13.3%	.6081	R(9)	F_2	2	1
1355.639260	.140	$.5470 \times 10^{-1}$.5%	$.4678 \times 10^{-1}$	14.5%	$.4863 \times 10^{-1}$	11.1%	.6089	R(9)	F_1	3	1
1356.053618	.182	$.4810 \times 10^{-1}$.3%	$.4641 \times 10^{-1}$	3.5%	$.4809 \times 10^{-1}$.0%	.6024	R(9)	A_1	1	1
1356.486785	.115	$.4850 \times 10^{-1}$.5%	$.4680 \times 10^{-1}$	3.5%	$.4891 \times 10^{-1}$	-.9%	.6074	R(9)	F_1	2	2
1356.597342	.458	$.4080 \times 10^{-1}$.4%	$.4621 \times 10^{-1}$	-13.3%	$.4833 \times 10^{-1}$	-18.5%	.6013	R(9)	E	1	1
1359.822965	.135	$.4950 \times 10^{-1}$.3%	$.4582 \times 10^{-1}$	7.4%	$.4744 \times 10^{-1}$	4.2%	.5997	R(10)	F_2	3	1
1360.000099	.101	$.2970 \times 10^{-1}$	1.7%	$.3856 \times 10^{-1}$	-29.8%	$.4005 \times 10^{-1}$	-34.8%	.5159	R(10)	E	2	1
1360.157221	.079	$.5060 \times 10^{-1}$.2%	$.4587 \times 10^{-1}$	9.3%	$.4752 \times 10^{-1}$	6.1%	.5991	R(10)	F_1	2	1
1360.618375	.125	$.4500 \times 10^{-1}$.3%	$.4588 \times 10^{-1}$	-2.0%	$.4776 \times 10^{-1}$	-6.1%	.5990	R(10)	A_1	1	1
1361.361144	.056	$.4390 \times 10^{-1}$.2%	$.4523 \times 10^{-1}$	-3.0%	$.4705 \times 10^{-1}$	-7.2%	.5898	R(10)	F_2	2	2
1364.201226	.074	$.4740 \times 10^{-1}$.7%	$.4510 \times 10^{-1}$	4.8%	$.4658 \times 10^{-1}$	1.7%	.5910	R(11)	F_1	3	1
1364.298788	.012	$.3320 \times 10^{-1}$	1.7%	$.3892 \times 10^{-1}$	-17.2%	$.4030 \times 10^{-1}$	-21.4%	.5198	R(11)	E	2	1
1364.539063	.137	$.4920 \times 10^{-1}$.7%	$.4500 \times 10^{-1}$	8.5%	$.4646 \times 10^{-1}$	5.6%	.5888	R(11)	F_2	3	1
1365.126401	.099	$.4480 \times 10^{-1}$.8%	$.4462 \times 10^{-1}$.4%	$.4624 \times 10^{-1}$	-3.2%	.5830	R(11)	F_1	2	2
1365.943699	.201	$.4020 \times 10^{-1}$.6%	$.4334 \times 10^{-1}$	-7.8%	$.4484 \times 10^{-1}$	-11.5%	.5664	R(11)	E	1	2
1366.040112	.088	$.4410 \times 10^{-1}$.9%	$.4375 \times 10^{-1}$.8%	$.4529 \times 10^{-1}$	-2.7%	.5707	R(11)	F_2	2	2
1366.193256	.044	$.3580 \times 10^{-1}$.3%	$.4336 \times 10^{-1}$	-21.1%	$.4490 \times 10^{-1}$	-25.4%	.5656	R(11)	A_2	1	1
1369.549515	.185	$.4430 \times 10^{-1}$.8%	$.4343 \times 10^{-1}$	2.0%	$.4483 \times 10^{-1}$	-1.2%	.5672	R(12)	F_2	2	2
1369.672369	.131	$.3600 \times 10^{-1}$	1.7%	$.4222 \times 10^{-1}$	-17.3%	$.4357 \times 10^{-1}$	-21.0%	.5523	R(12)	E	2	1
1370.716593	.107	$.4360 \times 10^{-1}$	2.1%	$.4222 \times 10^{-1}$	3.2%	$.4354 \times 10^{-1}$.1%	.5504	R(12)	F_1	2	2
1370.855909	.391	$.3690 \times 10^{-1}$.9%	$.4174 \times 10^{-1}$	-13.1%	$.4306 \times 10^{-1}$	-16.7%	.5434	R(12)	F_2	1	3

TAB. 7.1 - (suite)

-
- ^a Positions calculées avec un modèle d'hamiltonien développé à l'ordre six pour le niveau de base et six pour la diade.
- ^b $\sigma_{obs} - \sigma_{calc}$ ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).
- ^c Données tirées de la Réf. [101], enregistrées à $T = 296. \text{ K}$.
- ^d $2\sigma(\gamma_{obs})/\gamma_{obs}$, où les $\sigma(\gamma_{obs})$ sont les déviations standard des mi-largeurs obtenues par ajustement de profils.
- ^e Coefficients d'élargissement calculés à la vitesse thermique moyenne dans le mélange de gaz, avec $l_{1_{max}} = 6$ et $q_{max} = 12$.
- ^f *o.m.c.* = $(\gamma_{obs} - \gamma_{calc})/\gamma_{obs}$ ou $(\gamma_{obs} - \gamma'_{calc})/\gamma_{obs}$.
- ^g Données calculées avec $l_{1_{max}} = 6$ et $q_{max} = 12$, en intégrant sur la distribution des modules des vitesses relatives dans le gaz. Ce calcul est effectué en prenant huit points de quadrature et une vitesse de troncature de l'intégrale égale à quatre fois la vitesse thermique moyenne dans le gaz.
- ^h Prédiction des exposants de température des coefficients d'élargissement (cf. p. 150).
- ⁱ Attributions. Les symétries des niveaux inférieurs, les indices de fonction propre des niveaux inférieurs et supérieurs des transitions sont indiqués.
-

TAB. 7.1 - (*suite*)

$T = 296. K$, $\circ : A_{1,2}$, $\times : E$, $\cdot : F_{1,2}$.

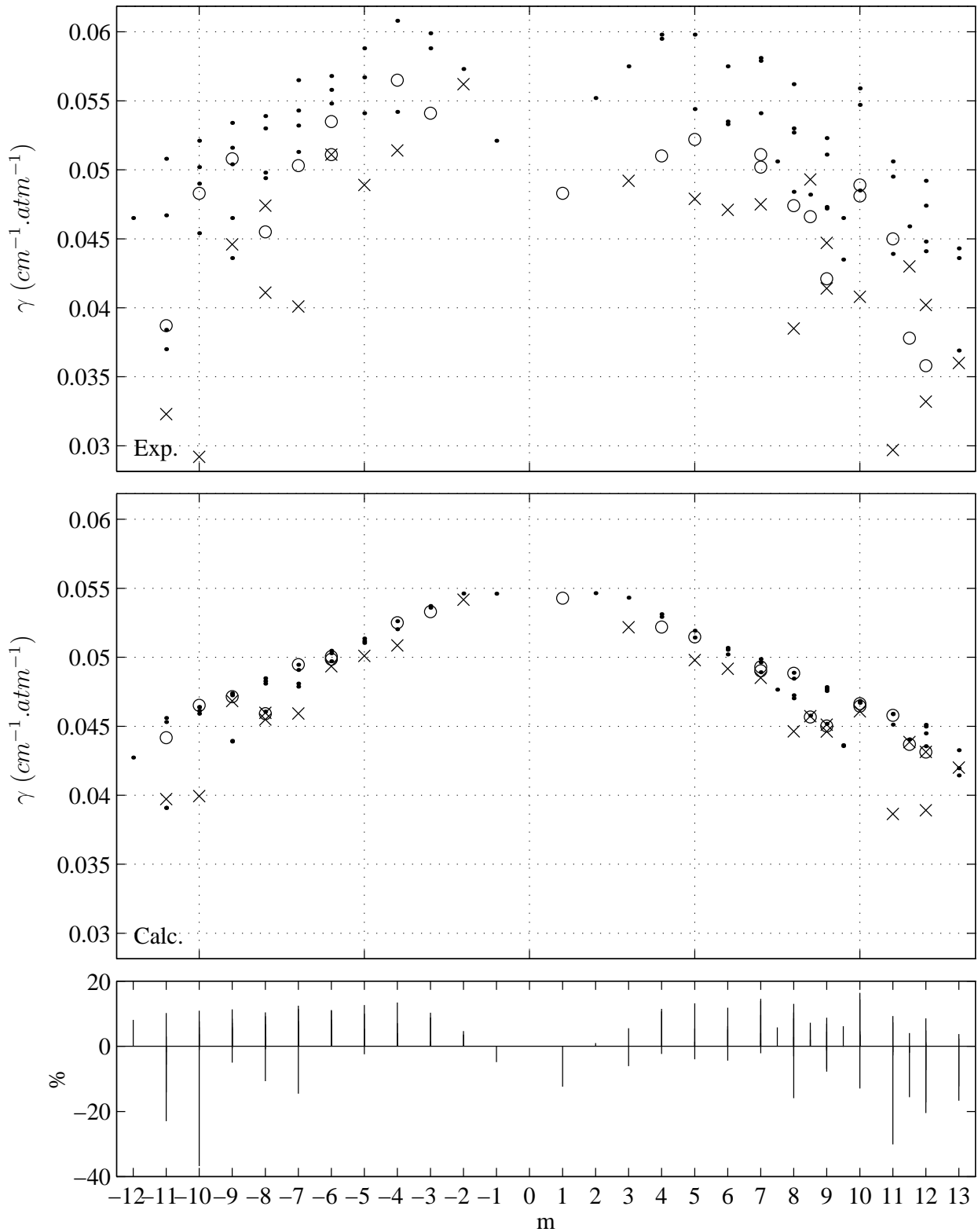
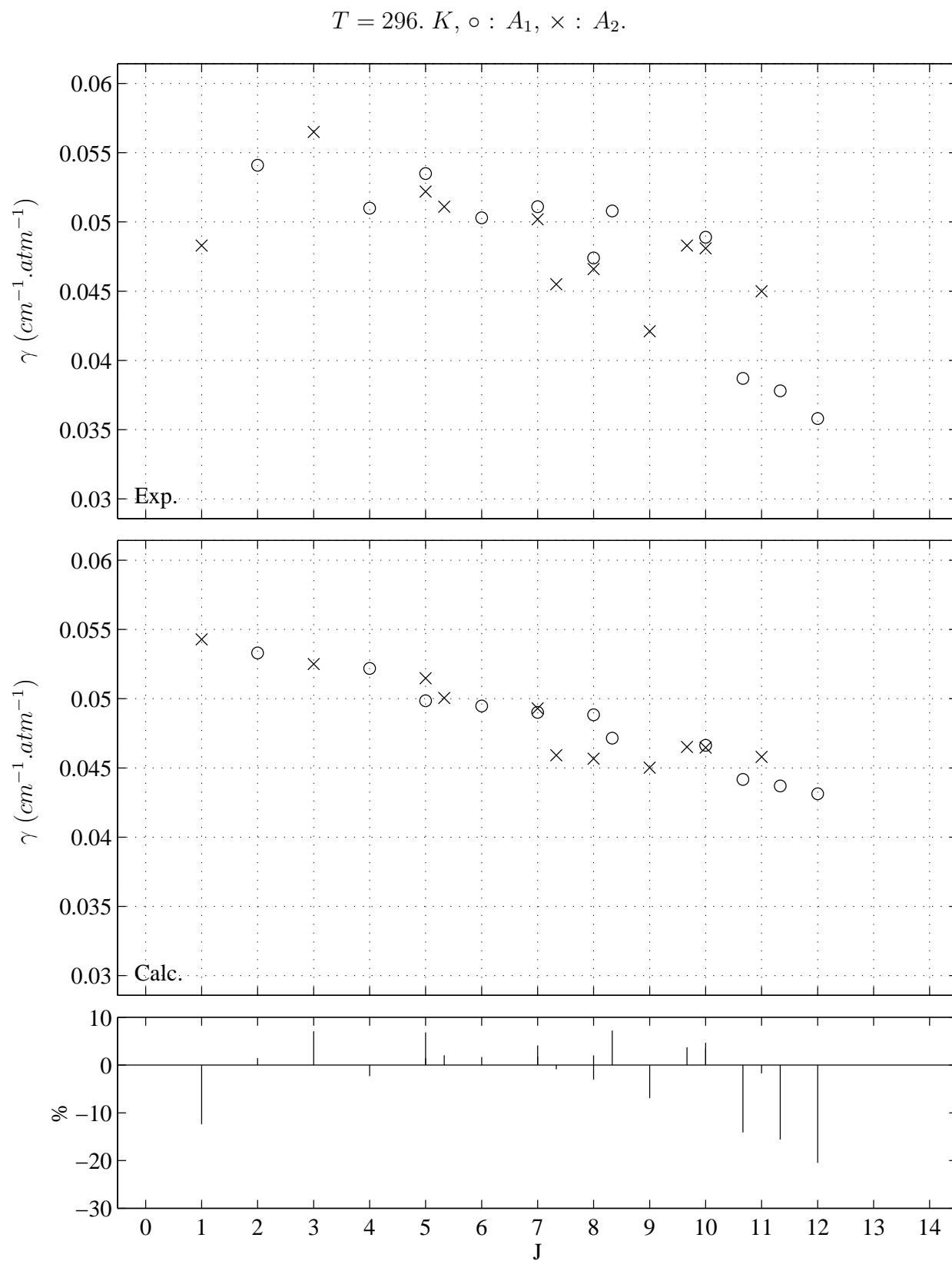


FIG. 7.4 - Elargissements collisionnels dus à l'argon dans la bande ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$

FIG. 7.5 - Elargissements collisionnels dans la bande ν_4 en fonction de J_s . Symétries A

$T = 296. K.$

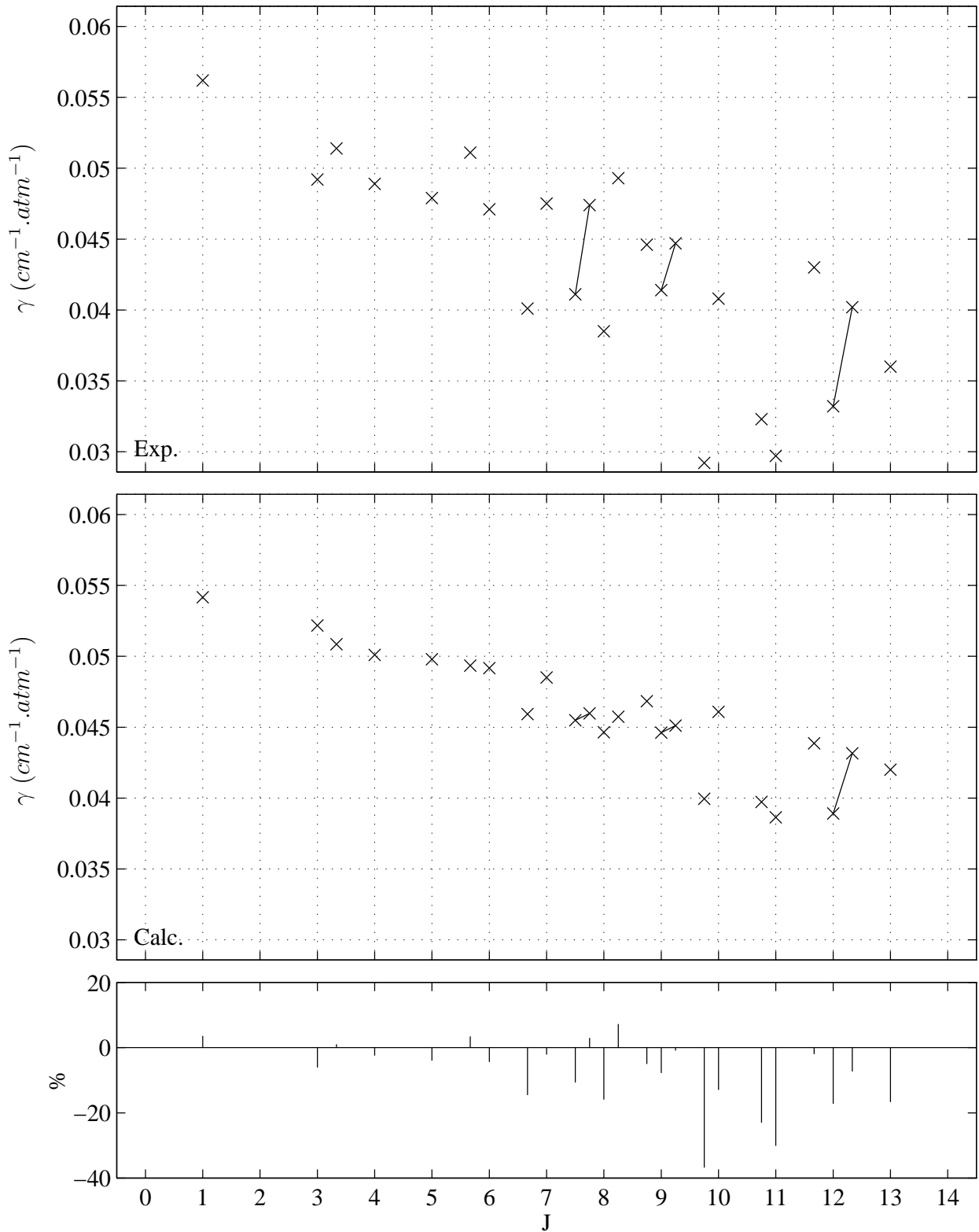
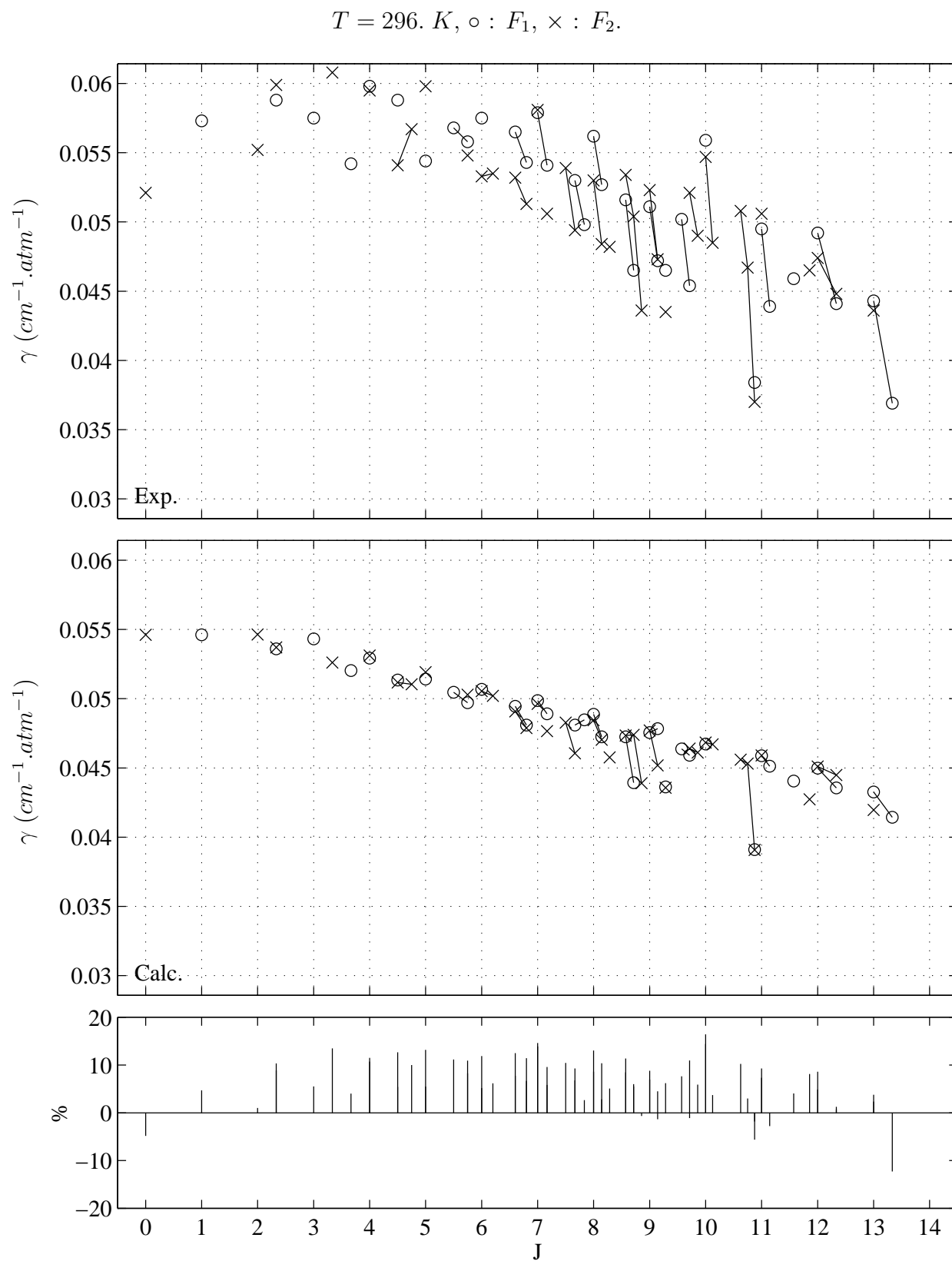


FIG. 7.6 - Elargissements collisionnels dans la bande ν_4 en fonction de J_s . Symétries E

FIG. 7.7 - Elargissements collisionnels dans la bande ν_4 en fonction de J_s . Symétries F

Corrélations des données avec les indices de fonction propre des niveaux supérieurs des transitions

Remarquons d'abord que ce type de corrélations a été observé avec les indices de fonction propre des niveaux inférieurs des transitions. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 8.

Ces corrélations sont représentées sur les figures 7.5, 7.6 et 7.7. Sur ces figures, les dénominations A_1 , A_2 , E , F_1 ou F_2 se rapportent aux niveaux supérieurs des transitions. Les données sont représentées en fonction de J_s . Le déplacement d'une donnée par rapport à une valeur de J_s dépend linéairement de l'indice de fonction propre α_s . Si, pour une branche fixée, une valeur de J_s fixée, une symétrie fixée, il apparaît plusieurs valeurs de α_s , alors les données correspondantes sont reliées par des segments.

Symétries A Il y a trop peu de données pour observer les corrélations que nous évoquons (cf. figure 7.5). On peut toutefois remarquer que l'ordre relatif, à J_s fixé, des données calculées de symétrie A_1 et A_2 est, pour la plupart des transitions, cohérent avec celui des données observées.

Symétries E Sur la figure 7.6, des corrélations s'observent pour trois séries de deux transitions dans les branches P et R . Une explication de ces corrélations est la suivante : Les contributions inélastiques à la fonction S_2 dues à l'opérateur prépondérant, de rang trois, perdent de leurs importances à mesure que α_s croît. Dans le même temps, la contribution de rang trois du terme de réorientation perd aussi de l'importance. Il faut donc penser que le terme $S_{2,fi}^{middle, l_1=3}$ décroît plus rapidement que le terme $S_{2,f}^{outer, l_1=3}$ pour justifier les croissances systématiques des coefficients d'élargissement pour ces couples de transitions.

Symétries F Nous disposons ici d'un nombre plus important de données. Les corrélations des coefficients d'élargissement avec α_s sont représentées sur la figure 7.7. Pour ce type de symétrie, on observe aussi des corrélations des données avec α_s (pour des transitions de branche P et R), avec un comportement opposé à celui des transitions de type E . Globalement, les coefficients d'élargissement décroissent avec l'indice de fonction propre des niveaux supérieurs des transitions.

Ici, comme pour les symétries E , la contribution $S_{2,f}^{outer, l_1=3}$ perd de l'importance tandis que les contributions $S_{2,f}^{outer, l_1=4 \text{ ou } 6}$ en gagnent. Par contre, le terme $S_{2,fi}^{middle}$ ne contient pas de partie avec $l_1 = 3$. C'est pourquoi on observe cette décroissance systématique.

On peut aussi remarquer que les différences entre données observées et calculées ont tendance à avoir toutes le même signe, et ceci surtout pour les données de symétrie F (figure 7.7). Nous pensons que cette caractéristique est principalement due au manque de contributions non-diagonales vibrationnelles à la fonction S_2 .

Canaux principaux de relaxation, détail des calculs

Afin d'illustrer les différences qualitatives pouvant exister entre les symétries A , E et F dans les processus de relaxation, nous avons représenté le détail des calculs dans les niveaux supérieurs et inférieurs de trois transitions données, à paramètre d'impact fixé, sur les figures 7.8 à 7.13. Nous avons considéré les transitions

- $P(6) A_2 1 1$, située à $\sigma = 1270.7852 \text{ cm}^{-1}$ (figures 7.8 et 7.9).

$$\sigma = 1270.7852 \text{ cm}^{-1}, r_c = 3.6 \text{ \AA}, b = 4 \text{ \AA}, S_{2,fi} = -.032.$$

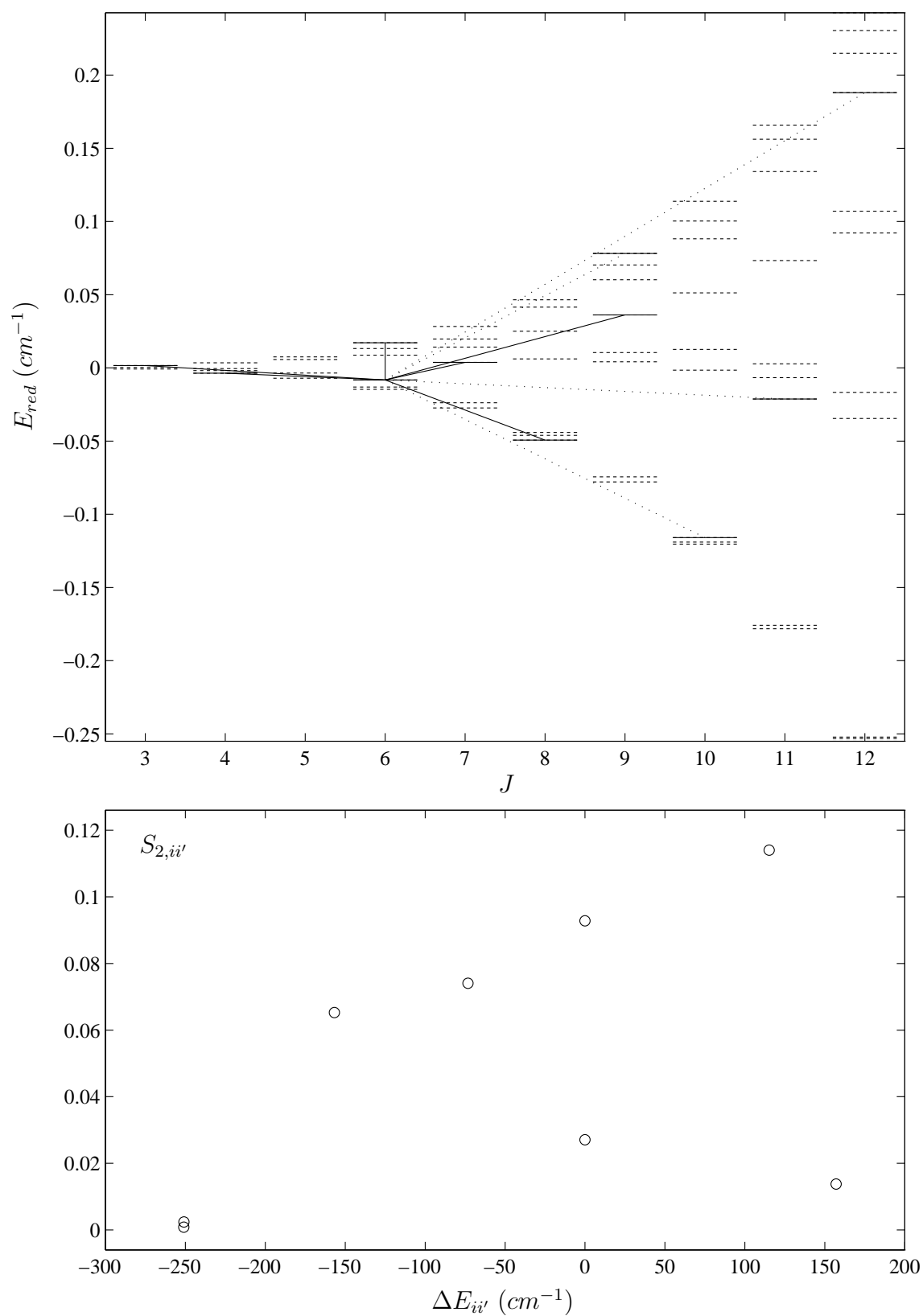


FIG. 7.8 - Détail des calculs, transition $P(6) A_2 1 1$, niveau inférieur

$$\sigma = 1270.7852 \text{ cm}^{-1}, r_c = 3.6 \text{ \AA}, b = 4 \text{ \AA}, S_{2,fi} = -.032.$$

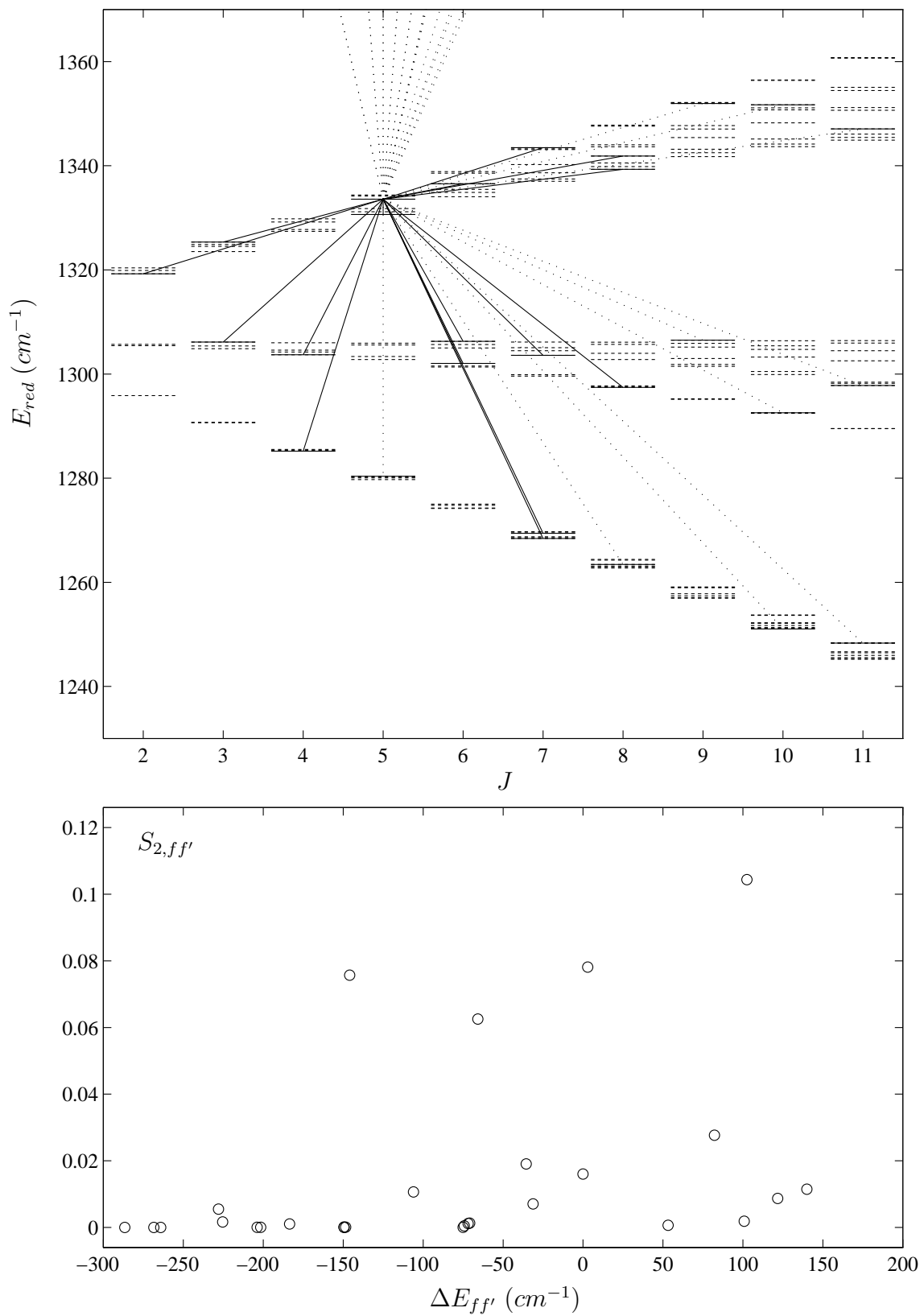


FIG. 7.9 - Détail des calculs, transition $P(6) A_2 1 1$, niveau supérieur

$$\sigma = 1271.5897 \text{ cm}^{-1}, r_c = 3.6 \text{ \AA}, b = 4 \text{ \AA}, S_{2,fi} = -.065.$$

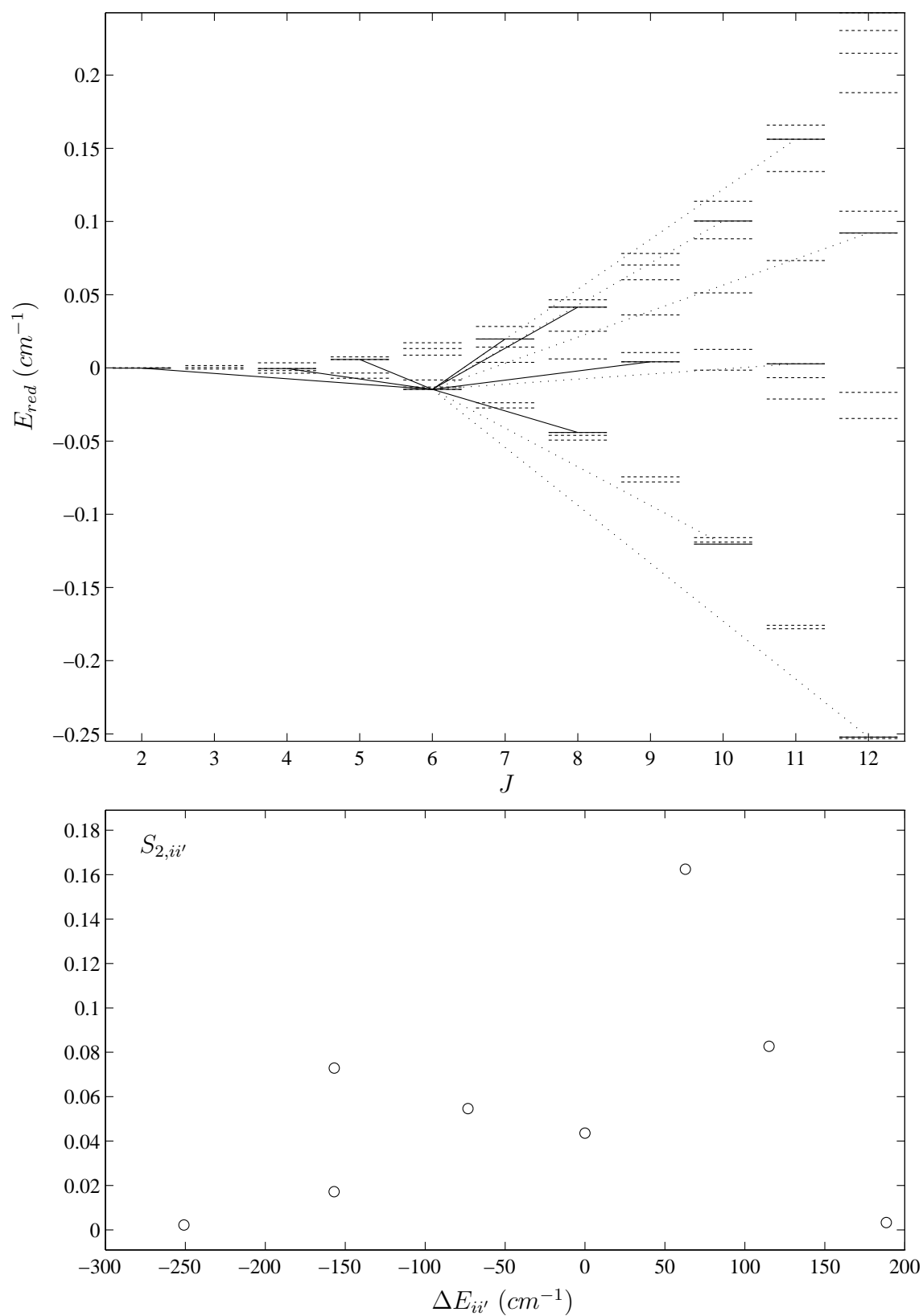


FIG. 7.10 - *Détail des calculs, transition P(6) E 1 3, niveau inférieur*

$$\sigma = 1271.5897 \text{ cm}^{-1}, r_c = 3.6 \text{ \AA}, b = 4 \text{ \AA}, S_{2,fi} = -.065.$$

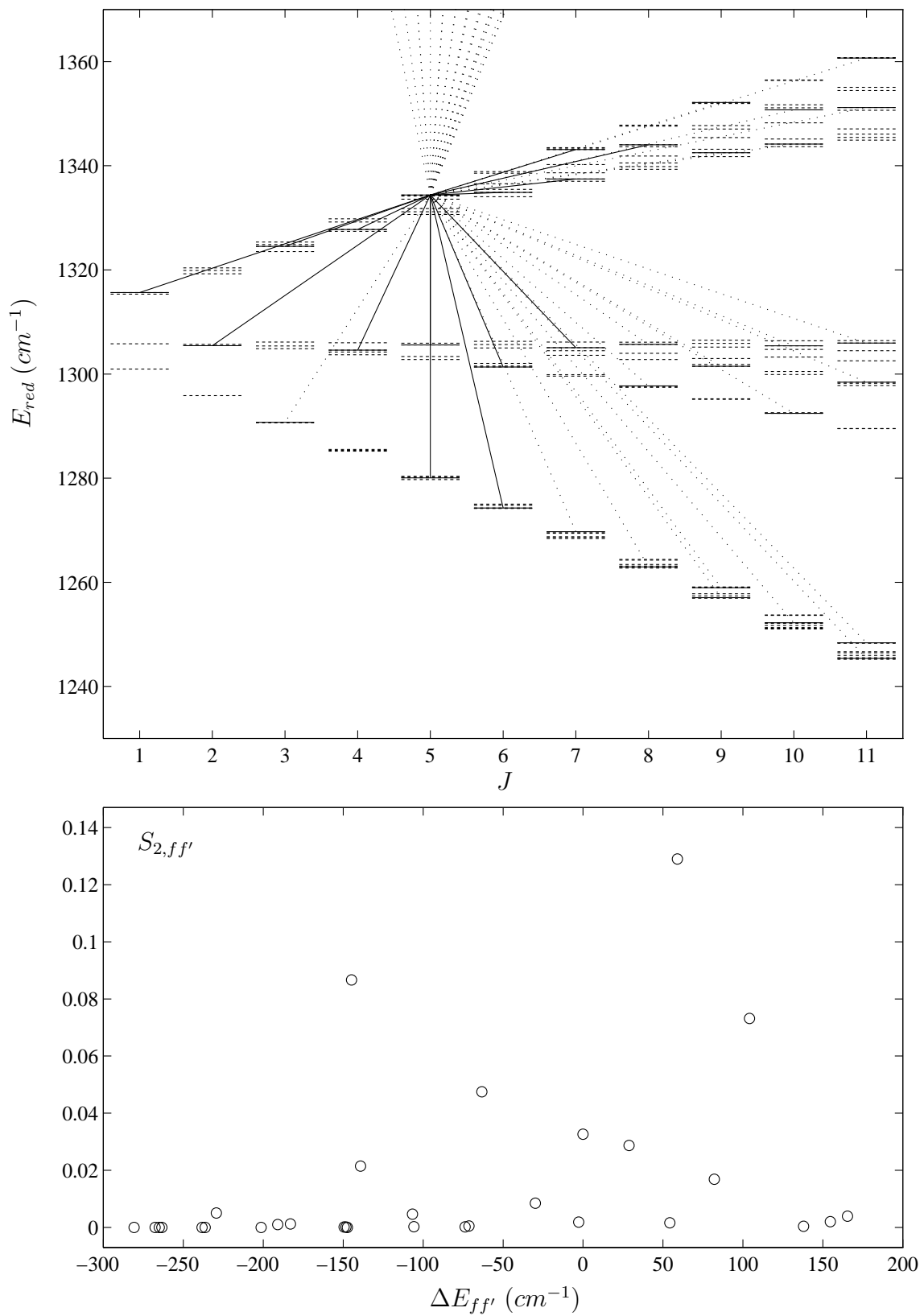


FIG. 7.11 - Détail des calculs, transition $P(6) E 1 3$, niveau supérieur

$$\sigma = 1271.4070 \text{ cm}^{-1}, r_c = 3.6 \text{ \AA}, b = 4 \text{ \AA}, S_{2,fi} = -.042.$$

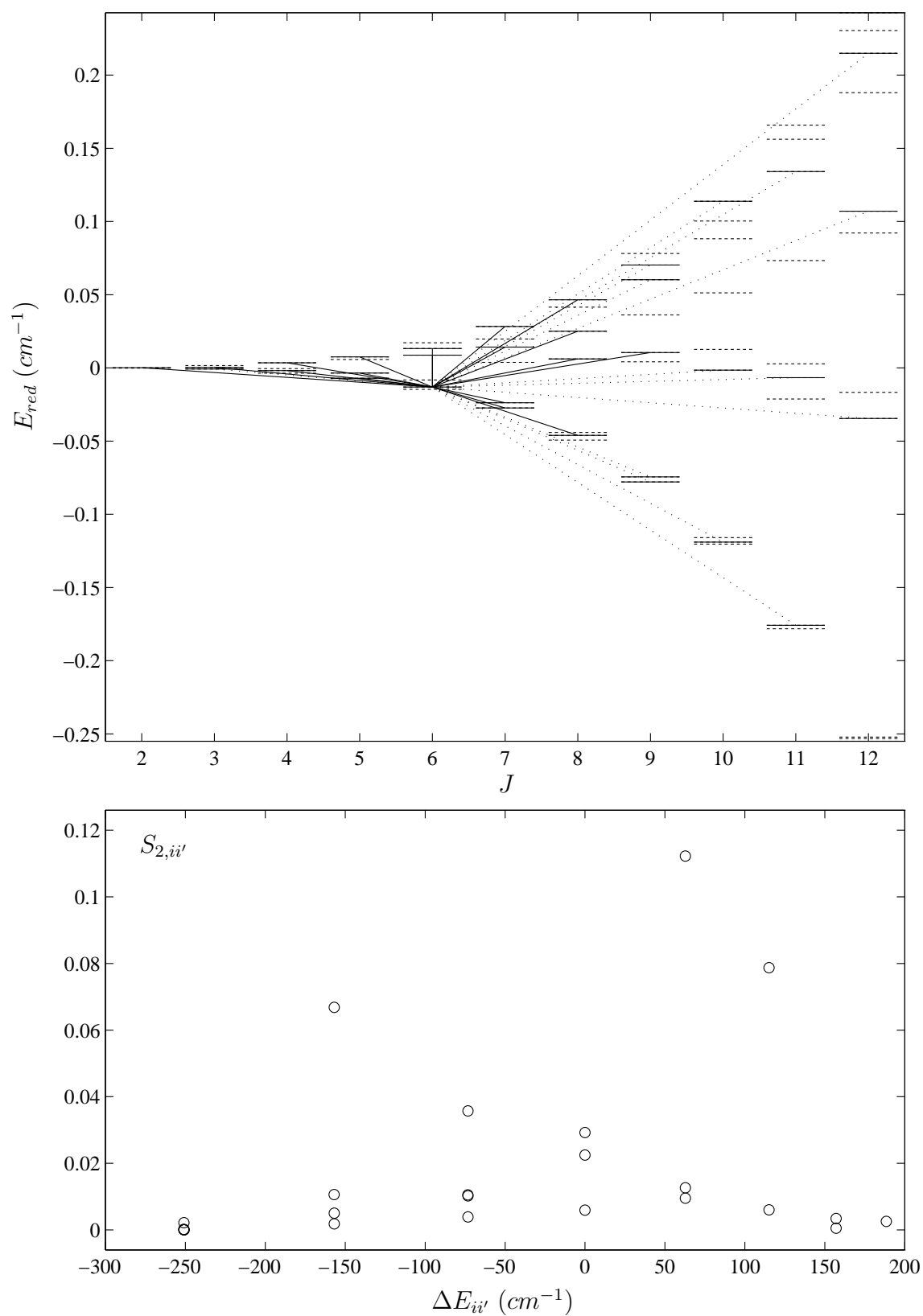


FIG. 7.12 - Détail des calculs, transition $P(6) F_2 1 4$, niveau inférieur

$$\sigma = 1271.4070 \text{ cm}^{-1}, r_c = 3.6 \text{ \AA}, b = 4 \text{ \AA}, S_{2,fi} = -.042.$$

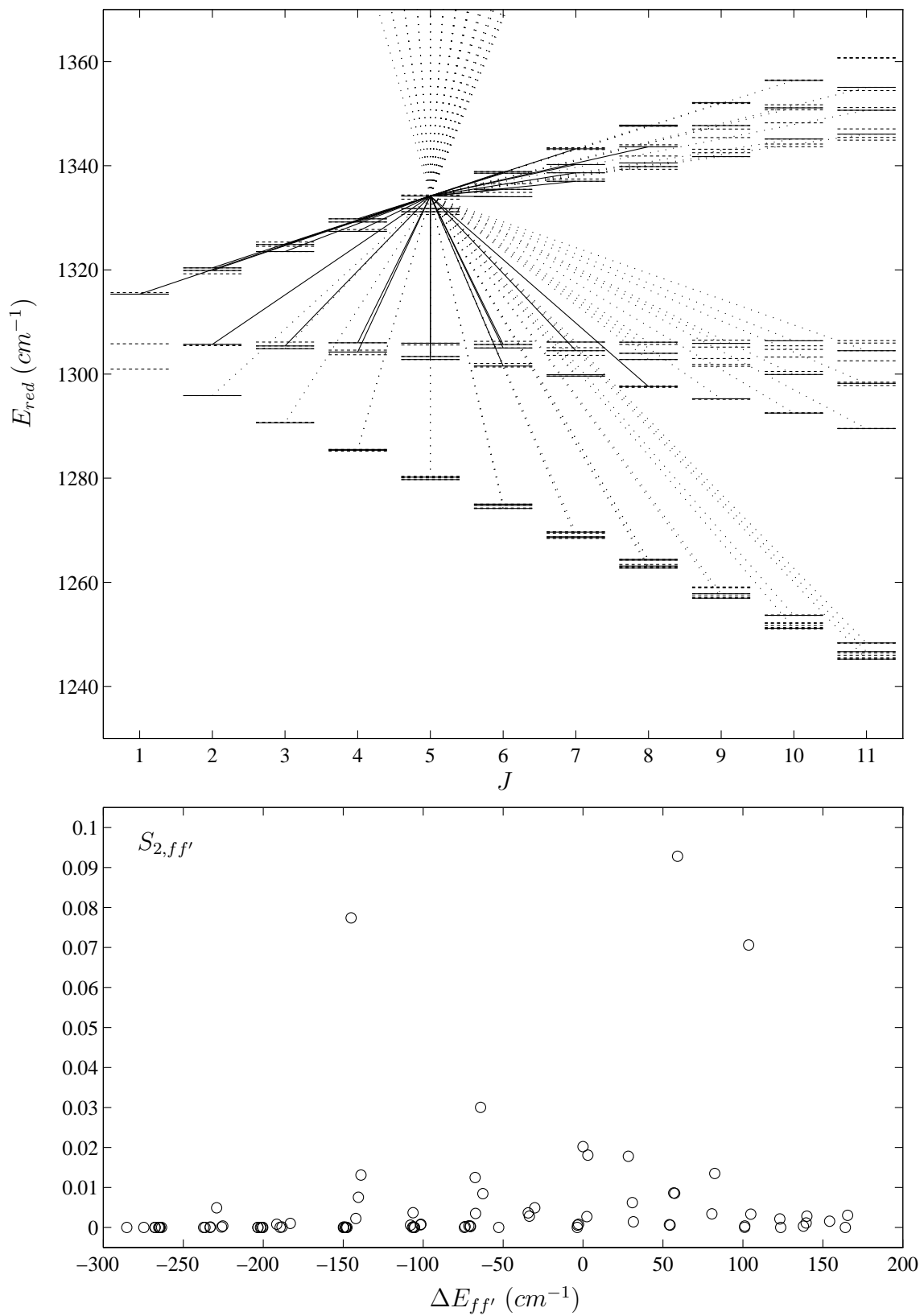


FIG. 7.13 - Détail des calculs, transition $P(6) F_2 1 4$, niveau supérieur

- $P(6) E 1 3$, située à $\sigma = 1271.5897 \text{ cm}^{-1}$ (figures 7.10 et 7.11).
- $P(6) F_2 1 4$, située à $\sigma = 1271.4070 \text{ cm}^{-1}$ (figures 7.12 et 7.13).

Les termes inélastiques individuels $S_{2,ff'}^{outer}$ et $S_{2,ii'}^{outer}$ sont représentés sur chaque figure en fonction de l'énergie échangée au cours d'une collision. Les valeurs du paramètre d'impact et de la distance minimale d'approche (dans le modèle de trajectoire parabolique) sont aussi indiquées.

Dans les parties supérieures des figures, les niveaux d'énergie reliés au niveau inférieur ou supérieur d'une transition sont représentés en traits pleins. Les contributions à la fonction S_2 sont symbolisées par des segments joignant les niveaux d'énergie. Un segment en trait plein signifie que la contribution correspondante est supérieure à un pourcent de la contribution maximale de la fonction S_2 pour le niveau (inférieur ou supérieur) de la transition que l'on considère et le paramètre d'impact que l'on considère. Ce mode de représentation, somme toute un peu lourd, illustre bien la notion de canaux principaux que nous avons évoqué dans la section 7.1.3.

Faisons quelques commentaires sur ces figures.

- Sur toutes les figures les contributions principales à la fonction S_2 correspondent à $|\Delta J| \leq 4$ ou $|\Delta E| \leq 300. \text{ cm}^{-1}$.
- Pour les niveaux supérieurs des transitions représentés sur les figures 7.9, 7.11 et 7.13, il existe un nombre important de contributions négligeables avec des écarts d'énergie petits. Aucune règle simple ne permet de les éliminer, a priori, des calculs. On voit d'ailleurs apparaître parmi celles-ci :
 - Des contributions diagonales (dans le sens où $\Delta J = 0$).
 - Des “faisceaux” de contributions partant vers les énergies supérieures. Ce sont en fait des contributions non-diagonales vibrationnelles entre ν_4 et ν_2 (cf. figure 1.5) qui résultent de l'hybridation des fonctions propres entre ces deux modes vibrationnels.
- Dans ces mêmes niveaux supérieurs, les contributions principales à la fonction S_2 calculées sont bien diagonales vibrationnellement, mais elles ne correspondent pas forcément à la même sous-bande de CORIOLIS. Nous verrons, dans le chapitre 8, que c'est aussi le cas pour la bande ν_3 .

Ce qui vient d'être dit constitue aussi une illustration de l'effet de la statistique des niveaux d'énergie dans les processus de relaxation. En effet, les nombres de niveaux atteints et les allures des contributions aux fonctions S_2 sont significativement différents lorsque l'on compare les trois types de transitions : A, E ou F. Notons enfin que les effets que nous décrivons dépendent énormément des transitions particulières que l'on peut être amené à considérer.

Ajustement des paramètres du potentiel atome-atome

Au cours des premières étapes de nos calculs, nous avons d'abord pensé à ajuster les paramètres de notre potentiel sur les élargissements collisionnels expérimentaux. Nous avons alors utilisé une méthode des moindres carrés non-linéaire pondérés par les déviations standard des données expérimentales nécessitant, en outre, un calcul numérique des dérivées des données calculées par rapport aux paramètres du potentiel.

Même avec des contraintes fortes sur l'ajustement, ces calculs nous ont amené à des valeurs aberrantes des paramètres sans améliorations substantielles des résultats. Nous avons donc abandonné ces calculs et fixé les paramètres du potentiel atome-atome à partir des informations disponibles dans la littérature (cf. chapitres 2 et 6).

Déplacements collisionnels

Nous avons aussi entrepris ces calculs en introduisant le terme de déphasage vibrationnel S_1 et en faisant dépendre les paramètres du potentiel atome-atome de la bande vibrationnelle de la molécule.

Nous avons alors utilisé une méthode d'ajustement simultané des élargissements et déplacements expérimentaux sur les données calculées. Ces calculs ont fourni, dans le meilleur des cas, un déplacement pratiquement constant en fonction de la branche, de J et de la symétrie des transitions.

Un calcul plus réaliste de ces déplacements nécessiterait d'introduire des contributions ro vibrationnelles au potentiel atome-atome. Aussi, étant donnée la complexité de tels calculs, nous n'avons pas continué sur cette voie.

Modifications de la vitesse de collision en fonction des énergies échangées

Un des principaux problèmes des calculs semi-classiques est l'utilisation de lois de conservation d'énergie et de moment angulaire approximatives.

Aussi, certains auteurs ont-ils proposé de tenir compte de l'énergie échangée au cours d'une collision dans le bilan d'énergie cinétique. On utilise alors, au lieu de la vitesse thermique relative moyenne dans le gaz, une vitesse que nous choisissons de définir par

$$v_{ii' (ou ff')} = \frac{\bar{v}}{2} \left[1 + \left(1 - \frac{\sigma_{ii' (ou ff')}}{\sigma_0' T} \right)^{1/2} \right], \quad (7.7)$$

où \bar{v} est la vitesse thermique moyenne et $\sigma_0' = 4K_B/\pi hc$. $\sigma_{ii' (ou ff')}$ est la quantité d'énergie (en unité de nombres d'onde) échangée au cours d'un choc.

Les calculs effectués avec cette modification sur les données du tableau 7.1 n'ont pas apporté d'améliorations marquantes. De plus, quelques incohérences sont apparues :

- Certaines contributions à la fonction S_2 deviennent artificiellement grandes. C'est le cas de termes $S_{2,ff'}$ non-diagonaux vibrationnels associés à des écarts d'énergie supérieurs à $200. \text{ cm}^{-1}$.
- Pour certaines valeurs de r_c dans la région de puits du potentiel isotrope, il arrive que $v_c'^2 < 0$, ce qui n'a certainement aucun sens physique.

Nous n'avons donc, là encore, pas persisté sur cette voie.

Intégration des données sur la distribution des modules des vitesses relatives

Jusqu'à présent, les calculs ont été effectués à l'énergie cinétique thermique moyenne dans le gaz. Il nous reste donc à voir quels sont les effets de la prise en compte de la moyenne sur la distribution des modules des vitesses relatives dans le milieu [relation (4.54)].

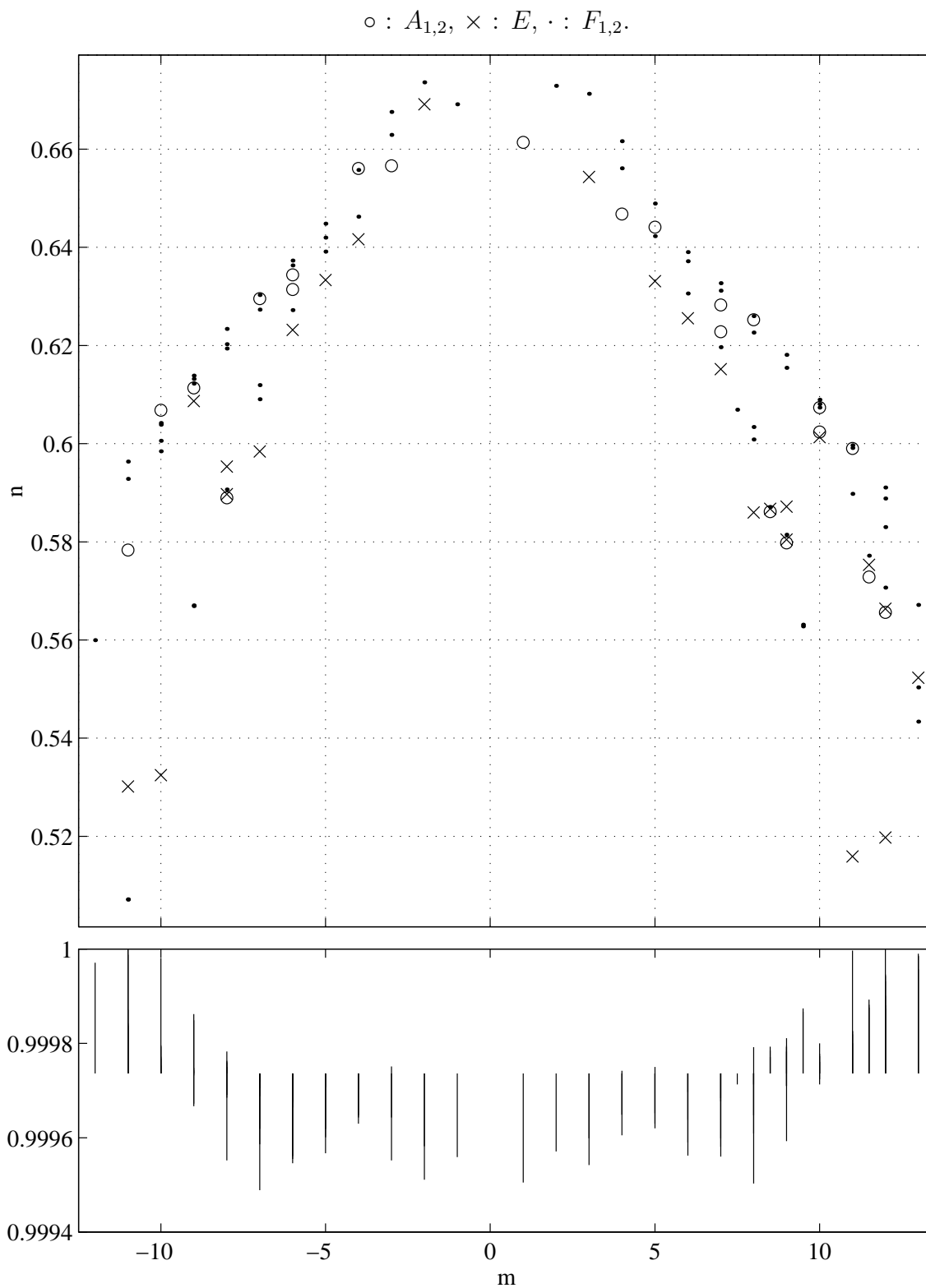


FIG. 7.14 - *Exposants de température calculés en fonction de m.* Les valeurs numériques correspondantes sont données dans le tableau 7.1. Les coefficients de corrélation des régressions linéaires (rapportés à leur valeur moyenne) sont aussi représentés

Nous avons réalisé numériquement cette moyenne en utilisant une méthode de quadrature de GAUSS-LEGENDRE avec huit points de quadrature et en prenant comme limite supérieure de l'intégrale quatre fois la valeur de \bar{v} .

Les résultats de ces calculs sont reportés dans le tableau 7.1. Pour environ cinquante transitions, les différences entre élargissements observés et calculés sont plus importantes que lorsqu'il n'y a pas d'intégration sur la distribution des vitesses.

Pour ces transitions, des contributions artificiellement grandes, à basse température (au premier point de quadrature), sont incluses à la fonction S_2 , si bien que les données calculées sont systématiquement surestimées. Notons quand même que pour une grande partie des transitions, les différences entre observées et calculées diminuent de quelques pourcents.

Toutefois, les différences importantes dont nous avons déjà parlé ne sont pas corrigées par cette moyenne. Nous avons donc décidé, dans la suite, de continuer à effectuer nos calculs de coefficients d'élargissement à la vitesse thermique moyenne dans le gaz.

Un exemple d'extension : Prédiction des exposants de température des données

Dans le chapitre 2, nous avons rappelé la définition des exposants de température des coefficients d'élargissement [relation (2.11), p. 38]. Pour effectuer cette prédiction, nous avons utilisé les données calculées à $T = 296. K$ et calculé d'autres jeux de données à $T = 350., 400., 500., 700.$ et $1000. K$. Nous avons ensuite écrit un code réalisant l'ajustement linéaire [206] d'un polynôme d'ordre un sur les courbes $\log(\gamma(T)/\gamma(T_0))$ en fonction de $\log(T_0/T)$ pour chaque donnée.

Les valeurs des exposants de température n sont reportées dans le tableau 7.1. Elles sont aussi représentées en fonction de m sur la figure 7.14. Sur cette figure, nous avons aussi représenté les coefficients de corrélation (rapportées à leur valeur moyenne) des régressions linéaires effectuées sur chaque donnée. Nous voyons que cette prédiction fait apparaître une dépendance des exposants de température avec m (ou J) et la symétrie des transitions.

Nous ne disposons pas, pour cette paire moléculaire, de données expérimentales comme éléments de comparaison. Toutefois, si nous nous référons à une étude expérimentale des exposants de température dans la bande ν_4 de $^{12}CH_4$ perturbé par l'air [99], nous voyons que notre prédiction sous-estime l'étalement des valeurs de n (à m fixé).

Chapitre 8

Elargissements collisionnels dans la bande ν_3

Dans ce chapitre, nous présentons et commentons des calculs analogues à ceux du chapitre 7 pour deux jeux de données relatifs à la bande ν_3 de $^{12}CH_4$. Les données expérimentales nous ont été fournies par le professeur A.S. PINE du National Institute of Standards and Technology.

Les niveaux d'énergie de la bande ν_3 présentent une structure en amas qui ressemble à celle des niveaux de la bande ν_4 (cf. figures 1.5, 1.6 et 1.7). Nous allons donc pouvoir confirmer et étendre, à partir de données de branche Q plus nombreuses, les interprétations des effets collisionnels développées dans le chapitre 7.

8.1 La branche Q de ν_3

8.1.1 Premier jeu de données expérimentales

Un exemple de spectre expérimental est représenté sur la figure 8.1. Ce spectre a été enregistré à une pression totale de 200. *torr*. Nous avons ajouté, comme pour la figure 7.3, les attributions des transitions expérimentales. Les caractéristiques des enregistrements sont les suivantes :

- Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à différence de fréquence accordable [118]. La largeur de sa fonction d'appareil est inférieure à un pourcent de la largeur DOPPLER moyenne des transitions étudiées.
- Les pressions totales d'enregistrement des spectres valent 10., 20., 50., 100., 200. et 500. *torr*. Le rapport de pression du méthane ($^{12}CH_4$ à 99.97 %) dans l'argon vaut 1. pour 760.
- La température d'enregistrement est de $296. \pm 1. K$.
- Un spectre basse pression (0.105 *torr* de méthane pur) a été utilisé pour la détermination des nombres d'onde de référence. Aux pressions intermédiaires (jusqu'à 100. *torr*), les spectres ont été ajustés de manière satisfaisante sur une somme de profils de RAUTIAN (cf. section 4.1.3). En utilisant les paramètres ainsi ajustés pour une prédiction de spectre à pression plus élevée, des différences importantes (et non-linéaires avec la pression) sont apparues.

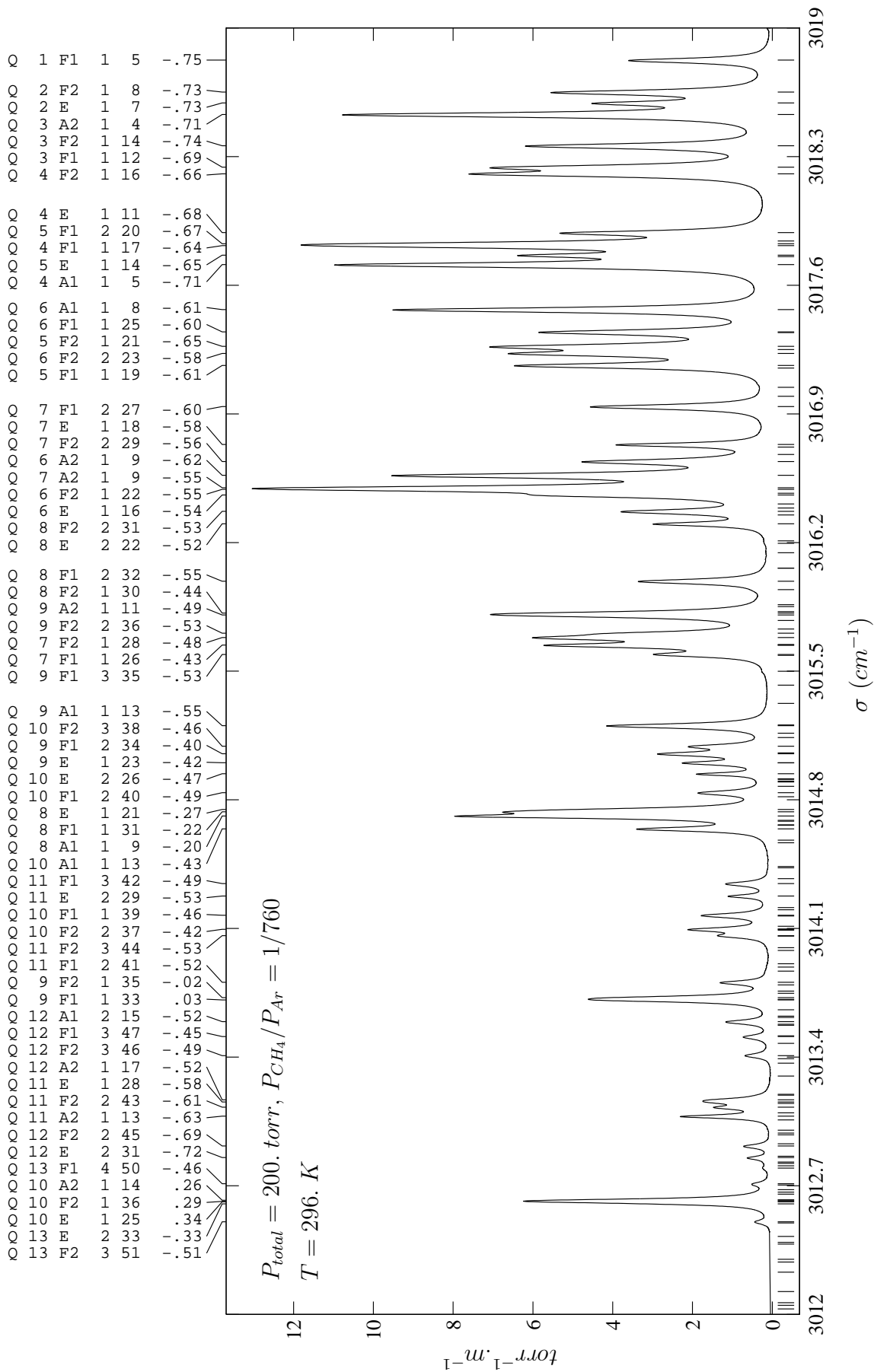


FIG. 8.1 - Branche Q de la bande ν_3 de $^{12}CH_4$. Transitions du méthane perturbé par l'argon correspondant à la Réf. [118]

Ces déviations sont une signature du line-mixing, qui ne fut pas pris en compte dans cette étude. On peut donc s'attendre, à plus forte raison, à rencontrer ce phénomène dans des spectres atmosphériques de cette région.

8.1.2 Comparaisons des calculs aux observations

Les comparaisons entre positions, intensités et coefficients d'élargissement mesurés et calculés sont rassemblées dans le tableau 8.1. Les coefficients d'élargissement ont été calculés sans intégration sur la distribution des modules des vitesses relatives, avec $l_{1,max} = 6$ et $q_{max} = 12$.

Ces coefficients sont aussi représentés sur les figures 8.2, 8.3, 8.4 et 8.5 de la même façon que les figures correspondantes du chapitre 7 (p. 136–139).

Positions et intensités

On peut remarquer que les différences entre positions calculées et observées ont pratiquement toutes le même signe. En fait, les paramètres d'hamiltonien que nous utilisons ont été ajustés sur des positions expérimentales sans tenir compte des déplacements des raies [215, 216]. C'est pour cette raison que les positions calculées sont presque toujours surestimées.

Les intensités calculées sont en accord satisfaisant avec les données expérimentales correspondantes (les différences sont en général inférieures à 2. % pour les raies les plus intenses).

Variations des élargissements avec m et les symétries des transitions

Ces variations sont représentées sur les figures 8.2 à 8.5. Nous pouvons faire des remarques analogues à celles que nous avons faites sur les données de la bande ν_4 :

- L'allure générale de la variation des données avec m (ou J_i) est correctement reproduite par nos calculs.
- Pour une valeur de J fixée, les données calculées sont bien moins étalées que les élargissements expérimentaux.
- L'ordre des données calculées avec les symétries des transitions correspondantes est, la plupart du temps, cohérent avec l'expérience.
- On trouve, comme dans ν_4 , un petit nombre de transitions de type E , avec de grandes valeurs de J , pour lesquelles les différences entre calcul et expérience dépassent 20. %.
- On note que les différences entre observés et calculés ont tendance à avoir toutes le même signe, surtout pour les transitions de type F . Ceci souligne, comme dans ν_4 , le manque de contributions vibrationnelles à la fonction S_2 .

Corrélations des données avec les indices de fonction propre des niveaux supérieurs des transitions

Ces corrélations sont représentées sur les figures 8.3 à 8.5, en utilisant le même mode de représentation que pour les données de ν_4 (cf. figures 7.5 à 7.7).

σ_{calc}^a (cm^{-1})	$\Delta\sigma^b$	I_{calc}^c ($cm^{-2}.MPa^{-1}$)	$\Delta I/I^d$	γ_{obs}^e ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	$\Delta\gamma_{obs}^f$	γ_{calc}^g ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	<i>o.m.c.</i> ^h	<i>Attr.</i> ⁱ	C_i	α_i	α_s
3012.503905	−.515	1.16	−5.3%	.4482	7.4%	.4334	3.3%	Q(13)	F_2	3	51
3012.601874	−.334	.79	4.3%	.4276 ^j		.3378	21.0%	Q(13)	E	2	33
3012.612443	.337	3.75	−.1%	.4276 ^j		.4072	4.8%	Q(10)	E	1	25
3012.615387	.293	5.63	−.1%	.4276 ^j		.4074	4.7%	Q(10)	F_2	1	36
3012.621223	.257	9.37	.0%	.4276	.4%	.4076	4.7%	Q(10)	A_2	1	14
3012.710756	−.456	1.20	−4.9%	.4581	10.1%	.4344	5.2%	Q(13)	F_1	4	50
3012.853523	−.723	1.40	4.2%	.4447	5.4%	.4219	5.1%	Q(12)	E	2	31
3012.916722	−.692	2.07	−3.0%	.4460	3.6%	.4318	3.2%	Q(12)	F_2	2	45
3013.078673	−.633	5.75	−2.0%	.3763	2.9%	.4304	−14.4%	Q(11)	A_2	1	13
3013.127582	−.612	3.41	−5.6%	.4176	2.7%	.4333	−3.8%	Q(11)	F_2	2	43
3013.156054	−.584	2.27	−1.2%	.4785	10.2%	.4313	9.9%	Q(11)	E	1	28
3013.167626	−.516	3.45	−1.6%	.4899	5.4%	.4386	10.5%	Q(12)	A_2	1	17
3013.408326	−.486	2.09	−3.8%	.4826	5.1%	.4402	8.8%	Q(12)	F_2	3	46
3013.511983	−.453	2.13	1.4%	.5174	1.6%	.4406	14.8%	Q(12)	F_1	3	47
3013.593121	−.521	3.58	−1.4%	.4944	.9%	.4408	10.8%	Q(12)	A_1	2	15
3013.711140	.030	8.44	−.6%	.4346	.5%	.4309	.9%	Q(9)	F_1	1	33
3013.723783	−.023	8.42	−.7%	.4557	.6%	.4311	5.4%	Q(9)	F_2	1	35
3013.807002	−.522	3.56	−2.5%	.4487	2.9%	.4437	1.1%	Q(11)	F_1	2	41
3014.061052	−.532	3.51	1.5%	.5236	1.5%	.4468	14.7%	Q(11)	F_2	3	44
3014.095894	−.424	5.51	3.1%	.4725	.7%	.4484	5.1%	Q(10)	F_2	2	37
3014.172217	−.457	5.39	1.6%	.5139	1.0%	.4505	12.3%	Q(10)	F_1	1	39
3014.276969	−.529	2.38	−1.0%	.3626	4.1%	.4014	−10.7%	Q(11)	E	2	29
3014.344651	−.491	3.60	−.1%	.5092	2.5%	.4477	12.1%	Q(11)	F_1	3	42
3014.642114	−.434	9.48	−.5%	.4686	.6%	.4560	2.7%	Q(10)	A_1	1	13

TAB. 8.1 - Elargissements collisionnels dans la branche Q de la bande ν_3 de $^{12}CH_4$ perturbé par l'argon

σ_{calc} (cm^{-1})	$\Delta\sigma$	I_{calc} ($cm^{-2}.MPa^{-1}$)	$\Delta I/I$	γ_{obs} ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	$\Delta\gamma_{obs}$	γ_{calc} ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	<i>Attr.</i>	C_i	α_i	α_s
3014.711884	-.204	19.94	-.2%	.4621	.5%	.4522	2.1%	Q(8)	A_1	1	9
3014.735064	-.224	11.88	.2%	.4881	.4%	.4527	7.2%	Q(8)	F_1	1	31
3014.747281	-.271	7.90	.1%	.4923	.9%	.4524	8.1%	Q(8)	E	1	21
3014.838782	-.492	5.54	-.6%	.5320	2.2%	.4561	14.3%	Q(10)	F_1	2	40
3014.941724	-.474	3.78	-2.1%	.3301	4.8%	.3989	-20.8%	Q(10)	E	2	26
3015.001839	-.419	5.56	-.9%	.4319	2.8%	.4593	-6.3%	Q(9)	E	1	23
3015.050937	-.397	8.22	-.8%	.5025	.8%	.4638	7.7%	Q(9)	F_1	2	34
3015.092061	-.461	5.75	-1.3%	.5139	1.2%	.4552	11.4%	Q(10)	F_2	3	38
3015.203698	-.548	13.73	-.3%	.5138	.3%	.4611	10.3%	Q(9)	A_1	1	13
3015.591302	-.532	8.40	1.6%	.5605	1.6%	.4652	17.0%	Q(9)	F_1	3	35
3015.642096	-.426	15.82	1.8%	.5213	.6%	.4717	9.5%	Q(7)	F_1	1	26
3015.682981	-.481	15.63	.5%	.5395	.4%	.4725	12.4%	Q(7)	F_2	1	28
3015.706757	-.527	8.57	-1.2%	.5343	1.4%	.4638	13.2%	Q(9)	F_2	2	36
3015.805688	-.488	14.42	-1.5%	.5251	1.9%	.4626	11.9%	Q(9)	A_2	1	11
3015.816216	-.436	11.85	-.4%	.5017	2.0%	.4754	5.2%	Q(8)	F_2	1	30
3015.989609	-.549	11.76	-.5%	.5505	.3%	.4736	14.0%	Q(8)	F_1	2	32
3016.302201	-.521	8.05	-3.6%	.4284	.5%	.4510	-5.3%	Q(8)	E	2	22
3016.369564	-.534	12.13	-1.9%	.5289	.6%	.4720	10.8%	Q(8)	F_2	2	31
3016.458610	-.540	13.07	-2.1%	.5238	1.6%	.4871	7.0%	Q(6)	E	1	16
3016.489628	-.548	19.43	.3%	.5727	.4%	.4890	14.6%	Q(6)	F_2	1	22
3016.498115	-.555	26.32	-1.2%	.5141	.4%	.4855	5.6%	Q(7)	A_2	1	9
3016.565931	-.621	32.24	-1.1%	.5587	.4%	.4901	12.3%	Q(6)	A_2	1	9
3016.641016	-.556	15.66	-.4%	.5706	.8%	.4852	15.0%	Q(7)	F_2	2	29
3016.733657	-.577	10.53	-1.2%	.4254	.4%	.4545	-6.8%	Q(7)	E	1	18

TAB. 8.1 - (*suite*)

σ_{calc} (cm^{-1})	$\Delta\sigma$	I_{calc} ($cm^{-2}.MPa^{-1}$)	$\Delta I/I$	γ_{obs} ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	$\Delta\gamma_{obs}$	γ_{calc} ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	<i>Attr.</i>	C_i	α_i	α_s
3016.940148	-.598	16.09	-1.2%	.5451	.4%	.4813	11.7%	Q(7)	F_1	2	27
3017.163756	-.606	22.56	-.3%	.5791	.2%	.5025	13.2%	Q(5)	F_1	1	19
3017.228572	-.582	19.50	.5%	.5878	.3%	.4950	15.8%	Q(6)	F_2	2	23
3017.267302	-.652	22.36	1.5%	.6076	.2%	.5050	16.9%	Q(5)	F_2	1	21
3017.346424	-.604	19.72	-.6%	.5686	.3%	.4932	13.3%	Q(6)	F_1	1	25
3017.467556	-.606	33.22	-1.6%	.5309	.1%	.4904	7.6%	Q(6)	A_1	1	8
3017.712346	-.706	40.00	-1.0%	.5830	.2%	.5167	11.4%	Q(4)	A_1	1	5
3017.763643	-.653	15.10	-2.0%	.5001	.3%	.4937	1.3%	Q(5)	E	1	14
3017.815512	-.642	23.79	.0%	.5993	.7%	.5169	13.8%	Q(4)	F_1	1	17
3017.826069	-.669	22.70	-.4%	.5627	.6%	.5033	10.6%	Q(5)	F_1	2	20
3017.886248	-.678	15.79	-1.9%	.5215	.4%	.5063	2.9%	Q(4)	E	1	11
3018.206042	-.662	24.01	-.4%	.5707	.3%	.5141	9.9%	Q(4)	F_2	1	16
3018.242814	-.694	22.84	.3%	.6088	.4%	.5281	13.3%	Q(3)	F_1	1	12
3018.359269	-.739	22.73	-1.4%	.5791	.3%	.5265	9.1%	Q(3)	F_2	1	14
3018.529419	-.709	38.22	-.6%	.5510	.1%	.5244	4.8%	Q(3)	A_2	1	4
3018.592040	-.730	12.70	-.8%	.5404	.4%	.5318	1.6%	Q(2)	E	1	7
3018.650892	-.732	19.00	-.5%	.5607	.4%	.5344	4.7%	Q(2)	F_2	1	8
3018.825160	-.750	12.66	-1.2%	.5342	.7%	.5391	-.9%	Q(1)	F_1	1	5

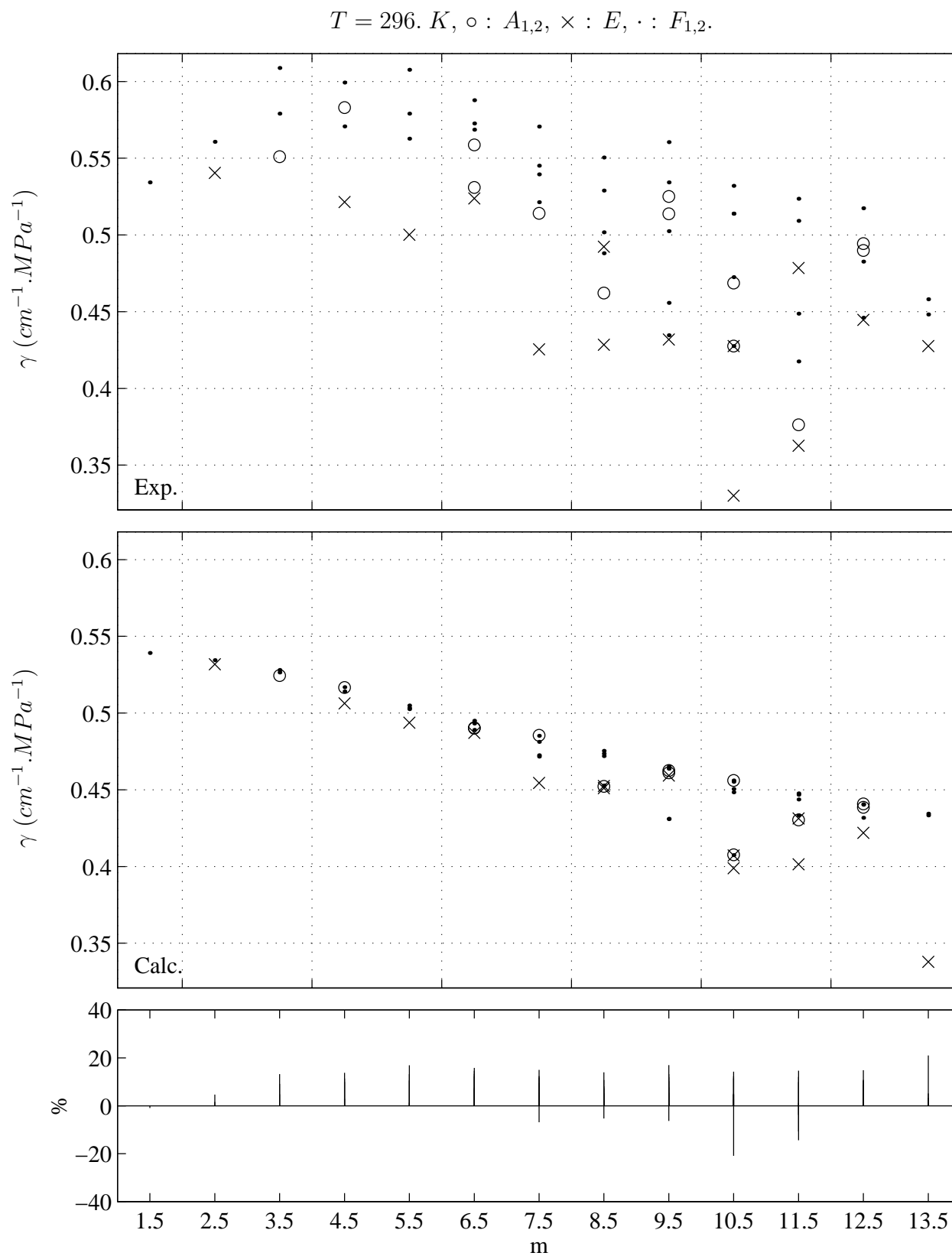
^a Positions calculées avec un modèle d'hamiltonien développé à l'ordre six pour le niveau de base, six pour la diade et quatre pour la pentade.

^b $\sigma_{obs} - \sigma_{calc}$ ($\times 10^{-3} cm^{-1}$).

TAB. 8.1 - (suite)

-
- ^c Intensités calculées avec un moment dipolaire développé à l'ordre deux.
- ^d $\Delta I/I = (I_{obs} - I_{calc})/I_{calc}$.
- ^e Données tirées de la Réf. [118], enregistrées à $T = 296. K$.
- ^f Incertitudes combinées (relation (7) de la Réf. [118]).
- ^g Coefficients d'élargissement calculés à la vitesse thermique moyenne dans le mélange de gaz, avec $l_{1max} = 6$ et $q_{max} = 12$.
- ^h $o.m.c. = (\gamma_{obs} - \gamma_{calc})/\gamma_{obs}$.
- ⁱ Attributions. Les symétries des niveaux inférieurs, les indices de fonction propre des niveaux inférieurs et supérieurs des transitions sont indiqués.
- ^j Raie(s) non résolue(s) ou se recouvrant.
-

TAB. 8.1 - (*suite*)

FIG. 8.2 - Elargissements collisionnels dus à l'argon dans la branche Q de la bande ν_3 de $^{12}\text{CH}_4$

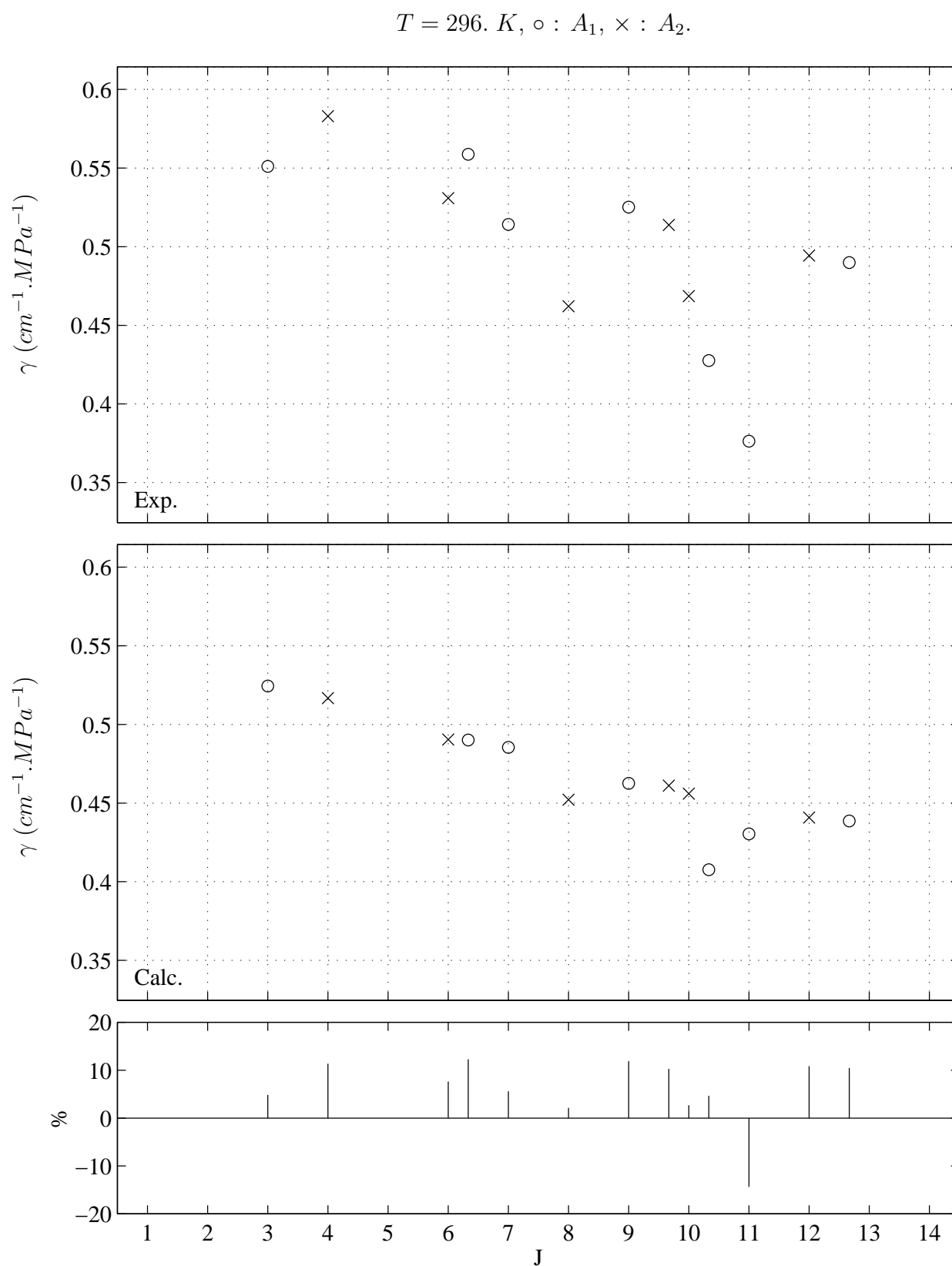


FIG. 8.3 - Elargissements collisionnels dans la branche Q de la bande ν_3 en fonction de J_s . Symétries A

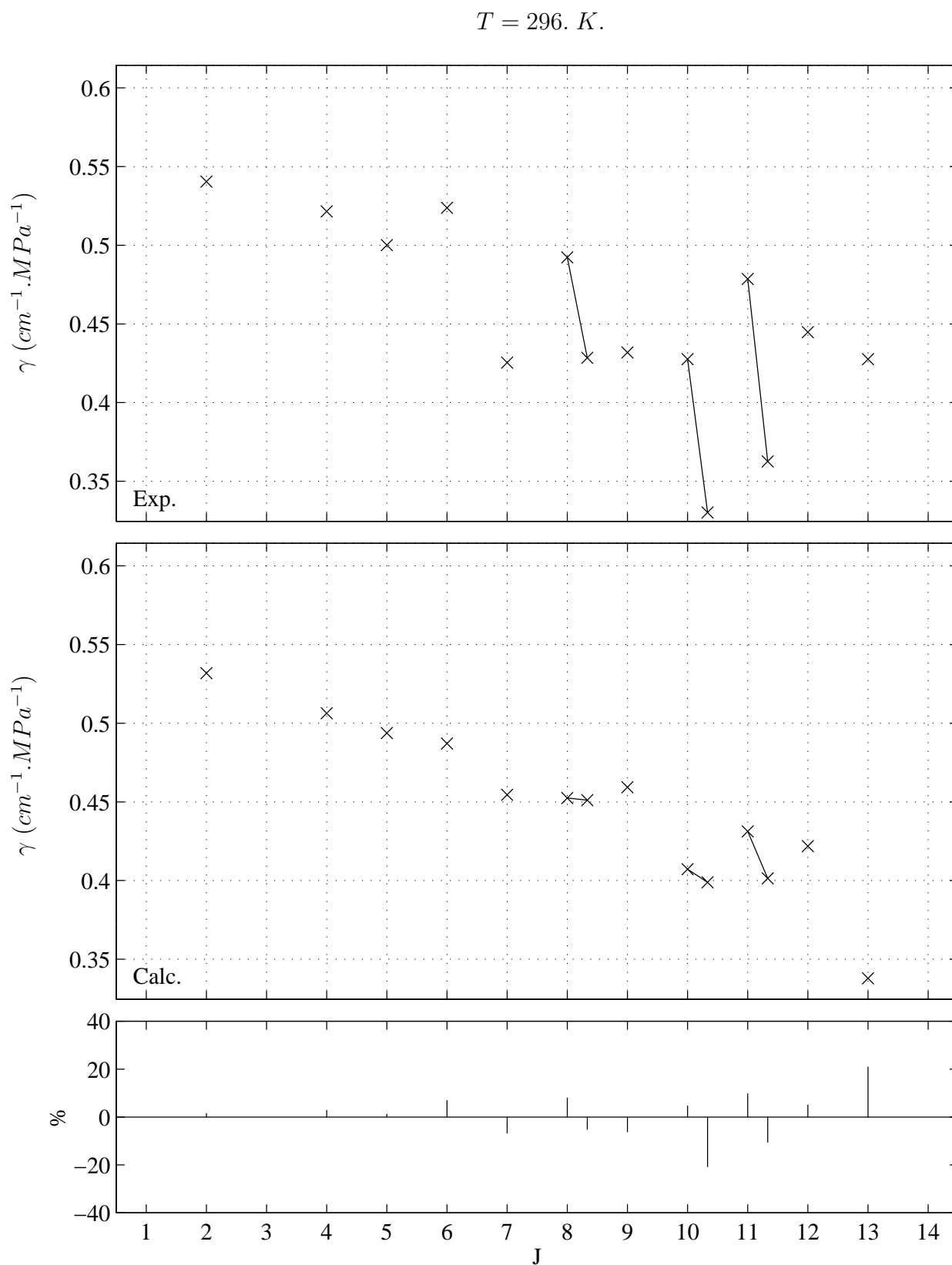


FIG. 8.4 - Elargissements collisionnels dans la branche Q de la bande ν_3 en fonction de J_s . Symétries E

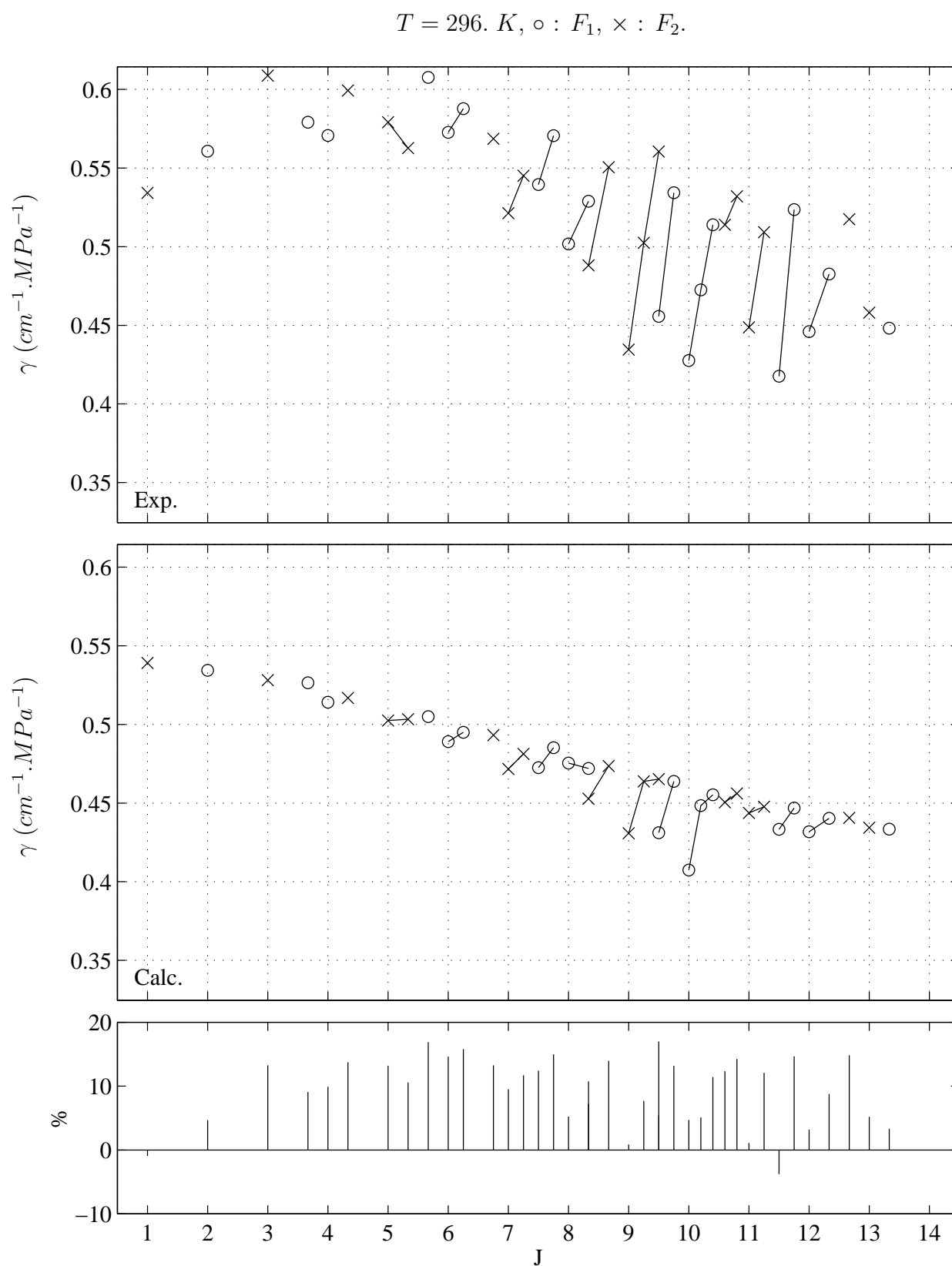


FIG. 8.5 - Elargissements collisionnels dans la branche Q de la bande ν_3 en fonction de J_s . Symétries F

Ici, on observe des effets significativement différents de ceux que nous avons décrit pour la bande ν_4 . Ceci est principalement dû au fait que la structure dynamique, ou l'organisation en amas des énergies des niveaux supérieurs des branches Q de ν_3 et ν_4 sont inversées par rapport à celles des branches P et R (cf. figures 1.5 et 1.7).

Symétrie A Comme pour ν_4 , nous ne disposons pas d'assez de données pour voir une variation systématique de leurs valeurs avec les indices des fonctions propres (cf. figure 8.3).

Symétrie E Sur la figure 8.4, des corrélations s'observent pour trois séries de deux transitions. On observe une décroissance des élargissements, à valeur de J fixée, en fonction des indices de fonction propre des niveaux supérieurs, par opposition à une croissance dans les branches P et R de la bande ν_4 .

Pour ces données, les contributions inélastiques à la fonction S_2 dues à l'opérateur de rang trois croissent avec l'indice α_s . Simultanément, la contribution du terme de réorientation dû à ce même opérateur croît plus rapidement, ce qui explique cette tendance à la décroissance des élargissements avec α_s .

Symétrie F Ces corrélations sont représentées sur la figure 8.5. Pour un nombre important de transitions, on observe une croissance, à J et symétrie fixées, des coefficients d'élargissement avec α_s . Cette tendance est partiellement reproduite par les calculs.

Ce phénomène provient principalement du fait que lorsque α_s croît, les contributions inélastiques avec $l_1 = 3$ à la fonction S_2 deviennent plus grandes. Comme pour les transitions de type F de ν_4 , le terme de réorientation ne contient pas de contribution avec $l_1 = 3$ pour contrebalancer cette croissance.

Détail des calculs

Afin de mettre en lumière les processus de relaxation rotationnelle spécifiques à une branche Q , nous avons représenté les détails des calculs, au même paramètre d'impact que pour ν_4 , sur les figures 8.6 à 8.8. Le mode de représentation est le même que celui utilisé dans le chapitre 7 (cf. p. 140).

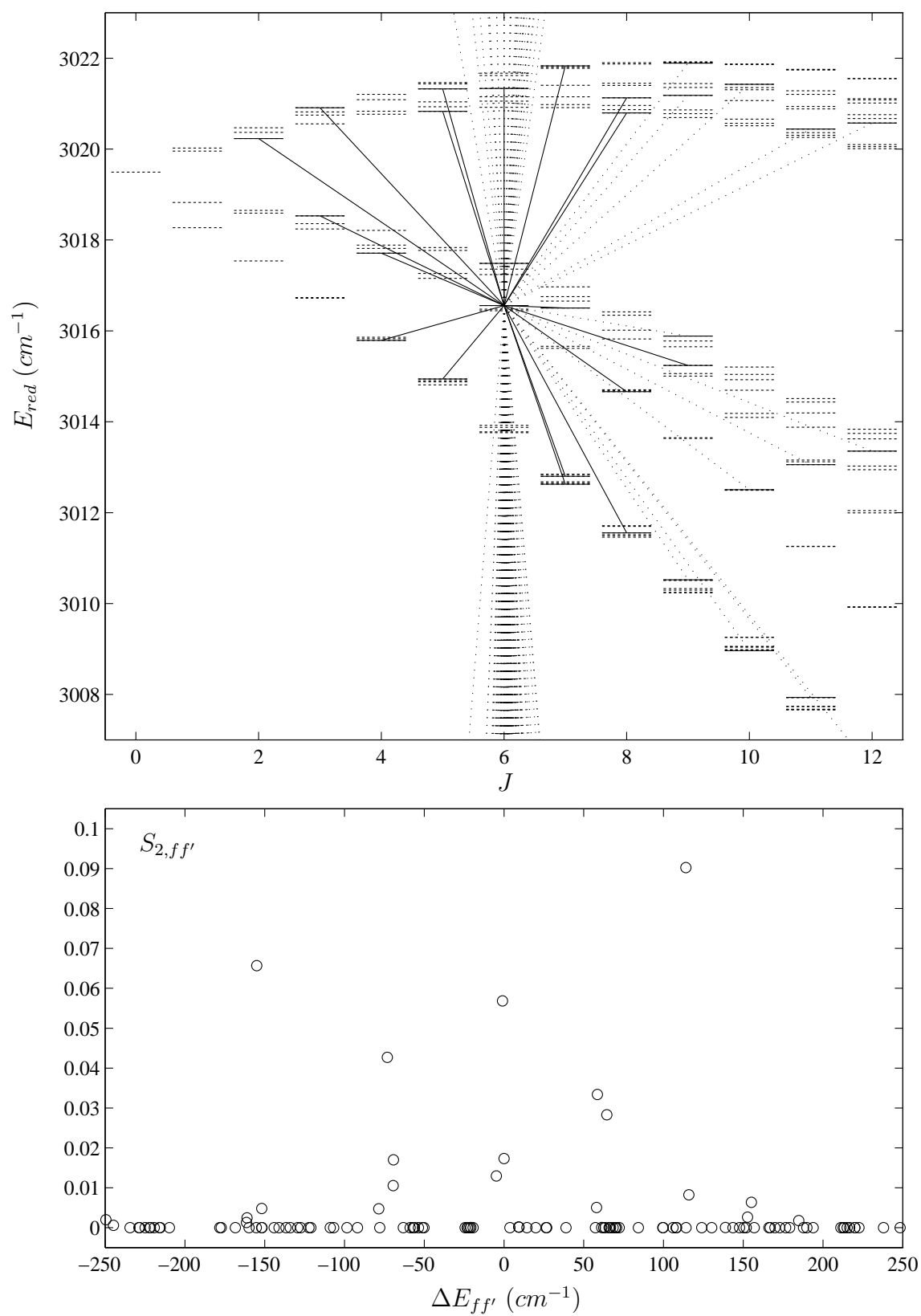
Pour ne pas rendre la description redondante, nous avons considéré trois transitions avec les mêmes niveaux inférieurs que pour les figures 7.8 à 7.13, à savoir

- $Q(6) A_2 1 9$, située à $\sigma = 3016.5653 \text{ cm}^{-1}$ (figure 8.6).
- $Q(6) E 1 16$, située à $\sigma = 3016.4581 \text{ cm}^{-1}$ (figure 8.7).
- $Q(6) F_2 1 22$, située à $\sigma = 3016.4891 \text{ cm}^{-1}$ (figure 8.8).

Certaines remarques faites pour ν_4 sont aussi valables ici :

- Sur les trois figures, les contributions principales apparaissent avec $|\Delta J| \leq 4$ et $|\Delta E_{ff'}| \leq 300 \text{ cm}^{-1}$. Ces contributions sont diagonales vis à vis de la vibration ν_3 , mais elles ne correspondent pas forcément à la même sous-bande de CORIOLIS.
- On trouve aussi un nombre bien plus important de contributions négligeables (avec des écarts d'énergie faibles) que dans ν_4 . Il apparaît, en outre, deux "faisceaux" de contributions non-diagonales vibrationnelles allant vers les autres niveaux vibrationnels de la pentade (cf. figure 1.6).

$$\sigma = 3016.5653 \text{ cm}^{-1}, r_c = 3.6 \text{ \AA}, b = 4 \text{ \AA}, S_{2,fi} = -.027.$$

FIG. 8.6 - Détail des calculs, transition $Q(6) A_2 1 9$, niveau supérieur

$$\sigma = 3016.4581 \text{ cm}^{-1}, r_c = 3.6 \text{ \AA}, b = 4 \text{ \AA}, S_{2,fi} = -.053.$$

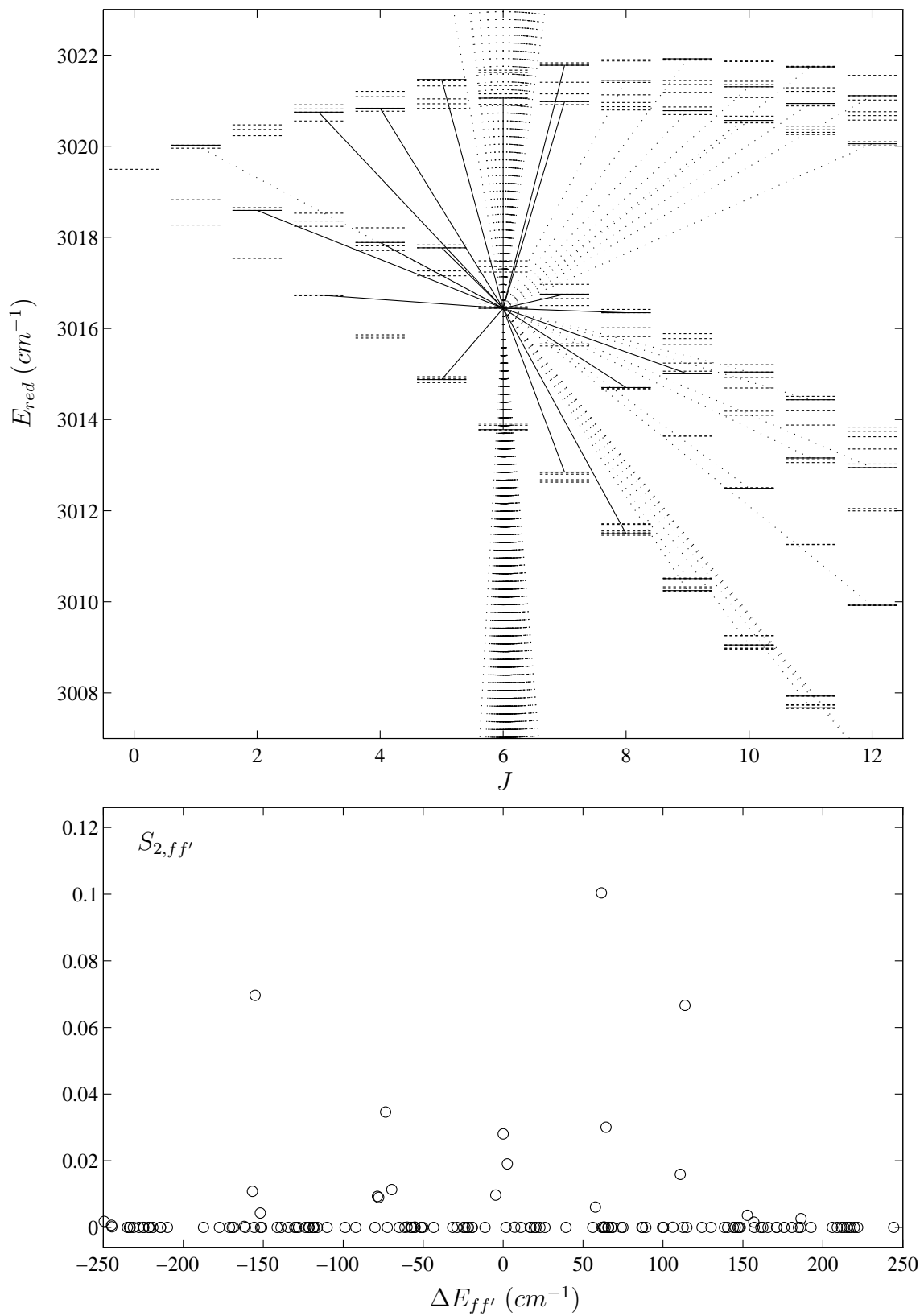
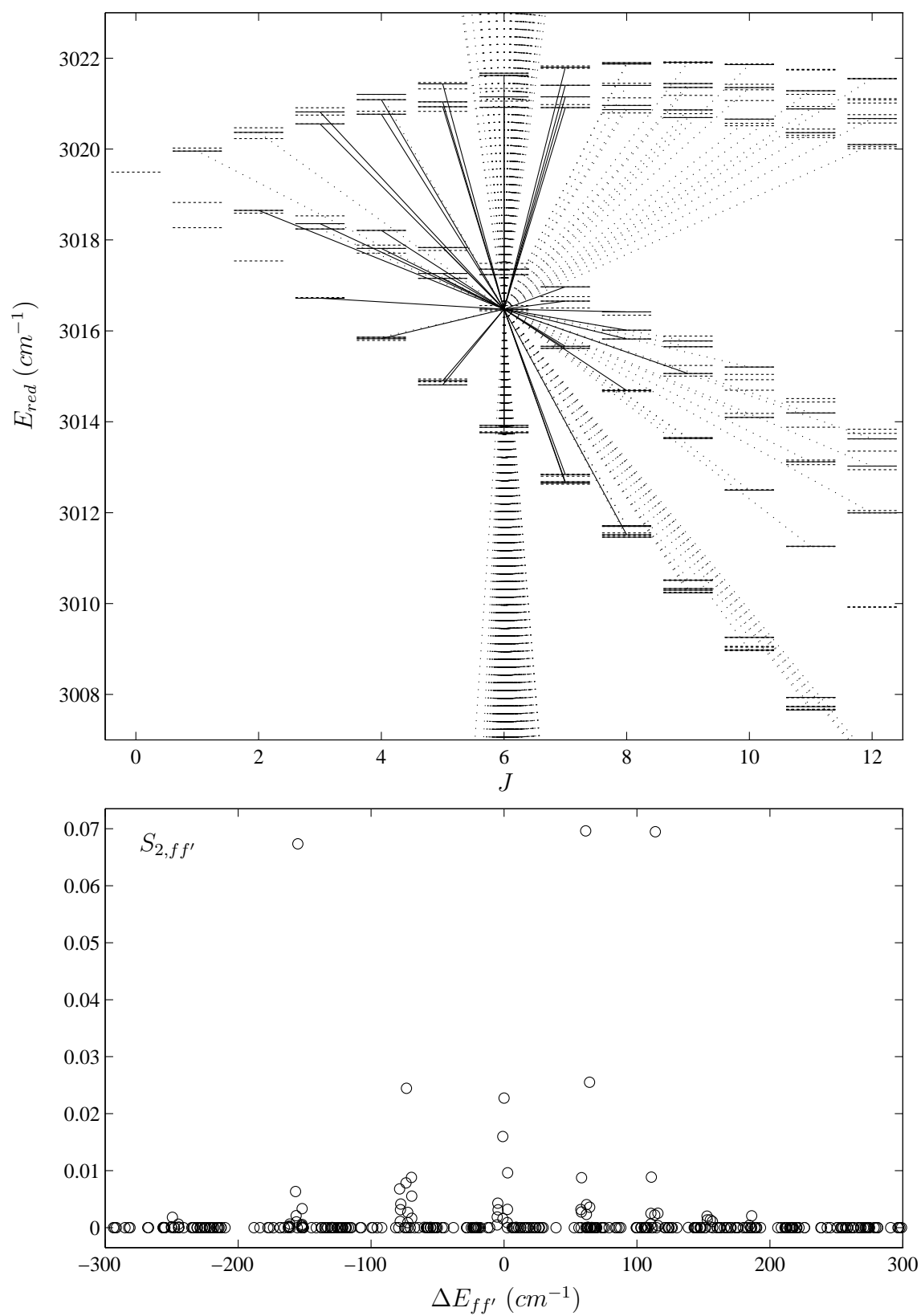


FIG. 8.7 - *Détail des calculs, transition Q(6) E 1 16, niveau supérieur*

$$\sigma = 3016.4891 \text{ cm}^{-1}, r_c = 3.6 \text{ \AA}, b = 4 \text{ \AA}, S_{2,fi} = -.039.$$

FIG. 8.8 - *Détail des calculs, transition Q(6) F₂ 1 22, niveau supérieur*

L'effet de la statistique des niveaux d'énergie (allures des fonctions S_2 , nombres de niveaux atteints) est aussi significativement différent, comme pour ν_4 , lorsque l'on compare les trois types de symétries A , E ou F .

8.2 Les branches P et R de ν_3

Les données concernant la branche Q de ν_3 nous ont permis, dans la section 8.1, de compléter l'interprétation que nous avons développé pour ν_4 des dépendances des coefficients d'élargissement avec les nombres quantiques des transitions. La série de données que nous examinons maintenant va nous permettre de confirmer ces interprétations.

8.2.1 Second jeu de données expérimentales

Très récemment, le professeur PINE a réalisé pour nous les ajustements préliminaires des profils des multiplets des branches P et R de ν_3 , perturbé par l'argon, jusqu'à $J = 10$ [116].

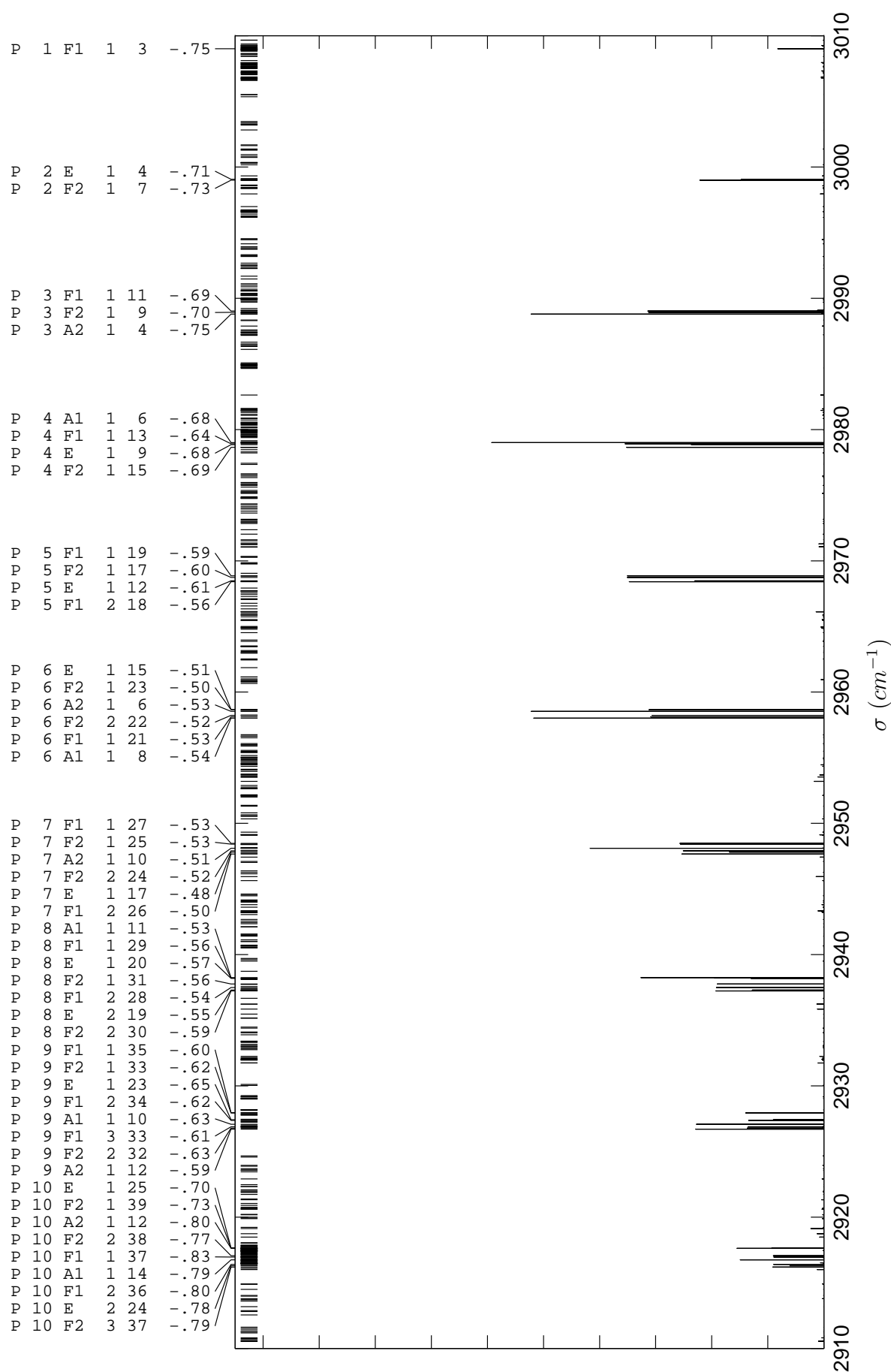
De la même façon que pour ν_4 , nous avons représenté sur les figures 8.9 et 8.10 des spectres "barre" théoriques, en indiquant les attributions des transitions sur chaque multiplet. Les conditions d'enregistrement des spectres sont identiques à celles de la section 8.1, à quelques différences près :

- Les pressions totales d'enregistrement des spectres valent 50., 100., 200. et 500. *torr*. Les rapports de pression du méthane ($^{12}\text{CH}_4$ à 99.97 %) dans l'argon valent 0.2000 % pour la branche P et 0.1333 % pour la branche R .
- La température d'enregistrement est de $295. \pm 1. K$.
- Les ajustements de profils se sont avérés difficiles à réaliser, du fait de corrélations importantes entre les différents paramètres définissant ces profils.
 - Pour toutes les raies, le profil de RAUTIAN a été utilisé. Les constantes β ajustées ont été trouvées dépendantes des transitions, ce qui est a priori incompatible avec leur définition.
 - Il est apparu nécessaire d'introduire le line-mixing par l'intermédiaire d'un profil de ROSENKRANZ lorsque, à l'intérieur d'un multiplet donné, apparaissent plusieurs raies de symétrie A , E ou F . Pour les plus hautes valeurs de J dans la branche R , l'utilisation d'approximations d'ordre plus élevé pour les profils s'est révélée souhaitable mais aucune tentative dans ce sens n'a été effectuée.

8.2.2 Comparaisons des calculs aux observations

Elles sont données, sous forme numérique, dans le tableau 8.2, construit de la même façon que le tableau 8.1. Ces comparaisons sont aussi représentées sur les figures 8.11 à 8.14.

Nous sommes amenés pratiquement aux mêmes conclusions que celles que nous avons développées pour les données de branche Q dans la section 8.1 et les données de ν_4 dans le chapitre 7. Aussi, pour être bref, nous ne les répétons pas ici.

FIG. 8.9 - Branche P de la bande ν_3 de $^{12}\text{CH}_4$. Transitions du méthane perturbé par l'argon.

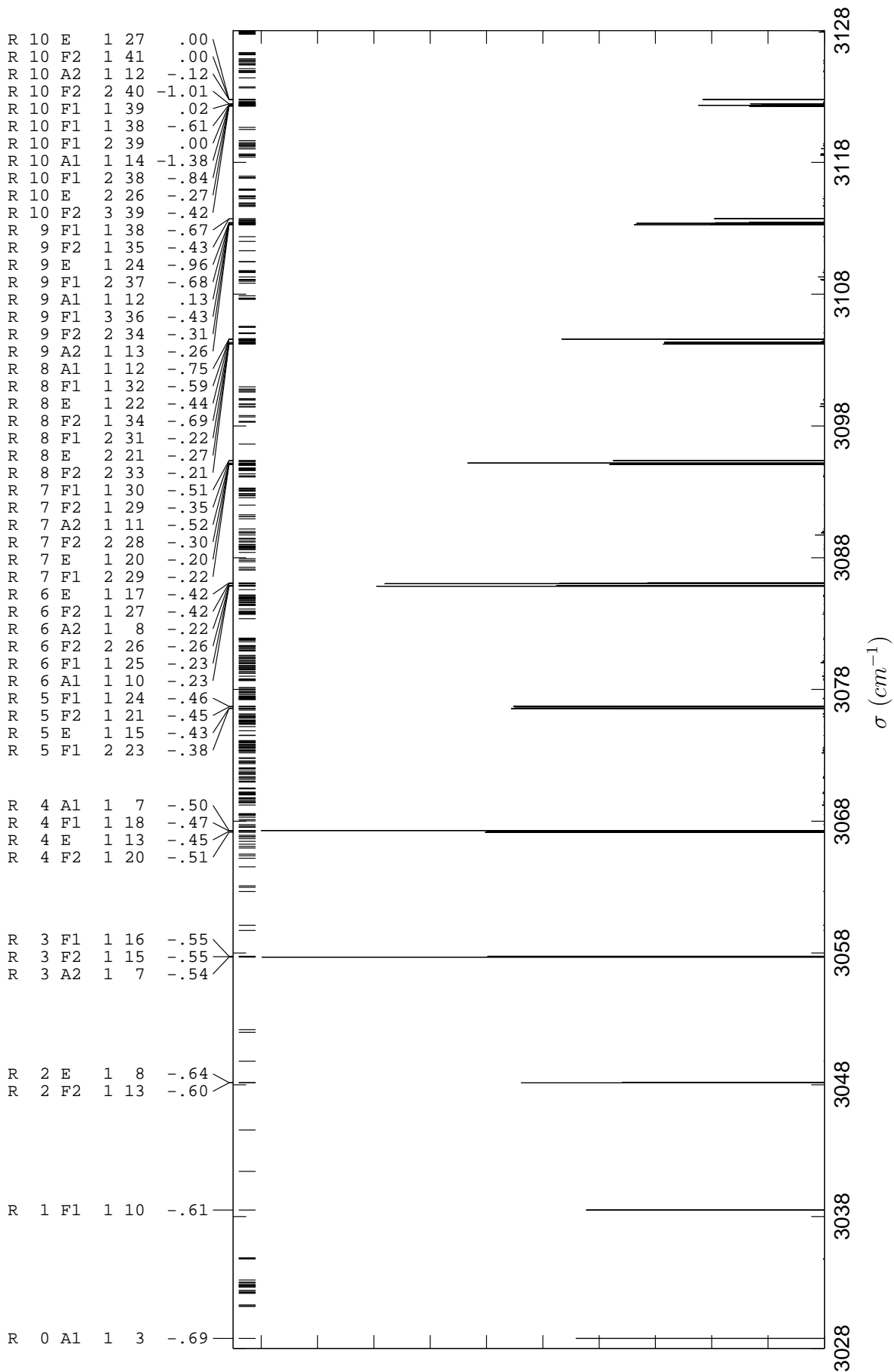


FIG. 8.10 - Branche R de la bande ν_3 de $^{12}\text{CH}_4$. Transitions du méthane perturbé par l'argon.

σ_{calc}^a (cm^{-1})	$\Delta\sigma^b$	I_{calc}^c ($cm^{-2}.MPa^{-1}$)	$\Delta I/I^d$	γ_{obs}^e ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	$\Delta\gamma_{obs}^f$	γ_{calc}^g ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	<i>o.m.c.</i> ^h	<i>Attr.</i> ⁱ	C_i	α_i	α_s
2916.202338	-.788	4.62	-7.2%	.5026	.6%	.4587	8.7%	<i>P</i> (10)	F_2	3	37
2916.302556	-.776	3.07	-6.9%	.3112	1.2%	.3955	-27.1%	<i>P</i> (10)	E	2	24
2916.397040	-.800	4.55	-5.8%	.5188	1.0%	.4596	11.4%	<i>P</i> (10)	F_1	2	36
2916.754518	-.788	7.56	-5.5%	.5019	1.0%	.4624	7.9%	<i>P</i> (10)	A_1	1	14
2916.966945	-.825	4.53	-5.3%	.5223	1.4%	.4596	12.0%	<i>P</i> (10)	F_1	1	37
2917.066835	-.765	4.57	-6.2%	.4867	1.1%	.4579	5.9%	<i>P</i> (10)	F_2	2	38
2917.629818	-.798	7.86	-9.0%	.4310	.5%	.4178	3.1%	<i>P</i> (10)	A_2	1	12
2917.653279	-.729	4.71	-8.9%	.4132	.6%	.4180	-1.2%	<i>P</i> (10)	F_2	1	39
2917.663546	-.696	3.14	-9.0%	.3919	1.7%	.4175	-6.5%	<i>P</i> (10)	E	1	25
2926.700814	-.594	11.60	-6.9%	.5077	.4%	.4665	8.1%	<i>P</i> (9)	A_2	1	12
2926.783570	-.630	6.93	-6.5%	.5220	.6%	.4676	10.4%	<i>P</i> (9)	F_2	2	32
2926.885695	-.605	6.87	-5.6%	.5347	.9%	.4689	12.3%	<i>P</i> (9)	F_1	3	33
2927.076771	-.631	11.54	-6.4%	.5021	.7%	.4672	7.0%	<i>P</i> (9)	A_1	1	10
2927.373235	-.625	6.82	-5.0%	.5284	1.6%	.4716	10.8%	<i>P</i> (9)	F_1	2	34
2927.429752	-.652	4.58	-5.6%	.4698	1.6%	.4665	.7%	<i>P</i> (9)	E	1	23
2927.932723	-.623	7.06	-8.2%	.4683	.5%	.4409	5.8%	<i>P</i> (9)	F_2	1	33
2927.964135	-.605	7.06	-8.2%	.4430	.5%	.4407	.5%	<i>P</i> (9)	F_1	1	35
2937.235153	-.593	9.78	-5.8%	.5294	.7%	.4762	10.1%	<i>P</i> (8)	F_2	2	30
2937.308687	-.547	6.48	-5.3%	.4274	1.1%	.4510	-5.5%	<i>P</i> (8)	E	2	19
2937.495540	-.540	9.73	-5.3%	.5518	1.1%	.4791	13.2%	<i>P</i> (8)	F_1	2	28
2937.767733	-.563	9.65	-4.6%	.5296	1.4%	.4820	9.0%	<i>P</i> (8)	F_2	1	31
2938.193149	-.569	6.61	-7.1%	.4821	.8%	.4607	4.4%	<i>P</i> (8)	E	1	20
2938.215916	-.556	9.92	-7.1%	.4963	.8%	.4618	7.0%	<i>P</i> (8)	F_1	1	29
2938.252332	-.532	16.56	-7.6%	.4599	.6%	.4606	-.1%	<i>P</i> (8)	A_1	1	11

TAB. 8.2 - *Elargissements collisionnels dans les branches P et R de la bande ν_3 de $^{12}CH_4$ perturbé par l'argon*

σ_{calc} (cm^{-1})	$\Delta\sigma$	I_{calc} ($cm^{-2}.MPa^{-1}$)	$\Delta I/I$	γ_{obs} ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	$\Delta\gamma_{obs}$	γ_{calc} ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	<i>Attr.</i>	C_i	α_i	α_s
2947.668475	-.505	12.86	-6.7%	.5252	.5%	.4858	7.5%	<i>P</i> (7)	F_1	2	26
2947.811427	-.477	8.55	-6.6%	.4104	.9%	.4570	-11.3%	<i>P</i> (7)	<i>E</i>	1	17
2947.912585	-.525	12.73	-5.8%	.5673	.5%	.4904	13.6%	<i>P</i> (7)	F_2	2	24
2948.108427	-.507	21.16	-5.5%	.5216	1.1%	.4912	5.8%	<i>P</i> (7)	A_2	1	10
2948.421905	-.535	12.98	-7.5%	.5381	.6%	.4810	10.6%	<i>P</i> (7)	F_2	1	25
2948.474586	-.526	13.03	-7.9%	.5118	.3%	.4792	6.4%	<i>P</i> (7)	F_1	1	27
2958.017762	-.542	26.26	-5.2%	.5148	.7%	.4955	3.8%	<i>P</i> (6)	A_1	1	8
2958.120537	-.527	15.67	-4.9%	.5523	1.2%	.4979	9.8%	<i>P</i> (6)	F_1	1	21
2958.233435	-.525	15.56	-4.3%	.5842	1.0%	.5000	14.4%	<i>P</i> (6)	F_2	2	22
2958.536861	-.531	26.49	-6.0%	.5391	.4%	.4970	7.8%	<i>P</i> (6)	A_2	1	6
2958.651328	-.498	15.83	-5.8%	.5646	.6%	.4961	12.1%	<i>P</i> (6)	F_2	1	23
2958.683043	-.513	10.59	-6.0%	.5268	.6%	.4928	6.4%	<i>P</i> (6)	<i>E</i>	1	15
2968.403802	-.562	17.62	-5.2%	.5426	1.2%	.5076	6.5%	<i>P</i> (5)	F_1	2	18
2968.474187	-.607	11.68	-5.0%	.5009	1.4%	.4977	.6%	<i>P</i> (5)	<i>E</i>	1	12
2968.736761	-.601	17.79	-6.1%	.5878	.6%	.5110	13.1%	<i>P</i> (5)	F_2	1	17
2968.855760	-.590	17.78	-6.1%	.5672	.7%	.5088	10.3%	<i>P</i> (5)	F_1	1	19
2978.651103	-.693	17.86	-4.2%	.5480	.8%	.5178	5.5%	<i>P</i> (4)	F_2	1	15
2978.848729	-.679	12.00	-5.0%	.5243	.8%	.5063	3.4%	<i>P</i> (4)	<i>E</i>	1	9
2978.920496	-.636	17.99	-4.9%	.6016	.5%	.5230	13.1%	<i>P</i> (4)	F_1	1	13
2979.011913	-.683	30.07	-5.2%	.5638	.3%	.5217	7.5%	<i>P</i> (4)	A_1	1	6
2988.795961	-.751	26.50	-4.9%	.5379	.8%	.5314	1.2%	<i>P</i> (3)	A_2	1	4
2988.933211	-.701	15.87	-4.9%	.5819	1.1%	.5320	8.6%	<i>P</i> (3)	F_2	1	9
2989.034148	-.688	15.93	-5.2%	.5937	.4%	.5321	10.4%	<i>P</i> (3)	F_1	1	11
2998.994738	-.728	11.23	-3.8%	.5633	.4%	.5404	4.1%	<i>P</i> (2)	F_2	1	7

TAB. 8.2 - (suite)

σ_{calc} (cm^{-1})	$\Delta\sigma$	I_{calc} ($cm^{-2}.MPa^{-1}$)	$\Delta I/I$	γ_{obs} ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	$\Delta\gamma_{obs}$	γ_{calc} ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	<i>Attr.</i>	C_i	α_i	α_s
2999.061123	-.713	7.49	-3.9%	.5665	.6%	.5354	5.5%	$P(2)$	E	1	4
3009.012122	-.752	4.18	-4.1%	.5141	1.4%	.5367	-4.4%	$P(1)$	F_1	1	3
3028.752904	-.694	22.38	-4.8%	.5002	.3%	.5369	-7.3%	$R(0)$	A_1	1	3
3038.499060	-.610	21.45	-3.5%	.5568	.6%	.5387	3.3%	$R(1)$	F_1	1	10
3048.153789	-.599	27.31	-2.6%	.5825	.3%	.5341	8.3%	$R(2)$	F_2	1	13
3048.169568	-.638	18.21	-2.3%	.5081	1.0%	.5144	-1.2%	$R(2)$	E	1	8
3057.687786	-.536	50.70	-2.2%	.5205	.3%	.5147	1.1%	$R(3)$	A_2	1	7
3057.726862	-.552	30.33	-1.8%	.5877	.7%	.5218	11.2%	$R(3)$	F_2	1	15
3057.761104	-.554	30.33	-1.8%	.5978	.7%	.5237	12.4%	$R(3)$	F_1	1	16
3067.164442	-.512	30.56	-2.5%	.5384	.4%	.5069	5.9%	$R(4)$	F_2	1	20
3067.234673	-.453	20.24	-1.7%	.4777	.8%	.4904	-2.7%	$R(4)$	E	1	13
3067.261356	-.466	30.39	-1.9%	.5936	.8%	.5123	13.7%	$R(4)$	F_1	1	18
3067.300513	-.503	50.76	-2.1%	.5200	.8%	.5078	2.3%	$R(4)$	A_1	1	7
3076.549784	-.384	28.21	-2.1%	.5401	.6%	.4971	8.0%	$R(5)$	F_1	2	23
3076.569070	-.430	18.79	-2.1%	.4639	.5%	.4831	-4.1%	$R(5)$	E	1	15
3076.677139	-.449	27.91	-1.1%	.5756	1.0%	.5001	13.1%	$R(5)$	F_2	1	21
3076.725381	-.461	28.02	-1.5%	.5373	.9%	.4961	7.7%	$R(5)$	F_1	1	24
3085.832255	-.225	40.36	-1.1%	.5141	.4%	.4845	5.8%	$R(6)$	A_1	1	10
3085.860722	-.232	24.16	-.6%	.5503	1.0%	.4880	11.3%	$R(6)$	F_1	1	25
3085.893620	-.260	24.11	-.5%	.5709	.9%	.4909	14.0%	$R(6)$	F_2	2	26
3086.030768	-.218	39.60	-.5%	.5098	.7%	.4838	5.1%	$R(6)$	A_2	1	8
3086.071854	-.424	23.87	-.7%	.5468	.6%	.4839	11.5%	$R(6)$	F_2	1	27
3086.086014	-.424	15.93	-.8%	.4826	.9%	.4802	.5%	$R(6)$	E	1	17
3095.060655	-.225	19.38	-1.4%	.5234	.3%	.4764	9.0%	$R(7)$	F_1	2	29

TAB. 8.2 - (*suite*)

σ_{calc} (cm^{-1})	$\Delta\sigma$	I_{calc} ($cm^{-2}.MPa^{-1}$)	$\Delta I/I$	γ_{obs} ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	$\Delta\gamma_{obs}$	γ_{calc} ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	<i>Attr.</i>	C_i	α_i	α_s
3095.104062	-.202	12.86	-1.2%	.3752	1.0%	.4378	-16.7%	R(7)	E	1	20
3095.130685	-.305	19.25	-.8%	.5543	.4%	.4814	13.2%	R(7)	F ₂	2	28
3095.179470	-.520	32.14	-1.4%	.4730	1.2%	.4822	-2.0%	R(7)	A ₂	1	11
3095.351150	-.350	18.96	-.8%	.5222	1.2%	.4677	10.4%	R(7)	F ₂	1	29
3095.371224	-.514	19.02	-1.1%	.4860	1.2%	.4661	4.1%	R(7)	F ₁	1	30
3104.205261	-.211	14.54	-2.3%	.5295	.9%	.4675	11.7%	R(8)	F ₂	2	33
3104.220493	-.273	9.67	-1.8%	.4023	1.9%	.4397	-9.3%	R(8)	E	2	21
3104.283808	-.218	14.40	-1.4%	.5233	1.4%	.4695	10.3%	R(8)	F ₁	2	31
3104.336817	-.687	14.43	-1.6%	.4782	1.3%	.4721	1.3%	R(8)	F ₂	1	34
3104.569070	-.440	9.42	-.5%	.4689	1.3%	.4474	4.6%	R(8)	E	1	22
3104.575079	-.589	14.15	-.4%	.4939	1.5%	.4479	9.3%	R(8)	F ₁	1	32
3104.585842	-.752	23.66	-1.1%	.4187	1.9%	.4464	-6.6%	R(8)	A ₁	1	12
3113.261215	-.255	17.14	.4%	.5055	.3%	.4585	9.3%	R(9)	A ₂	1	13
3113.279685	-.305	10.24	-.4%	.5056	1.9%	.4597	9.1%	R(9)	F ₂	2	34
3113.301365	-.425	9.88	-.2%	.5245	2.3%	.4613	12.0%	R(9)	F ₁	3	36
3113.379644	.126	16.91	-.6%	.4717	.1%	.4572	3.1%	R(9)	A ₁	1	12
3113.417823	-.683	9.80	-.2%	.5069	.2%	.4609	9.1%	R(9)	F ₁	2	37
3113.428753	-.963	6.77	.6%	.4124	.4%	.4546	-10.2%	R(9)	E	1	24
3113.707583	-.433	9.91	.1%	.4916	3.4%	.4271	13.1%	R(9)	F ₂	1	35
3113.712339	-.669	9.91	.1%	.4019	4.3%	.4263	-6.1%	R(9)	F ₁	1	38
3122.257630	-.420	6.75	.8%	.4993	1.4%	.4517	9.5%	R(10)	F ₂	3	39
3122.284809	-.269	4.51	1.1%	.2859	1.2%	.3841	-34.3%	R(10)	E	2	26
3122.296459	-.839	5.70	-.3%	.5372	1.0%	.4528	15.7%	R(10)	F ₁	2	38
3122.332789	-1.379	11.33	.6%	.4539	.7%	.4514	.5%	R(10)	A ₁	1	14

TAB. 8.2 - (suite)

σ_{calc} (cm^{-1})	$\Delta\sigma$	I_{calc} ($cm^{-2}.MPa^{-1}$)	$\Delta I/I$	γ_{obs} ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	$\Delta\gamma_{obs}$	γ_{calc} ($cm^{-1}.MPa^{-1}$)	<i>o.m.c.</i>	<i>Attr.</i>	C_i	α_i	α_s
3122.363762	-.002	1.10	12.2%	.6614 ^j	1.1%	.4515	31.7%	R(10)	F ₁	2	39
3122.371939	-.609	1.10	11.5%	.6614 ^j	1.1%	.4530	31.5%	R(10)	F ₁	1	38
3122.439242	.018	5.63	10.7%	.5845	1.5%	.4494	23.1%	R(10)	F ₁	1	39
3122.444816	-1.006	6.65	-6.3%	.3929	3.9%	.4452	-13.3%	R(10)	F ₂	2	40
3122.763475	-.125	10.94	-.3%	.5136	2.1%	.4046	21.2%	R(10)	A ₂	1	12

^a Positions calculées avec un modèle d'hamiltonien développé à l'ordre six pour le niveau de base, six pour la diade et quatre pour la pentade.

^b $\sigma_{obs} - \sigma_{calc}$ ($\times 10^{-3} cm^{-1}$).

^c Intensités calculées avec un moment dipolaire développé à l'ordre deux.

^d $\Delta I/I = (I_{obs} - I_{calc})/I_{calc}$.

^e Données tirées de la Réf. [116], enregistrées à $T = 295. K$.

^f Incertitudes combinées (relation (7) de la Réf. [118]).

^g Coefficients d'élargissement calculés à la vitesse thermique moyenne dans le mélange de gaz, avec $l_{1_{max}} = 6$ et $q_{max} = 12$.

^h $o.m.c. = (\gamma_{obs} - \gamma_{calc})/\gamma_{obs}$.

ⁱ Attributions. Les symétries des niveaux inférieurs, les indices de fonction propre des niveaux inférieurs et supérieurs des transitions sont indiqués.

TAB. 8.2 - (*suite*)

$T = 295. K$, $\circ : A_{1,2}$, $\times : E$, $\cdot : F_{1,2}$.

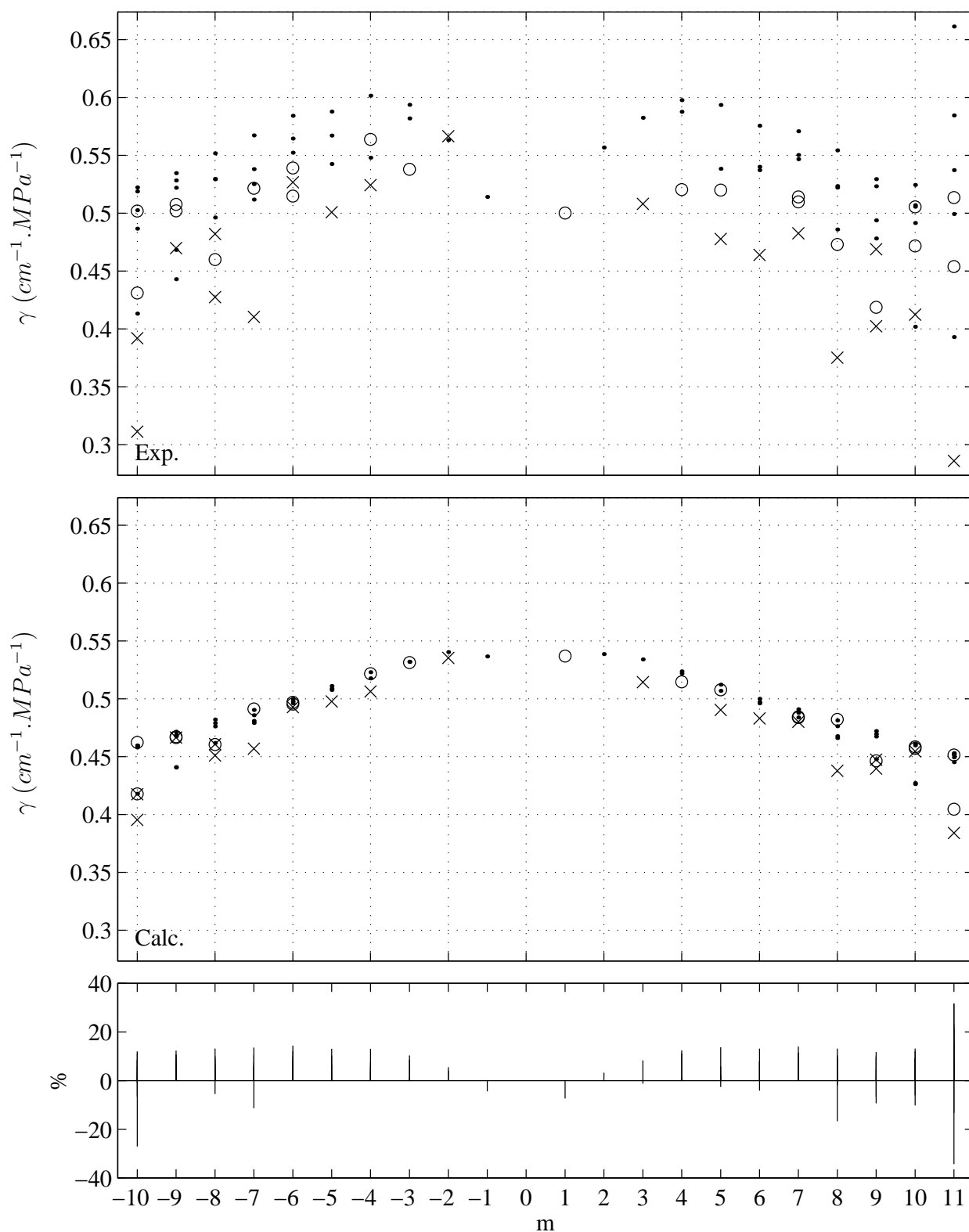


FIG. 8.11 - Elargissements collisionnels dus à l'argon dans les branches P et R de la bande ν_3 de $^{12}\text{CH}_4$

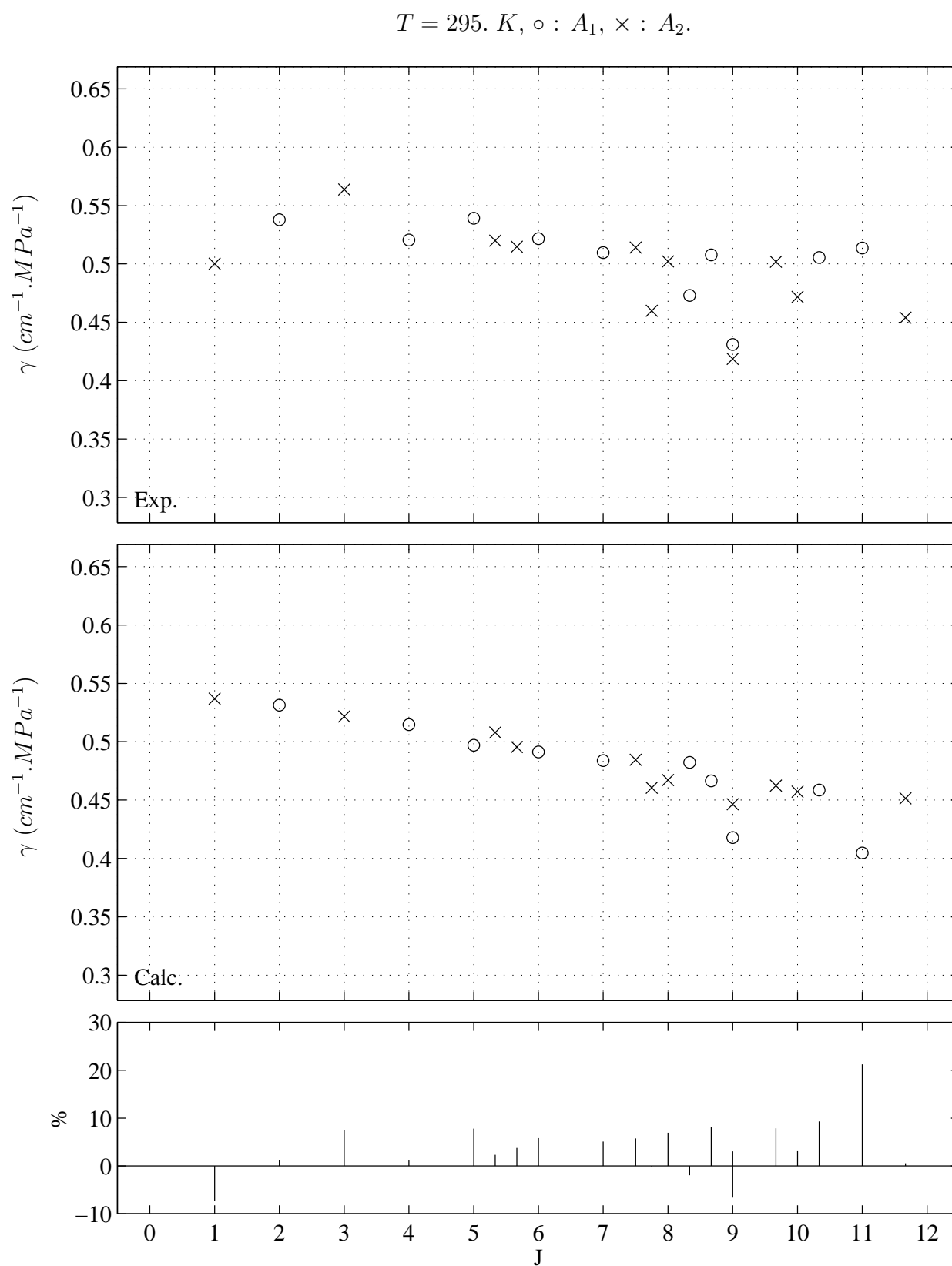


FIG. 8.12 - Elargissements collisionnels dans les branches P et R de la bande ν_3 en fonction de J_s . Symétries A

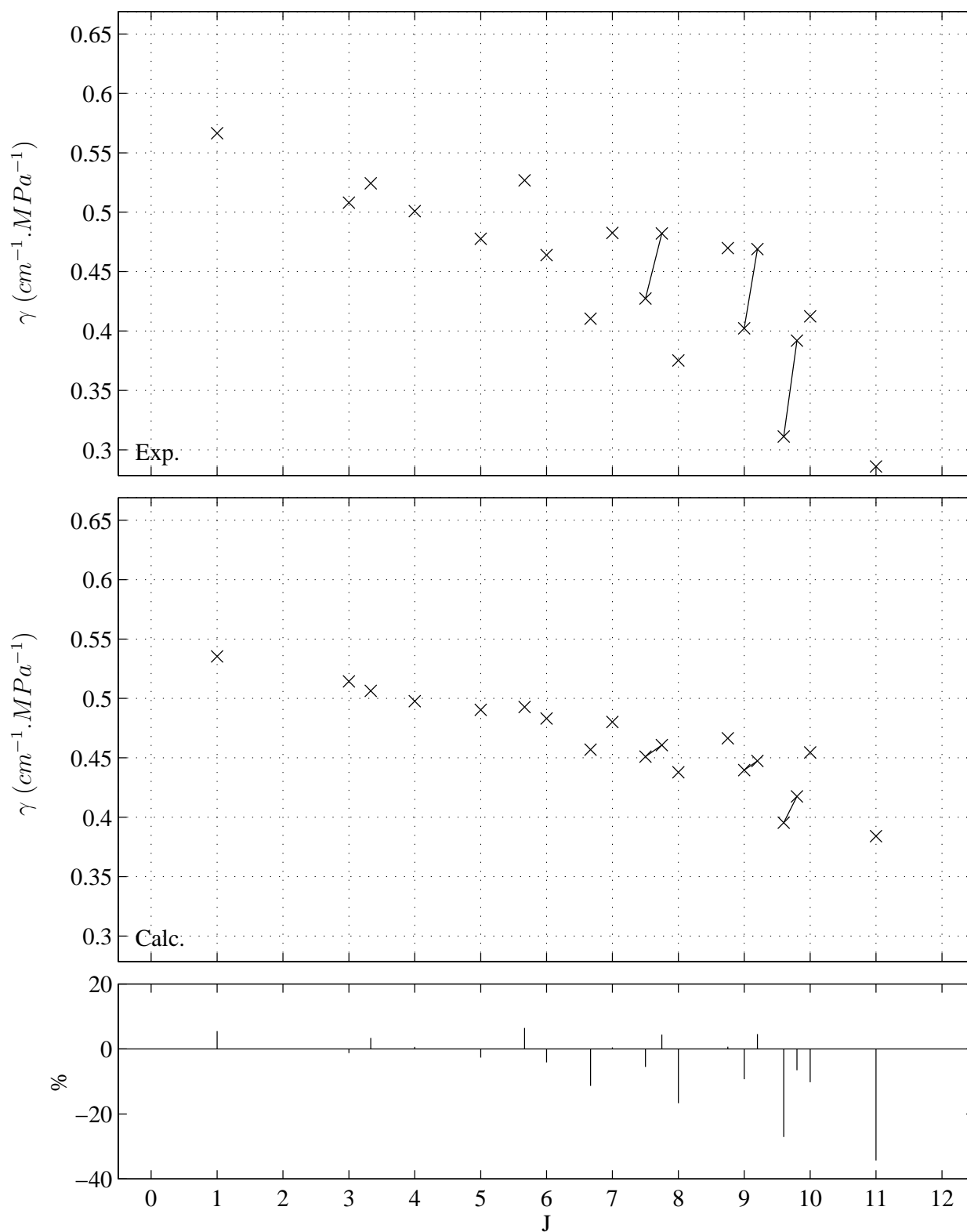
$T = 295. K.$ 

FIG. 8.13 - Elargissements collisionnels dans les branches P et R de la bande ν_3 en fonction de J_s . Symétries E

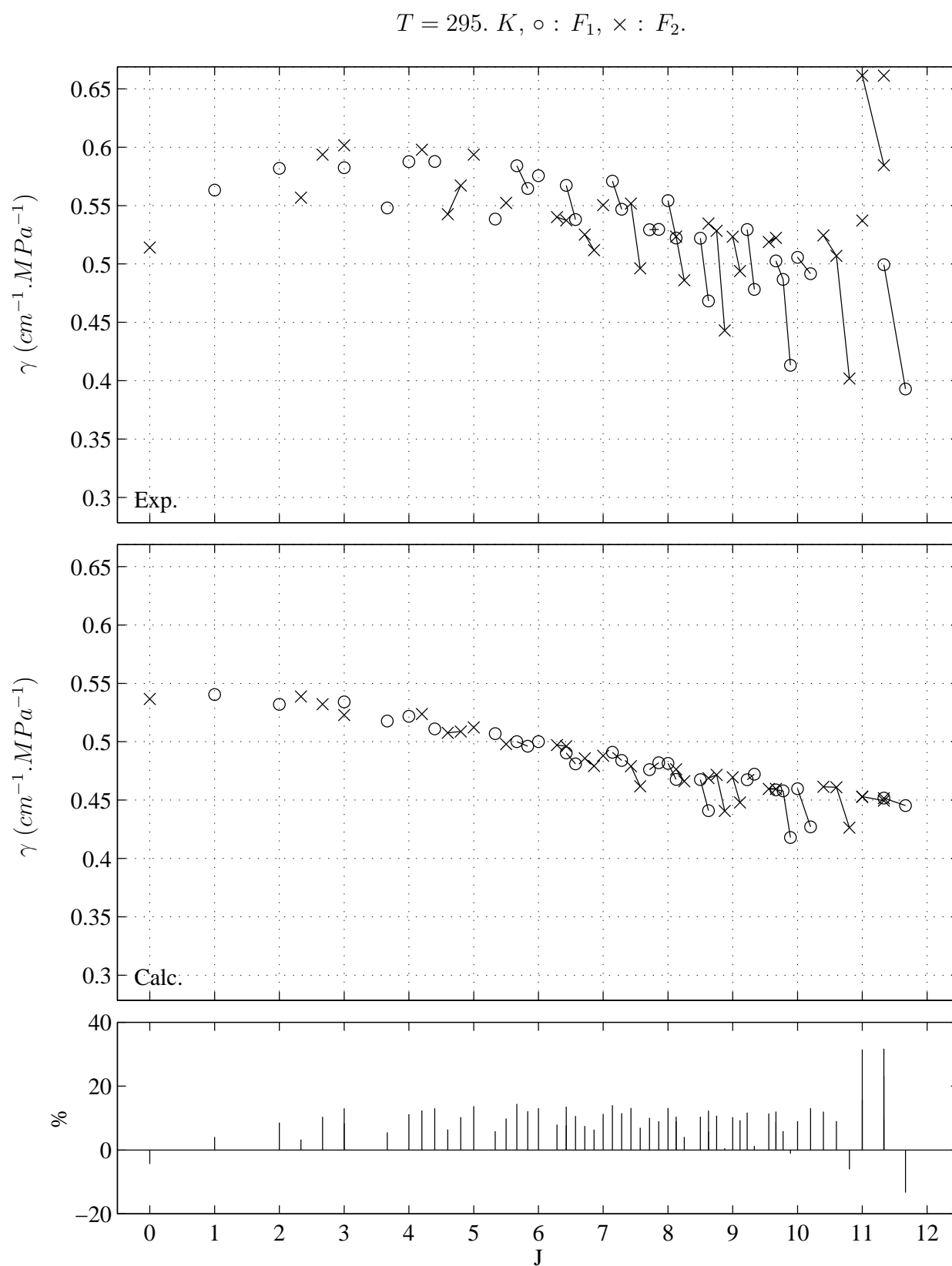


FIG. 8.14 - Elargissements collisionnels dans les branches P et R de la bande ν_3 en fonction de J_s . Symétries F

Toutefois, le point que nous voulions mettre en avant par ces calculs est relatif aux corrélations des élargissements avec les indices de fonction propre des niveaux supérieurs des transitions. Ces corrélations sont représentées sur les figures 8.12, 8.13 et 8.14. On peut constater, en les comparant aux figures 7.5, 7.6 et 7.7, que l'on observe le même type de corrélations, ce qui confirme l'interprétation que nous en avons donné.

On peut aussi remarquer que, sur la figure 8.14, les ajustements de profils ont mené à des valeurs de coefficients d'élargissement avec $J_s = 11$ qui ne suivent pas l'allure générale de la variation des données avec J_s .

8.3 Remarques complémentaires

8.3.1 Sur les corrélations des données avec les indices de fonction propre

Effets conjugués de la statistique des niveaux rotationnels

A température ambiante, le pic de la distribution de BOLTZMANN des états rotationnels de $^{12}\text{CH}_4$ est situé à $J = 4$ (cf. figure 1.2). Cette caractéristique se répercute sur les coefficients d'élargissement expérimentaux mais n'apparaît pas dans nos calculs. En effet, considérons les corrélations représentées, pour les transitions de symétrie F , sur les figures 7.7, 8.5 et 8.14.

Un examen attentif de ces figures nous révèle que pour les trois jeux de données expérimentales correspondantes, les corrélations avec les indices de fonction propre que nous avons décrites sont *opposées* lorsque les valeurs de J des données concernées sont *inférieures* ou *égales* à la valeur de J au pic de la distribution de BOLTZMANN.

Nous proposons les interprétations suivantes pour ces phénomènes :

- **Pour les branches P et R – Figures 7.7 et 8.14** Le fait que les états soient plus peuplés à mesure que α_s croît l'emporte sur le fait que le changement de dynamique interne de la molécule fait normalement décroître les élargissements avec α_s croissant à une valeur de J donnée.
- **Pour la branche Q – Figure 8.5** Lorsque l'on s'approche, à J fixé, du pic de la distribution de BOLTZMANN, le nombre de canaux inélastiques de relaxation décroît. Cet abaissement du nombre de canaux quand α_s augmente l'emporte sur la croissance des élargissements avec α_s due au changement de dynamique interne de la molécule.

Ces deux effets sont a priori incompatibles mais ils apparaissent réalistes lorsque l'on considère les valeurs de J mises en jeu dans les niveaux supérieurs et inférieurs des transitions pour une branche Q et des branches P et R .

Corrélations des élargissements avec les indices de fonction propre pour les transitions de symétrie A

Dans tous les jeux de données que nous avons examiné, nous n'avons pu établir aucune conclusion quant à la variation des données avec α_i ou α_s pour les transitions de type A . Ces corrélations avec les indices de fonction propre sont gouvernées par les règles de sélection entre états dues aux opérateurs angulaires du potentiel d'interaction.

Or, nous avons vu dans la section 5.3 (p. 82) que les règles de sélection entre états de type A ou entre états de type F étaient identiques. Nous pensons donc que si des corrélations des coefficients d'élargissement avec α_i ou α_s s'observaient pour des transitions de type A dans une branche P , Q ou R , elles seraient analogues à celles que nous avons décrites pour les transitions de type F .

Nous ne disposons pas, malheureusement, de suffisamment de données expérimentales pour vérifier cette hypothèse.

Corrélations des élargissements avec les indices de fonction propre des niveaux inférieurs des transitions

Nous pouvons, à partir de l'allure des éclatements tétraédriques des énergies du niveau de base de $^{12}\text{CH}_4$ (cf. figure 1.3), prédire quelle sera la variation des coefficients d'élargissement avec l'indice α_i . Considérons le cas des données de symétrie F dans ν_4 (figure 7.7) et dans la branche Q de ν_3 (figure 8.5).

Dans le niveau de base de $^{12}\text{CH}_4$, à J fixé, la distorsion de la molécule a d'abord lieu autour d'axes C_4 puis autour d'axes C_3 lorsque les énergies croissent. Nous nous attendons donc à ce que la contribution inélastique prépondérante (avec $l_1 = 3$) à la fonction S_2 augmente avec l'indice α_i . Les coefficients d'élargissement doivent donc présenter une tendance à la croissance avec l'indice de fonction propre α_i , *indépendamment* de la branche que l'on considère.

C'est ce que nous vérifions pour les données de ν_4 sur la figure 8.15 et pour les données de la branche Q de ν_3 sur la figure 8.16. Une discussion analogue pourrait être faite pour les autres types de symétrie.

8.3.2 Sur la comparaison entre spectres expérimental et calculé

Considérons à nouveau la branche Q de la bande ν_3 . La comparaison entre le spectre expérimental de la figure 8.1 et un spectre calculé à partir des données du tableau 8.1 est représentée sur la figure 8.17. Le calcul a été effectué de la manière suivante :

- Nous utilisons un profil de RAUTIAN symétrique avec la constante β/P théorique pour le couple $\text{CH}_4 - \text{Ar}$ donnée dans la Réf. [118].
- Pour les transitions attribuées, les élargissements sont les élargissements calculés. Pour le reste des transitions, un élargissement moyen déduit des données calculées est utilisé.
- Les déplacements sont tous pris égaux à zéro.

Cette figure appelle plusieurs commentaires :

- Les différences entre les spectres sont importantes, surtout autour du maximum de la distribution de BOLTZMANN, malgré la pression peu élevée que nous considérons. Ces différences ont d'ailleurs une forme principalement dispersive, qui rappelle que les déplacements des raies ne sont pas pris en compte dans le calcul.
- Les grandes différences entre élargissements calculés et observés pour les transitions de type A et F avec des valeurs de J entre 3 et 7 sont une cause majeure des différences entre les spectres.

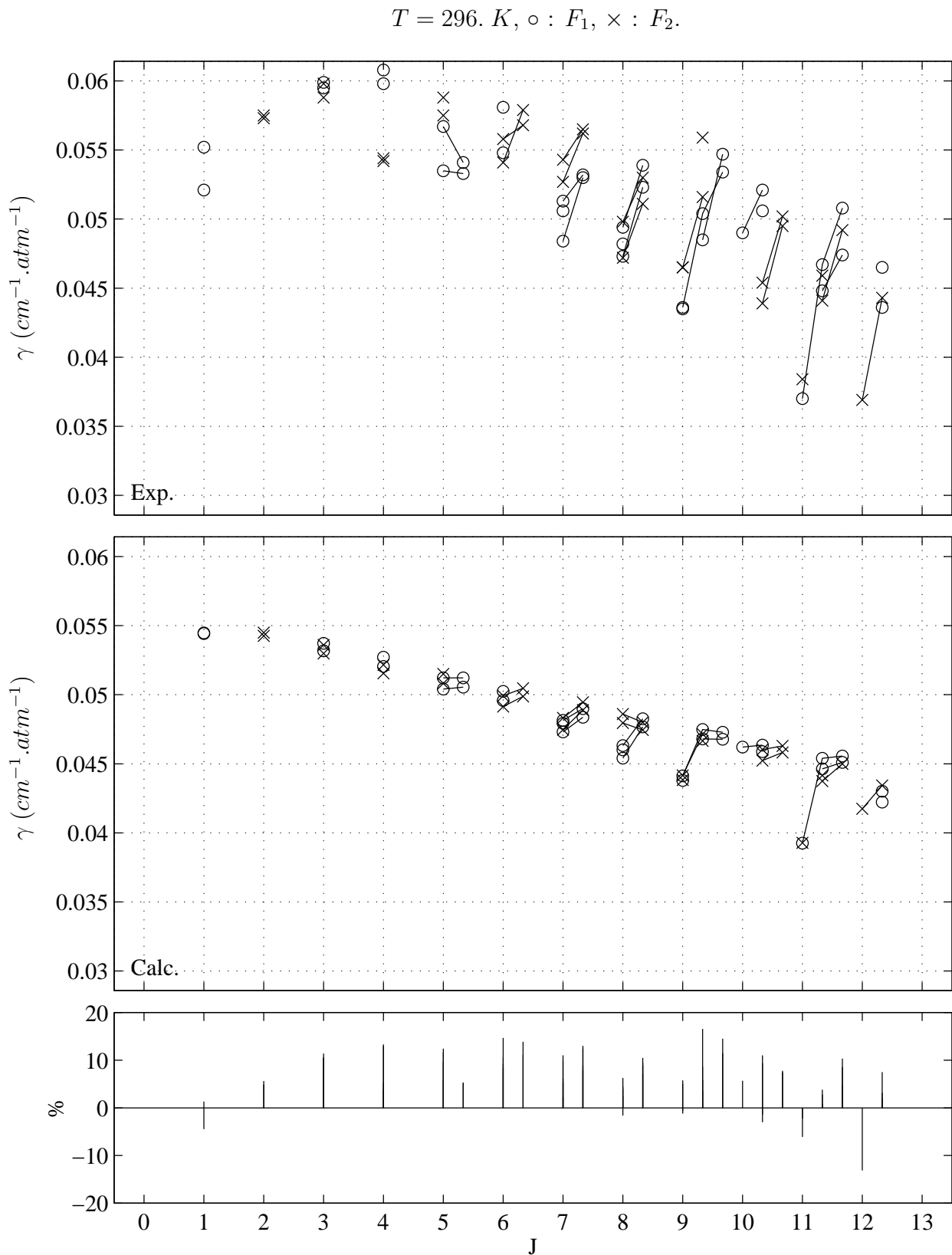


FIG. 8.15 - $\gamma(J_i)$ dans la bande ν_4 . Symétries F . Corrélation des données de la figure 7.7 avec les indices de fonction propre des niveaux inférieurs des transitions

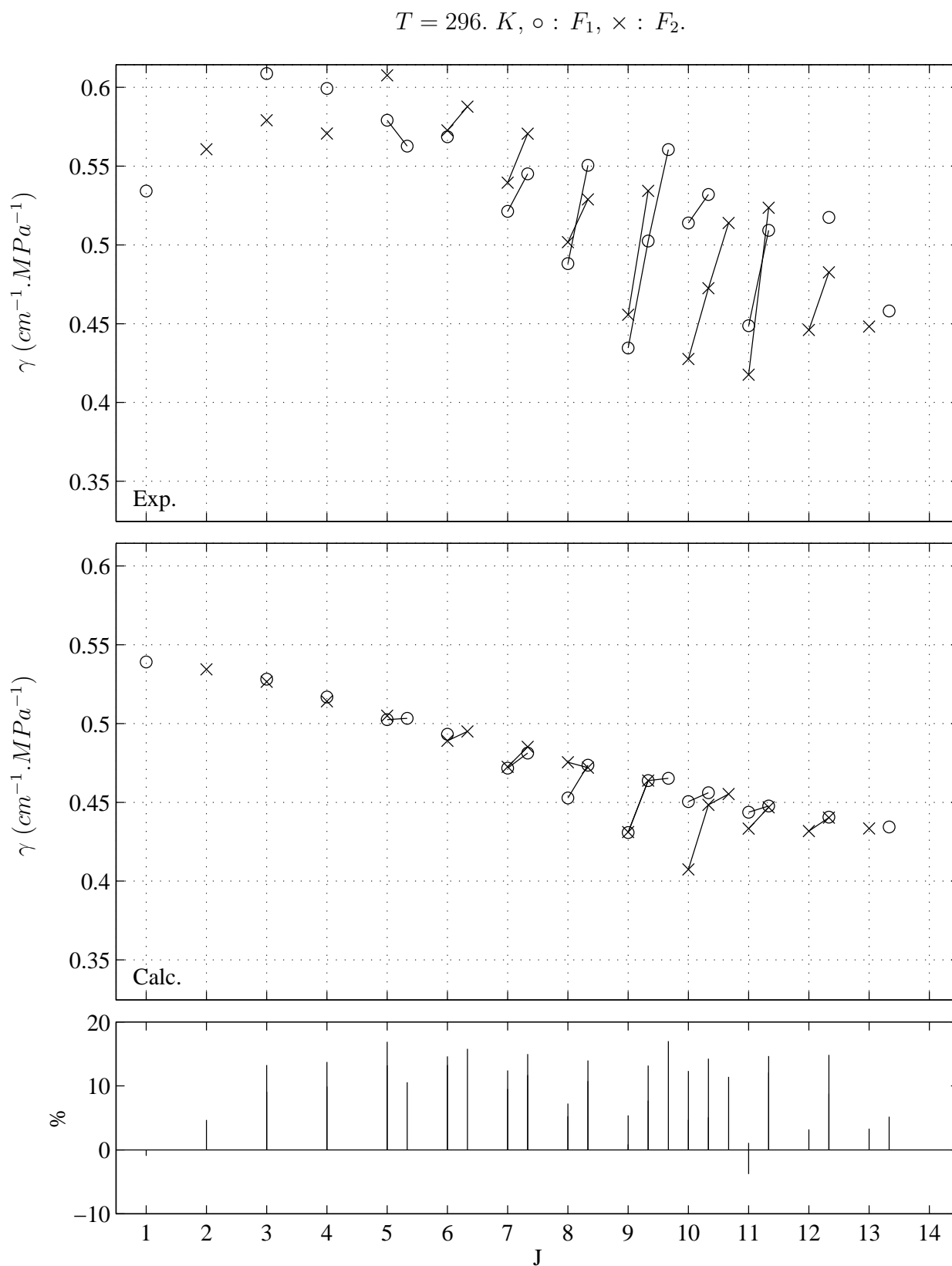


FIG. 8.16 - $\gamma(J_i)$ dans la branche Q de la bande ν_3 . Symétries F. Corrélations des données de la figure 8.5 avec les indices de fonction propre des niveaux inférieurs des transitions

Profil de RAUTIAN, $\beta/P = 0.2097 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$, — : Exp., ··· : Calc.

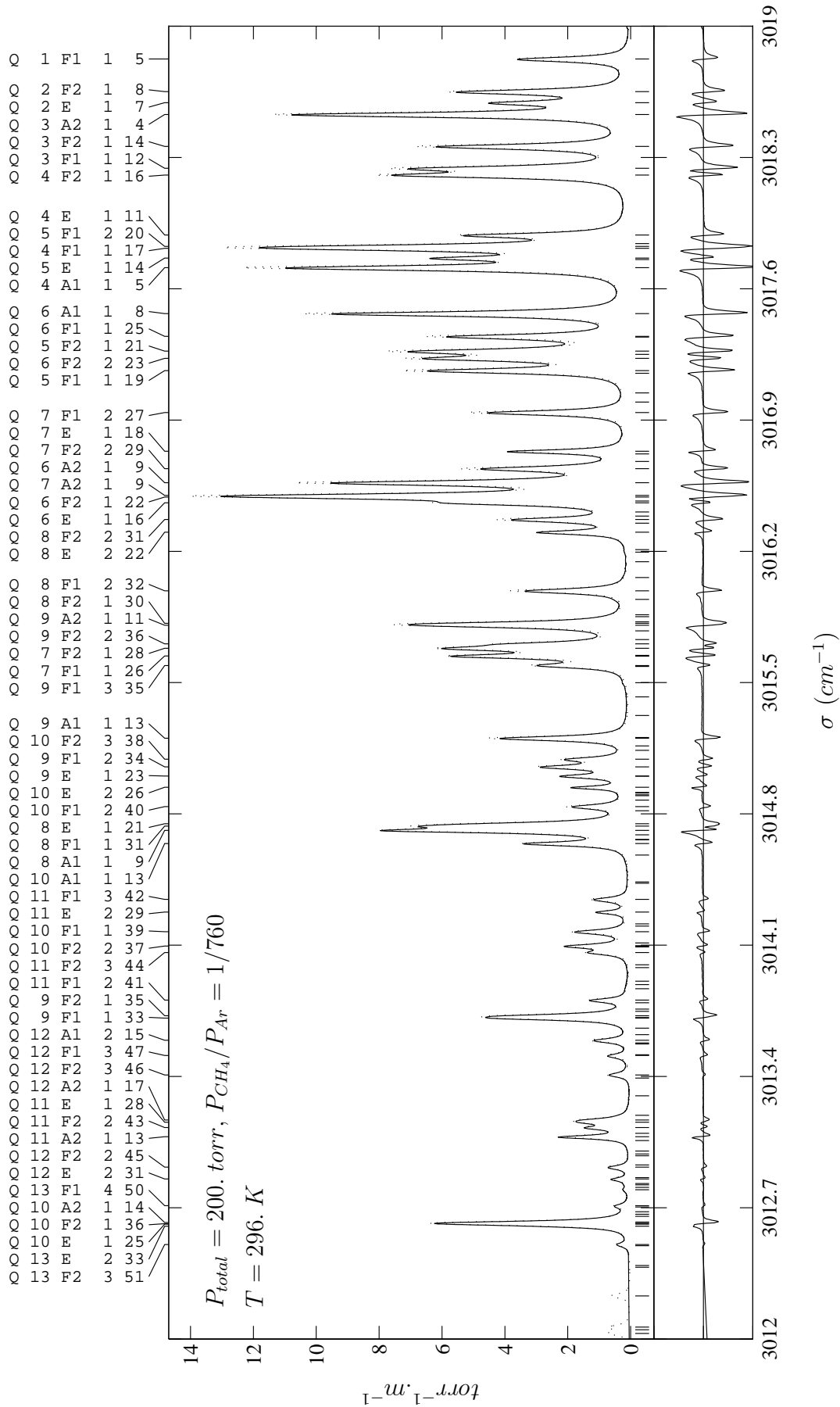


FIG. 8.17 - Branche Q de la bande ν_3 . Comparaison entre spectre expérimental et calculé

Ces désaccords s'aggravent, naturellement, à pression plus élevée, et à plus forte raison pour des pressions dans le domaine atmosphérique. Cet exemple de comparaison met donc clairement en évidence les limites du modèle semi-classique que nous utilisons.

8.3.3 Sur les améliorations possibles des calculs semi-classiques

Compte tenu de ce que nous venons de dire, il apparaît souhaitable d'envisager plusieurs améliorations pour nos calculs.

- En premier lieu, la partie imaginaire de la fonction S_2 devrait être incluse dans les calculs. Pour des fonctions de résonance définies par la relation (5.55), on peut trouver dans la littérature des éléments permettant de calculer les fonctions de résonance apparaissant dans $Im S_2$ [217].
- Dans les calculs de ce chapitre et du chapitre 7, un nombre important de contributions à la fonction S_2 sont trouvées négligeables. Ceci est particulièrement vrai dans les niveaux supérieurs des transitions. Il apparaît donc utile d'introduire des formes asymptotiques pour les fonctions de résonance (expressions simplifiées pour les grandes valeurs de k).
- L'introduction de contributions vibrationnelles au potentiel atome-atome peut aussi être envisagée. Il faudrait, pour cela, faire dépendre le potentiel des coordonnées normales associées à chaque mode vibrationnel du méthane. Il serait donc ensuite nécessaire de faire agir les opérateurs de transformation de contact d'une polyade donnée sur le développement de ce potentiel en fonction des coordonnées normales. Nous n'avons pas regardé cet aspect en détail, mais nous pensons que des techniques de calcul formel sont parfaitement adaptées à ce problème.

Conclusion

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons montré que l'interprétation des spectres de rotation-vibration du méthane mettait en jeu des approches théoriques bien distinctes. En effet, d'un côté le formalisme tensoriel, développé dans notre laboratoire, basé sur les propriétés de symétrie d'une telle molécule permet de rendre compte de manière précise des positions et intensités des transitions. D'un autre côté, les processus de relaxation rovibrationnelle et d'élargissement collisionnel, en présence de divers perturbateurs, restent largement inexplorés de manière théorique. Dans ce domaine, des modèles simplifiés rendent partiellement compte des résultats expérimentaux.

Après avoir passé en revue les bases mathématiques du formalisme tensoriel tétraédrique, nous avons montré, dans la seconde partie, que les considérations de symétrie attachées à ce formalisme pouvaient naturellement être introduites dans les modèles existants pour le calcul de coefficients d'élargissement. Compte tenu des informations à notre disposition sur les potentiels d'interaction, nous n'avons pu envisager que le cas simplifié de l'interaction entre une molécule XY_4 et un gaz rare. Le développement des outils analytiques complexes associés s'est trouvé grandement facilité par l'utilisation de méthodes de calcul formel et vectoriel.

Dans la troisième partie, l'application de ce formalisme au cas du méthane perturbé par l'argon a été réalisée. Des interprétations qualitatives et quantitatives des processus d'élargissement et de relaxation rotationnelle dans les bandes vibrationnelles ν_3 et ν_4 de $^{12}CH_4$ ont été développées. En particulier, les dépendances des coefficients d'élargissement avec les indices caractéristiques de la structure fine des niveaux d'énergie (les indices de fonction propre) ont pu être expliquées. Ces dépendances, qui s'observent aussi en présence d'autres perturbateurs, découlent directement de la symétrie et de l'organisation particulière des niveaux d'énergie d'une telle molécule. D'un autre côté, les limites du modèle semi-classique que nous utilisons ont aussi clairement été établies.

Nous sommes maintenant en mesure d'envisager plusieurs extensions à notre travail.

- Les extensions les plus immédiates sont celles que nous avons mentionnées dans la section 8.3.3. Les seules difficultés qu'elles pourraient poser sont d'ordre technique.
- Nous pouvons sans difficulté calculer des coefficients d'élargissement dans tous les systèmes de bandes vibrationnelles en interaction de $^{12}CH_4$. Les données expérimentales correspondantes, avec l'argon comme perturbateur, sont malheureusement assez peu nombreuses.

- Nous disposons aussi de tous les éléments analytiques pour étendre les calculs semi-classiques au cas du système méthane – molécule diatomique (N_2 , O_2 , H_2). Cette extension présente un intérêt évident en physique de l’atmosphère.
- Un aspect que nous n’avons pas approfondi est celui des calculs purement quantiques des sections efficaces de collision pour ce type de molécules. A priori, le nombre important de canaux couplés, à température ambiante, dans une molécule comme le méthane posera de très sérieux problèmes dans la réalisation pratique de tels calculs.
- D’un autre coté, il serait aussi intéressant d’étendre les calculs que nous avons présenté à des molécules proches du méthane mais présentant une structure des niveaux d’énergie sensiblement différente. En particulier, il a été montré que cette structure des niveaux d’énergie jouait, comme pour CH_4 , un rôle prépondérant dans les processus de relaxation d’une molécule comme CHD_3 [218].

Au terme de ce travail, un grand nombre de phénomènes induits par les interactions moléculaires dans les molécules tétraédriques restent à interpréter. Les investigations théoriques futures dans ce domaine pourraient exploiter avec profit, à notre avis, les considérations de symétrie développées dans ce mémoire.

Bibliographie

-
- [1] J.-P. CHAMPION, M. LOËTE, and G. PIERRE. *Spherical Top Spectra*. In K. NARAHARI RAO and A. WEBER, editors, *Spectroscopy of the earth's atmosphere and interstellar medium*, pages 339–422. Academic Press Inc. U.S.A., 1992.
- [2] B. CARLI and M. CARLOTTI. *Far-infrared and microwave spectroscopy of the earth's atmosphere*. In K. NARAHARI RAO and A. WEBER, editors, *Spectroscopy of the earth's atmosphere and interstellar medium*, pages 1–95. Academic Press Inc. U.S.A., 1992.
- [3] L.R. BROWN, C.B. FARMER, C.P. RINSLAND, and R. ZANDER. *Remote sensing of the atmosphere by high resolution infrared absorption spectroscopy*. In K. NARAHARI RAO and A. WEBER, editors, *Spectroscopy of the earth's atmosphere and interstellar medium*, pages 97–151. Academic Press Inc. U.S.A., 1992.
- [4] P. BERGAMASCHI, M. SCHUPP, and G.W. HARRIS. *High-precision direct measurements of $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ and $^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$ ratios in atmospheric methane sources by means of a long-path tunable diode laser absorption spectrometer*. *Appl. Opt.*, **33**(33), 7704–7716, (1994).
- [5] A. CHEDIN, N. HUSSON, N.A. SCOTT, and D. GAUTIER. ν_4 band of methane ($^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$). *Line parameters and evaluation of jovian atmospheric transmission at 7.7 μm* . *J. Mol. Spectrosc.*, **71**, 343–368, (1978).
- [6] D. GAUTIER, B. BEZARD, A. MARTEN, J.-P. BALUTEAU, N. SCOTT, A. CHEDIN, V. KUNDE, and R. HANEL. *The C/H ratio in jupiter from the VOYAGER infrared investigation*. *Astrophys. J.*, **257**, 901–912, (1982).
- [7] G. WINNEWISSER, E. HERBST, and H. UNGERRECHTS. *Spectroscopy among the stars*. In K. NARAHARI RAO and A. WEBER, editors, *Spectroscopy of the earth's atmosphere and interstellar medium*, pages 423–517. Academic Press Inc. U.S.A., 1992.
- [8] K. STRONG, F.W. TAYLOR, S.B. CALCUTT, J.J. REMEDIOS, and J. BALLARD. *Spectral parameters of self- and hydrogen-broadened methane from 2000 to 9500 cm^{-1} for remote sounding of the atmosphere of Jupiter*. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **50**(4), 363–429, (1993).
- [9] E. KARKOSCHKA. *Spectrophotometry of the jovian planets and Titan at 300- to 1000-nm wavelength : The methane spectrum*. *Icarus*, **111**, 174–192, (1994).
- [10] C. DE BERGH, B.L. LUTZ, T. OWEN, and J. CHAUVILLE. *Monodeuterated methane in the outer solar system. III. Its abundance on Titan*. *Astrophys. J.*, **329**, 951–955, (1988).
- [11] C. DE BERGH, B.L. LUTZ, T. OWEN, and J.-P. MAILLARD. *Monodeuterated methane in the outer solar system. IV. Its detection and abundance on Neptune*. *Astrophys. J.*, **355**, 661–666, (1990).
- [12] D. ROBERT and J. BONAMY. *Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations*. *J. Phys.*, **40**(10), 923–943, (1979).
- [13] B.I. ZHILINSKII, V.I. PEREVALOV, and VL.G. TYUTEREV. *Méthode des opérateurs tensoriels irréductibles et théorie des spectres des molécules*. Translated from russian, 1986.

- [14] J.-C. HILICO and S. TOUMI. *The methane spectrum between 2 and 5 μ* . Atmospheric Spectroscopy applications, A.S.A. Reims 93, Workshop Proceedings, 1993.
- [15] G. AMAT, H.H. NIELSEN, and G. TARRAGO. *Rotation-vibration of polyatomic molecules*. M. DEKKER, New-York, 1971.
- [16] D. PAPOUSEK and M.R. ALIEV. *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*. Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [17] J.-P. CHAMPION. *Développement complet de l'hamiltonien de vibration-rotation des molécules toupies sphériques. Application : Etude des interactions vibrationnelles et analyse des bandes harmoniques et de combinaison. L'exemple du méthane $^{12}\text{CH}_4$* . Thèse d'état, Dijon, 1978.
- [18] M. LOËTE. *Théorie des intensités absolues des transitions de vibration-rotation des molécules XY_4 . Application au méthane*. Thèse d'état, Dijon, 1984.
- [19] VL.G. TYUTEREV, J.-P. CHAMPION, G. PIERRE, and V.I. PEREVALOV. *Fourth-order invariant parameters for F_2 isolated fundamental states of tetrahedral molecules : The study of the ν_4 band of $^{12}\text{CH}_4$* . J. Mol. Spectrosc., **105**, 113–138, (1984).
- [20] VL.G. TYUTEREV, G. PIERRE, J.-P. CHAMPION, V.I. PEREVALOV, and B.I. ZHILINSKII. *Further analysis of effective hamiltonians for triply degenerate fundamentals of tetrahedral molecules : Unambiguous fit of q^2J^5 and q^2J^6 terms for ν_4 of $^{12}\text{CH}_4$* . J. Mol. Spectrosc., **117**, 102–118, (1986).
- [21] VL.G. TYUTEREV, J.-P. CHAMPION, G. PIERRE, and V.I. PEREVALOV. *Parameters of reduced hamiltonian and invariant parameters of interacting E and F_2 fundamentals of tetrahedral molecules : ν_2 and ν_4 bands of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{28}\text{SiH}_4$* . J. Mol. Spectrosc., **120**, 49–78, (1986).
- [22] C. PIERRE, M. LOËTE, and G. PIERRE. *Ambiguïtés de l'hamiltonien d'ordre 3 de la triade (0200, 0101, 0002) des molécules XY_4* . Can. J. Phys., **65**, 708–714, (1987).
- [23] VL.G. TYUTEREV, J.-P. CHAMPION, and G. PIERRE. *Reduced effective hamiltonians for degenerate excited vibrational states of tetrahedral molecules : Application to $2\nu_2, \nu_2 + \nu_4$ and $2\nu_4$ of CH_4* . Mol. Phys., **71**(5), 995–1020, (1990).
- [24] T. OKA. *The parity of rotational levels*. J. Mol. Spectrosc., **48**, 503–507, (1973).
- [25] H. BERGER. *Classification of energy levels for polyatomic molecules*. J. Phys., **38**, 1371–1375, (1977).
- [26] R.S. MCDOWELL. *Rotational partition functions for spherical top molecules*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **38**(5), 337–346, (1987).
- [27] W.G. HARTER and C.W. PATTERSON. *Orbital level splitting in octahedral symmetry and SF_6 rotational spectra. I. Qualitative features of high J levels*. J. Chem. Phys., **66**(11), 4872–4885, (1977).

-
- [28] C.W. PATTERSON and W.G. HARTER. *Orbital level splitting in octahedral symmetry and SF₆ rotational spectra. II. Quantitative treatment of high J levels.* J. Chem. Phys., **66**(11), 4886–4892, (1977).
- [29] W.G. HARTER, C.W. PATTERSON, and F.J. DA PAIXAO. *Frame transformation relations and multipole transitions in symmetric polyatomic molecules.* Rev. Mod. Phys., **50**(1), 37–83, (1978).
- [30] W.G. HARTER and C.W. PATTERSON. *Rotational energy surfaces and high J eigenvalue structure of polyatomic molecules.* J. Chem. Phys., **80**(9), 4241–4261, (1984).
- [31] D.A. SADOVSKII, B.I. ZHILINSKII, J.-P. CHAMPION, and G. PIERRE. *Manifestation of bifurcations and diabolic points in molecular energy spectra.* J. Chem. Phys., **92**(3), 1523–1537, (1990).
- [32] A.G. ROBIETTE, D.L. GRAY, and F.W. BIRSS. *The effective vibration-rotation hamiltonian for triply degenerate fundamentals of tetrahedral XY₄ molecules.* Mol. Phys., **32**(6), 1591–1607, (1976).
- [33] D.L. GRAY and A.G. ROBIETTE. *Simultaneous analysis of the ν_2 and ν_4 bands of methane.* Mol. Phys., **32**(6), 1609–1625, (1976).
- [34] J.-P. CHAMPION. *Développement complet de l'hamiltonien de vibration-rotation adapté à l'étude des interactions dans les molécules toupies sphériques.* Can. J. Phys., **55**, 1802–1828, (1977).
- [35] B.I. ZHILINSKII, L. MORTENSEN, and M. MADSEN. *The pattern of clusters in isolated vibrational components of CF₄ and the semiclassical model.* J. Mol. Spectrosc., **160**, 192–216, (1993).
- [36] T. GABARD, A. NIKITIN, J.-P. CHAMPION, G. PIERRE, and A.S. PINE. *2 ν_3 band of ¹²CF₄ and its simultaneous analysis with ν_3 .* J. Mol. Spectrosc., **170**, 431–448, (1995).
- [37] T. GABARD, G. PIERRE, and M. TAKAMI. *Study of the ν_3 and 2 ν_4 interacting states of ¹²CF₄.* Mol. Phys., **85**(4), 735–744, (1995).
- [38] C.G. GRAY and K.E. GUBBINS. *Theory of molecular fluids. Volume 1 : Fundamentals.* Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [39] J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS, and R. BYRON BIRD. *Molecular theory of liquids and gases.* John WILEY & Sons, New York, 1964.
- [40] T. OKA. *Collision induced transitions between rotational levels.* Adv. At. Mol. Phys., **9**, 127–206, (1973).
- [41] C.J. TSAO and B. CURNUTTE. *Line widths of pressure-broadened spectral lines.* J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **2**, 41–91, (1962).
- [42] R.P. LEAVITT. *An irreducible tensor method of deriving the long range anisotropic interaction between molecules of arbitrary symmetry.* J. Chem. Phys., **72**(6), 3472–3482, (1980).

- [43] D. ROBERT. *Absorption et diffusion de la lumière. Forme des raies spectrales et potentiel intermoléculaire*. Seminary, Besançon, France, 1974.
- [44] D. ROBERT. *Interactions atomiques, moléculaires et ioniques. – Applications*. Course of theoretical physics (unpublished), 1992.
- [45] P. ISNARD, D. ROBERT, and L. GALATRY. *On the determination of the intermolecular potential between a tetrahedral molecule and an atom or a linear or a tetrahedral molecule — Application to CH₄ molecule*. Mol. Phys., **31**(6), 1789–1811, (1976).
- [46] G. YAMAMOTO and M. HIRONO. *Rotational line width of methane*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **11**, 1537–1545, (1971).
- [47] G.D.T. TEJWANI and P. VARANASI. *Calculation of collision–broadened linewidths in the infrared bands of methane*. J. Chem. Phys., **55**(3), 1075–1083, (1971).
- [48] G.D.T. TEJWANI and K. FOX. *Calculated linewidths for CH₄ broadened by N₂ and O₂*. J. Chem. Phys., **60**(5), 2021–2026, (1974).
- [49] G.D.T. TEJWANI, P. VARANASI, and K. FOX. *Collision–broadened linewidths of tetrahedral molecules – II. Computations for CH₄ lines broadened by N₂, O₂, He, Ne and Ar*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **15**, 243–254, (1975).
- [50] N.N. LAVRENT'ÉVA and V.N. SAVEL'EV. *Some peculiarities of a technique developed for calculating the broadening of spectral lines of tetrahedral molecules. Rotational transitions of the A and E types*. Atmos. Oceanic Opt., **7**(1), 15–19, (1994).
- [51] S.P. NESHYBA, R. LYNCH, R.R. GAMACHE, T. GABARD, and J.-P. CHAMPION. *Pressure induced widths and shifts for the ν₃ band of methane*. J. Chem. Phys., **101**(11), 9412–9421, (1994).
- [52] T.G. HEIL and D. SECREST. *A comparison of close coupling and coupled states for low energy spherical top–atom collisions: Ar – CH₄*. J. Chem. Phys., **69**(1), 219–230, (1978).
- [53] T. GABARD and J.-P. CHAMPION. *Calculation of collision induced energy transfer rates in tetrahedral molecules. Application to ¹²CH₄ perturbed by argon*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **52**(3/4), 303–317, (1994).
- [54] G. JOLICARD and M.-Y. PERRIN. *The influence of rotation on the vibrational relaxation of the CH₄ molecule. Study of the transfers CH₄(ν₂) + Ar → CH₄(0) + Ar and CH₄(ν₄) + Ar → CH₄(0) + Ar*. Chem. Phys., **81**, 135–145, (1983).
- [55] M.-Y. PERRIN and G. JOLICARD. *Experimental and theoretical study of the rovibrational relaxation of CH₄ and CD₄ by Ar*. Chem. Phys., **91**, 341–353, (1984).
- [56] M.-Y. PERRIN and G. JOLICARD. *Rovibrational energy transfer in mixtures of CH₄ and CD₄ with He and Ne*. Chem. Phys. Lett., **127**(2), 118–124, (1986).
- [57] U. BUCK, J. SCHLEUSENER, D.J. MALIK, and D. SECREST. *On the argon-methane interaction from scattering data*. J. Chem. Phys., **74**(3), 1707–1717, (1981).

-
- [58] T.R. PHILLIPS and D. SECREST. *A study of the neon methane interaction potential as determined from low energy molecular beam experiments.* J. Chem. Phys., **92**(6), 3410–3418, (1990).
- [59] M.J. O’LOUGHLIN, B.P. REID, and R.K. SPARKS. *Neon-methane and argon-methane isotropic interaction potentials from total differential cross sections.* J. Chem. Phys., **83**(11), 5647–5655, (1985).
- [60] B.P. REID, M.J. O’LOUGHLIN, and R.K. SPARKS. *Methane-methane isotropic interaction potential from total differential cross sections.* J. Chem. Phys., **83**(11), 5656–5662, (1985).
- [61] G. LIUTI, E. LUZZATTI, F. PIRANI, and G.G. VOLPI. *Scattering experiments on the methane-rare-gas interaction.* Chem. Phys. Lett., **135**(4,5), 387–392, (1987).
- [62] G. LIUTI, F. PIRANI, U. BUCK, and B. SCHMIDT. *Methane-rare gas interaction potentials from scattering experiments.* Chem. Phys., **126**, 1–6, (1988).
- [63] M.M. SZCZESNIAK, G. CHAJASINSKI, and S.M. CYBULSKI. *Analysis of the intermolecular potential of Ar – CH₄ : An ab initio study.* J. Chem. Phys., **96**(1), 463–469, (1992).
- [64] U. BUCK, K.H. KOHL, A. KOHLHASE, M. FAUBEL, and V. STAEMMLER. *Rotationally inelastic scattering and potential calculations for He + CH₄.* Mol. Phys., **55**(6), 1255–1274, (1985).
- [65] U. BUCK, A. KOHLHASE, D. SECREST, T. PHILLIPS, G. SCOLES, and F. GREIN. *Rotationally inelastic scattering and potential calculations for Ne + CH₄.* Mol. Phys., **55**(6), 1233–1253, (1985).
- [66] J.T. YARDLEY and C. BRADLEY MOORE. *Laser-excited vibrational fluorescence and energy transfer in methane.* J. Chem. Phys., **45**, 1066–1067, (1966).
- [67] J.T. YARDLEY and C. BRADLEY MOORE. *Vibrational energy transfer in methane.* J. Chem. Phys., **49**(3), 1111–1125, (1968).
- [68] J.T. YARDLEY, M.N. FERTIG, and C. BRADLEY MOORE. *Vibrational deactivation in methane mixtures.* J. Chem. Phys., **52**(3), 1450–1453, (1970).
- [69] P.F. ZITTEL and C. BRADLEY MOORE. *Model for V → T, R relaxation : CH₄ and CD₄ mixtures.* J. Chem. Phys., **58**(5), 2004–2014, (1973).
- [70] P. HESS and C. BRADLEY MOORE. *Vibrational energy transfer in methane and methane-rare gas mixtures.* J. Chem. Phys., **65**(6), 2339–2344, (1976).
- [71] G. MILLOT, J. HETZLER, B. FOY, and J.I. STEINFELD. *Infrared double resonance of SiH₄ with a tunable diode laser : Two-photon absorptions and rotational relaxation times.* J. Chem. Phys., **88**(11), 6742–6746, (1988).
- [72] B. FOY, J. HETZLER, G. MILLOT, and J.I. STEINFELD. *State to state energy transfer in methane (¹³CD₄) from infrared double-resonance experiments with a tunable diode laser.* J. Chem. Phys., **88**(11), 6838–6852, (1988).

- [73] G. MILLOT, J. HETZLER, G. PIERRE, and J.I. STEINFELD. *Infrared double-resonance lineshapes in strongly pumped spherical-top molecules*. Spectrochim. Acta, **45A**(1), 5–15, (1989).
- [74] J. HETZLER, G. MILLOT, and J.I. STEINFELD. *Rotationally mediated vibration-vibration and vibration-translation energy transfer in silane*. J. Chem. Phys., **90**(10), 5434–5442, (1989).
- [75] J. HETZLER and J.I. STEINFELD. *State-to-state rotational energy transfer measurements in silane by infrared double resonance with a tunable diode laser*. J. Chem. Phys., **92**, 7135–7155, (1990).
- [76] J.J. KLAASSEN, S.L. COY, J.I. STEINFELD, and B. ABEL. *Direct measurement of rotational and vibrational relaxation in methane overtone levels by time-resolved infrared double-resonance spectroscopy*. J. Chem. Phys., **101**(12), 10533–10547, (1994).
- [77] R. PARSON. *A symmetry-based model for selective rotational energy transfer in collisions of spherical top molecules*. J. Chem. Phys., **93**(12), 8731–8738, (1990).
- [78] R. PARSON. *Fine structure selective collisional energy transfer in spherical top molecules: Evidence for a symmetry-based mechanism from rovibrational eigenfunctions*. J. Chem. Phys., **95**(12), 8941–8961, (1991).
- [79] C.C. FLANNERY, J.I. STEINFELD, and R.R. GAMACHE. *State-to-state ozone relaxation rates for $O_3 - N_2$ collisions*. J. Chem. Phys., **99**(9), 6495–6505, (1993).
- [80] C. BOURSIER, F. MENARD-BOURCIN, and C. BOULET. *Calculation of rotational state-to-state ozone relaxation rates for $O_3 - N_2$ and $O_3 - O_3$ collisions*. J. Chem. Phys., **101**(11), 9589–9596, (1994).
- [81] L.N. SMITH and D. SECREST. *Close-coupling and coupled state calculations of argon scattering from normal methane*. J. Chem. Phys., **74**(7), 3882–3896, (1981).
- [82] U. BUCK, A. KOHLHASE, T. PHILLIPS, and D. SECREST. *Differential energy-loss spectra for $CH_4 + Ar$ collisions*. Chem. Phys. Lett., **98**(2), 199–202, (1983).
- [83] T. PHILLIPS and D. SECREST. *Close-coupling and coupled states calculation of low energy $He - CH_4$ and $Ne - CH_4$ collisions*. J. Chem. Phys., **91**(5), 2840–2847, (1989).
- [84] D.J. NESBITT, J.W. NIBLER, A. SCHIFFMAN, W.B. CHAPMAN, and J.M. HUTSON. *A new direct infrared laser absorption method for state-to-state rotational energy transfer in crossed supersonic jets : Experimental results and quantum scattering analysis for $Ar + CH_4$* . J. Chem. Phys., **98**(12), 9513–9521, (1993).
- [85] J.-C. HILICO, G.S. BARONOV, D.K. BRONNIKOV, S.A. GAVRIKOV, I.I. NIKOLAEV, V.D. RUSANOV, and YU.G. FILIMONOV. *High-resolution spectroscopy of (Pentad-Dyad) and (Octad-Pentad) hot bands of methane in a supersonic jet*. J. Mol. Spectrosc., **161**, 435–444, (1993).
- [86] M. HEPP, G. WINNEWISSER, and K.M.T. YAMADA. *Symmetry selective cooling in the supersonic jet expansion of methane*. J. Mol. Spectrosc., **146**, 181–187, (1991).

-
- [87] M. HEPP, G. WINNEWISSER, and K.M.T. YAMADA. *Conservation of the nuclear spin modification of CH_4 in the cooling process by supersonic jet expansion*. J. Mol. Spectrosc., **164**, 311–314, (1994).
- [88] S.R. DAVIS and L. ANDREWS. *Infrared spectra of HF complexes with methane, silane and germane*. J. Chem. Phys., **86**(7), 3765–3772, (1987).
- [89] Y. OHSHIMA and Y. ENDO. *Rotational spectrum and internal rotation of a methane- HCl complex*. J. Chem. Phys., **93**(9), 6256–6265, (1990).
- [90] M.J. ATKINS, A.C. LEGON, and A.L. WALLWORK. *The pairwise interaction of methane and hydrogen bromide: Properties of the weakly bound dimer $CH_4 \cdots HBr$ from microwave spectroscopy*. Chem. Phys. Lett., **192**(4), 368–374, (1992).
- [91] N. OHASHI and J.T. HOUGEN. *Tunneling splittings in $A - BX_4$ type VAN DER WAALS molecules*. J. Mol. Spectrosc., **153**, 429–446, (1992).
- [92] J.M. HUTSON and A.E. THORNLEY. *Atom-spherical top VAN DER WAALS complexes: A theoretical study*. J. Chem. Phys., **100**(4), 2505–2521, (1994).
- [93] R.W. RANDALL, J.B. IBBOTSON, and B.J. HOWARD. *A model for the energy levels of rare gas-spherical top VAN DER WAALS complexes*. J. Chem. Phys., **100**(10), 7042–7050, (1994).
- [94] R.W. RANDALL, J.B. IBBOTSON, and B.J. HOWARD. *Spectroscopy and dynamics of rare gas-spherical top complexes. The infrared spectrum of the ν_3 band of argon-silane*. J. Chem. Phys., **100**(10), 7051–7060, (1994).
- [95] H.C. LONGUET-HIGGINS. *The symmetry groups of non-rigid molecules*. Mol. Phys., **6**, 445–460, (1963).
- [96] P.R. BUNKER. *The symmetry groups and rotation-vibration energy levels of some very nonrigid molecules*. In J. LAANE et al., editor, *Structures and conformations of non-rigid molecules*. National research council of Canada, 1993.
- [97] C.P. RINSLAND, V. MALATHY DEVI, M.A.H. SMITH, and D.C. BENNER. *Measurements of air-broadened and nitrogen-broadened LORENTZ width coefficients and pressure shift coefficients in the ν_4 and ν_2 band of $^{12}CH_4$* . Appl. Opt., **27**(3), 631–651, (1988).
- [98] V. MALATHY DEVI, C.P. RINSLAND, M.A.H. SMITH, and D.C. BENNER. *Air-broadened LORENTZ halfwidths and pressure-induced line shifts in the ν_4 band of $^{13}CH_4$* . Appl. Opt., **27**, 2296–2308, (1988).
- [99] M.A.H. SMITH, C.P. RINSLAND, V. MALATHY DEVI, and D.C. BENNER. *Temperature dependence of broadening and shifts of methane lines in the ν_4 band*. Spectrochim. Acta, **48A**(9), 1257–1272, (1992).
- [100] J.S. MARGOLIS. *Measurements of hydrogen-broadened methane lines in the ν_4 band at 296 and 200 K*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **50**(4), 431–441, (1993).

- [101] C.P. RINSLAND, V. MALATHY DEVI, M.A.H. SMITH, and D.C. BENNER. *Measurements of argon broadened LORENTZ width and pressure induced line shift coefficients in the ν_4 band of $^{12}\text{CH}_4$* . Appl. Opt., **28**(11), 2111–2118, (1989).
- [102] P. VARANASI and S. CHUDAMANI. *Measurements of collision-broadened line widths in the 7.66- μm band of $^{12}\text{CH}_4$ at temperatures relevant to the atmosphere*. J. Geophys. Res., **94**(D10), 13,073–13,078, (1989).
- [103] P. VARANASI and S. CHUDAMANI. *Measurements of collision-broadened line widths in the ν_4 -fundamental band of $^{12}\text{CH}_4$ at low temperatures*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **41**(5), 335–343, (1989).
- [104] P. VARANASI and S. CHUDAMANI. *Measurements of pressure-induced shifts of infrared lines with a tunable diode laser*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **41**(3), 173–176, (1989).
- [105] V. MALATHY DEVI, C.P. RINSLAND, M.A.H. SMITH, and D.C. BENNER. *Measurements of $^{12}\text{CH}_4$ ν_4 band halfwidths using a tunable diode laser system and a FOURIER transform spectrometer*. Appl. Opt., **24**(17), 2788–2791, (1985).
- [106] V. MALATHY DEVI, C.P. RINSLAND, M.A.H. SMITH, and D.C. BENNER. *Tunable diode laser measurements of widths of air-, and nitrogen-broadened lines in the ν_4 band of $^{13}\text{CH}_4$* . Appl. Opt., **24**(20), 3321–3322, (1985).
- [107] J. BALLARD and W.B. JOHNSTON. *Self-broadened widths and absolute strengths of $^{12}\text{CH}_4$ lines in the 1310 – 1370 cm^{-1} region*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **36**(4), 365–371, (1986).
- [108] P. VARANASI and S. CHUDAMANI. *The temperature dependence of lineshifts, linewidths and line intensities of methane at low temperature*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **43**(1), 1–11, (1990).
- [109] V. MALATHY DEVI, B. FRIDOVICH, D.G.S. SNYDER, G.D. JONES, and P.P. DAS. *Tunable diode laser measurements of intensities and LORENTZ broadening coefficients of lines in the ν_2 band of $^{12}\text{CH}_4$* . J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **29**(1), 45–47, (1983).
- [110] G. MILLOT, B. LAVOREL, and J.I. STEINFELD. *Collisional broadening of rotational lines in the stimulated RAMAN pentad Q branch of CD_4* . J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **47**(2), 81–90, (1992).
- [111] B. LAVOREL, R. PYKHOV, and G. MILLOT. *Line mixing in the stimulated RAMAN spectrum of the ν_1 band of SiH_4 at 0.4 – 1.0 bar*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **49**(6), 579–584, (1993).
- [112] D.C. BENNER, V. MALATHY DEVI, M.A.H. SMITH, and C.P. RINSLAND. *Air-, N_2 - and O_2 -broadening and shift coefficients in the ν_3 spectral region of $^{12}\text{CH}_4$* . J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **50**(1), 65–89, (1993).
- [113] V. MALATHY DEVI, B. FRIDOVICH, G.D. JONES, and D.G.S. SNYDER. *Strengths and LORENTZ broadening coefficients for spectral lines in the ν_3 and $\nu_2 + \nu_4$ bands of $^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$* . J. Mol. Spectrosc., **97**, 333–342, (1983).

-
- [114] V. MALATHY DEVI, D.C. BENNER, M.A.H. SMITH, and C.P. RINSLAND. *Measurements of Air, N₂ and O₂ broadened halfwidths and pressure induced line shifts in the ν_3 band of ¹³CH₄*. Appl. Opt., **30**(3), 287–304, (1991).
- [115] V. MALATHY DEVI, D.C. BENNER, M.A.H. SMITH, and C.P. RINSLAND. *Measurements of Air, N₂ and O₂ broadened halfwidths and pressure induced line shifts in the ν_3 band of ¹³CH₄ — Errata*. Appl. Opt., **30**(21), 2928, (1991).
- [116] A.S. PINE. (*unpublished results*), 1995.
- [117] K. FOX, D.T. QUILLEN, D.E. JENNINGS, J. WAGNER, and C. PLYMATE. *Methane spectral line widths and shifts and dependences on physical parameters*. J. Geophys. Res., **96**(E2), 17.483–17.488, (1991).
- [118] A.S. PINE. *Self, N₂, O₂, H₂, Ar and He-broadening in the ν_3 band Q branch of CH₄*. J. Chem. Phys., **97**(2), 773–785, (1992).
- [119] D. ROMANINI and K.K. LEHMANN. *Low-temperature pressure broadening in the ν_3 band of methane in the presence of para and ortho hydrogen*. J. Mol. Spectrosc., **151**, 54–58, (1992).
- [120] G. MILLOT, B. LAVOREL, and J.I. STEINFELD. *Collisional broadening, line shifting and line mixing in the stimulated RAMAN $2\nu_2$ Q branch of CH₄*. J. Chem. Phys., **95**(11), 7938–7946, (1991).
- [121] J.S. MARGOLIS. *Hydrogen broadening and collision induced line shifts of methane at 4200 cm⁻¹*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **49**(1), 71–79, (1993).
- [122] V. MALATHY DEVI, D.C. BENNER, M.A.H. SMITH, and C.P. RINSLAND. *Measurements of air-broadening and pressure-shifting of methane lines in the 2.3 μm region*. J. Mol. Spectrosc., **157**, 95–111, (1993).
- [123] V. MALATHY DEVI, D.C. BENNER, M.A.H. SMITH, and C.P. RINSLAND. *Temperature dependence of LORENTZ air-broadening and pressure-shift coefficients of ¹²CH₄ lines in the 2.3 μm spectral region*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **51**(3), 439–465, (1994).
- [124] K. FOX. *Symmetry dependent broadening parameters for methane*. J. Chem. Phys., **80**, 1367–1368, (1984).
- [125] K. FOX and D.E. JENNINGS. *Measurements of nitrogen-, hydrogen- and helium-broadened widths of methane lines at 9030 – 9120 cm⁻¹*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **33**(3), 275–280, (1985).
- [126] K. FOX, D.E. JENNINGS, E.A. STERN, and R. HUBBARD. *Measurements of argon-, helium-, hydrogen-, and nitrogen-broadened widths of methane lines near 9000 cm⁻¹*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **39**(6), 473–476, (1988).
- [127] K. FOX and D.E. JENNINGS. *Spectral shifts of methane lines in collisions with hydrogen, helium, nitrogen and argon*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **42**(3), 201–206, (1989).

- [128] K. FOX and D.E. JENNINGS. *Spectroscopic studies of methane in collisions with rare gas atoms and diatomic molecules*. J. Mol. Struct., **224**, 1–6, (1990).
- [129] K. SINGH and J.J. O'BRIEN. *Measurement of pressure-broadening and lineshift coefficients at 77 and 296 K of methane lines in the 727 nm band using intracavity laser spectroscopy*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **52**(1), 75–87, (1994).
- [130] C.E. KEFFER, C.P. CONNER, and W.H. SMITH. *Pressure broadening of methane lines in the 6190 Å and 6825 Å bands at room and low temperatures*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **35**(6), 495–499, (1986).
- [131] B.B. RADAK, J.I. LUNINE, D.M. HUNTEN, and G.H. ATKINSON. *The intensity and pressure broadening of the 681.884 nm methane absorption line at low temperatures determined by intracavity laser spectroscopy*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **52**(6), 809–818, (1994).
- [132] P.V. CVIJIN, W.K. WELLS, I. MENDAS, J.K. DELANEY, J.I. LUNINE, D.M. HUNTEN, and G.H. ATKINSON. *Determination of the intensity and pressure broadening of the 619.68 nm methane overtone absorption line at low temperatures using intracavity laser spectroscopy*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **49**(6), 639–650, (1993).
- [133] A.S. PINE. *Collision dynamics studied by pressure broadenings and shifts, Dicke narrowing, correlations, and line mixing*. In J.M. HUTSON, A. ERNESTI, and C.F. ROCHE, editors, *Molecular collisions in the atmosphere*, pages 40–49. Published by Collaborative Computational Project on Heavy Particle Dynamics (CCP6), Daresbury, UK, 1995.
- [134] F. MICHELOT. *Hamiltonien effectif des molécules semi-rigides non linéaires dans un état électronique non dégénéré. Application au calcul des énergies hyperfines des toupies sphériques*. Thèse d'état, Dijon, 1980.
- [135] T. SCHWARTZMANN. *Effets hyperfins induits par la vibration et la rotation moléculaire. Propriétés de symétrie des constantes hyperfines et relations avec les paramètres spectroscopiques ; application aux molécules toupies sphériques*. Thèse, Dijon, 1995.
- [136] U. FANO and G. RACAH. *Irreducible tensorial sets*. Academic Press Inc., New York, 1959.
- [137] J.-P. CHAMPION, G. PIERRE, F. MICHELOT, and J. MORET-BAILLY. *Composantes cubiques normales des tenseurs sphériques*. Can. J. Phys., **55**(6), 512–520, (1977).
- [138] B.R. JUDD. *Angular momentum theory for diatomic molecules*. Academic Press Inc., London, 1975.
- [139] M.-P. COQUARD. *Effet Stark dans les molécules tétraédriques*. Thèse, Dijon, 1994.
- [140] J. BONAMY. *Processus de relaxation rovibrationnelle en milieu gazeux*. Course of theoretical physics (unpublished), 1992.
- [141] A. LEVY, N. LACOME, and C. CHACKERIAN JR. *Collisional line mixing*. In K. NARAHARI RAO and A. WEBER, editors, *Spectroscopy of the earth's atmosphere and interstellar medium*, pages 261–337. Academic Press Inc. U.S.A., 1992.

-
- [142] M. BARANGER. *Simplified quantum-mechanical theory of pressure broadening*. Phys. Rev., **111**(2), 481–493, (1958).
- [143] M. BARANGER. *Problem of overlapping lines in the theory of pressure broadening*. Phys. Rev., **111**(2), 494–504, (1958).
- [144] M. BARANGER. *General impact theory of pressure broadening*. Phys. Rev., **112**(3), 855–865, (1958).
- [145] U. FANO. *Pressure broadening as a prototype of relaxation*. Phys. Rev., **131**(1), 259–268, (1963).
- [146] A. BEN REUVEN. *Symmetry considerations in pressure broadening theory*. Phys. Rev., **141**(1), 34–40, (1966).
- [147] A. BEN REUVEN. *Impact broadening of microwave spectra*. Phys. Rev., **145**(1), 7–22, (1966).
- [148] R. SHAFER and R.G. GORDON. *Quantum theory of rotational relaxation and spectral line shape in $H_2 - He$ gas mixtures*. J. Chem. Phys., **58**(12), 5422–5443, (1973).
- [149] M.-L. GONZE. *Etude théorique et expérimentale par diffusion RAMAN stimulée des élargissements collisionnels des mélanges $N_2 - CO_2$ et $N_2 - H_2O$ intervenant dans les combustions*. Thèse, Dijon, 1989.
- [150] J. HUMLIČEK. *An efficient method for evaluation of the complex probability function : The VOIGT function and its derivatives*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **21**, 309–313, (1979).
- [151] F. SCHREIER. *The VOIGT and complex error function : A comparison of computational methods*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **48**(5/6), 743–762, (1992).
- [152] Z. SHIFFONY and W.G. READ. *A highly accurate VOIGT function algorithm*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **50**(6), 635–646, (1993).
- [153] L. GALATRY. *Simultaneous effect of DOPPLER and foreign gas broadening on spectral lines*. Phys. Rev., **122**(4), 1218–1223, (1961).
- [154] S.G. RAUTIAN and I.I. SOBEL'MAN. *The effect of collisions on the DOPPLER broadening of spectral lines*. Sov. Phys. Usp., **9**(5), 701–716, (1967).
- [155] D. ROBERT, J.-M. THUET, J. BONAMY, and S. TEMKIN. *Effect of speed-changing collisions on spectral line shape*. Phys. Rev. A, **47**(2), R771–R773, (1993).
- [156] P.W. ROSENKRANZ. *Shape of the 5 mm oxygen band in the atmosphere*. IEEE Trans. Antennas Propag., **AP-23**(4), 498–506, (1975).
- [157] N.N. FILIPPOV and M.V. TONKOV. *Semiclassical analysis of line mixing in the infrared bands of CO and CO_2* . J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **50**(1), 111–125, (1993).
- [158] A.I. NADEZHDIKII, YU.N. PONOMAREV, and L.N. SINITSYA, editors. *11th symposium and school on high-resolution molecular spectroscopy*, SPIE Procs., **2205**, Moscow, Russia, 1993.

- [159] A. BARBE and L. ROTHMAN, editors. *Atmospheric spectroscopy applications*, Proceedings, Reims, France, 1993.
- [160] A.P. GALTSEV and M.N. KUSNETSOV. *Problem of intercollisional correlation in vibration-rotation spectra of molecules*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **53**(1), 95–107, (1995).
- [161] A. ROYER. *Cumulant expansions and pressure broadening as an example of relaxation*. Phys. Rev. A, **6**(5), 1741–1760, (1972).
- [162] C. BLOCH. *Sur la détermination de l'état fondamental d'un système de particules*. Nucl. Phys., **7**, 451–458, (1958).
- [163] R. KUBO. *generalized cumulant expansion method*. J. Phys. Soc. Jap., **17**(7), 1100–1120, (1962).
- [164] R. KUBO. *Stochastic LIOUVILLE equations*. J. Math. Phys., **4**(2), 174–183, (1963).
- [165] R.P. LEAVITT and D. KORFF. *Cut-off free theory of impact broadening and shifting in microwave and infrared gas spectra*. J. Chem. Phys., **74**(4), 2180–2188, (1981).
- [166] S. GREEN, L. MONCHICK, R. GOLDFLAM, and D.J. KOURI. *Computational tests of angular momentum decoupling approximations for pressure broadening cross sections*. J. Chem. Phys., **66**(4), 1409–1412, (1977).
- [167] S. GREEN, J. BOISSOLES, and C. BOULET. *Accurate collision-induced line-coupling parameters for the fundamental band of CO in He: Close coupling and coupled states scattering calculations*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **39**(1), 33–42, (1988).
- [168] C.F. ROCHE, J.M. HUTSON, and A.S. DICKINSON. *Calculations of line width and shift cross sections for HCl in Ar*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **53**(2), 153–164, (1995).
- [169] C.F. ROCHE, A. ERNESTI, J.M. HUTSON, and A.S. DICKINSON. *Calculating line shape parameters from intermolecular potential energy surfaces : HF – Ar, HCl – Ar and CO₂ – Ar*. In J.M. HUTSON, A. ERNESTI, and C.F. ROCHE, editors, *Molecular collisions in the atmosphere*, pages 15–21. Published by Collaborative Computational Project on Heavy Particle Dynamics (CCP6), Daresbury, UK, 1995.
- [170] J. M. HUTSON and S. GREEN. *MOLSCAT computer code, version 14*. Distributed by Collaborative Computational Project No. 6 of the Science and Engineering Research Council (UK), 1994.
- [171] R. GOLDFLAM, S. GREEN, and D.J. KOURI. *Infinite order sudden approximation for rotational energy transfer in gaseous mixtures*. J. Chem. Phys., **67**(9), 4149–4161, (1977).
- [172] A.E. DEPRISTO. *Collisional influences on vibration–rotation spectral line shapes: A scaling theoretical analysis and simplification*. J. Chem. Phys., **73**(5), 2145–2155, (1980).
- [173] W.M. HUO and S. GREEN. *Quantum calculations for rotational energy transfer in nitrogen molecule collisions*. Submitted to J. Chem. Phys., 1995.

-
- [174] P.W. ANDERSON. *Pressure broadening in the microwave and infra-red regions*. Phys. Rev., **76**(5), 647–661, (1949).
- [175] R.M. HERMAN. *Impact theory of the noble-gas-broadened HCl vibration-rotation lines*. Phys. Rev., **132**(1), 262–275, (1963).
- [176] R.P. LEAVITT. *Pressure broadening and shifting in microwave and infrared spectra of molecules of arbitrary symmetry: An irreducible tensor approach*. J. Chem. Phys., **73**(11), 5432–5450, (1980).
- [177] R.R. GAMACHE and R.W. DAVIES. *Theoretical calculations of N_2 -broadened halfwidths of H_2O using quantum FOURIER transform theory*. Appl. Opt., **22**(24), 4013–4019, (1983).
- [178] R.R. GAMACHE and R.W. DAVIES. *Theoretical N_2, O_2 and Air broadened halfwidths of $^{16}O_3$ calculated by quantum FOURIER transform theory with realistic collision dynamics*. J. Mol. Spectrosc., **109**, 283–299, (1985).
- [179] R.R. GAMACHE. *Temperature dependence of N_2 -broadened halfwidths of ozone*. J. Mol. Spectrosc., **114**, 31–41, (1985).
- [180] R.R. GAMACHE and L.S. ROTHMAN. *Theoretical N_2 -broadened halfwidths of $^{16}O_3$* . Appl. Opt., **24**(11), 1651–1656, (1985).
- [181] R.R. GAMACHE and L.S. ROTHMAN. *Temperature dependence of N_2 -broadened halfwidths of water vapor: The pure rotation and ν_2 bands*. J. Mol. Spectrosc., **128**, 360–369, (1988).
- [182] M.R. CHERKASOV. *On the impact approximation theory of spectrum shape relaxation parameters*. Atmos. Oceanic Opt., **7**(7), 476–480, (1994).
- [183] L. LANDAU and E. LIFCHITZ. *Physique théorique. Vol. 3. Mécanique quantique*. Mir, Moscow, 1988.
- [184] H. REINHARD. *Cours de mathématiques du signal*. Dunod Université, Paris, 1986.
- [185] M.R. SPIEGEL. *Transformées de LAPLACE*. McGraw Hill, 1986.
- [186] C. BOULET, D. ROBERT, and L. GALATRY. *Shifts in the vibration-rotation absorption lines of diatomic molecules perturbed by diatomic polar molecules. A theoretical analysis*. J. Chem. Phys., **65**(12), 5302–5314, (1976).
- [187] T.A. DILLON, E.W. SMITH, J. COOPER, and M. MIZUSHIMA. *Semiclassical treatment of close collisions in pressure broadening*. Phys. Rev. A, **2**(5), 1839–1846, (1970).
- [188] A.D. BYKOV, N.N. LAVRENT'eva, and L.N. SINITSA. *Influence of the collisional bending of trajectories on shifts of the molecular spectral lines in the visible region*. Atmos. Oceanic Opt., **5**(9), 587–594, (1992).
- [189] L. ROSENMANN, J.-M. HARTMANN, M.-Y. PERRIN, and J. TAINE. *Collisional broadening of CO_2 IR lines. II. Calculations*. J. Chem. Phys., **88**(5), 2999–3006, (1988).

- [190] R.R. GAMACHE and L. ROSENMAN. *The effects of velocity averaging in broadening coefficient calculations.* J. Mol. Spectrosc., **164**, 489–499, (1994).
- [191] B. LABANI, J. BONAMY, D. ROBERT, J.-M. HARTMANN, and J. TAINE. *Collisional broadening of rotation–vibration lines for asymmetric top molecules. I. Theoretical model for both distant and close collisions.* J. Chem. Phys., **84**(8), 4256–4267, (1986).
- [192] J.-M. HARTMANN, J. TAINE, J. BONAMY, B. LABANI, and D. ROBERT. *Collisional broadening of rotation–vibration lines for asymmetric–top molecules. II H₂O diode laser measurements in the 400–900 K range; calculations in the 300–2000 K range.* J. Chem. Phys., **86**(1), 144–156, (1987).
- [193] B. LABANI, J. BONAMY, D. ROBERT, and J.-M. HARTMANN. *Collisional-broadening of rotation-vibration lines for asymmetric-top molecules. III. Self-broadening case; application to H₂O.* J. Chem. Phys., **87**(5), 2781–2789, (1987).
- [194] A. BAUER, M. GODON, M. KHEDDAR, J.-M. HARTMANN, J. BONAMY, and D. ROBERT. *Temperature and perturber dependences of water-vapor 380 GHz-line broadening.* J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **37**(6), 531–539, (1987).
- [195] A. BAUER, M. GODON, M. KHEDDAR, and J.-M. HARTMANN. *Temperature and perturber dependences of water vapor line-broadening experiments at 183 GHz; calculations below 1000 GHz.* J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **41**(1), 49–54, (1989).
- [196] J.-M. HARTMANN, C. CAMY-PEYRET, J.-M. FLAUD, J. BONAMY, and D. ROBERT. *New accurate calculations of ozone line-broadening by O₂ and N₂.* J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **40**(4), 489–495, (1988).
- [197] S. BOUAZZA, A. BARBE, J.-J. PLATEAUX, L. ROSENMAN, J.-M. HARTMANN, C. CAMY-PEYRET, J.-M. FLAUD, and R.R. GAMACHE. *Measurements and calculations of room temperature ozone line broadening by N₂ and O₂ in the $\nu_1 + \nu_3$ band.* J. Mol. Spectrosc., **157**(2), 271–289, (1993).
- [198] S.P. NESHYBA and R.R. GAMACHE. *Improved line-broadening coefficients for asymmetric rotor molecules with application to ozone lines broadened by nitrogen.* J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **50**(5), 443–453, (1993).
- [199] J.-P. BOUANICH, D. LAMBOT, G. BLANQUET, and J. WALRAND. *N₂- and O₂- broadening coefficients of C₂H₂ IR lines.* J. Mol. Spectrosc., **140**, 195–213, (1990).
- [200] J. BONAMY, D. ROBERT, and C. BOULET. *Simplified models for the temperature dependence of linewidths at elevated temperature and application to CO broadened by Ar and N₂.* J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **31**(1), 23–34, (1984).
- [201] J.-P. BOUANICH and G. BLANQUET. *Pressure broadening of CO and OCS spectral lines.* J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **40**(3), 205–220, (1988).
- [202] J.-P. BOUANICH. *Site-site LENNARD-JONES potentials parameters for N₂, O₂, H₂, CO and CO₂.* J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **47**(4), 243–250, (1992).
- [203] R.A. SACK. *Generalization of LAPLACE’s expansion to arbitrary powers and functions of the distance between two points.* J. Math. Phys., **5**(2), 245–251, (1964).

-
- [204] R.A. SACK. *Three-dimensional addition theorem for arbitrary functions involving expansions in spherical harmonics*. J. Math. Phys., **5**(2), 252–259, (1964).
- [205] R.A. SACK. *Two-center expansion for the powers of the distance between two points*. J. Math. Phys., **5**(2), 260–268, (1964).
- [206] W.H. PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T. WETTERLING, and B.P. FLANNERY. *Numerical Recipes in C. The art of scientific computing*. Cambridge University Press, Second edition, 1992.
- [207] F. MICHELOT and T. SCHWARTZMANN. *Symmetry of molecular properties. I. Theory and applications to vibration-rotation properties of spherical top molecules*. Mol. Phys., **80**(6), 1269–1296, (1993).
- [208] M. ROTENBERG, R. BIVINS, N. METROPOLIS, and J.K. WOOTEN JR. *The 3-j and 6-j symbols*. The Technology Press, M.I.T, Cambridge, Massachusetts, 1959.
- [209] J.D. LOUCK and W.H. SHAFFER. *Generalized orbital angular momentum and the n-fold degenerate quantum mechanical oscillator. Part I. The twofold degenerate oscillator*. J. Mol. Spectrosc., **4**, 285–297, (1960).
- [210] H.H. NIELSEN. *The vibration-rotation energies of molecules*. Rev. Mod. Phys., **23**(2), 90–136, (1951).
- [211] C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU, and F. LALOË. *Mécanique quantique, Vol. I and II*. HERMANN, Paris, 1986.
- [212] M. BADAoui and J.-P. CHAMPION. *Weighted least squares, polyad analyses, and theoretical consistency. A demonstrative example : the $^{12}\text{CH}_3\text{F}$ molecule*. J. Mol. Spectrosc., **109**, 402–411, (1985).
- [213] J.-P. CHAMPION. *Modélisation, traitement statistique et réduction de données*. Course of theoretical physics (unpublished), Dijon, 1992.
- [214] S.P. NESHYBA, R. LYNCH, R.R. GAMACHE, T. GABARD, and J.-P. CHAMPION. *Pressure induced widths and shifts for the ν_3 and ν_4 bands of methane*. Communication B30: XIIIth colloquium on high resolution spectroscopy, Riccione, 1993.
- [215] G. POUSSIGUE, E. PASCAUD, J.-P. CHAMPION, and G. PIERRE. *Rotational analysis of vibrational polyads in tetrahedral molecules. Simultaneous analysis of the pentad energy levels of $^{12}\text{CH}_4$* . J. Mol. Spectrosc., **93**, 351–380, (1982).
- [216] G. PIERRE, J.-P. CHAMPION, G. GUELACHVILI, E. PASCAUD, and G. POUSSIGUE. *Rotational analysis of vibrational polyads in tetrahedral molecules : Line parameters of the infrared spectrum of $^{12}\text{CH}_4$ in the range 2250 – 3260 cm^{-1} — Theory versus experiment*. J. Mol. Spectrosc., **102**, 344–360, (1983).
- [217] A.D. BYKOV and N.N. LAVRENT’EVA. *Calculations of resonance functions used in the impact theory of broadening and shifts of the spectral lines*. Atm. Opt., **4**(7), 518–523, (1991).

- [218] J.J. KLAASSEN, S.L. COY, J.I. STEINFELD, and CH. ROCHE. *State-to-state rotational energy transfer measurements in methane (CHD_3) by infrared double resonance with a tunable diode laser*. J. Chem. Phys., **100**(8), 5519–5532, (1994).

Résumé : Cette thèse est consacrée à l'étude des processus de relaxation et d'élargissement collisionnel dans les premières polyades vibrationnelles des molécules tétraédriques. Dans une première partie, la dynamique interne particulière de ce type de molécules est décrite. Un second chapitre, essentiellement bibliographique, énumère les principaux phénomènes induits par les interactions moléculaires dans ces molécules. Une seconde partie développe des aspects plus théoriques relatifs au formalisme tensoriel adapté au calcul des positions et intensités des transitions infrarouges des molécules tétraédriques. Les bases théoriques pour le calcul des profils de bande et la modélisation semi-classique des élargissements et déplacements des raies de ces molécules sont aussi décrites. Une troisième partie présente des applications de ce formalisme au couple méthane – argon. Les sélectivités des processus de relaxation rotationnelle et les variations des élargissements des raies avec les nombres quantiques caractéristiques des transitions sont interprétées pour deux bandes vibrationnelles fondamentales du méthane.

Mots-clés : Méthane – Symétrie tétraédrique – Elargissement collisionnel – Modèle semi-classique – Argon – Formalisme tensoriel – Relaxation rotationnelle – Sélectivité.