



HAL
open science

Spectres de diffusion Raman induits par les interactions pour les bandes ν_2 et ν_3 de la molécule CO_2 en gaz pur et en mélange avec de l'argon

Natalia Egorova

► **To cite this version:**

Natalia Egorova. Spectres de diffusion Raman induits par les interactions pour les bandes ν_2 et ν_3 de la molécule CO_2 en gaz pur et en mélange avec de l'argon. Physique des Hautes Energies - Expérience [hep-ex]. Université d'Angers, 2008. Français. NNT: . tel-00449765

HAL Id: tel-00449765

<https://theses.hal.science/tel-00449765>

Submitted on 22 Jan 2010

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.

**SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN
INDUITS PAR LES INTERACTIONS
POUR LES BANDES ν_2 ET ν_3 DE LA MOLECULE CO²
EN GAZ PUR ET EN MELANGE AVEC DE L'ARGON**

Thèse de Doctorat

Spécialité : Physique

ECOLE DOCTORALE

Présentée et soutenue publiquement

le : 30 octobre 2008

à : Saint-Petersbourg (Russie)

par : Natalia EGOROVA

Devant le jury ci-dessous :

Prénom NOM (président du jury ou rapporteur ou examinateur), grade, établissement :

Nikolay FILIPPOV, rapporteur, Professeur, Université de Saint-Petersbourg
Gennadii GERASIMOV, rapporteur, Professeur, Université de Saint-Petersbourg
Michel CHRYSOS, examinateur, Professeur, Université d'Angers
Florent RACHET, examinateur, Maître de Conférences HDR, Université d'Angers
Mihail BULANIN, membre invité, Professeur, Université de Saint-Petersbourg
Yuriy TOLMACHEV, membre invité, Professeur, Université de Saint-Petersbourg
Fedor BAKSHT, membre invité, Professeur, Université de Saint-Petersbourg
Alexander DEVDERIANI, membre invité, Professeur, Université de Saint-Petersbourg

Directeur de thèse : Pr Michel CHRYSOS

Co-enadrant : Dr Florent RACHET

Nom et coordonnées du Laboratoire :

Laboratoire POMA – 2, bd Lavoisier 49045 Angers

ED

**SPECTRES DE DIFFUSION RAMAN INDUITS PAR LES
INTERACTIONS POUR LES BANDES ν_2 ET ν_3 DE LA
MOLÉCULE CO₂, EN GAZ PUR ET EN MÉLANGE AVEC DE
L'ARGON**

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	4
<u>CHAPITRE 1. GENERALITES</u>	7
<u>CHAPITRE 2. LE MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET LES MÉTHODES D'ENREGISTREMENT DES SPECTRES</u>	12
<u>2.1 Montage expérimental</u>	12
<u>2.2 Méthodes spectrales</u>	20
<u>CHAPITRE 3. LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX</u>	24
<u>3.1 La bande ν_2</u>	24
<u>3.2 La bande ν_3</u>	31
<u>3.3 Détermination de la concentration des constituants du mélange CO₂-Ar par les spectres de diffusion Raman induite par les interactions</u>	36
<u>CHAPITRE 4. CALCUL DE LA PARTIE À LONGUE PORTÉE DE LA POLARISABILITÉ INDUITE</u>	39
<u>4.1 Calcul quantochimique (ab initio)</u>	39
<u>4.2 Modélisation classique de la polarisabilité induite</u>	40
<u>4.3 Méthode des diagrammes de Feynmann</u>	41
<u>4.4 Séparation des caractéristiques intermoléculaires dans les amplitudes de transitions</u>	47
<u>CHAPITRE 5. THÉORIE DES MOMENTS SPECTRAUX</u>	55
<u>5.1 Bande ν_3</u>	55
<u>5.2 Bande ν_2</u>	62
<u>CHAPITRE 6. DISPERSION RAMAN - TRANSITIONS QUADRIPOLAIRE ÉLECTRIQUE ET DIPOLAIRE MAGNÉTIQUE</u>	66
<u>6.1 L'amplitude de la transition de la diffusion Raman</u>	67

<u>6.2 Section efficace de la diffusion Raman et sa dépendance en la polarisation. ..</u>	70
<u>6.3 La nature des transitions permises de diffusion Raman en fonction du changement de parité.</u>	72
<u>CHAPITRE 7. L' INTERPRÉTATION QUANTITATIVE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.</u>	75
<u>7.1 Les spectres induits de CO₂ pur.....</u>	75
<u>7.2 Les spectres de diffusion Raman induite par les interactions CO₂-Ar.</u>	85
<u>CHAPITRE 8. CONCLUSION.....</u>	88
<u>LITTÉRATURE.</u>	90
<u>Appendice A.....</u>	95
<u>Appendice B.....</u>	95
<u>Appendice C.....</u>	95
<u>Appendice D.....</u>	98
<u>Appendice E.....</u>	99

Introduction

Les investigations qui concernent les caractéristiques électro-optique des molécules ont une importance déterminante pour la compréhension des processus d'interaction lumière-matière. L'utilisation des lasers a permis un sursaut qualitatif dans ces recherches. D'une part, cette utilisation a demandé l'introduction de caractéristiques moléculaires nouvelles, qui sont liées aux diverses interactions intermoléculaires. D'autre part, elle a permis de préciser substantiellement les valeurs des paramètres moléculaires, qui sont connus en physique classique. En outre, l'accumulation rapide de données à l'électro-optique moléculaire est un stimulant fort pour le développement de méthodes quantochimiques et elle détermine le progrès dans ce domaine.

L'étude des spectres (d'absorption ou Raman) induites par collisions permet de préciser les propriétés électro-optique des gaz réels. Ces spectres sont examinés tout près des fréquences des transitions qui sont interdites par les règles de sélection des molécules isolées dans l'approximation du dipôle électrique. Un exemple classique de spectre d'absorption induite par les collisions intermoléculaires (AICI) est l'absorption infrarouge de gaz comprimés qui se composent de molécules diatomiques homonucléaires (H_2 , O_2 , N_2 , etc.) [1]. Les transitions vibrationnelles $g-g$ (g et u sont les signes de parité d'état moléculaire), avec la conservation de parité, sont apparues dans les spectres AICI des gaz réels pour les molécules centrosymétriques. Dès le début, il a été clair que les spectres induits par les collisions fournissent des informations déterminantes quant aux propriétés des partenaires de la collision. On a ainsi accès à de nouvelles données concernant l'électro-optique des molécules libres.

Pour la première fois, des spectres Raman induits par les collisions intermoléculaires (RICI) ont été enregistrés, pour des gaz monoatomiques, en 1968 [2, 3]. Ces spectres avaient l'apparence de bandes larges (des dizaines de cm^{-1}) ; ils étaient polarisés pratiquement totalement et confinaient autour de la fréquence d'excitation. Les spectres RICI vibrationnels sont moins intenses que les spectres rotationnels ; ils viennent sur les transitions $g-u$ qui changent la parité du système. De tels spectres ont été acquis pour la première fois dans les années soixante-dix [4]. Les molécules triatomiques centrosymétriques sont les plus simples objets pour l'observation de ces spectres. Aussi bien que les spectres d'absorption induite, les

spectres Raman permettent d'accéder à des caractéristiques électro-optique moléculaires.

Strictement parlant, les transitions Raman $g-u$ ne sont interdites que pour les molécules isolées dans l'approximation dipolaire. On sait que la prise en compte de l'hétérogénéité du champ électromagnétique sur la limite du volume de la molécule mène aux transitions électriques quadripolaires et aux transitions magnétiques dipolaires. L'hétérogénéité du champ lève un interdit pour les transitions Raman $g-u$, mais les sections efficaces sont six ordres de grandeur moins intenses que celles qui correspondent à la diffusion Raman habituelle. La compréhension des ces processus [5] n'est pas complète vue que la théorie ne considère pas le cas de la géométrie arbitraire et que les résultats ne s'expriment pas par la polarisabilité généralisée.

Jusqu'à présent les transitions Raman des molécules libres qui changent la parité d'un état n'ont pas été enregistrées. Mais on peut s'attendre à ce que ces intensités s'approchent des intensités de la diffusion Raman induite par les interactions à basses pressions.

La molécule CO_2 est l'une des plus intéressantes et des plus importantes en ce qui concerne l'étude des spectres vibrationnels Raman induits par les collisions intermoléculaires. Elle est très répandue dans les atmosphères de la Terre et de Vénus, elle influe sur le transfert du rayonnement infrarouge dans les atmosphères de ces planètes et cette molécule participe très activement à l'effet de serre. Outre cela, les technologies chimiques utilisent beaucoup le gaz carbonique et, dans l'électronique quantique, on construisait des lasers puissants dans l'infrarouge qui utilisaient ce gaz. Enfin, cette molécule est l'un des objets spectroscopiques préférés depuis des dizaines d'années.

Avant notre travail, les spectres RICI du CO_2 n'avaient pas été beaucoup étudiés. En particulier, les spectres polarisés de diffusion RICI des bandes ν_2 et ν_3 de cette molécule n'avaient encore jamais été reportés. Par ailleurs, les observations quantitatives de diffusion RICI anisotrope étaient surannées et inexactes. Enfin, les spectres RICI du CO_2 en mélange avec de l'argon étaient inconnus.

D'un autre côté, on peut constater que le niveau des modèles théoriques, qui sont employés pour l'interprétation de la diffusion RICI vibratoire, est insuffisant :

- 1) Il n'y a pas de conception générale, qui permettrait la classification et l'analyse des effets, qui détermine les contributions aux caractéristiques induites (une polarisabilité, un moment dipolaire, etc...). Tous les modèles utilisés actuellement ont un caractère particulier et ils se fondent sur la physique classique, qui est impropre à la description des objets microscopiques.
- 2) Il n'y a pas de théorie complète, sur la base de laquelle on peut calculer les moments des enveloppes des bandes induites en cas d'anisotropie du potentiel d'interaction.

Il existe une différence de principe entre les formations des spectres permis et des spectres induits à l'occasion de la dilution du gaz de base (a) dans le gaz tampon (b). Les raies des spectres permis ne changent pas leurs intensités mais ils subissent les effets des élargissements collisionnels et déplacements collisionnels. Les bandes induites de la majorité des molécules n'ont pas de structure rotationnelle permise, qui est atténuée par la composante diffuse du spectre, parce que le temps de la collision, quand on lève l'interdit de l'interaction entre la lumière et le molécule active (a), est court. Dans le mélange binaire il y a les collisions « a-a » et les collisions « a-b », les deux contribuent à l'apparition de spectres RICI au voisinage de la bande de la molécule « a ». En cas de pression modérée (quand il y a seulement les collisions binaires), le spectre induit total est constitué par la somme des intensités I_{aa} et I_{ab} , qui sont proportionnelles au produit des densités $n_a n_a$ et $n_a n_b$, et ses contours ne dépendent pas des densités. Evidemment, quand il y a les spectres d'étalonnages, l'enregistrement des deux spectres, polarisé et dépolarisé, permet simultanément de déterminer les concentrations absolues des constituants d'un mélange gazeux.

Tout ce qui précède explique le choix, d'une part, du gaz carbonique en tant qu'objet de nos recherches, et, d'autre part, de la spectroscopie de RICI, en tant que méthode d'investigation.

Chapitre 1. Généralités

Une onde électromagnétique monochromatique interagit avec un milieu matériel constitué d'un ensemble d'atomes ou de molécules. Le principe de la diffusion de la lumière consiste en l'« absorption – émission » simultanée d'un photon. Soit E_i et E_f les énergies du système en début et fin du processus. L'expression de leur différence s'écrit,

$$E_f - E_i = \hbar(\omega_0 - \omega_s),$$

où ω_0 et ω_s sont les fréquences, respectivement, du photon incident et du photon émis. Si le photon émis l'est à la même fréquence que celle du photon incident, cette diffusion s'appelle la diffusion Rayleigh. En revanche, si le photon est émis à une fréquence différente de celle du photon incident, on parle de diffusion Raman. D'autre part, la diffusion telle que $\omega_s > \omega_0$ constitue l'aile spectrale Stokes, tandis que la diffusion telle que $\omega_s < \omega_0$ constitue l'aile spectrale anti-Stokes.

Le processus de la diffusion du photon est lié à l'origine du moment dipolaire $\vec{\mu}$ induit sur la molécule

$$\vec{\mu} = \hat{\alpha} \vec{E}_L$$

où \vec{E}_L est le vecteur champ électrique de l'onde incidente et où $\hat{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité. Par la suite, nous restreindrons l'étude au cas de la dispersion Raman non-résonnante, c'est-à-dire quand ω_0 est plus petit que les fréquences des transitions électroniques mais est plus grand que les fréquences du spectre vibrationnel. Dans ce cas, le tenseur $\hat{\alpha}$ coïncide avec le tenseur symétrique de la polarisabilité électronique statique, duquel on peut extraire les parts isotrope et anisotrope. La polarisabilité isotrope est un scalaire, $\bar{\alpha} = \text{Tr}\hat{\alpha}/3$, quand le moment dipolaire induit, $\vec{\mu} = \bar{\alpha} \vec{E}_L$, a la même direction que le vecteur champ électrique \vec{E}_L de l'onde incidente (fig. 1.1a).

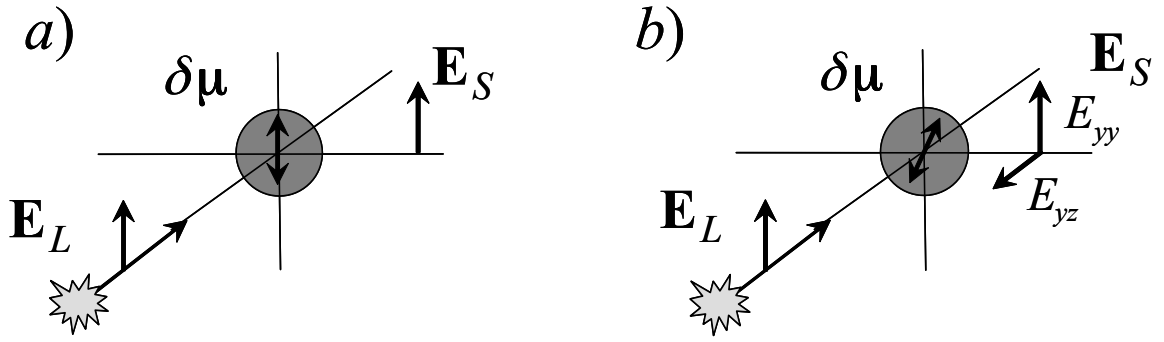


Figure. 1.1. Le principe de la diffusion de Raman : a) molécule isotrope ; b) molécule anisotrope.

Pour les molécules anisotropes, le moment dipolaire a des composantes dans toutes les directions (fig. 1.1b). Ces composantes donnent lieu à des ondes diffusées dont la polarisabilité diffère de la polarisabilité de la molécule isotrope. Pour formuler la polarisabilité de la molécule anisotrope, on peut passer à un système de coordonnées moléculaires :

$$\hat{\alpha}(\vec{R}) = \begin{Bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{Bmatrix},$$

où α_{\parallel} est la composante du tenseur de la polarisabilité qui est orientée le long de l'axe de symétrie de la molécule, α_{\perp} étant la composante perpendiculaire. A partir de cette expression, deux invariants du tenseur de la polarisabilité peuvent être définis. Ces deux invariants sont l'anisotropie, $\gamma = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, et la trace, $\bar{\alpha} = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$.

Lorsque la molécule cède sa place à deux molécules interagissant faiblement, une espèce supramoléculaire peut être étudiée. Son tenseur de la polarisabilité induite, $\hat{\alpha}(\vec{R})$, et le moment dipolaire induit, $\vec{\mu}(\vec{R})$, dépendent de la séparation intermoléculaire \vec{R} et, dans ce cas plus compliqué, ils dépendent des angles d'inclinaison des molécules l'une par rapport à l'autre et relativement à l'axe imaginaire qui unit ces molécules.

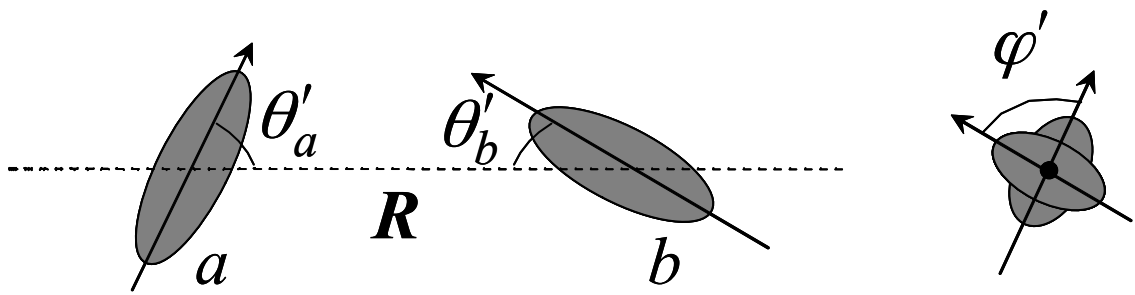


Figure. 1.2. Le passage à un système de coordonnées moléculaires

Le champ extérieur est homogène dans la limite d'une molécule, mais lorsqu'il y a interaction entre molécules voisines, celle-ci peut se répercuter sur le champ incident : c'est la naissance de la polarisabilité induite, qui décroît rapidement à mesure que \vec{R} augmente. La polarisabilité totale de la paire moléculaire diffère de la somme des polarisabilités des deux molécules isolées. Le tenseur de la polarisabilité total est composé de deux parties :

$$\hat{\alpha} = \sum_{i=1}^N \hat{\alpha}_i + \Delta\hat{\alpha} \quad (1.1)$$

La première partie est égale à la somme des polarisabilités N des molécules indépendantes $\hat{\alpha}_i$ et la deuxième correspond à la polarisabilité induite. Pour la paire moléculaire, $\Delta\hat{\alpha}(q_a, q_b; \vec{R})$ dépend des coordonnées indépendantes des molécules et de la séparation intermoléculaire.

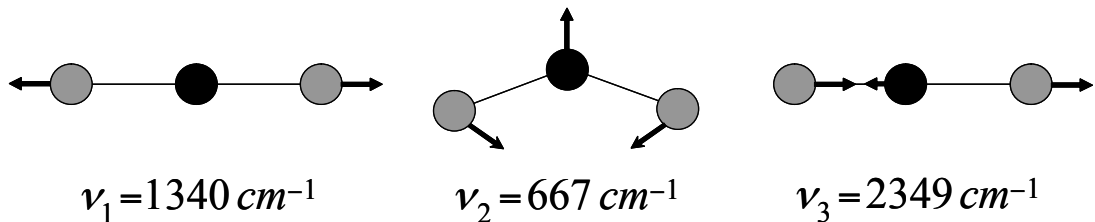


Figure. 1.3. Les modes vibrationnels de la molécule CO_2 . L'atome de carbone est noir, l'atome d'oxygène est gris.

Nous considérons la molécule CO_2 . C'est une molécule linéaire et triatomique. Elle a trois modes de vibrations (fig. 1.3) : un seul (le mode ν_1) est actif en Raman ; les deux autres (modes ν_2 et ν_3) sont inactifs en Raman parce que les transitions qui leur correspondent changent la parité d'état, ce qui est interdit en Raman standard.

Parce qu'il s'agit de molécules interagissant faiblement, il faut considérer les forces correspondantes et leur influence sur le tenseur de la polarisabilité induite. On peut diviser ces forces en deux groupes: les forces à longues distances et les forces à

courtes distances. Dans le premier groupe, les nuages électroniques sont libres des recouvrements ou ces derniers sont insignifiants. Dans le deuxième groupe, on considère les courtes séparations intermoléculaires, quand les nuages électroniques ont de forts recouvrements ; l'interaction d'échange et l'interaction coulombienne entrent alors en jeu. Les recouvrements forts enlèvent totalement aux molécules leur caractère individuel et ils ne donnent pas la possibilité à ces molécules d'être vues comme deux molécules séparées qui coopèrent. Pour le premier groupe, le potentiel d'interaction varie en $1/R$, alors que pour le deuxième groupe il dépend exponentiellement de R . Dans ce travail, nous considérons les interactions intermoléculaires seulement à longues distances ($R_0 \ll R \ll \lambda_L$, R_0 étant une distance où il y a recouvrement des nuages électroniques et λ_L étant la longueur d'onde du laser).

Le point de départ pour la description de la polarisabilité induite a été le modèle de Silbertstein (1917) qui est appelé dipôle-induit-dipôle (DID). La plus simple description de ce modèle consiste en la schématisation suivante : le champ électrique \mathbf{E} de l'onde incidente excite le moment dipolaire $\delta\boldsymbol{\mu}_a = \hat{\alpha}_a \mathbf{E}$ de la première molécule « a » et le champ de ce dipôle $\delta\mathbf{E}_a$ polarise le partenaire « b », $\Delta\boldsymbol{\mu}_b = \hat{\alpha}_b \delta\mathbf{E}_a$. Le calcul total contient la polarisation analogue $\Delta\boldsymbol{\mu}_a = \hat{\alpha}_a \delta\mathbf{E}_b$ de la molécule « a » par le champ du dipôle $\delta\boldsymbol{\mu}_b$ que l'onde incidente induit sur la molécule « b ». Les deux contributions dépendent de façon linéaire de \mathbf{E} et le coefficient de proportionnalité entre \mathbf{E} et $\Delta\boldsymbol{\mu}_a + \Delta\boldsymbol{\mu}_b$ est le tenseur de la polarisabilité induite. Pour les particules polarisées isotropes, le tenseur de polarisabilité se réduit au scalaire α et le schéma DID engendre la polarisabilité induite anisotrope qui est proportionnelle à $\alpha^2 R^{-3}$, le terme isotrope devant alors manquer.

Dans le schéma DID, la composante isotrope surgit du fait de la polarisabilité due au partenaire (soit « b ») qui s'exprime par le dipôle $\Delta\vec{\mu}_a = \hat{\alpha}_a \Delta\vec{E}_b$ et le supplément analogue du côté de la molécule « a » qui engendre le terme isotrope à l'ordre deux qui est proportionnel à $\alpha^3 R^{-6}$. L'ordre de grandeur du rapport de l'intensité isotrope sur l'intensité anisotrope est donné par $(\alpha/\sigma^2)^2$, où σ est le diamètre du potentiel d'interaction. Les travaux du groupe de Frommhold [6, 7] et les investigations suivantes (voir [8] et les références incluses dans cet article) ont montré

que les termes qui découlent du recouvrement peuvent exercer, par rapport au terme DID, une influence non négligeable sur la polarisabilité induite.

Pour la première fois, le spectre RICI a été enregistré dans le CO₂ comprimé en 1978 [4] mais ces données ont vieilli. R.D. Amos, A.D. Buckingham, and J.H. Williams ont essayé de décrire la polarisabilité induite sur les bandes ν_2 et ν_3 du CO₂ [9]. Ils ont calculé les dépendances vibratoires des caractéristiques électro-optiques de la molécule CO₂. Le modèle de la polarisabilité induite, qu'ils ont proposé, tient compte des termes suivants : (1) Dipôle-Induit-Quadripôle (DIQ), qui surgit pour rendre compte des interactions dipôle-quadripôle entre des électrons des molécules différentes ; (2) NLQ, qui tire son origine de la polarisation non linéaire de la molécule active par le champ fixe du quadripôle Q_b de la deuxième molécule et par le champ ambiant. Ce dernier terme dépend linéairement du champ ambiant et il est proportionnel au produit de Q_b par l'élément vibratoire de la matrice de l'hyperpolarisabilité dipôle-dipôle-dipôle (E1-E1-E1) de la molécule active. Les deux termes diminuent avec la distance intermoléculaire comme R^{-4} . Ce modèle, pour qui les auteurs ont utilisé le calcul *ab initio* pour les paramètres du CO₂ et la forme empirique du potentiel isotrope, a donné un bon accord avec les résultats des mesures de W. Holzer et R. Ouillon [4].

Mais, ces résultats éveillent des doutes à cause du potentiel et de l'absence du troisième terme (NLD), qui diminue aussi comme R^{-4} . Notre analyse a montré que la présence du moment dipolaire de transition $\langle i | \mu_a | f \rangle$ (parce que les variations en considération sont antisymétriques) contribue au champ hétérogène dans le volume de la molécule tampon. Cette dernière est polarisée non linéairement par le gradient du champ du dipôle et par le champ de l'onde incidente. La polarisabilité induite, qui correspond à ce terme, est proportionnelle au produit de $\langle i | \mu_a | f \rangle$ avec l'hyperpolarisabilité (E1- E1- E2) \mathbf{B} du partenaire. Il faut noter que le tenseur \mathbf{B} existe pour tous micro-objets, l'hyperpolarisabilité étant scalaire pour des atomes. Ce terme existe pour les interactions présentes dans le mélange CO₂-Ar tandis que le terme NLQ est interdit pour ce système. Nos estimations montrent que le terme NLD a le même ordre de grandeur que le terme DIQ. Par conséquent, la convergence de la théorie [9] et de l'expérience [4] est accidentelle. Or, la théorie et l'expérience ont besoin d'une précision considérable.

Chapitre 2. Le montage expérimental et les méthodes d'enregistrement des spectres RICI.

2.1 Montage expérimental

Notre investigation porte sur les bandes de vibration ν_2 et ν_3 de la molécule CO_2 qui sont centrées sur les fréquences respectives 667 cm^{-1} et 2350 cm^{-1} . Pour obtenir les spectres expérimentaux, nous avons utilisé le montage qui est schématisé sur la figure 2.1. Le faisceau incident issu du laser illumine la cuve. Pour changer la polarisation de ce faisceau nous utilisons un polariseur de Glan associé à une lame demi-onde. Le prisme permet le changement de direction du faisceau et facilite le réglage de la position de la cuve. Ensuite, le faisceau est focalisé dans la cuve à l'aide de la lentille L_1 . La cuve possède quatre fenêtres. Le faisceau diffusé à 90 degrés est analysé par un spectroscopie (double monochromateur à réseaux) associé à une caméra CCD (Charge Couple Device). Nous mélangeons les polarisations du faisceau diffusé grâce à un scrambler parce que l'efficacité des réseaux de diffraction dépend de la polarisation de la lumière qui les éclaire. Afin de ne pas être dérangé par la très intense diffusion élastique (diffusion Rayleigh), un filtre holographique a été placé sur le trajet du faisceau diffusé. Finalement, le signal électrique reçu via la CCD est recueilli sur l'ordinateur.

Laser

Nous avons utilisé comme source lumineuse un laser à argon ionisé multimode fonctionnant en régime continu (modèle 2030, Spectra-Physics). Pour tous les enregistrements, nous avons utilisé la raie verte de nombre d'onde absolu $\nu_L = 19436 \text{ cm}^{-1}$. Sa puissance maximale est 7,75 W mais toutes les expériences ont été réalisées avec une puissance stabilisée à 2 W pour éviter les parasites dus à la fluorescence.

Tous nos spectres RICI ont été enregistrés dans la région Stokes. Si on note ν le nombre d'onde absolu, on en déduit ce que l'on appelle la fréquence Raman $\Delta\nu$ (nombre d'onde relatif qui est l'unité conventionnelle) au moyen de la relation suivante : $\Delta\nu = \nu_L - \nu$.

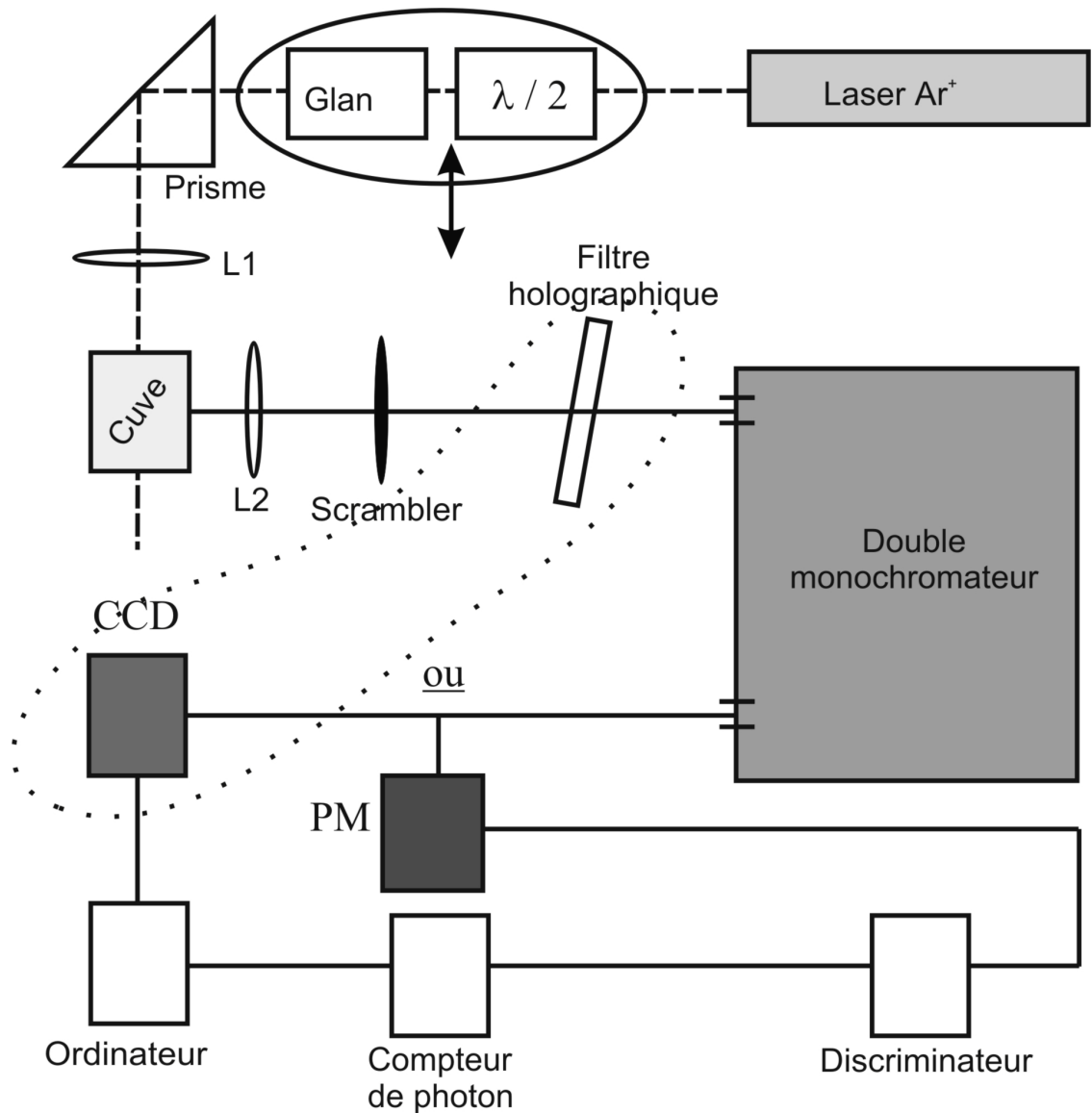


Figure 2.1. Schéma du montage expérimental.

Scrambler

L'efficacité des réseaux de diffraction varie avec la polarisation de la lumière. Afin de pouvoir obtenir les spectres isotrope et anisotrope, nous devons donc dépolariiser le faisceau diffusé avant qu'il ne pénètre le spectroscopie. C'est à cet effet que sert le scrambler, qui joue le rôle de mélangeur de polarisation. Il s'agit d'une lame cunéiforme de quartz dont l'axe optique est perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière diffusée.

Pour vérifier la dépolariisation totale après le scrambler, nous avons placé un polariseur entre le scrambler et la fente d'entrée du monochromateur. En faisant faire un tour complet sur lui-même à ce polariseur, nous avons vérifié que le signal restait

constant à mieux que 1,3 % dans la région spectrale comprise entre 19936 cm^{-1} (-500 cm^{-1}) et 17936 cm^{-1} ($+1500 \text{ cm}^{-1}$) ; les valeurs entre parenthèses correspondent aux nombres d'onde relatifs $\Delta\nu$.

Cuve et montage hautes pressions.

Nous devons utilisé un montage hautes pressions (fig. 2.2) parce que l'intensité des spectres RICI est très faible et que le signal augmente avec la densité. Les signaux qui sont liés aux interactions entre deux particules varient comme le carré de la densité ; les signaux qui sont liés aux interactions entre trois particules varient comme le cube de la densité, etc ... Dans notre cas, les expériences ont été réalisées avec des pressions comprises entre 10 bars et 100 bars. Dans ce domaine de pression, l'intensité des spectres induits pas les collisions est caractérisée par la prépondérance de la dépendance quadratique.

Afin de remplir la cuve avec le gaz comprimé issu de la bouteille fournie par la société l'Air Liquide, on utilise un bâti hautes pressions qui permet de travailler avec des pressions allant jusqu'à 1000 bars. Nous avons utilisé des gaz d'une pureté meilleure que 99,998 % pour le CO_2 , 99,999 % pour le Ar et 99,995 % pour le mélange CO_2 -Ar, ce mélange étant lui aussi réalisé par la société l'Air Liquide. Trois capteurs de pression sont utilisés pour les mesures. Pour évacuer le gaz du bâti et de la cuve, nous utilisons une pompe à vide primaire. Un climatiseur est installé dans la salle d'expérience qui est stabilisée à la température ambiante $T = 294,5 \pm 1 \text{ K}$.

La cuve possède quatre fenêtres de silice fondue (quartz) ou de saphir qui se placent sur deux axes perpendiculaires. Le schéma de la cuve est monté sur la figure 2.3.

Pour le nettoyage de la cuve, lorsque l'on change de gaz, nous effectuons de multiples séquences de pompage – remplissage.

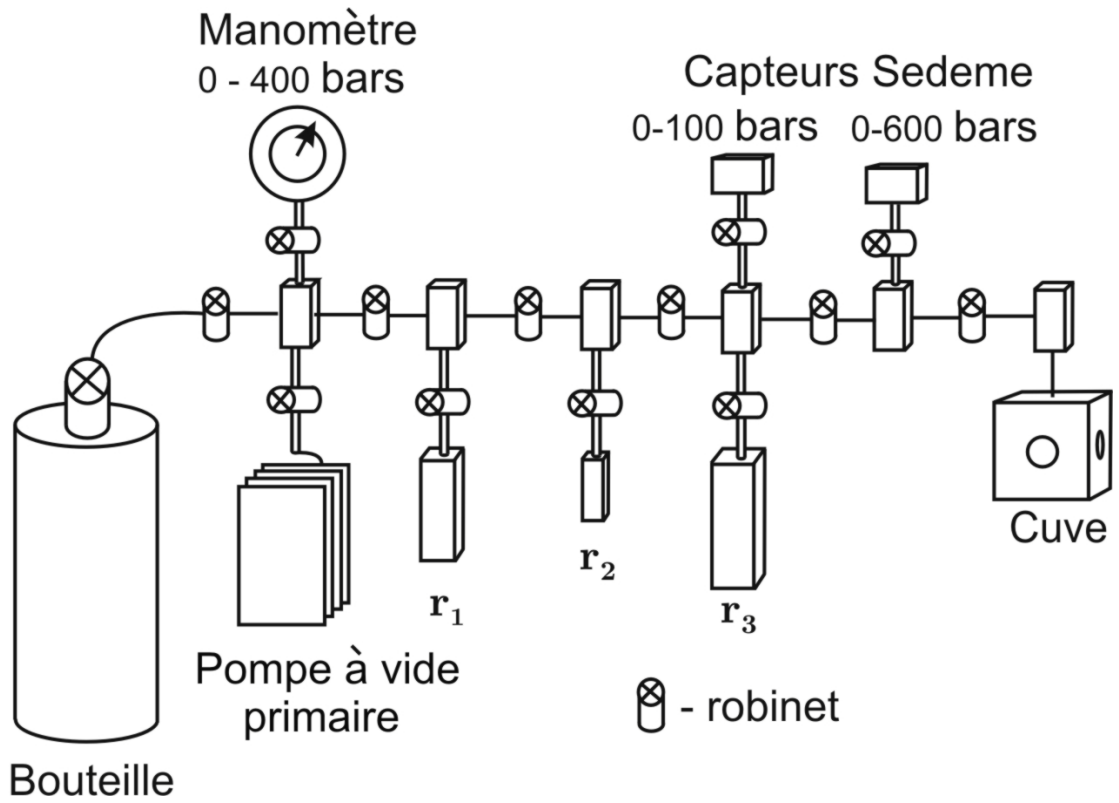
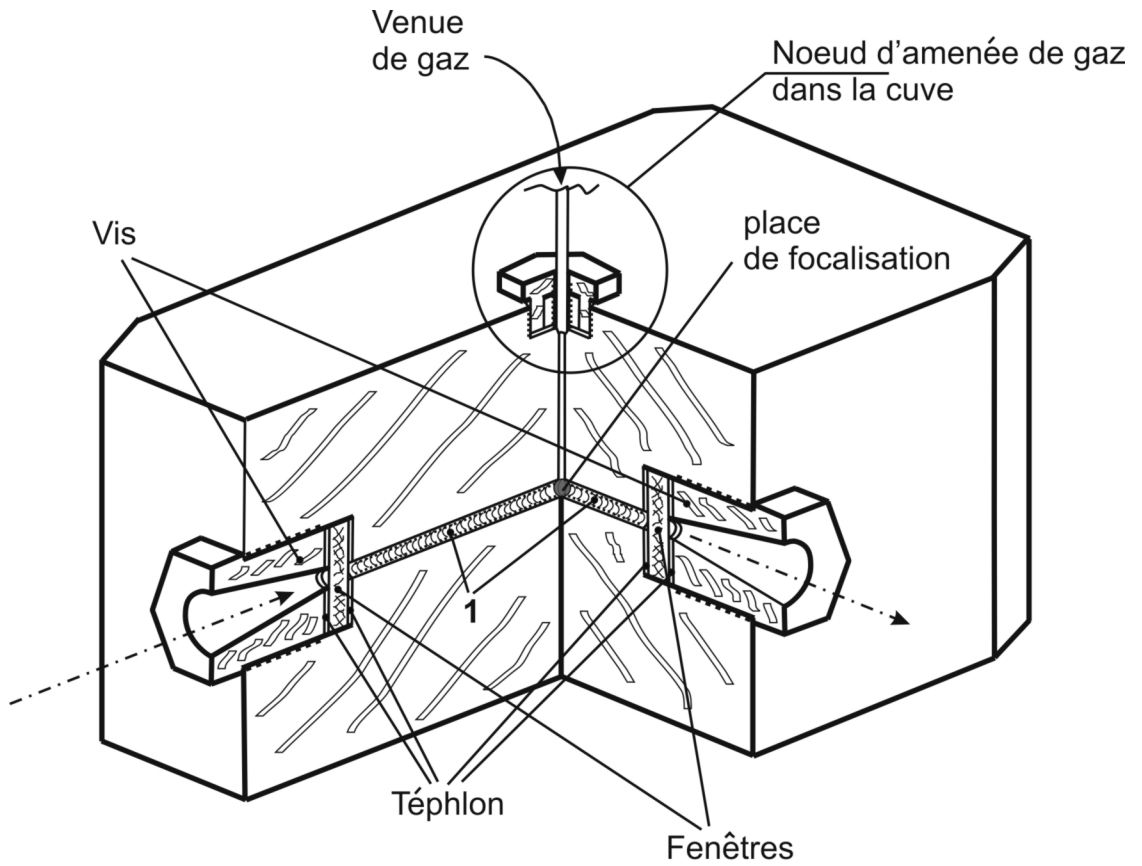


Figure 2.2. Montage de la pression haute



1-Volume de gaz à étudier

Figure 2.3. Schéma de la cuve.

Double monochromateur

Pour l'enregistrement des spectres de diffusion, nous avons utilisé le double monochromateur Ramanor U1000 de la Société Jobin-Yvon qui est représenté sur la figure 2.4. Sa résolution spectrale maximum est de $0,15 \text{ cm}^{-1}$ pour la raie du mercure située au nombre d'onde 17268 cm^{-1} . La dispersion de ce spectroscopie est égale à $9,2 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ pour le nombre d'onde 19455 cm^{-1} ($2,43 \text{ \AA}/\text{mm}$). La focale vaut $f=1000 \text{ mm}$ et l'ouverture est $f/8$.

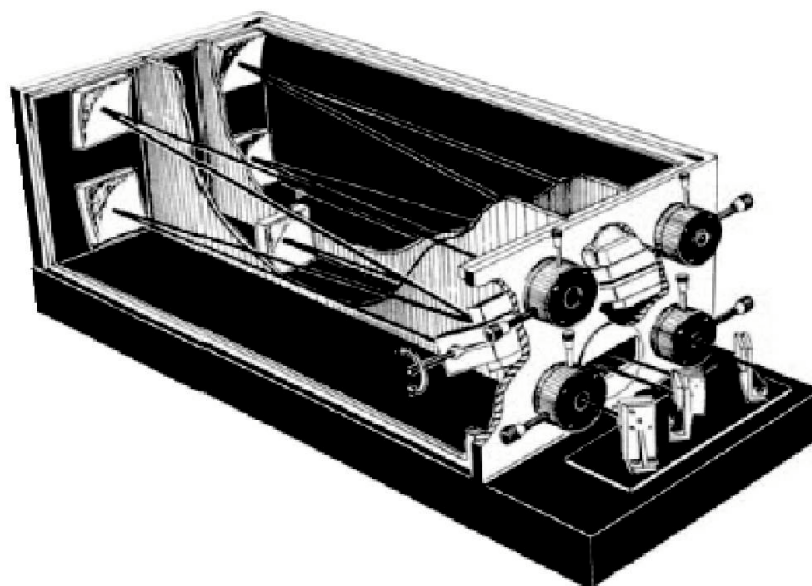


Figure 2.4. Double monochromateur Ramanor U1000

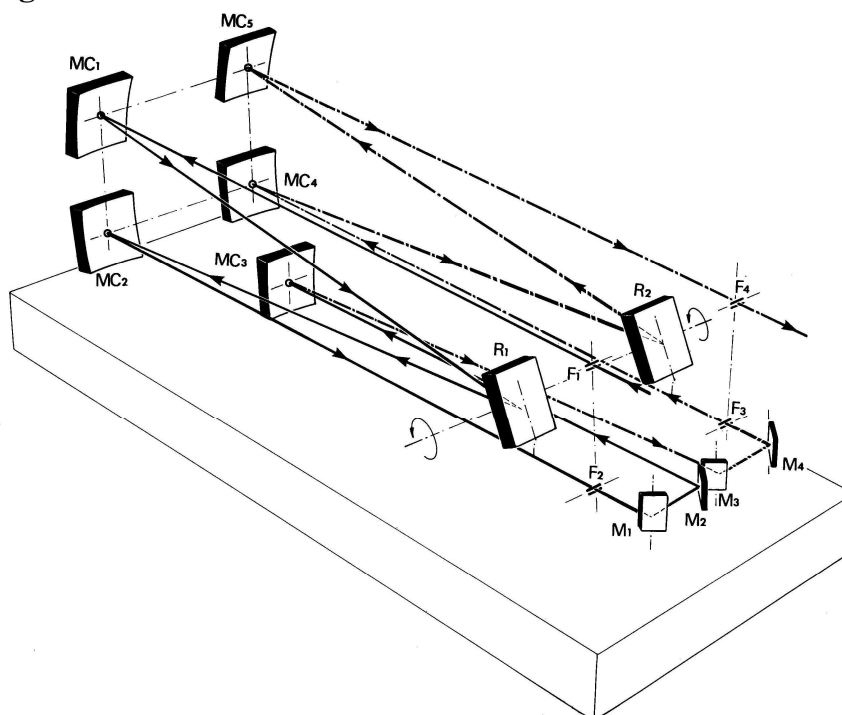


Figure 2.5. Schéma optique du double monochromateur

Ce monochromateur possède quatre fentes, celles-ci ayant des ouvertures symétriques. Les fentes sont réglables, en hauteur de 0 à 10 mm et en largeur de 0 à 20 mm. Le couplage entre les deux monochromateurs est réalisé par l'ensemble de cinq miroirs : un miroir concave parabolique de 50 cm de focale (MC3) et quatre miroirs plans (M1, M2, M3, M4). Le double monochromateur possède deux réseaux holographiques, R1 et R2, qui ont 1800 traits/mm. A la sortie du spectroscope, la détection se fait grâce à une CCD ou à un PM.

CCD et PM

Le PM et la CCD sont des récepteurs de rayonnement qui peuvent s'utiliser dans les domaines spectraux du visible et du proche infrarouge. La zone où la sensibilité de la CCD est maximale est la région spectrale 15500 – 19500 cm^{-1} tandis que pour le PM, elle se situe entre 19500 et 21500 cm^{-1} (fig. 2.6). Ainsi ces détecteurs se complètent l'un l'autre.

Le PM est un récepteur monocanal qui enregistre le flux lumineux sur la fente de sortie pour un nombre d'onde donné correspondant à l'inclinaison des réseaux de diffraction. L'un des avantages de la CCD est lié au fait qu'il s'agit d'un détecteur multicanal dont l'étendue spectrale est d'environ 160 cm^{-1} .

Pour l'acquisition de nos spectres du CO_2 , nous n'avons utilisé que la CCD, le PM ne nous ayant servi que pour contrôle de l'alignement du montage expérimental.

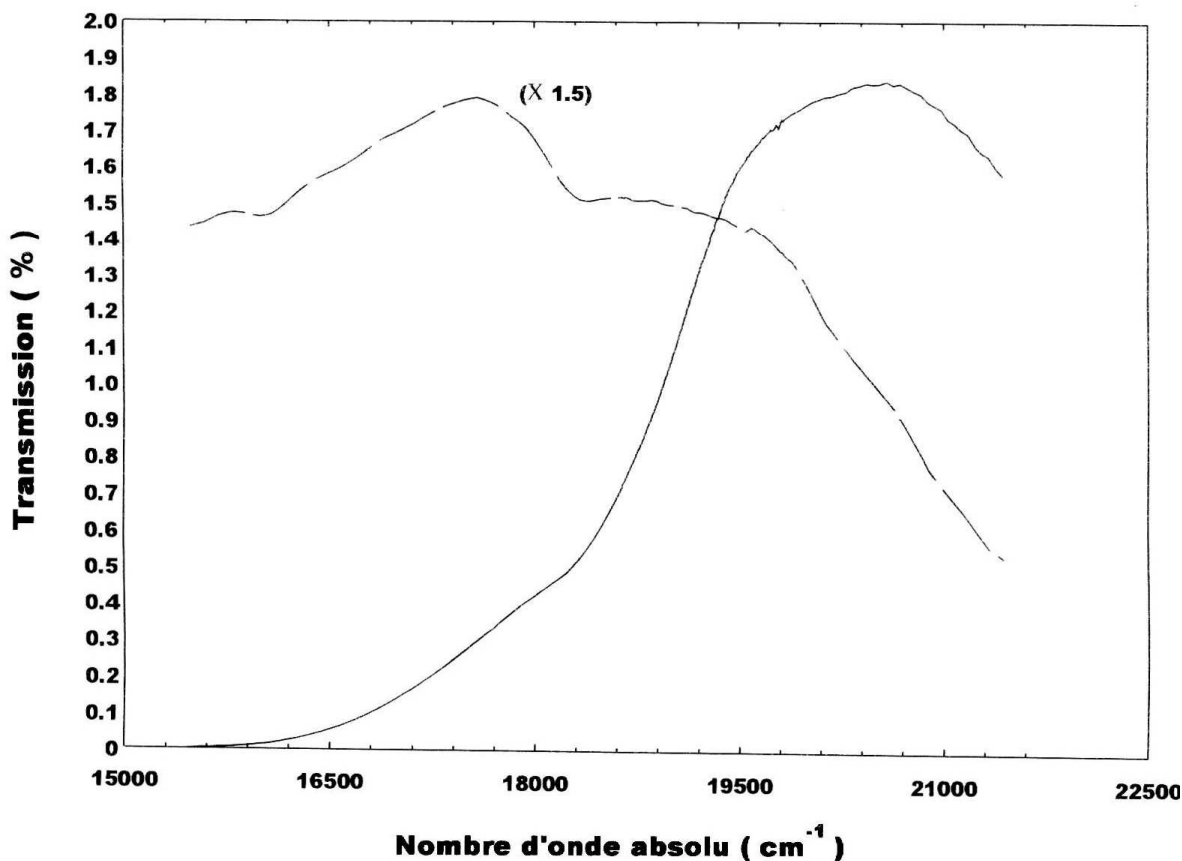


Figure 2.6. Coefficients de transmission de la CCD (— — — X 1.5) et du PM(————).

Filtre holographique

Afin d'éliminer la diffusion parasite Rayleigh, qui peut être observée jusqu'à quelques centaines de cm^{-1} de la fréquence de fonctionnement du laser, nous avons placé dans le montage expérimental un filtre holographique Super-Notch de la Société Kaiser Optical Systems. Il a été installé entre le scrambler et la fente d'entrée du premier monochromateur.

Le coefficient de transmission de ce filtre est presque constant. La largeur de sa zone spectrale d'absorption est environ 320 cm^{-1} (fig. 2.7). La fréquence centrale de la diffusion Rayleigh est bien sûr celle du laser, à savoir $\nu_L = 19436 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons incliné ce filtre de 10° par rapport à la normale au faisceau diffusé de sorte à décaler sa zone d'influence d'environ 100 cm^{-1} du côté antiStokes, fig. 2.8.

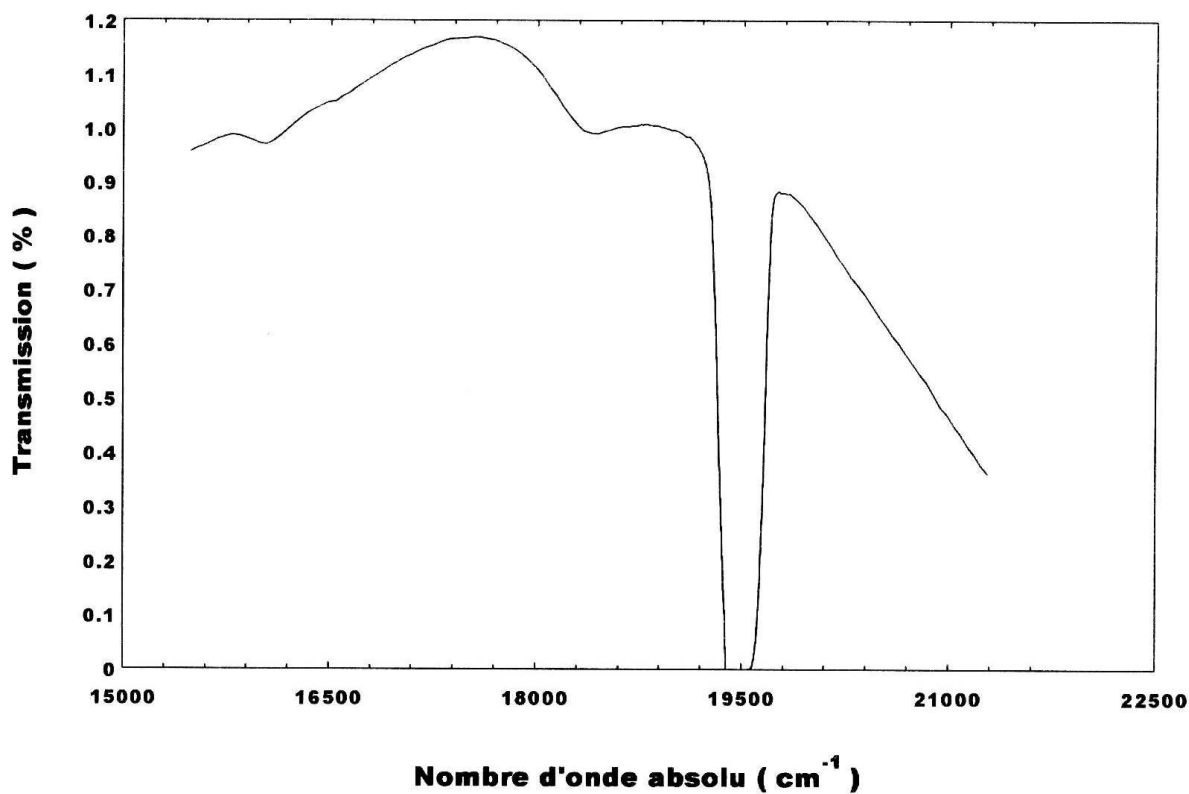


Figure 2.7. Coefficients de transmission de l'ensemble CCD + filtre holographique orienté perpendiculairement au faisceau diffusé

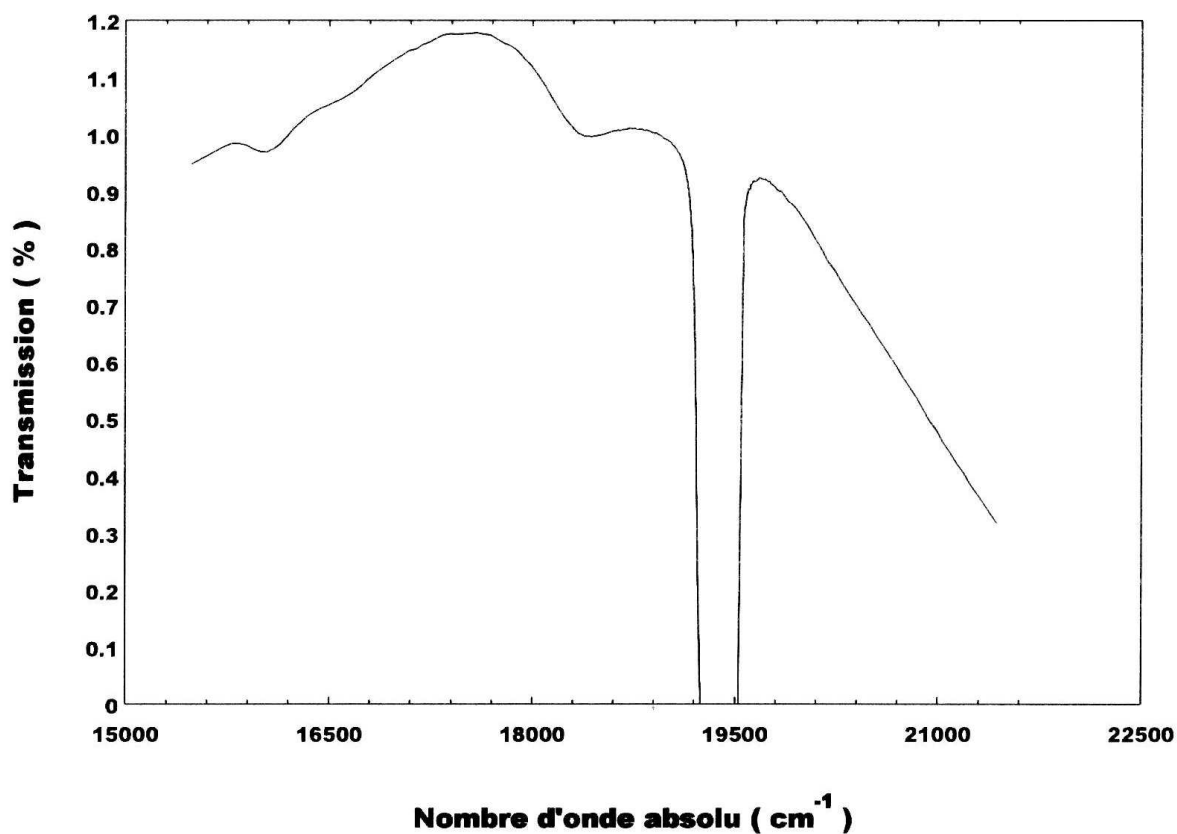


Figure 2.8. Coefficients de transmission de l'ensemble CCD + filtre holographique incliné de 10° par rapport à la normale au faisceau diffusé

2.2 Méthodes spectrales

Tous les spectres ont été enregistrés dans le domaine Stokes pour chacune des deux polarisations du faisceau incident, horizontale (I^H) et verticale (I^V). Les régions spectrales sondées ont été, pour les bandes ν_2 et ν_3 respectivement, $450 - 900 \text{ cm}^{-1}$ et $2137 - 2551 \text{ cm}^{-1}$. Ces intervalles ont permis de tenir compte des ailes des bandes voisines. Toutes les mesures ont été réalisées dans le domaine de pression compris entre 10 et 100 bars. Pour le mélange $\text{CO}_2 - \text{Ar}$, nous avons utilisé trois concentrations molaires relatives du CO_2 dans argon (10%, 20%, 30%).

Pour le calcul des moments spectraux, il fallait (1) passer des valeurs de la pression aux valeurs de la densité des gaz, (2) avoir les valeurs des intensités des spectres en unité absolue, (3) calculer les intensités isotropes et anisotropes pour un couple de molécules en interaction.

Détermination de la densité des gaz à partir de la pression mesurée.

Pour l'obtention des sections efficaces de l'intensité RICI, qui caractérisent les collisions, il faut calculer les densités des gaz considérés. Pour cela, nous avons utilisé l'équation d'état du viriel qui s'écrit [10] :

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \frac{D(T)}{\bar{V}^3} + \dots \quad (2.1)$$

où P est la pression, \bar{V} le volume molaire et R la constante des gaz parfaits, $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ étant les deuxième, troisième et quatrième coefficients de viriel.

La densité ρ (en amagats) est définie par :

$$\rho = \frac{\bar{V}_0}{\bar{V}} \quad (3)$$

où \bar{V}_0 est le volume molaire à 1 atmosphère et à la température $T = 273,15 \text{ K}$. Compte tenu des équations (2) et (3), on peut écrire l'expression qui décrit le lien entre la pression et la densité :

$$P = \frac{RT}{\bar{V}_0} \left(\rho + \frac{B(T)}{\bar{V}_0} \rho^2 + \frac{C(T)}{\bar{V}_0^2} \rho^3 + \frac{D(T)}{\bar{V}_0^3} \rho^4 + \dots \right) \quad (2.2)$$

Pour le calcul, nous avons tenu compte des deuxième et troisième coefficients de viriel. Pour les mélanges de gaz, ils ont été calculés de cette façon [11] :

$$\begin{aligned}
B(T) &= B_{11}(T)x_1^2 + 2B_{12}(T)x_1x_2 + B_{22}(T)x_2^2 \\
C(T) &= C_{111}(T)x_1^3 + 3C_{112}(T)x_1^2x_2 + 3C_{122}(T)x_1x_2^2 + C_{222}(T)x_2^3
\end{aligned} \tag{2.3}$$

où x_1 et x_2 sont les portions moléculaires des particules des espèces 1 et 2. B_{11} , B_{22} , C_{111} , C_{222} sont les deuxièmes et troisièmes coefficients de viriel des gaz purs. B_{12} , C_{112} , C_{122} sont les deuxième et troisièmes coefficients de viriel mixtes, ces derniers s'obtenant comme suit [12] :

$$C_{112} = (C_{111} \cdot C_{222})^{1/3}, \quad C_{122} = (C_{111} \cdot C_{222}^2)^{1/3}. \tag{2.4}$$

Développement en densité.

Pour identifier les différents termes qui contribuent à l'intensité totale, le signal enregistré a été analysé en fonction de la densité. Pour chaque nombre d'onde, l'intensité de diffusion, qui a été enregistrée pour chacune des deux polarisations (V et H), se développe en série de la densité ρ :

$$I(\Delta\nu) = I_0(\Delta\nu) + I_1(\Delta\nu)\rho + I_2(\Delta\nu)\frac{\rho^2}{2} + I_3(\Delta\nu)\frac{\rho^3}{6} \dots \tag{2.5}$$

Le premier terme de la série, $I_0(\Delta\nu)$, est la somme des bruits de la CCD et du signal qui est recueilli quand la cuve vide est illuminée par le faisceau laser. Le terme linéaire $I_1(\Delta\nu)\rho$ correspond à la diffusion par les molécules isolées. Le terme quadratique $I_2(\Delta\nu)\frac{\rho^2}{2}$ est lié aux interactions binaires. Les éventuels termes d'ordre supérieur, proportionnels à ρ^3 , ρ^4 , etc... , rendent compte des interactions entre trois, quatre, ou plus de particules.

Méthode de détermination de l'intensité qui dépend quadratiquement de la densité.

L'intensité qui dépend quadratiquement de la densité correspond à la diffusion par des molécules en interaction deux à deux. La mesure du composant $I_2(\Delta\nu)$ permet d'accéder à la polarisabilité induite par un couple moléculaire. Pour la conversion en unité absolue (cm^6), la valeur de l'intensité expérimentale $I_2^{enr}(\Delta\nu)$ (impulsion/sec) est comparée avec l'intensité intégrée $I_{int}^{H_2}$ d'une raie rotationnelle du H_2 , qui a été mesurée avant et après l'expérience [13, 14]. La formule de conversion s'écrit :

$$I_2(\Delta\nu) = \frac{4}{15} K (2\pi\nu_R)^4 \beta_0^2 P_J \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+1)(2J+3)} \left(\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}^2} \right) \left(\frac{I_2^{eng}(\Delta\nu)}{I_{int}^{H_2}} \right) \quad (2.6)$$

ν_R est la différence entre la fréquence du laser et la fréquence de la raie rotationnelle du H_2 . n_{H_2} et n_{CO_2} sont les densités numériques (le nombre de particules par centimètre cube) du dihydrogène et du gaz carbonique. J est le nombre quantique de rotation (dans notre cas $J=0$). $\beta_0 = (3,18 \pm 0,003) \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ est l'anisotropie de la polarisabilité du H_2 . P_J est la population du niveau rotationnel J , qui a l'énergie $F_0(J)$ à la température ambiante. K est un paramètre qui dépend de la polarisation du faisceau incident ($K=1$ pour I^H et $K=7/6$ pour I^V)

Méthode de détermination de l'intensité qui dépend linéairement de la densité.

L'intensité qui dépend linéairement de la densité correspond à la diffusion par des molécules isolées. Ce terme a été enregistré pour les deux bandes, ν_2 et ν_3 . Pour l'étalonnage de ce terme, nous avons utilisé une méthode similaire à la précédente. La différence consiste en la nécessité de prendre en compte la dépendance linéaire de l'intensité en fonction de la densité du gaz. Pour cela, dans la formule (5), le diviseur $n_{CO_2}^2 / 2$ est remplacé par n_{CO_2} et la formule s'écrit alors:

$$I_1(\Delta\nu) = \frac{4}{15} K (2\pi\nu_R)^4 \beta_0^2 P_J \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+1)(2J+3)} \left(\frac{n_{H_2}}{n_{CO_2}} \right) \left(\frac{I_1^{eng}(\Delta\nu)}{I_{int}^{H_2}} \right) \quad (2.7)$$

Finalement, l'intensité linéaire se mesure en cm^3 . La validité de cet étalonnage a été vérifiée sur la base des données qui sont fournies dans les travaux [15] et [16].

Les spectres isotropes et anisotropes.

Il faut déduire des spectres I^V et I^H les spectres isotropes et anisotropes, ces derniers permettant d'accéder aux composantes du tenseur de la polarisabilité induite puisqu'ils sont respectivement reliés à sa trace et à son anisotropie.

Si le montage expérimental était idéal, c'est-à-dire si le faisceau diffusé pouvait avoir une étendue nulle, dans le cas où l'on recueille le faisceau diffusé à 90° sans analyseur, les formules pour calculer les intensités isotropes I_{iso} et anisotropes I_{aniso} s'écriraient [17] :

$$\begin{aligned}
I_{aniso} &= I^H \\
I_{iso} &= I^V - \frac{7}{6}I^H
\end{aligned}
\tag{2.8}$$

Pour notre montage la demi-ouverture angulaire Φ du faisceau diffusé est égale à $8,1^\circ$. Considérant la valeur non nulle de Φ , les expressions de I_{iso} et I_{aniso} que nous avons utilisé sont [18]:

$$\begin{aligned}
I_{aniso} &= 1.010I^H - 0.01009I^V \\
I_{iso} &= 1.017I^V - 1.184I^H
\end{aligned}
\tag{2.9}$$

Lors de l'enregistrement des spectres RICI des mélanges $\text{CO}_2\text{-Ar}$, il faut tenir compte du fait que le signal contient des informations liées aux interactions $\text{CO}_2\text{-Ar}$ mais aussi à des interactions $\text{CO}_2\text{-CO}_2$. L'extraction des intensités qui correspondent aux interactions $\text{CO}_2\text{-Ar}$ est réalisée par la formule suivante [19] :

$$I_{mix}(\Delta\nu) = I_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}(\Delta\nu)\rho_{\text{CO}_2}^2/2 + I_{\text{CO}_2\text{-Ar}}(\Delta\nu)\rho_{\text{CO}_2}\rho_{\text{Ar}},
\tag{2.10}$$

où I_{mix} est l'intensité enregistrée, $I_{\text{CO}_2\text{-Ar}}$ est l'intensité liée aux interactions $\text{CO}_2\text{-Ar}$ et $I_{\text{CO}_2\text{-CO}_2}$ est l'intensité qui correspond aux interactions $\text{CO}_2\text{-CO}_2$; ρ_{CO_2} et ρ_{Ar} sont les densités des gaz.

Les moments spectraux expérimentaux d'ordre zéro, M_0 , et d'ordre deux, M_2 , sont définis par les formule suivantes [14] :

$$\begin{aligned}
M_0 &= K_1 \left(\frac{\lambda_2}{2\pi} \right)^4 \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} I(\Delta\nu) d\Delta\nu \\
M_2 &= K_1 \left(\frac{\lambda_2}{2\pi} \right)^4 (2\pi c)^2 \int_{\sigma_{\min}}^{\sigma_{\max}} (\sigma)^2 I(\sigma) d\sigma
\end{aligned}
\tag{2.11}$$

où σ est la fréquence Raman (qui est calculée de centre de la bande); K_1 est un coefficient qui est égale à 1 pour I^V et à $15/2$ pour I^H ; λ_2 est la longueur d'onde du photon diffusé.

Chapitre 3. Les résultats expérimentaux.

3.1 La bande ν_2 .

Pour cette bande, nous avons réalisé les expériences dans l'intervalle de densités compris entre 10 et 100 amagats. Pour le mélange CO₂-Ar, nous avons examiné deux concentrations relatives, 20%-80% et 30%-70%.

CO₂ pur.

Pour le gaz pur, les mesures ont été réalisées pour plusieurs densités comprises entre 10 et 55 amagats. La figure 3.1 montre les spectres I^H et I^V de cette bande enregistrés avec la densité maximale (55 amagats). Il est clair sur cette figure qu'il faut prendre en compte l'aile de la contribution purement rotationnelle (à gauche) et l'aile des bandes qui sont en résonance de Fermi (DF) (à droite).

Les spectres des bandes voisines sont dépolarisés totalement et ces dernières ne doivent donc pas agir sur le spectre isotrope. Par conséquent, la prise en compte des ailes n'est nécessaire que pour le spectre anisotrope. Cela mène au schéma d'analyse suivant :

- 1) La calibration en unité absolue (cm³) des intensités qui dépendent linéairement de la densité (2.7).
- 2) Le calcul des spectres isotrope et anisotrope (2.8).
- 3) La prise en compte des ailes des bandes voisines pour le spectre anisotrope.
- 4) L'extraction du terme linéaire pour le spectre isotrope
- 5) La calibration en unité absolue (cm⁶) des intensités qui dépendent quadratiquement de la densité.

La figure 3.2 montre les spectres isotrope et anisotrope. On voit clairement que les ailes voisines n'exercent pas d'influence sur le spectre isotrope.

Pour rendre compte de l'influence des ailes de la bande rotationnelle et de la bande DF nous avons utilisé la méthode suivante :

1. L'aile du spectre rotationnel a été calculée suivant la formule [20] :

$$I(\nu) \sim A \frac{\rho^2}{\Delta \nu^4} \exp\left(-\frac{\Delta \nu}{\nu_c}\right) \quad (3.1)$$

où ν_c et A sont des paramètres. Cette aile a été considérée entre 250 et 400 cm⁻¹.

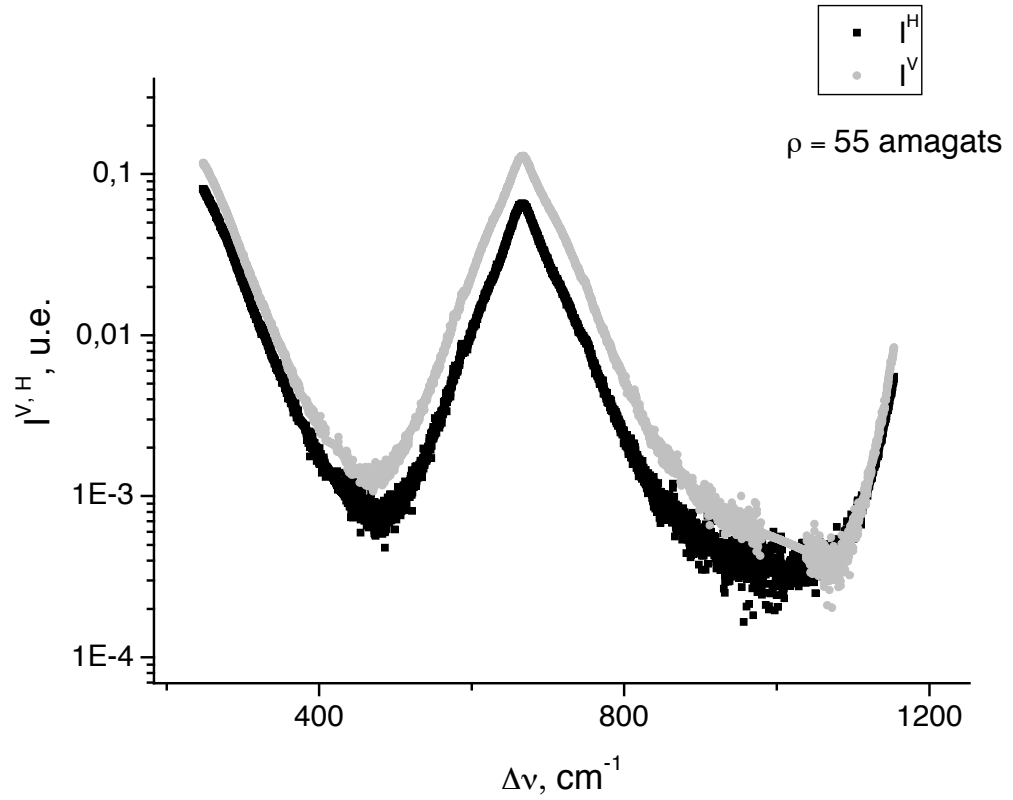


Figure 3.1. Spectres I^H et I^V de la bande ν_2 du CO_2 pur, 55 amagats

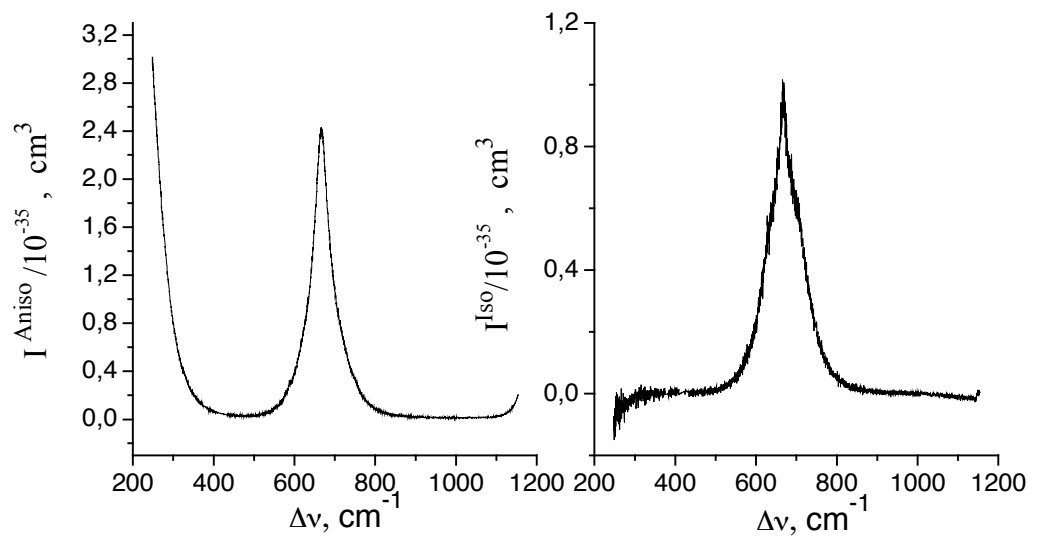


Figure 3.2. Spectres anisotrope (à gauche) et isotrope (à droite) de la molécule CO_2 , 55 amagats (bande ν_2).

2. Pour le calcul de l'aile de la bande DF, nous avons utilisé la formule qui prend en compte les deux fréquences juxtaposées du doublet :

$$I(\nu) \sim A \left(\exp\left(-\frac{\Delta\nu_a}{\nu_c} - \frac{\Delta\nu_a}{T_c}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta\nu_b}{\nu_c} - \frac{\Delta\nu_b}{T_c}\right) \right)$$

$$\Delta\nu_i = \nu_i - \Delta\nu, i = a, b; \nu_a = 1283\text{cm}^{-1}, \nu_b = 1383\text{cm}^{-1} \quad (3.2)$$

$$T_c = \frac{k_B T}{hc} = 205\text{cm}^{-1}$$

où k_B est la constante de Boltzmann ; h est la constante de Planck ; c est la vitesse de la lumière. Ce calcul a été réalisé entre 1000 et 1100 cm^{-1} .

De cette façon, après soustraction des contributions de ces ailes, nous avons obtenu les spectres anisotropes de bande la ν_2 , qui ont été libérés de l'influence des bandes voisines.

L'étape suivante a consisté en la détermination de la dépendance des intensités intégrées en fonction de la densité (fig. 3.3). Il s'est trouvé que le spectre anisotrope dépend quadratiquement de la densité tandis que le spectre isotrope a des contributions linéaire et quadratique. Il est à souligner que la contribution linéaire pour la bande ν_2 a été en cette occasion observée pour la première fois.

Pour le spectre isotrope, la séparation des contributions linéaire et quadratique a été faite pour chaque fréquence à l'aide d'un développement en série de la densité de l'intensité divisée par la densité. Le calcul a été fait par la méthode des moindres carrés. Après cette procédure, les valeurs des intensités quadratiques ont été écrites en cm^6 à l'aide de la formule suivante :

$$I[\text{cm}^6] = \frac{2I[\text{cm}^3]}{\rho N_L} \quad (3.3)$$

où $N_L = 2,687 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ est nombre de Loschmidt.

Finalement, pour le CO_2 pur, nous avons obtenu les spectres qui sont montrés sur la fig. 3.5, les intensités de ces spectres ne prenant en compte que des couples moléculaires. Ce sont ces spectres que nous avons utilisés pour le calcul des moments spectraux d'ordre zéro. Pour le calcul des moments spectraux d'ordre deux, il a fallu prendre en compte le nombre d'onde du centre de la bande considérée (fig. 3.6).

Les valeurs des moments spectraux d'ordre zéro et d'ordre deux sont données dans le tableau 3.1.

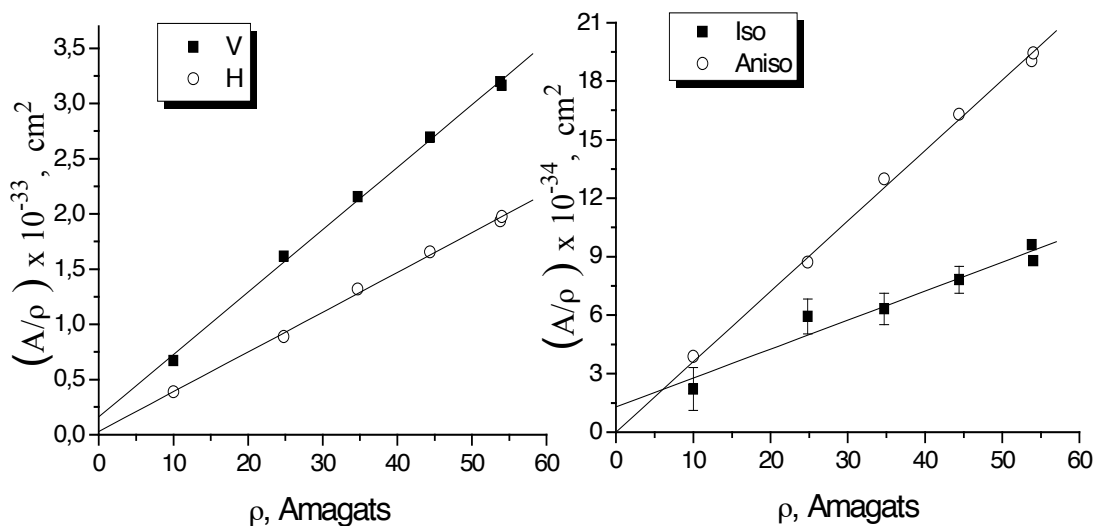


Figure 3.3. Détermination, pour la bande ν_2 , de la dépendance, en fonction de la densité, des intensités intégrées divisées par la densité. ($A = \int_{450}^{900} I d\Delta\nu$)

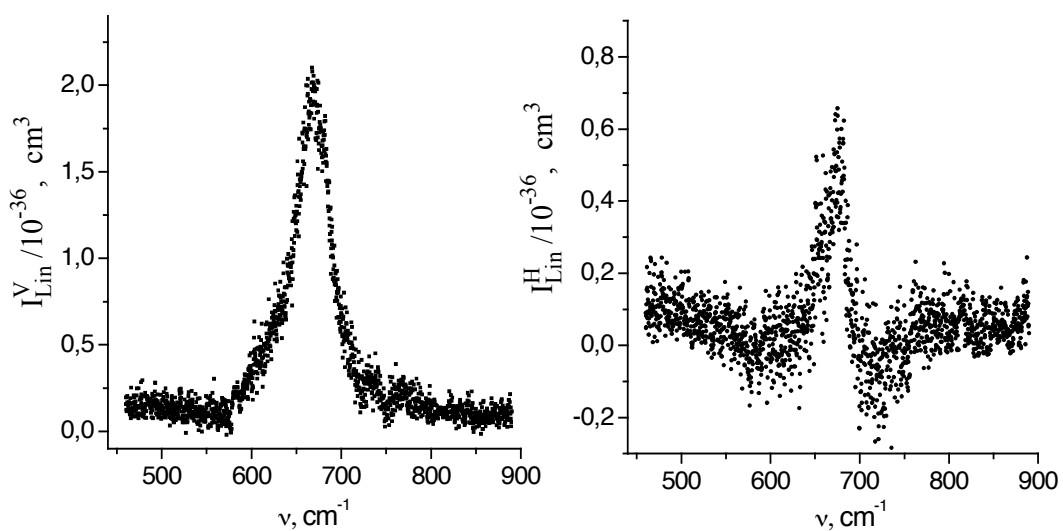


Figure 3.4. Spectre linéaire I^H et I^V de la bande ν_2 de la molécule CO_2 , en ne prenant en compte que le couple moléculaire CO_2 - CO_2 .

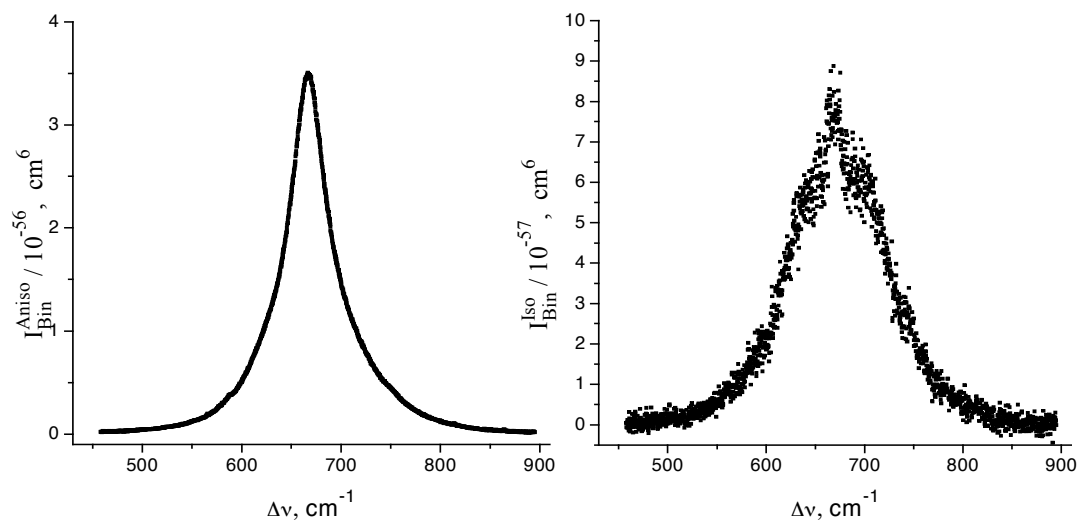


Figure 3.5. Spectres quadratiques pour les intensités isotrope (à droite) et anisotrope (à gauche) de la bande ν_2 du CO_2 en ne prenant en compte que le couple moléculaire CO_2 - CO_2 .

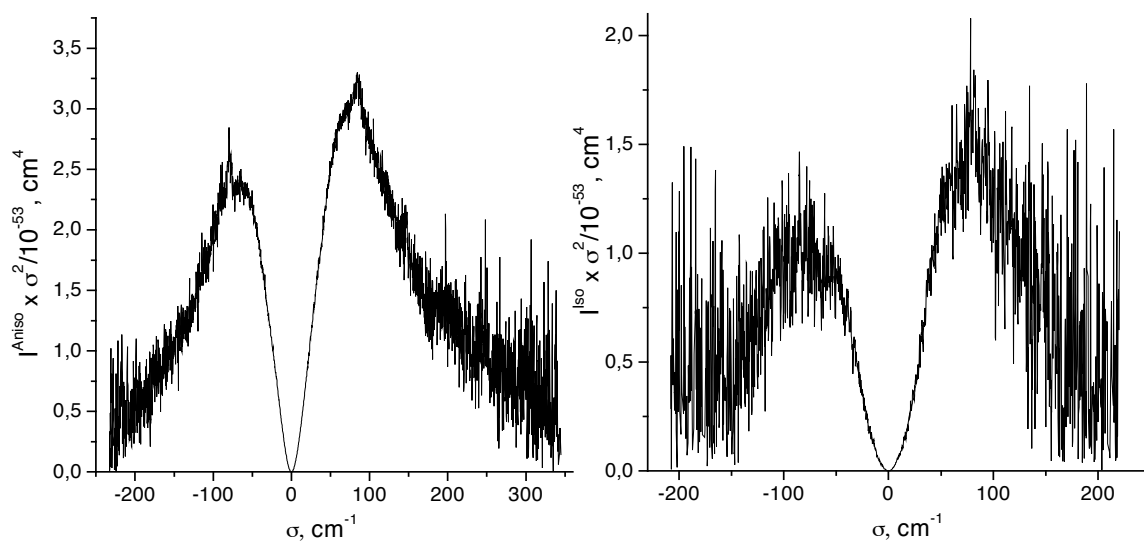


Figure 3.6. Contributions quadratiques isotrope (à droite) et anisotrope (à gauche) qui sont utilisés pour les calculs des moments spectraux d'ordre deux, en ne prenant en compte que le couple moléculaire CO_2 - CO_2 .

Mélange CO₂-Ar

L'enregistrement des spectres vertical et horizontal pour la bande ν_2 de la molécule CO₂ en mélange avec de l'argon a été réalisé pour des densités de mélange comprises entre 20 et 100 amagats et les concentrations molaires relatives 20%-80% et 30%-70%.

Les spectres isotropes et anisotropes pour les mélanges ont été obtenus à l'aide des mêmes méthodes que pour le CO₂ pur. La dépendance en densité des intensités intégrées s'est avérée quadratique pour les deux contributions (isotrope et anisotrope). Il est à noter la très faible intensité du spectre isotrope (fig. 3.7).

Sur la figure 3.8 sont montrés les spectres induits du mélange CO₂-Ar.

Les valeurs des moments spectraux d'ordre zéro et d'ordre deux pour CO₂ en gaz pur et en mélange avec de l'argon sont données dans le tableau 3.1

Table 3.1 Moments spectraux d'ordre zéro et d'ordre deux des spectres résolu et induit de la bande ν_2 de la molécule CO₂ en gaz pur et en mélange avec de l'argon

ν_2	Contribution linéaire par densité		Contribution binaire par densité	
	M_0, a_0^6	$M_2, a_0^6 \text{ cm}^{-2}$	M_0, a_0^9	$M_2, a_0^9 \text{ cm}^{-2}$
Spectre isotrope				
CO ₂ -CO ₂	$3,0(4) \times 10^{-5}$	0,10(3)	1,7(2)	5417
CO ₂ -Ar	-----	-----	0,45(6)	1063
Spectre anisotrope				
CO ₂ -CO ₂	-----	-----	32(6)	95672
CO ₂ -Ar	-----	-----	5,4(6)	4193

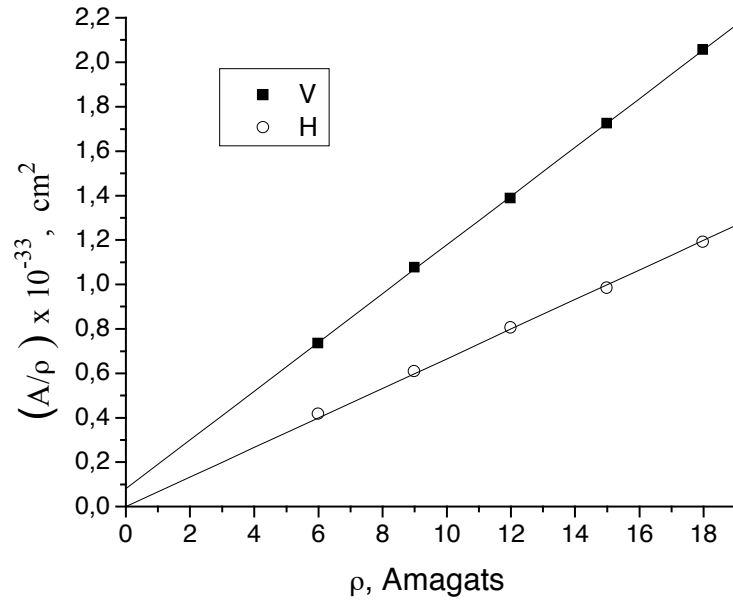


Figure 3.7. Détermination de la dépendance en fonction de la densité de l'intensité intégrée de la bande ν_2 de la molécule CO_2 en mélange avec de l'argon. Pour les deux contributions, il y a seulement le terme quadratique.

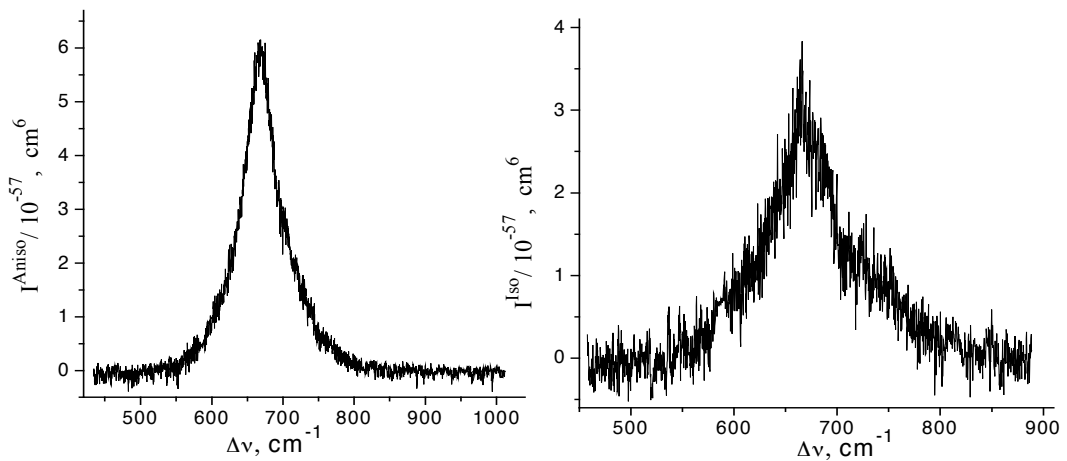


Figure 3.8. Spectres quadratiques des intensité isotrope (à droite) et anisotrope (à gauche) de la bande ν_2 de la molécule CO_2 , en considérant le couple moléculaire $\text{CO}_2\text{-Ar}$.

3.2 La bande ν_3 .

Cette bande a été enregistrée dans les régions spectrales $2137 - 2556 \text{ cm}^{-1}$, pour le CO_2 pur, et $2350 - 2475 \text{ cm}^{-1}$, pour le mélange $\text{CO}_2\text{-Ar}$. Ce choix des régions spectrales a été conditionné par la durée du procédé d'enregistrement vu que, pour chaque spectre, on a eu besoin de une à quatre heures d'enregistrement pour chaque pression. Pour économiser le temps il a été décidé d'enregistrer seulement la partie Stokes des spectres pour le mélange $\text{CO}_2\text{-Ar}$. La partie anti-Stokes a été calculée en utilisant la loi de Boltzmann qui s'écrit :

$$I^{calc} = I^{exp} \exp\left(-\frac{\Delta\nu'}{k_B T}\right) \quad (3.4)$$

où $\Delta\nu'$ est nombre d'onde relatif compté à partir du centre de la bande.

CO_2 pur.

Sur la figure 3.9 sont montés les spectres isotrope et anisotrope pour une densité égale à 50 amagats. La différence principale lors du dépouillement des mesures, par rapport à la procédure suivie pour la bande ν_2 , a consisté en la façon d'éliminer les pics parasites pour les spectres isotropes. Ces signaux parasites sont des bandes fines intenses (fig. 3.9, à droite). Deux de ces bandes sont liées aux harmoniques en résonance [21] $2\nu_1 : 4\nu_2^0 : \nu_1 + 2\nu_2^0$ de la molécule CO_2 ; les centres de ces bandes sont situés aux fréquences 2514 cm^{-1} et 2548 cm^{-1} . Ces bandes sont mal étudiées. De plus, les centres de ces bandes se déplacent avec l'augmentation de la pression. De ce fait, nous n'avons considéré le domaine spectral que entre 2137 et 2480 cm^{-1} pour les spectres isotropes. La bande fine centrée à 2330 cm^{-1} (fig. 3.9) est la bande de vibration fondamentale du N_2 . Elle a les deux contributions, isotrope et anisotrope et, en dépit de sa très faible concentration dans la cuve ($< 10 \text{ ppm}$), elle apparaît sur les spectres isotrope et anisotrope du CO_2 . Comme le spectre isotrope du N_2 a une branche Q, il est facilement extrait du spectre du CO_2 . Toutefois, il s'est avéré que la concentration relative du N_2 a augmenté lors de la diminution de la pression de CO_2 dans la cuve lorsque cette réduction de pression s'est faite en faisant directement sortir du gaz vers l'extérieur. Cet effet peut s'expliquer par la cinétique des gaz. Quoiqu'il en soit, il nous a fallu extraire le spectre du N_2 pour chaque pression dans la cuve.

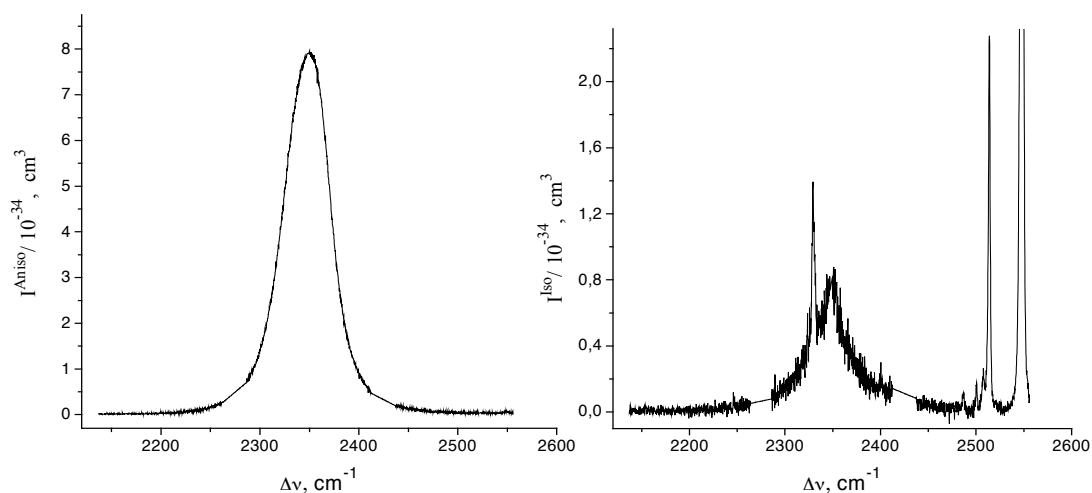


Figure 3.9. Les spectres anisotrope (à gauche) et isotrope (à droite) de la bande ν_3 du CO_2 en gaz pur, pour la densité 50 amagats

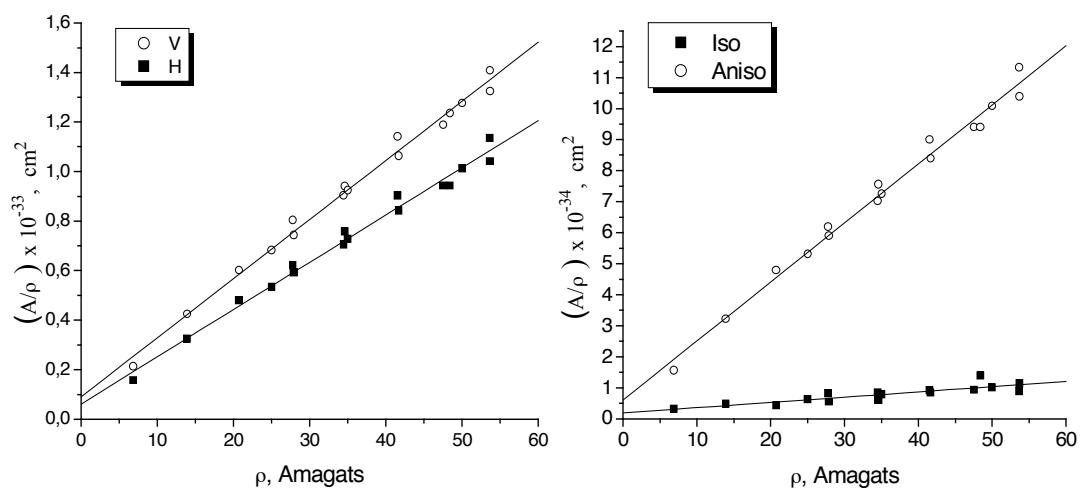


Figure 3.10. Détermination, pour la bande ν_3 , de la dépendance en densité des intensités intégrées divisées par la densité.

Il faut marquer que la bande ν_3 a les contributions linéaire et quadratique dans le spectre anisotrope et seulement la contribution quadratique dans le spectre isotrope (fig. 3.10), à la différence de la bande ν_2 . La contribution linéaire possède les deux branches P et R (fig. 3.11). Sur la figure 3.12 sont montrés les spectres induits isotrope et anisotrope de la bande ν_3 de la molécule CO_2 .

Le mélange CO_2 -Ar

Comme il a été dit plus haut, l'étude de la bande ν_3 du CO_2 en mélange avec de l'argon a été réalisée dans la région spectrale $2350 - 2475 \text{ cm}^{-1}$, les concentrations relatives molaires étant 10-90%, 20-80% et 30-70%. Nous n'avons donc pas rencontré le problème lié à l'extraction des pics parasites.

Sur la figure 3.13 est montré la dépendance en densité des intensités intégrées divisées par la densité pour le mélange CO_2 20% – Ar 80%. Pour les autres mélanges, la situation est similaire. On voit clairement qu'il y a deux contributions, linéaire et binaire, pour le spectre anisotrope, et que l'intensité du spectre isotrope est trop faible pour permettre de vérifier l'existence de la contribution linéaire. Les spectres induits des couples CO_2 -Ar est montré sur la figure 3.14.

Les valeurs des moments spectraux d'ordre zéro et d'ordre deux de la bande ν_3 pour CO_2 en gaz pur et en mélange avec de l'argon sont donnés dans le tableau 3.2

Table 3.2 Les valeurs de moments spectraux d'ordre zéro et d'ordre deux des spectres résolu et induit de la bande ν_3 de la molécule CO_2 en gaz pur et en mélange avec de l'argon

ν_3	Contribution linéaire par densité	Contribution binaire par densité	
		M_0, a_0^9	$M_2, a_0^9 \text{ cm}^{-2}$
Spectre isotrope			
CO_2 - CO_2	-----	0.32(3)	649
CO_2 -Ar	-----	0.04(1)	-----
Spectre anisotrope			
CO_2 - CO_2	$1,55 \times 10^{-4}$	25(2)	25662
CO_2 -Ar	-----	3.7(4)	1925

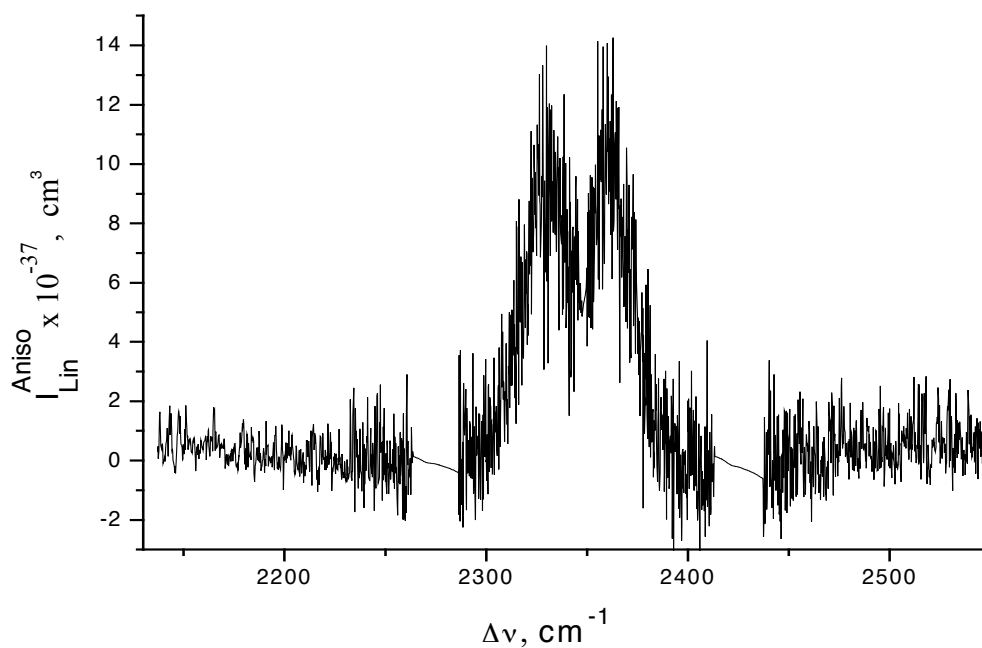


Figure 3.11. Spectre isotrope permis de la bande v_3 de la molécule CO_2 , en ne prenant en compte que le couple moléculaire $\text{CO}_2\text{-CO}_2$.

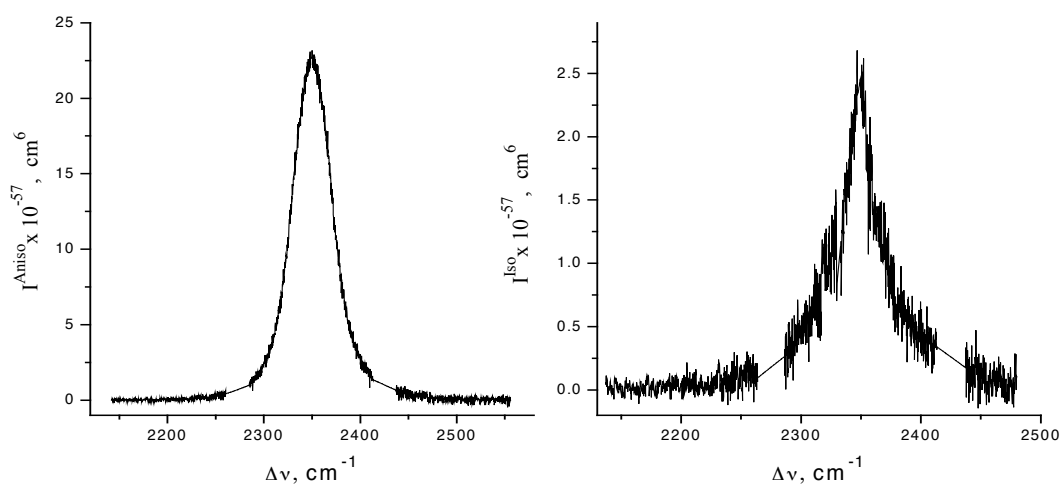


Figure 3.12. Spectres induits isotrope (à droite) et anisotrope (à gauche) de la bande v_3 de la molécule CO_2 , en ne prenant en compte que le couple moléculaire $\text{CO}_2\text{-CO}_2$.

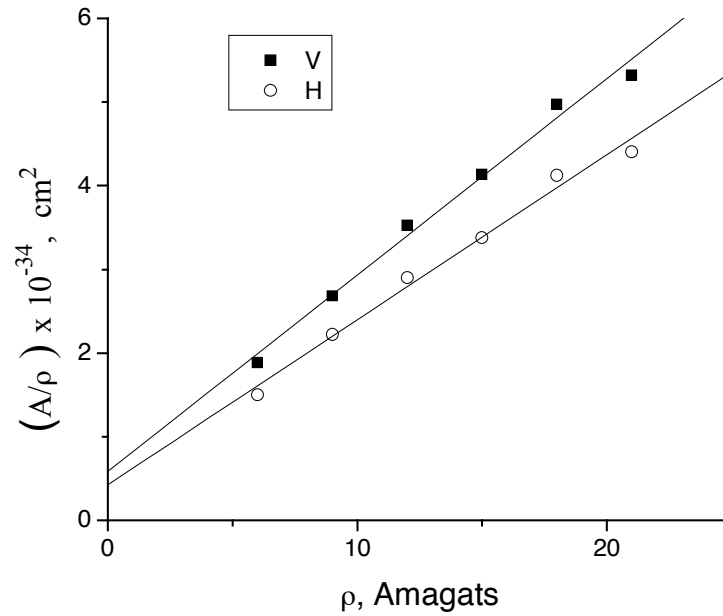


Figure 3.13. Détermination de dépendance en densité des intensités intégrées divisées par la densité, pour la bande ν_3 de la molécule CO_2 en mélange avec de l'argon (20% CO_2 - 80 % Ar).

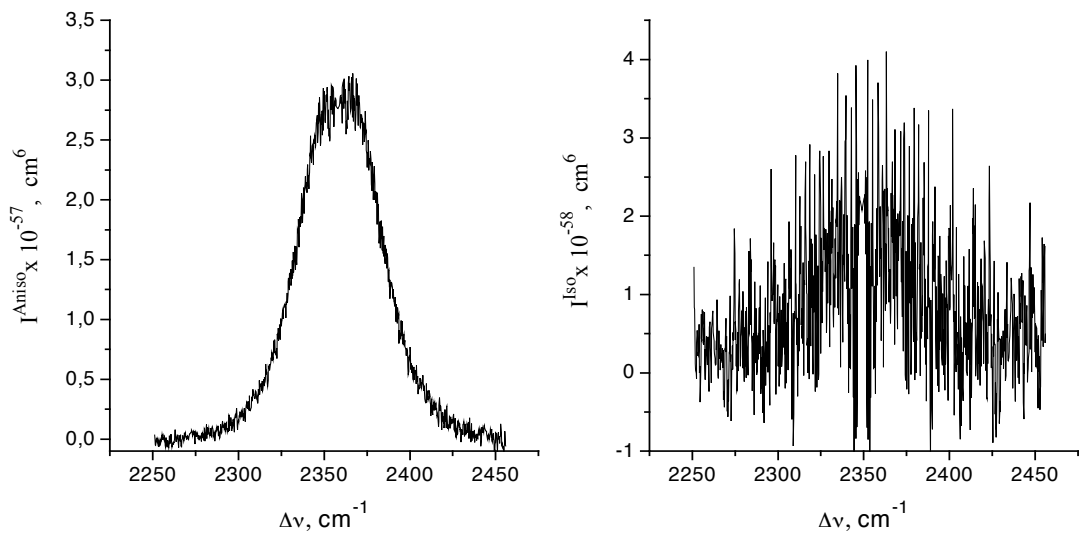


Figure 3.14. Spectres induits isotrope (à droite) et anisotrope (à gauche) de la bande ν_3 de la molécule CO_2 , en ne prenant en compte que le couple moléculaire $\text{CO}_2\text{-Ar}$.

3.3 Détermination de la concentration des constituants du mélange CO₂-Ar par les spectres de diffusion Raman induite par les interactions.

Les mélanges du gaz carbonique avec des gaz inertes sont utilisés dans de nombreux domaines industriels dont la soudure dans les gaz protecteurs et la conservation des denrées, et ils sont aussi utilisés comme milieu actif de certains lasers. Pour chacune de ces applications, il faut connaître la valeur exacte des concentrations relatives des constituants du mélange.

Dans notre travail, nous avons considéré la possibilité de l'utilisation des spectres de diffusion Raman induite par les interactions pour déterminer les densités absolues des constituants du mélange CO₂-Ar. Pour de telles études, nous avons utilisé le montage expérimental qui a été décrit plus haut et qui est montré sur la figure 2.1. Nous avons mesuré l'intensité intégrée des spectres parce que cette valeur permet de minimiser les erreurs dues aux bruits. La pression totale du mélange ne doit pas dépasser 100 bars, domaine pour lequel nous pouvons ne prendre en considération que les seules interactions binaires. Il y a deux méthodes pour déterminer la proportion du mélange :

La première méthode est basée sur le calcul. Soit $x = \rho_b / \rho_a$ le rapport cherché de la densité de l'argon sur celle du CO₂. Nous mesurons les intensités intégrées $M^V(x)$ et $M^H(x)$, que nous obtenons pour les deux polarisations, horizontale et verticale, du faisceau incident pour une bande donnée de diffusion Raman et la même pression du mélange. Nous utilisons l'expression (2.16) pour la description des valeurs $M^V(x)$ et $M^H(x)$:

$$\begin{aligned} M^V(x) &= M_{aa}^V \frac{\rho_a^2}{2} (1 + \eta^V x) \\ M^H(x) &= M_{aa}^H \frac{\rho_a^2}{2} (1 + \eta^H x) \end{aligned} \tag{3.5}$$

où $\eta = 2M_{ab} / M_{aa}$ est le rapport des intensités intégrées, qui caractérisent les collisions CO₂ – Ar et CO₂ – CO₂ pour la polarisation donnée. Ces valeurs pour les deux bandes sont données dans le tableau 3.3.

Table 3.3. Valeurs de η pour les différentes polarisations et pour les bande ν_2 et ν_3 de la molécule CO_2 .

	η^V	η^H
ν_2	0.39(1)	0.34(1)
ν_3	0.31(2)	0.30(1)

Le calcul du rapport M^V / M^H , qui ne dépend pas de la densité ρ_a , donne x , et on en déduit facilement la densité absolue ρ_a . Le tableau 3.3. montre que pour obtenir les données les plus précises, il faut utiliser la bande ν_2 parce que les valeurs des paramètres η^V et η^H sont plus différentes pour cette bande. Il faut noter que pour cette méthode il est nécessaire que la mesure des intensités intégrées soit la plus précise possible.

La deuxième méthode consiste à utiliser des graphiques d'étalonnage. Sur la figure 3.15 on montre la dépendance en densité de l'intensité intégrée pour les différentes concentrations relatives du mélange CO_2 -Ar, dans le cas de la polarisation V du faisceau incident et pour les deux bandes. Il est clairement visible que les courbes qui correspondent aux concentrations relatives différentes se séparent. Donc, pour l'analyse du mélange il faut mesurer M pour une polarisation du faisceau quand on connaît la pression P du mélange de gaz. Alors, l'utilisation de ces graphiques permet de déterminer facilement sur quelle courbe, qui correspond à une certaine concentration relative du CO_2 -Ar, les valeurs M et P vont se trouver. Sur la figure 3.16, on montre, pour la bande ν_2 , comment varie la valeur de M en fonction du pourcentage de CO_2 dans le mélange. Dans ce cas, si nous connaissons la pression du mélange et M , nous pouvons choisir la courbe qui convient et déterminer la valeur inconnue de la concentration relative sur l'axe d'abscisse. Nos mesures ont montré que la bande ν_2 est plus adaptée pour une telle utilisation des spectres induits parce que les spectres de cette bande sont plus intenses.

Nos résultats attestent donc le principe de l'utilisation des bandes de la diffusion Raman induites par les interactions pour déterminer les concentrations relatives de mélanges du gaz carbonique avec des gaz inertes.

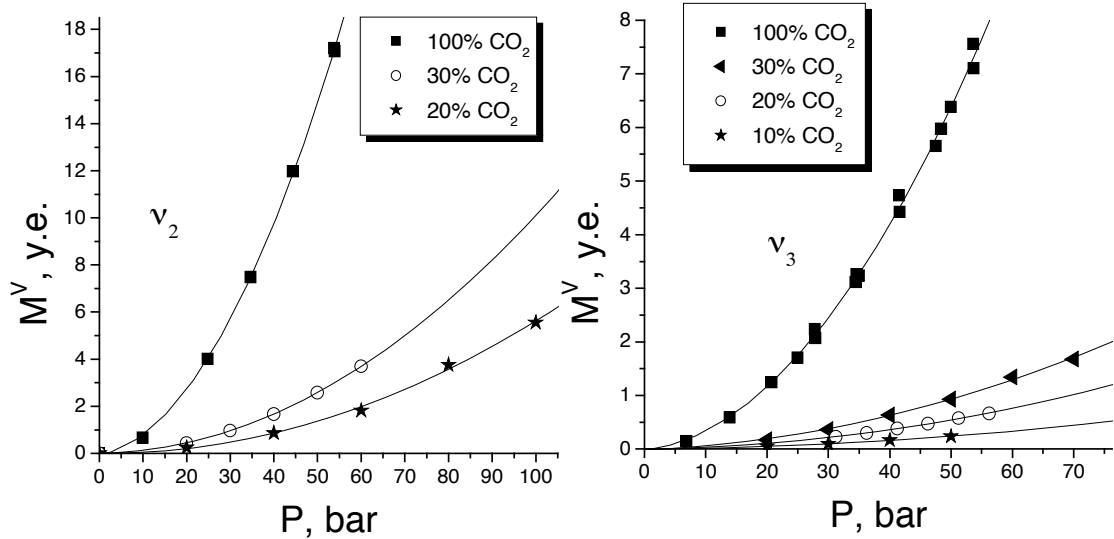


Figure 3.15. Dépendance des valeurs de l'intensité intégrée (M) en fonction de la pression du gaz dans la cuve, pour les différentes concentrations relatives du mélange $\text{CO}_2 - \text{Ar}$. La polarisation du faisceau incident est verticale. A gauche la bande v_2 , à droite la bande v_3 .

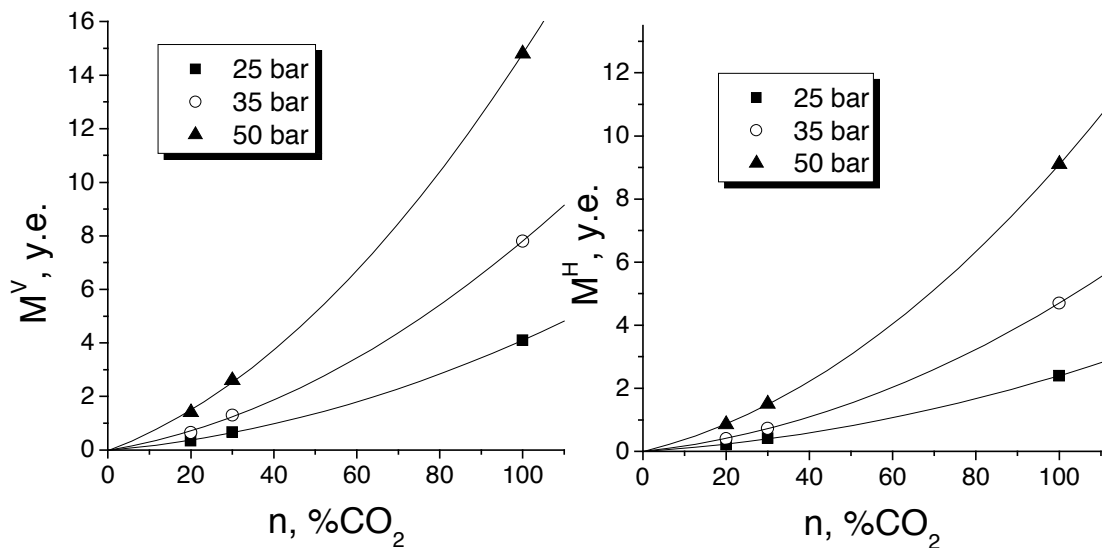


Figure 3.16. Dépendance des valeurs de l'intensité intégrée (M) de la bande v_2 en fonction du pourcentage du gaz carbonique dans le mélange $\text{CO}_2 - \text{Ar}$, pour les différentes pressions du mélange gazeux.

Chapitre 4. Calcul de partie à longue portée de la polarisabilité induite.

Un des objectifs parmi les sujets de ce travail a été l'obtention des caractéristiques induites (en particulier la polarisabilité induite) de la molécule CO₂. On peut calculer ces valeurs par deux méthodes : *ab initio* ou modélisation classique. Cette dernière s'utilise seulement pour le calcul d'effets à longue portée, qui diminuent comme R^{-n} . La classification successive et la déduction des formules exactes pour les facteurs des termes en R^{-n} peuvent être réalisées à l'aide de la méthode des diagrammes.

4.1 Calcul quantochimique (*ab initio*)

Le plus souvent, pour le calcul des caractéristiques induites, on utilise la méthode de calcul quantochimique, autrement dit le calcul *ab initio*. Cette méthode est liée à la résolution de l'équation de Schrödinger pour des états stationnaires du système considéré, en prenant en compte les différentes approximations de la théorie des perturbations.

Le Hamiltonien représentatif de la molécule, qui réagit faiblement au champ extérieur, s'écrit [22] :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} - \mu_\alpha F_\alpha - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} - \dots \quad (4.1)$$

où $\mathcal{H}^{(0)}$ décrit la molécule libre avec la fonction d'onde $\Psi^{(0)}$, μ_α et $\Theta_{\alpha\beta}$ sont les opérateurs des moments dipolaire et quadripolaire, et α et β sont des indices cartésiens sur lesquels porte la sommation. F_α et $F_{\alpha\beta}$ sont le champ électrique et son gradient selon la position de la molécule. Si la fonction d'onde de la molécule Ψ a été calculée, alors l'énergie moléculaire, selon la configuration nucléaire fixée, s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathfrak{K} = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = & W^{(0)} - \mu_\alpha^{(0)} F_\alpha - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha F_\beta - \frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha F_\beta F_\gamma - \frac{1}{24} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta \\ & - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^{(0)} F_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} A_{\gamma,\alpha\beta} F_\gamma F_{\alpha\beta} - \frac{1}{6} B_{\alpha\beta,\gamma\delta} F_\alpha F_\beta F_\gamma F_\delta - \frac{1}{6} C_{\alpha\beta,\gamma\delta} F_{\alpha\beta} F_{\gamma\delta} - \dots \end{aligned} \quad (4.2)$$

où $\mu_\alpha^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | \mu_\alpha | \Psi^{(0)} \rangle$ et $\Theta_{\alpha\beta}^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | \Theta_{\alpha\beta} | \Psi^{(0)} \rangle$ sont les moments propres dipolaire et quadripolaire. $\alpha_{\alpha\beta}$, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$, $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ et $A_{\alpha,\beta\gamma}$, $B_{\alpha\beta,\gamma\delta}$, $C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ sont les polarisabilités

linéaires et non linéaires qui caractérisent la déformation de la molécule par le champ extérieur hétérogène.

Le plus souvent, on utilise l'approximation du champ self-consistant (SCF) et les corrections de Moller–Plesset (MP2 et MP4) à la théorie des perturbations. L'exactitude des résultats dépend fortement des propriétés de valeur la calculée. En règle générale, en utilisant la même procédure, les polarisabilités sont calculées avec une précision moindre que les moments multipolaires, qui sont définis totalement par la densité d'électron. Outre cela, le choix de la base à une grande influence sur la précision. En d'autres termes, l'approximation la plus « exacte » combinée à la base la moins complète donnent de moins bons résultats qu'une approximation plus grossière combinée à une base plus détaillée. On peut constater que la précision du calcul des caractéristiques propres électro-optique pour les molécules isolées et un pas grand s'approche de la précision expérimentale.

La situation est plus problématique pour les calculs des dérivées des caractéristiques électro-optiques par rapport aux coordonnées normales. Pour les modes ν_2 et ν_3 de la molécule CO_2 , les premiers calculs [9] des dérivées des valeurs μ , β et A ont donné un bon accord avec l'expérience en dépit de la base grossière. Mais ce succès a été apparent, en raison de la précision de la base [23] ; on peut dire la même chose des calculs MP2, qui ont été réalisés avec une base limitée. L'analyse de la situation et la comparaison avec l'expérience sont présentées dans la chapitre 7.

En principe cette méthode peut être appliquée au calcul des caractéristiques induites par les interactions, quoique la complexité du problème s'accroît à plusieurs reprises. Actuellement, il existe quelques réalisations heureuses de méthodes *ab initio* pour les interactions atomiques. Pour les effets vibratoires induits, le potentiel de calcul existant ne suffit pas.

Il faut noter que les effets à courte portée ne sont pas pris en compte dans la modélisation, celle-ci utilisant les propriétés des molécules isolées de sorte que la méthode *ab initio* pour les calculs des effets de recouvrement n'a pas d'alternative.

4.2 Modélisation classique de la polarisabilité induite.

La méthode de « modélisation classique de polarisabilité induite » est plus simple et plus efficace pour les calculs des caractéristiques induites. Cette méthode

utilise la modélisation des interactions des particules qui sont dans un champ extérieur. Le terme principal est DID, qui décroît comme R^{-3} et que nous avons considéré avant. Pour les vibrations antisymétriques d'une des deux particules, le terme DID est absent parce que le tenseur α_a dépend de façon paire des coordonnées de vibration ν_2 ou ν_3 , et les fonctions d'onde des états fondamental et excité sont respectivement symétriques et antisymétriques. La fonction sous intégrale de l'élément de matrice de saut est donc une fonction impaire et elle donne un résultat nul lors de l'intégration. Il faut donc prendre en considération les termes suivant, DIQ et NL, qui décroissent comme R^{-4} .

4.3 Méthode des diagrammes de Feynmann.

Pour trouver tous les termes contenus dans la polarisabilité, dont l'importance n'est *a priori* pas connue, nous avons développé une technique diagrammatique, similaire à celle des diagrammes de Feynmann.

Absorption et diffusion d'une molécule.

Pour expliquer plus clairement le travail avec des diagrammes, nous commençons par le cas d'une seule molécule qui réagit au champ électromagnétique quantique. De ce fait, la molécule passe d'un état initial i en un état final f ($f \leftarrow i$). L'amplitude de saut U_N est donnée par les éléments de matrice d'interaction entre une molécule et un champ extérieur, où N est le nombre de photons qui réagissent sur la molécule (le cas $N=1$ correspond à l'absorption du photon, le cas $N=2$ correspond à la diffusion Raman, etc...). U_N peut-être est présenté par la gamme de $N!$ diagrammes de Feynmann, qui nous aide à nous représenter les interactions entre molécule et photons, qui sont numérotés par l'indice $n = 1, 2, \dots, N$. Deux facteurs entrent dans la formule pour U_N : l'intensité de champ et \vec{E}_n et les caractéristiques moléculaires; nous supposons que les amplitudes de champs E_n sont séparées et U_N contient seulement les vecteurs unités de polarisation $\vec{e}_n = \vec{E}_n / E_n$. Avec cela les coefficients standards, qui dépendent des éléments de matrice de l'opérateur de création et d'annihilation de photons, vont être supprimés dans les formules de U_N . Par la suite, nous supposons que le saut $f \leftarrow i$ passe à l'intérieur de l'état électronique fondamental. Avec ces

suppositions, U_N est proportionnel aux éléments de matrice de vibration de la polarisabilité induite qui sont de l'ordre $(N - 1)$ et qui sont écrits sous forme scalaire [24]. La loi de conservation de l'énergie est $\omega_{fi} = \sum_{n=1}^N \pm \omega_n$, où $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ est la fréquence de transition moléculaire et $\omega_n (> 0)$ est la fréquence d'absorption ou d'émission du photon n . Pour une distinction entre photons absorbés et émis, le signe $(\pm\omega_n)$ est mis devant la fréquence, et les vecteurs de polarisation des photons sont définis comme une quantité quantique imaginaire conjuguée, e_n et e_n^* respectivement. Quand nous considérons les processus de dispersion de la lumière ($N \geq 2$), un dernier photon va toujours sur le niveau excité de la molécule. L'interaction entre une molécule et un champ dans l'approximation dipolaire électrique est $V_n = -(\mathbf{e}_n, \boldsymbol{\mu})$, où $\boldsymbol{\mu}$ est un opérateur de moment dipolaire de la molécule. Sur le diagramme typique, V_n se présente par un nœud sur une ligne d'évolution temporelle de la molécule, un photon se présente par une flèche qui entre (absorption) ou sort (émission) de ce nœud. Des facteurs sont placés dans la représentation spectrale de l'amplitude de transition avec chaque intersection de nœuds ; ces facteurs sont définis dans les règles standardisées, qui sont admises dans la technique diagrammatique [24]. Le facteur n , tel que $n < N$, est le rapport d'éléments de matrice $(V_n)_{k'k}$ [25] (où k et k' sont des états virtuels avant et après une intersection de nœud V_n) à la différence des énergie d'état initial « molécule + champ » et d'état, qui surgit quand l'interaction V_n se termine [26, 27]. Le facteur qui correspond au dernier nœud ($n = N$) est égal à un élément de matrice $(V_n)_{fk}$, en accord avec la règle de la technique des diagrammes de Feynmann. La base complète, qui consiste aux fonctions d'onde des molécules, s'utilise pour la description des états virtuels dans la décomposition spectrale U_N .

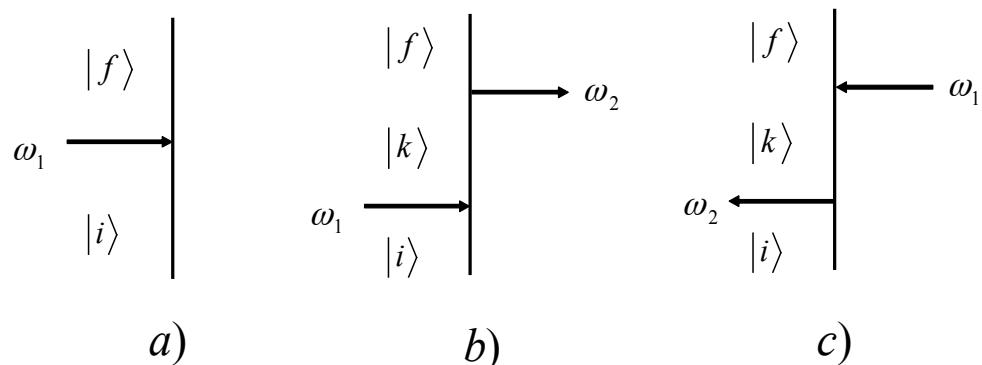


Figure 4.1.

Sur la figure 4.1a est montré l'absorption d'un photon ; dans ce cas, l'amplitude s'écrit $U_1 = -(\mathbf{e}_1, \boldsymbol{\mu})_{fi}$. La diffusion Raman (un processus à deux photons) peut se décrire par deux processus possibles pour l'amplitude de diffusion U_2 , qui sont présentés sur les figures 4.1b et 4.1c. Sur la fig. 4.1b : le photon 1 est absorbé d'abord, puis le photon 2 est diffusé. Sur la fig. 4.1c : l'absorption et la diffusion changent sont inversées dans le temps. Les termes qui correspondent à ces processus sont $U_2^b = \sum_k (\hbar\omega_{ki} - \hbar\omega_1)^{-1} (\mathbf{e}_1, \boldsymbol{\mu})_{ki} (\mathbf{e}_2^*, \boldsymbol{\mu})_{fk}$, $U_2^c = \sum_k (\hbar\omega_{ki} + \hbar\omega_2)^{-1} (\mathbf{e}_2^*, \boldsymbol{\mu})_{ki} (\mathbf{e}_1, \boldsymbol{\mu})_{fk}$, où b et c correspondent à un diagramme sur la fig. 4.1.

Processus induits par les interaction entre molécules.

Considerons deux molécules neutres a et b, qui réagissent simultanément aux interactions avec le champ V_n ($n = 1, 2, \dots, N$) et aux interactions intermoléculaires W_m ($m = 1, 2, \dots, M$). Comme avant n et N dénotent le numéro et la quantité de photons. De ce fait, n et N dénotent, de par la théorie des perturbations, le numéro d'ordre et la quantité de lignes qui correspondent aux interactions intermoléculaires. I et F sont les états initial et final de la paire moléculaire, ces états ont une fonction d'onde électronique commune.

À l'opposé du problème d'une molécule, nous considérons l'amplitude de transition $U_{N,M}$ de I à F avec deux types de perturbations (V et W). Dans ce cas, la loi de conservation de l'énergie n'est pas valable parce qu'une partie de l'énergie est dépensée sur les degrés de liberté rototranslationnels et que la valeur $\hbar(\omega_{FI} - \sum_{n=1}^N \pm\omega_n)$ est égale à l'énergie d'excitation du mouvement rototranslationnel. Sur le diagramme de Feynmann qui décrit deux molécules, les états de paire des molécules a et b se reflètent par deux lignes verticales, chacune correspondant à l'évolution d'une molécule séparée ; le temps s'écoule de bas en haut. Les flèches qui correspondent aux photons absorbés ou émis finissent ou commencent sur n'importe quelle ligne moléculaire. Les transpositions de ces lignes permettent de discerner tous les cas possibles d'interactions [28]. Une interaction intermoléculaire W est présentée par les M paliers (M lignes horizontales) qui ont deux nœuds sur les lignes a et b ; cette interaction peut changer l'état des deux molécules simultanément. Par comparaison au cas d'une molécule, dans celui de deux molécules, les fonctions d'onde exactes de la

paire moléculaire ne sont pas utilisées de préférence parce que les états rototranslationnels sont très fortement excités dans la plupart des cas. Dans notre cas, nous fixons la géométrie rototranslationnelle de sorte qu'elle nous permette d'utiliser de préférence les fonctions d'onde vibroniques que nous avons pris pour la base. Les séries, qui décrivent la perturbation, convergent vite dans cette base, puisque les forces intermoléculaires perturbent faiblement les spectres vibroniques. Or, l'amplitude de la transition vibrationnelle $U_{N,M}$ fournie dépend de la géométrie rototranslationnelle et on peut calculer la polarisabilité induite en fonction de cette géométrie.

Comme il a été dit plus haut, les effets de chevauchement sont considérés comme des valeurs négligeables, ce qui nous permet de négliger le mélange des fonctions d'onde électroniques des différentes molécules proposées selon le principe de Pauli. L'objet de notre travail est l'étude des particules facilement polarisables, pour lesquelles les interactions à longue portée dominent. Pour cette raison, nous utilisons le développement invariant W pour les termes du multipôle : $W = \sum_{l_a l_b} W_{l_a l_b}$, ce qui permet de déterminer la contribution de chaque terme particulier et d'obtenir le résultat définitif sous une forme invariante. Pour l'atteinte ce but, nous utilisons les tenseurs irréductibles sphériques.

Absorption de la lumière.

Les effets d'ordre un ($M = 1$). Quand le photon a été absorbé et que l'interaction a été terminée, chaque molécule peut changer son état vibrationnel de i_c à f_c ($c = a, b$). Une telle transition s'appelle transition simultanée ou double. Avec les diagrammes de Feynmann, pour définir les éléments de matrice de perturbation, on peut écrire :

$$U_{1,1} = \frac{1}{\hbar} \sum_{k_a} \left(\frac{\langle k_a | (\mathbf{e}, \boldsymbol{\mu}_a) | i_a \rangle \langle f_a f_b | W_{l_a l_b} | k_a i_a \rangle}{\omega_{k_a i_a} - \omega} + \frac{\langle k_a f_b | W_{l_a l_b} | i_a i_b \rangle \langle f_a | (\mathbf{e}, \boldsymbol{\mu}_a) | k_a \rangle}{\omega_{k_a i_a} + \omega_{f_b i_b}} \right) \quad (4.3)$$

Les deux termes entre parenthèses correspondent aux diagrammes sur la figure 4.2 et ils décrivent l'absorption du photon par la molécule a . Le rang multipolaire minimal l_b est défini par la symétrie des états $|i_b\rangle$ et $|f_b\rangle$ de la molécule b , qui joue le rôle de

l'inducteur. Le terme principal avec $l_b=1$ se comporte comme $U_{1,1} \propto R^{-3}$; il a été induit par le champ du moment dipolaire de transition $\langle f_b | \boldsymbol{\mu}_b | i_b \rangle$. Il y a deux diagrammes analogues, qui ne sont pas montrés sur la figure, pour le photons qui est absorbé par la molécule b quand la molécule a joue le rôle de l'inducteur.

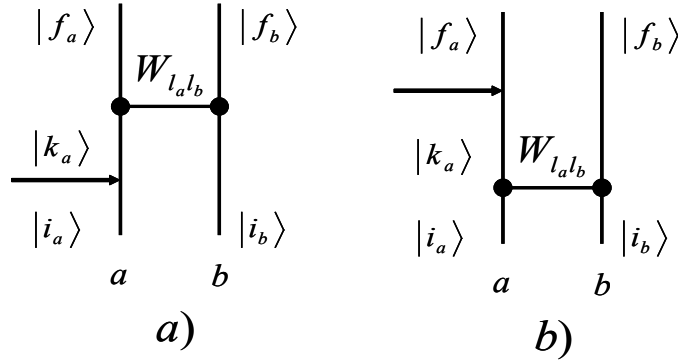


Figure 4.2.

Il est évident que les diagrammes qui sont montrées sur la fig. 4.2 donnent des amplitudes nulles si la particule b est un atome neutre en état S. Dans ce cas, seulement deux diagrammes décrivent l'absorption de la lumière, où les flèches photoniques ont pris fin sur la ligne b . Cette transition est permise mais moyennant que la molécule a ait son multipôle de transition qui ne s'annule pas.

Les effets d'ordre deux ($M = 2$). Quand les ensembles des rangs multipolaires l_a, l_b et l'_a, l'_b dans les opérateurs d'interaction $W_{l_a l_b}$ et $W_{l'_a l'_b}$ changent l'un par rapport à l'autre, nous avons $3! = 6$ diagrammes qui décrivent l'absorption du photon par la molécule a . Le terme principal est déterminé par W_{21} et W_{11} , qui correspondent au mécanisme dispersif d'induction du moment dipolaire, celui-ci diminuant comme R^{-7} .

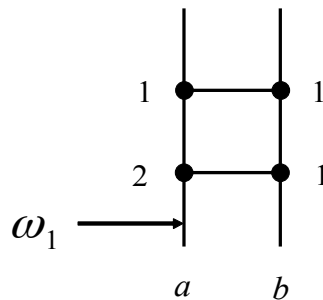


Figure 4.3.

Sur la figure 4.3 est représenté un diagramme de ce groupe. Il y a six diagrammes (qui ne sont pas montrés) qui donnent la contribution à la polarisation de diffusion des interactions W_{12} et W_{11} ; sur ces diagrammes, la flèche photonique finit sur la ligne b . Contrairement au cas $M = 1$, le moment dipolaire dispersif non nul est

induit alors même que deux atomes différents en état S se rencontrent. Il est évident que l'interaction de deux particules identiques mène au résultat nul parce qu'il y surgit deux contributions identiques avec des signes différents.

Diffusion Raman pour les interactions d'ordre un ($M = 1$).

Dans ce cas, il y a deux schémas différents A et B. Pour le schéma A les flèches photoniques sont près des lignes des molécules différentes. Les 12 diagrammes de ce schéma sont obtenus au moyen de la variation de l'alternance temporelle des flèches des photons et des lignes des interactions intermoléculaires, et aussi par le déplacement des flèches des photons.

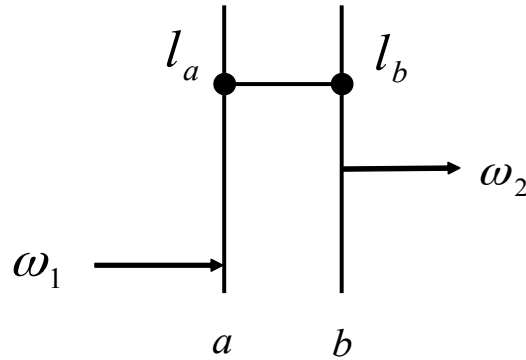


Figure 4.4.

La figure 4.4 illustre un des douze diagrammes du schéma A. Si on utilise l'approximation de la polarisabilité et si on néglige sa dépendance en fréquence, nous obtenons $U_{1,2} \propto (\Delta\hat{\alpha}_{DID})_{FI} \propto (\hat{\alpha}_a)_{f_a i_a} (\hat{\alpha}_b)_{f_b i_b} R^{-3}$ pour $l_a = l_b = 1$, où $(\Delta\hat{\alpha}_{DID})_{FI}$ est un élément de matrice de la polarisabilité DID de la paire moléculaire ; $\hat{\alpha}_c$ sont les tenseurs de la polarisabilité dipôle-dipolaire de la molécule c ($c = a, b$). Il faut noter que la correction suivant correspond au modèle DIQ classique de la polarisabilité $\Delta\hat{\alpha}_{DIQ}$ dans lequel il faut tenir compte des interactions W_{21} et W_{12} . Pour un tel modèle DIQ, $\Delta\hat{\alpha}_{DIQ}$ varie comme R^{-4} .

Dans le schéma B les flèches de photons sont attachées à la même ligne verticale, donc à la seule molécule b , ce qui donne $3!$ diagrammes. Il y a bien sûr $3!$ diagrammes quand les flèches de photons sont attachées à la molécule a et que la molécule b est l'inducteur. Sur la figure 4.5 on montre un des six diagrammes du schéma B. Ces diagrammes décrivent la contribution à $\Delta\hat{\alpha}$ qui rend compte de la polarisabilité non linéaire (NL) de la molécule b qui est liée au champ oscillatoire de la

molécule a et à l'onde électromagnétique incidente. Le terme à plus longue portée ($l_a = l_b = 1$) apparaît quand la molécule a a le moment dipolaire de transition $(\mu_a)_{f_a i_a}$ et que la particule b a l'élément de matrice $(\hat{\beta}_b)_{f_b i_b}$ de l'hyperpolarisabilité dipôle-dipôle non nul. Alors, $(\Delta \hat{\alpha}_{NL})_{FI} \propto (\mu_a)_{f_a i_a} (\hat{\beta}_b)_{f_b i_b} R^{-3}$.

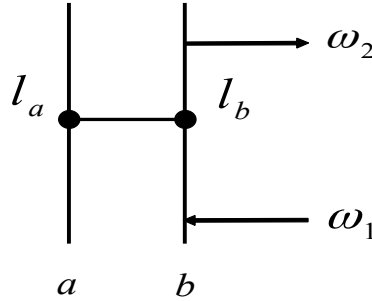


Figure 4.5.

Le terme d'ordre suivant change comme R^{-4} et il a deux contributions différentes. La première contribution, avec $l_a = 1$, $l_b = 2$, surgit à cause du gradient de champ du dipôle et il intervient dans l'hyperpolarisabilité dipôle-dipôle-quadripolaire \hat{B}_b . La deuxième contribution, qui correspond à $l_a = 2$, $l_b = 1$, est proportionnelle aux éléments de matrice du moment quadripolaire $Q_a^{(2)}$ de l'inducteur et à $\hat{\beta}_b$.

4.4 Séparation des caractéristiques intermoléculaires dans les amplitudes de transitions.

Dans cette section, nous appliquons la technique des tenseurs irréductibles sphériques pour obtenir les éléments de matrice vibratoires des caractéristiques électro-optiques induites qui sont fonctions de la géométrie rototranslationnelle. Des vecteurs sont désignés comme les tenseurs irréductibles sphériques de rang un ; le rang du tenseur s'inscrit comme l'indice supérieur entre parenthèses. Le symbole $Y_N^{(r)}(j)$ est utilisé pour la désignation du tenseur irréductible sphérique du champ, où j est le nombre de tenseurs linéairement dépendants pour N donnée, et dont le rang est r ($=0, 1, \dots, N$). De manière analogue, $\Delta \Gamma_N^{(r)}(j)$ est le tenseur irréductible sphérique de la caractéristique induite de la paire moléculaire. L'établissement de la formule de cette quantité découle de l'utilisation de la forme invariante de l'inscription de $W_{l_a l_b}$ [29].

Dans l'approximation dipolaire, les caractéristiques des champs entrent dans l'amplitude $U_{N,M}$ par l'intermédiaire des vecteurs de polarisation $e_n = e_n^{(1)}$ ($n = 1, 2, \dots, N$). Pour les processus monophotoniques et à deux photons, il y a une façon de réaliser sans ambiguïté l'inscription du tenseur du champ, à savoir $Y_1^{(1)}(1) = e_1^{(1)}$ et $Y_2^{(r)}(1) = \{e_1^{(1)} \otimes e_2^{*(1)}\}^{(r)}$ avec $r = 0, 1, 2$. Pour $N \geq 3$, il est possible qu'il y ait plusieurs façons d'inscrire $Y_N^{(r)}(j)$ pour différents rangs, mais dans notre travail ces cas ne sont pas considérés et l'indice j sera omis.

Après l'achèvement de la séparation des variables des champs et des molécules, l'amplitude de transition s'inscrit comme la somme des produits scalaires entre les tenseurs du champ et les tenseurs de la paire moléculaire, $U_N = -\sum_r (Y_N^{(r)}, (\Delta\Gamma_N^{(r)})_{FI})$. Parce que, pour le système isotrope, les valeurs observées sont des scalaires, l'amplitude moyenne quadratique (l'intensité) peut s'inscrire comme la somme simple de r .

Plus bas, nous donnons le calcul de $\Delta\Gamma_{N,M}^{(r)}$, qui a été obtenu en utilisant la méthode diagrammatique pour les différents mécanismes d'induction. Dans ce travail, nous n'allons considérer que les interactions entre les molécules linéaires, ce qui fait que les formules recueillies sont réduites facilement au cas « molécule linéaire – atome ». Dans ce cas le tenseur induit de rang r s'écrit :

$$(\Delta\Gamma^{(r)})_{FI} = \sum_{\lambda_a \lambda_b \Lambda \lambda} G_{\lambda_a \lambda_b \Lambda; \lambda}^{FI}(R; r) \times \left\{ \Phi_{\lambda_a \lambda_b}^{(\Lambda)} \otimes C^{(\lambda)}(\Omega) \right\}^{(r)}, \quad (4.4)$$

où $\Phi_{\lambda_a \lambda_b}^{(\Lambda)} = \left\{ C^{(\lambda_a)}(\Omega_a) \otimes C^{(\lambda_b)}(\Omega_b) \right\}^{(\Lambda)}$, $C^{(a)}(Q)$ ($a = \lambda, \lambda_a, \lambda_b$ est un rang ; $Q = \Omega, \Omega_a, \Omega_b$) sont les harmoniques sphériques de Racah [29], l'angle sphérique Ω détermine l'orientation de l'axe intermoléculaire dans le système de coordonnées du laboratoire, et les angles sphériques Ω_c indiquent la direction de la molécule c ($c = a, b$) dans le même système. Il faut noter que, pour sauvegarder la parité, la proportion $(-1)^r = (-1)^{\lambda_a + \lambda_b + \lambda}$ doit être réalisée. La formule (4.4) correspond à la chaîne d'addition vectorielle $\vec{\lambda}_a + \vec{\lambda}_b = \vec{\Lambda}$ et $\vec{\Lambda} + \vec{\lambda} = \vec{r}$ et elle est décrite complètement par l'ensemble des fonctions radiales $G_{\lambda_a \lambda_b \Lambda; \lambda}^{FI}(R; r)$. Aussi, on peut utiliser le schéma

d'addition alternatif $\vec{\lambda}_b + \vec{\lambda} = \vec{\Lambda}_b$, $\vec{\Lambda}_b + \vec{\lambda}_a = \vec{r}$, et alors $(\Delta\Gamma^{(r)})_{FI}$ va se caractériser par le nouvel ensemble de fonctions radiales $\tilde{G}_{\lambda_b\lambda\Lambda_b;\lambda_a}^{FI}$. Ces dernières sont les combinaisons linéaires de $G_{\lambda_a\lambda_b\Lambda;\lambda}^{FI}$ pour tous les valeurs éventuelles de Λ avec les facteurs de poids statistiques qui sont proportionnels aux symboles 6j. Quand b est un atome ($\lambda_b = 0$, $C^{(0)} = 1$), l'expression (4.4) passe à la somme double de $\lambda_a (= \Lambda)$ et λ . Le cas élémentaire est l'interaction de deux atomes : dans ce cas, la somme n'a qu'un terme $\lambda = r$.

Plus bas, nous allons considérer l'absorption induite par des interactions ($r = 1$) et la diffusion Raman induite par des interactions ($r = 0,2$).

Moment dipolaire vibratoire induit par des interactions.

Le moment dipolaire induit d'ordre M peut se déduire de la définition $U_{1,M} = -(\mathbf{e}_1, (\Delta\boldsymbol{\mu}_M)_{FI})$. Pour $M = 1$, l'expression (1) donne :

$$(\Delta\boldsymbol{\mu}_1)_{FI} = -\hbar \sum_{k_a} \left(\frac{\langle k_a | \boldsymbol{\mu}_a | i_a \rangle \langle f_a f_b | W_{l_a l_b} | k_a i_a \rangle}{\omega_{k_a i_a} - \omega} + \frac{\langle k_a f_b | W_{l_a l_b} | i_a i_b \rangle \langle f_a | \boldsymbol{\mu}_a | k_a \rangle}{\omega_{k_a i_a} + \omega_{f_b i_b}} \right) \quad (4.5)$$

Avec la contraction $\boldsymbol{\mu}_a = Q_a^{(1)}$ et $Q_a^{(l_a)}$, (la dernière valeur entre dans l'expression de $W_{l_a l_b}$, Appendice A), nous obtenons l'expression suivante :

$$(\Delta\boldsymbol{\mu}_1^{(1)})_{FI} = -\frac{1}{3} \sum_{hl_a l_b} (-1)^l A_{l_a l_b} \frac{\prod_{hl} \{ (P_{l_a}^{(h)}(\omega))_{f_a i_a} \otimes (F_b^{(l_a)}(l_b))_{f_b i_b} \}^{(1)}}{\prod_{l_a}} \quad (4.6)$$

où $P_{l_a}^{(h)}(\omega)$ est la composante irréductible du tenseur de rang h , ce tenseur décrivant la diffusion de la lumière « dipôle - 2^{l_a} -polaire » sur la molécule a ; $F_b^{(l_a)}(l_b) = \{ Q_b^{(l_b)} \otimes C^{(l)}(\Omega) \}^{(l_a)} R^{-1-l}$. En particulier, le terme $l_a = 1$ dans (4.6) est le moment dipolaire induit par le champ $E_b^{(1)} = (-1)^l A_{1 l_b} F_b^{(1)}(l_b) \prod_l / \prod_1$ (qui à son tour induit un multipôle de la molécule b). Ce champ est considéré constant dans tout le volume que la molécule a occupe. De la même façon, le terme $l_a = 2$ correspond à l'induction qui apparaît à cause du gradient de champ du multipôle $Q_b^{(l_b)}$, tandis que le

terme $l_a = 3$ décrit les effets de polarisation du gradient de champ (l'inscription dans les tenseurs cartésiens [22]). Il faut noter que l'équation (4.6) ne coïncide pas avec les résultats d'électrodynamique classique. D'une manière classique, quand la configuration rototranslationnelle est fixée, le champ $E_b^{(1)}$, qui polarise la molécule a , oscille avec la fréquence $\omega_{f_b i_b}$, de sorte que nous obtenons $(\Delta \mu_1)_{FI} \propto (P_{11}^{(h)}(\omega_{f_b i_b}))_{f_a i_a} (Q_b^{(l_b)})_{f_b i_b} R^{-l_b-2}$ dans l'approximation du champ homogène. L'argument de fréquence dans cette équation diffère d'un argument de l'équation quantomécanique (4.6), où $\omega \approx \omega_{f_a i_a} + \omega_{f_b i_b}$. Pour les transitions séparées, c'est-à-dire $\omega_{f_a i_a} = 0$, la différence entre les résultats classiques et exacts est une valeur négligeable. La divergence entre deux méthodes apparaît pour les transitions simultanées. Par exemple, quand deux molécules identiques essuyent simultanément la même transition dipolaire permise $\omega_{f_a i_a} = \omega_{f_b i_b}$, l'approximation classique donne le terme faux résonnant $k_a = f_a$ qui manque pour $(P_{11}^{(h)}(\omega_{f_b i_b}))_{f_a i_a}$ dans l'équation exacte quantomécanique.

Pour les molécules linéaires, tous les tenseurs irréductibles sphériques qui apparaissent sont proportionnels aux harmoniques de Racah $P_{l_a}^{(h)} = P(h, l_a) C^{(h)}(\Omega_a)$ et $Q_b^{(l_b)} = Q_b(l_b) C^{(l_b)}(\Omega_b)$, où $Q_b(l_b)$ est la constante, qui caractérise le moment multipolaire du rang l_b ; $P(h, l_a)$ est l'invariant du tenseur de polarisabilité. Pour la détermination de $P(h, l_a)$, il faut calculer $P_{l_a}^{(h)}$ dans le système de coordonnées moléculaires. Si nous dirigeons Oz le long de l'axe de la molécule a (dans ce système de référence il y a seulement une composante $C_0^{(h)} = 1$ du tenseur de Racah) :

$$(1) \quad l_a = 1; P(0,1) = -\sqrt{3}\alpha_a, P(2,1) = \sqrt{\frac{2}{3}}\gamma_a, \quad \text{où } \alpha = \frac{1}{3}\text{Tr}\hat{\alpha} \quad \text{et } \gamma = \alpha_{zz} - \alpha_{xx}$$

décrivent le tenseur cartésien $\hat{\alpha}$ de la polarisabilité « dipôle – dipolaire ».

$$(2) \quad l_a = 2; P(1,2) = -\sqrt{\frac{2}{5}}a_1, P(3,2) = \sqrt{\frac{3}{5}}a_3, \quad \text{où } a_1 = A_{z,zz} + 2A_{x,zx} \quad \text{et}$$

$$a_3 = A_{z,zz} - \frac{4}{3}A_{x,zx}$$

caractérisent le tenseur de la polarisabilité « dipôle – quadripolaire ».

Nous substituons ces expressions dans l'équation (4.6) et obtenons l'ensemble demandé, $\tilde{G}_{\lambda_b \lambda_b \Lambda_b; \lambda_a}^{FI}$, qui définit l'induction multipolaire et sa première correction.

Diffusion Raman induite par les interactions.

1. Terme DID d'ordre un.

Comme avant, nous supposons que les fréquences des photons ω_1 et ω_2 (et aussi les fréquences des transitions $\omega_{f_a i_a}$ et $\omega_{f_b i_b}$) sont beaucoup plus faibles que les fréquences des excitations électroniques des molécules. Il y a $3! = 6$ diagrammes qui correspondent à ce processus quand le photon 1 est absorbé par la molécule a et que le photon 2 est émis par la molécule b (fig. 4.4), et inversement ; W_{11} traduit alors les interactions avec les photons. Ces deux diagrammes engendrent les termes qui sont proportionnels à $2(\omega_{k_a i_a} \omega_{k_b i_b})^{-1}$. Il y a encore deux diagrammes où W_{11} traduit les interactions avec les photons. En plus de cela, des termes qui sont proportionnels à $\omega_{k_a i_a}^{-1} (\omega_{k_a i_a} + \omega_{k_b i_b})^{-1} + \omega_{k_b i_b}^{-1} (\omega_{k_a i_a} + \omega_{k_b i_b})^{-1} = (\omega_{k_a i_a} \omega_{k_b i_b})^{-1}$ apparaissent. Enfin, il existe encore deux diagrammes où W_{11} décrit cette dernière interaction. Ils amènent à l'apparition de termes qui sont identiques au cas précédent. L'inversion des flèches de photon donne encore $3! = 6$ diagrammes. Mathématiquement, cette procédure est marquée par l'opérateur de permutation S_{12} , qui donne $S_{12} \Phi_2^{(r)} = (-1)^r \Phi_2^{(r)}$ et amène à l'apparition du facteur $[1 + (-1)^r]$. Il est clair que seulement les rangs 0 et 2 donnent les termes non nuls relativement au cas quasi statique. Après la sommation de tous les diagrammes et regroupement des tenseurs, nous obtenons :

$$(\Delta \alpha^{(r)})_{FI} = 2\sqrt{30} \sum_{\lambda_a \lambda_b \Lambda} (-1)^\Lambda \prod_{\lambda_a \lambda_b \Lambda} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & r \\ 1 & 1 & 2 \\ \lambda_b & \lambda_a & \Lambda \end{Bmatrix} \times \left\{ \left\{ (P_{11}^{(\lambda_b)})_{f_a i_a} \otimes (P_{11}^{(\lambda_a)})_{f_b i_b} \right\}^{(\Lambda)} \otimes C^{(2)}(\Omega) \right\}^{(r)} R^{-3} \quad (4.7)$$

où nous utilisons les éléments de matrice vibratoires de la polarisabilité statique irréductible $P_{11}^{(r)}$ et la représentation standard du symbole 9j. L'équation (4.7) généralise les résultats disponibles dans la littérature pour le modèle DID classique [30, 31].

2. DIQ

L'expression génère différents termes de la polarisabilité induite que l'on peut écrire de la façon suivante :

$$\Delta\alpha_{FI}^{(r)} = \sum_{\lambda_a\lambda_b\Lambda\lambda} \left(B_r(\lambda_a, \lambda_b, \Lambda, \lambda; R) \right)_f, \left\{ \Phi_{\lambda_a\lambda_b}^{(\Lambda)} \otimes C^{(\lambda)}(\Omega) \right\}^{(r)}, \quad (4.8)$$

où $B_r(\lambda_a, \lambda_b, \Lambda, \lambda; R)$ est l'ensemble des fonctions radiales.

Dans le cas DIQ, les interactions sont telles que $W = W_{21}$ (fig. 4.4). Après les calculs et quelques transformations (Appendice B), on peut obtenir :

$$\begin{aligned} (\Delta\alpha^{(r)})_{FI} &= 2\sqrt{105} \sum_{\lambda_a\lambda_b\Lambda} (-1)^\Lambda \Pi_{\lambda_a\lambda_b\Lambda} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & r \\ 2 & 1 & 3 \\ \lambda_a & \lambda_b & \Lambda \end{Bmatrix} \times \\ &\times \left\{ \left\{ (P_{12}^{(\lambda_a)})_{f_a i_a} \otimes (P_{11}^{(\lambda_b)})_{f_b i_b} \right\}^{(\Lambda)} \otimes C^{(3)}(\Omega) \right\}^{(r)} R^{-4} \end{aligned} \quad (4.9)$$

où $P_{12}^{(h)}$ désigne la composante irréductible de rang h du tenseur de la polarisabilité « dipôle-quadripolaire » \hat{A} . D'après (4.9), on a :

$$B_r(\lambda_a, \lambda_b, \Lambda) = 2\sqrt{105} (-1)^\Lambda \Pi_{\lambda_a\lambda_b\Lambda} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & r \\ 2 & 1 & 3 \\ \lambda_a & \lambda_b & \Lambda \end{Bmatrix} A_{\lambda_a} \alpha_{\lambda_b} R^{-4}. \quad (4.10)$$

Les expressions pour les tenseurs de polarisabilité dipôle-quadripolaire A_{λ_a} et dipôle-dipolaire α_{λ_b} peuvent être écrites en utilisant les composantes cartésiennes dans le système de coordonnées moléculaires, quand l'axe OZ est dirigé le long de l'axe moléculaire. Ces expressions sont citées dans l'Appendice C.

Quand a est la molécule linéaire et b la particule isotrope ($g = 0$), l'expression (4.9) est simplifiée :

$$\begin{aligned} (\Delta\alpha^{(0)})_{FI} &= 2\sqrt{21} (\alpha_b)_{f_b i_b} (\alpha_{3a})_{f_a i_a} \left\{ C_a^{(3)} \otimes C^{(3)} \right\}^{(0)} R^{-4} \\ (\Delta\alpha^{(2)})_{FI} &= -\frac{6\sqrt{14}}{5} (\alpha_b)_{f_b i_b} \times \\ &\times \left[(\alpha_{1a})_{f_a i_a} \left\{ C_a^{(1)} \otimes C^{(3)} \right\}^{(2)} - (\alpha_{3a})_{f_a i_a} \left\{ C_a^{(3)} \otimes C^{(3)} \right\}^{(2)} \right] R^{-4} \end{aligned} \quad (4.11)$$

3. Contributions à la polarisabilité induite de façon non linéaire.

Ces contributions interviennent quand l'absorption et la diffusion surviennent sur une même molécule. L'autre molécule joue le rôle d'inducteur de champ qui polarise la molécule partenaire de façon non linéaire avec le champ électromagnétique extérieur. Il est possible que les deux types d'interaction coexistent.

Polarisabilité non linéaire induite par le champ du quadripôle (NLQ)

Sur la figure 4.5, on montre la situation quand le champ quadripolaire inducteur due à b peut être considéré comme constant dans le volume que la molécule a occupe. Dans ce cas, nous obtenons :

$$B_r(\lambda_a, 2, \Lambda) = \sqrt{105}(-1)^{\lambda_a} \frac{\Pi_{\lambda_a \Lambda}}{\Pi_r} \left\{ \begin{matrix} 3 & 2 & 1 \\ \lambda_a & \Lambda & r \end{matrix} \right\} Q_{2b} \beta_{\lambda_a}(r) R^{-4}, \quad (4.12)$$

où $Q_2 = Q_{zz}$ est la valeur du moment quadripolaire ; entre accolades est représenté le symbole 6j. Outre cela, les amplitudes $\beta_{\lambda_a}(r)$ sont fonctions des éléments de matrice des transitions de l'hyerpolarisabilité dipôle-dipôle-dipolaire qui sont obtenus dans le système de coordonnées moléculaires (Appendice C). Il est évident que ce terme de polarisabilité induite manque quand la deuxième particule (b) est un atome dans l'état S (dans le cas du système CO₂-Ar, par exemple).

Polarisabilité non linéaire induite par le champ du dipôle (NLD)

Dans ce cas, le dipôle vibratoire de la molécule a est à l'origine du champ intérieur. Si b est la particule centro-symétrique il faut prendre en considération l'interaction dipôle-quadripolaire W_{12} . Il en résulte que seulement six diagrammes donnent une contribution, quand deux lignes de photons sont réunies avec la ligne b (fig. 4.5). Ainsi, nous avons :

$$B_r(\lambda_a, 2, \Lambda) = \sqrt{105}(-1)^{\lambda_b + \Lambda + 3} \frac{\Pi_{\lambda_b \Lambda}}{\Pi_r} \left\{ \begin{matrix} 3 & 2 & 1 \\ \lambda_b & \Lambda & r \end{matrix} \right\} \mu_a B_{b\lambda_b}(r) R^{-4}, \quad (4.13)$$

où μ_a sont les éléments de matrice de transition du moment dipolaire $(\mu_Z)_{f_a i_a}$. Le partenaire b se caractérise par les amplitudes $B_\lambda(r)$ du tenseur irréductible de la polarisabilité statique dipôle-dipôle-quadripôle \hat{B} de la particule b (ces composantes

sont définies dans l'Appendice C). Il est évident, quand la particule b est sphérique, que tous les termes $B_\lambda(r)$ sont égaux à zéro, sauf $B_0(2) = \sqrt{15/2}B$, où B est la constante caractéristique de la particule b . Autrement dit, dans ce cas, le terme qui est lié au gradient de champ du dipôle peut donner une contribution seulement pour la polarisabilité anisotrope induite $\Delta\alpha_{fi}^{(2)}$. Le mécanisme de l'induction non linéaire n'a pas été pris en considération dans le précédent travail [9].

Pour le système « molécule linéaire – particule isotrope » ($g = 0$), la polarisabilité induite est :

$$\begin{aligned} (\Delta\alpha^{(0)})_{FI} &= 0 \\ (\Delta\alpha^{(2)})_{FI} &= \frac{3}{2}\sqrt{14}B_b(\mu_a)_{faia} \left\{ C_a^{(1)} \otimes C^{(3)} \right\}^{(2)} R^{-4}. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Les principaux résultats de ce chapitre (les termes de la polarisabilité induite pour les systèmes CO₂-Ar et CO₂-CO₂) sont :

CO₂-Ar

$$(\Delta\alpha^{(0)})_{FI} = 2\sqrt{21}(\alpha_b)_{fbib} (\alpha_{3a})_{faia} \left\{ C_a^{(3)} \otimes C^{(3)} \right\}^{(0)} R^{-4}$$

$$\begin{aligned} DIQ \quad (\Delta\alpha^{(2)})_{FI} &= -\frac{6\sqrt{14}}{5}(\alpha_b)_{fbib} \times \\ &\times \left[(\alpha_{1a})_{faia} \left\{ C_a^{(1)} \otimes C^{(3)} \right\}^{(2)} - (\alpha_{3a})_{faia} \left\{ C_a^{(3)} \otimes C^{(3)} \right\}^{(2)} \right] R^{-4} \end{aligned}$$

$$NLQ \quad (\Delta\alpha^{(0)})_{FI} = 0$$

$$(\Delta\alpha^{(2)})_{FI} = 0$$

$$NLD \quad (\Delta\alpha^{(0)})_{FI} = 0$$

$$(\Delta\alpha^{(2)})_{FI} = \frac{3}{2}\sqrt{14}B_b(\mu_a)_{faia} \left\{ C_a^{(1)} \otimes C^{(3)} \right\}^{(2)} R^{-4}$$

CO₂-CO₂

$$DIQ \quad B_r(\lambda_a, \lambda_b, \Lambda) = 2\sqrt{105}(-1)^\Lambda \Pi_{\lambda_a \lambda_b \Lambda} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & r \\ 2 & 1 & 3 \\ \lambda_a & \lambda_b & \Lambda \end{Bmatrix} A_{\lambda_a} \alpha_{\lambda_b} R^{-4}$$

$$NLQ \quad B_r(\lambda_a, 2, \Lambda) = \sqrt{105}(-1)^{\lambda_a} \frac{\Pi_{\lambda_a \Lambda}}{\Pi_r} \begin{Bmatrix} 3 & 2 & 1 \\ \lambda_a & \Lambda & r \end{Bmatrix} Q_{2b} \beta_{\lambda_a}(r) R^{-4}$$

$$NLD \quad B_r(\lambda_a, 2, \Lambda) = \sqrt{105}(-1)^{\lambda_b + \Lambda + 3} \frac{\Pi_{\lambda_b \Lambda}}{\Pi_r} \begin{Bmatrix} 3 & 2 & 1 \\ \lambda_b & \Lambda & r \end{Bmatrix} \mu_a B_{b\lambda_b}(r) R^{-4}$$

Chapitre 5. Théorie des moments spectraux.

5.1 Bande ν_3

Cas « molécule – molécule »

Considérons les moments spectraux classiques $M_{2p}^{(r)}$ ($p = 0, 1, \dots; r = 0, 2$):

$$M_{2p}^{(r)} = \left\langle \left\langle \left(\frac{d^p}{dt^p} (\Delta \alpha^{(r)})_{FI}, \frac{d^p}{dt^p} (\Delta \alpha^{(r)})_{FI} \right) \right\rangle \right\rangle, \quad (5.1)$$

où les doubles chevrons représentent la moyenne pondérée avec la fonction de corrélation binaire classique, qui s'écrit :

$$G(\mathbf{R}, \Omega_a, \Omega_b) = \frac{1}{16\pi^2} \exp\left(-\frac{V(\mathbf{R}, \Omega_a, \Omega_b)}{k_B T}\right), \quad (5.2)$$

où $V(\mathbf{R}, \Omega_a, \Omega_b)$ est le potentiel de l'interaction intermoléculaire anisotrope. Notons que le facteur $n_L/16\pi^2$ dans (5.2) pourvoit à la normalisation de l'intégration sur les degrés de liberté de la rotation (Ω_a, Ω_b) . Les chevrons séparés sont utilisés pour la désignation de l'intégration sur tout le volume, de sorte que $\langle\langle X \rangle\rangle = \langle XG \rangle = \int \int \int XGR^2 dr d\Omega d\Omega_a d\Omega_b$.

Pendant que l'on considère le moment spectral d'ordre deux, la fonction G doit être multipliée par la distribution de Maxwell en vitesse relative.

Pour le confort des calculs suivants $G(\mathbf{R}, \Omega_a, \Omega_b)$ est développé en des produits d'harmoniques sphériques :

$$G(\mathbf{R}, \Omega_a, \Omega_b) = \frac{n_L}{16\pi^2} \sum_{Ll_a l_b} G_{Ll_a l_b}(R) (\Phi_{l_a l_b}^{(L)}, C^{(L)}(\Omega)). \quad (5.3)$$

L'ensemble des fonctions radiales peut s'écrire de la façon suivante :

$$G_{Ll_a l_b}(\mathbf{R}) = \frac{\Pi_{l_a l_b}^2}{64\pi^3} \int \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right) (\Phi_{l_a l_b}^{(L)}, C^{(L)}(\Omega))^* d\Omega d\Omega_a d\Omega_b. \quad (5.4)$$

En fait, il est nécessaire d'estimer une intégrale triple $G_{Ll_a l_b}(\mathbf{R})$ par des angles intérieurs (Appendice D). Conformément à la symétrie, il faut avoir $(-1)^{L+l_a+l_b} = 1$ car sinon $G_{Ll_a l_b} = 0$. Les rangs l_a et l_b doivent être pairs, parce que les molécules CO_2 sont linéaires symétriques, et donc L doit aussi être pair.

Le moment d'ordre zero $M_0^{(r)}$

Le moment d'ordre zero $M_0^{(r)}$ se présente par la convolution moyenne statistique :

$$M_0^{(r)} = \left\langle \sum \mathbf{B}_r(\lambda_{1a}, \lambda_{1b}, (\Lambda_1), \lambda_1; R) \mathbf{B}_r(\lambda_{2a}, \lambda_{2b}, (\Lambda_2), \lambda_2; R) \times \right. \\ \left. \times \left(\left\{ \Phi_{\lambda_{1a}\lambda_{1b}}^{(\Lambda_1)} \otimes C^{(\lambda_1)}(\Omega) \right\}^{(r)}, \left\{ \Phi_{\lambda_{2a}\lambda_{2b}}^{(\Lambda_2)} \otimes C^{(\lambda_2)}(\Omega) \right\}^{(r)} \right) G_{Ll_a l_b}(R) \left(\Phi_{l_a l_b}^{(L)}, C^{(L)}(\Omega) \right) \right\rangle, \quad (5.5)$$

Avec cela, on peut utiliser le rapport [32] :

$$\left\{ C^{(\lambda_1)}(\Omega) \otimes C^{(\lambda_2)}(\Omega) \right\}^{(g)} = C_{\lambda_1 0 \lambda_2 0}^{g0} C^{(g)}, \quad (5.6)$$

et la convolution ensemble des harmoniques translationnelles, ce qui donne :

$$\left\{ \Phi_{\lambda_{1a}\lambda_{1b}}^{(\Lambda_1)} \otimes C^{(\lambda_1)}(\Omega) \right\}^{(r)}, \left\{ \Phi_{\lambda_{2a}\lambda_{2b}}^{(\Lambda_2)} \otimes C^{(\lambda_2)}(\Omega) \right\}^{(r)} \\ = \Pi_{rr} \sum_g (-1)^{\Lambda_2 + \lambda_1} C_{\lambda_1 0 \lambda_2 0}^{g0} \left\{ \begin{matrix} \Lambda_1 & \lambda_1 & r \\ \lambda_2 & \Lambda_2 & g \end{matrix} \right\} \left(C^{(g)}(\Omega), \left\{ \Phi_{\lambda_{1a}\lambda_{1b}}^{(\Lambda_1)} \otimes \Phi_{\lambda_{2a}\lambda_{2b}}^{(\Lambda_2)} \right\}^{(g)} \right), \quad (5.7)$$

où $C_{\lambda_1 0 \lambda_2 0}^{g0}$ sont des coefficients de Clebsch-Gordan. L'intégration sur les angles des coordonnées sphériques est réalisée à l'aide de la formule (5.3) et la technique de convolution [32]. En définitive, nous obtenons :

$$M_0^{(r)} = \sum K_r I_{Ll_a l_b}, \quad (5.8)$$

où

$$I_{Ll_a l_b} = 4\pi \int G_{Ll_a l_b}(R) \mathbf{B}_r(\lambda_{1a}, \lambda_{1b}, \Lambda_1; \lambda_1) \mathbf{B}_r(\lambda_{2a}, \lambda_{2b}, \Lambda_2; \lambda_2) R^2 dR, \quad (5.9)$$

$$K_r = (-1)^{\Lambda_2 + \lambda_1} \Pi_{rr} \frac{\Pi_{\Lambda_1 \Lambda_2}}{\Pi_{l_a l_b}} \left\{ \begin{matrix} \lambda_{1a} & \lambda_{1b} & \Lambda_1 \\ \lambda_{2a} & \lambda_{2b} & \Lambda_2 \\ l_a & l_b & L \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \Lambda_1 & \lambda_1 & r \\ \lambda_2 & \Lambda_2 & g \end{matrix} \right\} \times \\ \times C_{\lambda_1 0 \lambda_2 0}^{L0} C_{\lambda_{1a} 0 \lambda_{2a} 0}^{l_a 0} C_{\lambda_{1b} 0 \lambda_{2b} 0}^{l_b 0} \quad (5.10)$$

Les formules présentes sont citées, de façon générale, pour le potentiel anisotrope.

Pour la potentiel isotrope, $l_a = l_b = L = 0$ et la quantité d'indices se réduit à $\lambda_{1a} = \lambda_{2a} = \lambda_a$, $\lambda_{1b} = \lambda_{2b} = \lambda_b$, $\Lambda_1 = \Lambda_2 = \Lambda$, $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$, ce qui mène à $K_r = \Pi_{rr} / \Pi_{\lambda_a \lambda_b \lambda}^2$, de sorte que la formule (5.8) se transforme en :

$$M_0^{(r)} = \Pi_{rr} \sum I_{000} / \Pi_{\lambda_a \lambda_b \lambda}^2. \quad (5.11)$$

Le moment d'ordre deux $M_2^{(r)}$.

Dans ce cas, les valeurs que nous moyennons dépendent des vitesses. Pour le calcul de la dérivée $\frac{d^p}{dt^p} \left(\Delta \alpha^{(r)} \right)_{FI}$ dans l'équation (5.1), nous utilisons aussi la technique des convolutions [32] et l'équation :

$$\frac{d}{dt} = (\mathbf{V}, \nabla) + (\mathbf{\Lambda}_a, \nabla_a) + (\mathbf{\Lambda}_b, \nabla_b), \quad (5.12)$$

où \mathbf{V} est la vitesse translationnelle et ∇ est le gradient, qui porte sur \mathbf{R} ; $\mathbf{\Lambda}_a$ et $\mathbf{\Lambda}_b$ sont les vitesses angulaires moléculaires, ∇_a et ∇_b sont les opérateurs gradient sur les angles moléculaires sphériques (Ω_a, Ω_b) . Il faut noter que la vitesse de rotation moléculaire est toujours perpendiculaire à l'axe de la molécule et \mathbf{V} a deux composantes, radiale et angulaire.

Nous appliquons l'opérateur de la dérivée temporelle à $\left(\Delta \alpha^{(r)} \right)_{FI}$; ensuite, nous élevons à la seconde puissance et moyennons l'expression finale. Toutes les contributions des termes croisés, qui sont proportionnelles au produit de \mathbf{V} , $\mathbf{\Lambda}_a$ et $\mathbf{\Lambda}_b$, manquent parce que la distribution classique en vitesse ne doit pas dépendre d'une orientation de \mathbf{V} , de $\mathbf{\Lambda}_a$ ou de $\mathbf{\Lambda}_b$. Finalement, le résultat se présente sous la forme de sommes simples $M_2^{(r)} = M_{2,T}^{(r)} + M_{2,R}^{(r)}$, où $M_{2,T}^{(r)}$ et $M_{2,R}^{(r)}$ sont les contributions translationnelles et rotationnelles, qui sont apparus dans trois termes de l'équation (5.12).

La contribution translationnelle $M_{2T}^{(r)}$

$$M_{2T}^{(r)} = \left((\mathbf{V}, \nabla) \Delta \alpha^{(r)}, (\mathbf{V}, \nabla) \Delta \alpha^{(r)} \right) \quad (5.13)$$

Quand nous séparons \mathbf{V} , on peut inscrire la valeur $(\mathbf{V}, \nabla) \left(\Delta \alpha^{(r)} \right)_{FI}$ sous la forme :

$$(\mathbf{V}, \nabla) \left(\Delta \alpha^{(r)} \right)_{FI} = -\sqrt{3} \sum_{\lambda_a \lambda_b \Lambda \lambda} (-1)^{1+r+h} \frac{\Pi_h}{\Pi_{1r}} \left\{ V^{(1)} \otimes D^{(h)} \right\}^{(r)}, \quad (5.14)$$

où
$$D^{(h)} = (-1)^{1+h+r} \sum_c \Pi_{cr} \left\{ \begin{matrix} 1 & \lambda & c \\ \Lambda & h & r \end{matrix} \right\} \left\{ F^{(c)} \otimes \Phi_{\lambda_a \lambda_b}^{(\Lambda)} \right\}^{(h)} \quad \text{et}$$

$$F^{(c)} = \left\{ \nabla^{(1)} \otimes \mathbf{B}_r C^{(\lambda)}(\Omega) \right\}^{(c)}.$$

L'étape suivante consiste en la permutation des composantes qui sont liées aux vitesses ; pour cela, nous utilisons l'indépendance statistique en vitesse et en degrés de libertés qui restent. Il est évident que, après avoir fait la moyenne, seuls les termes scalaires restent, à savoir $\left\langle \left\{ V^{(1)} \otimes V^{(1)} \right\}^{(g)} \right\rangle = -\sqrt{3} \delta_{g0} k_B T / \mu_{a-b}$, où μ_{a-b} est la masse réduite, ce qui donne de ce fait :

$$M_{2T}^{(r)} = \frac{k_B T}{m_{a-b}} \sum (-1)^{1+h+r} \left\langle \left(D_1^{(h)}, D_2^{(h)} \right) \right\rangle. \quad (5.15)$$

Après avoir fait la moyenne du produit scalaire $\left(D_1^{(h)}, D_2^{(h)} \right)$ (Appendice E), l'équation définitive pour $M_{2T}^{(r)}$ est :

$$M_{2T}^{(r)} = \frac{k_B T}{m_{a-b}} \sum K_r \left[F(\lambda_1, \lambda_2, L) I_{Ll_a l_b}^{(A)} + I_{Ll_a l_b}^{(B)} \right], \quad (5.16)$$

où $F(\lambda_1, \lambda_2, L) = [\lambda_1(\lambda_1 + 1) + \lambda_2(\lambda_2 + 1) - L(L + 1)] / 2$, $I_{Ll_a l_b}^{(A)}$ et $I_{Ll_a l_b}^{(B)}$ sont les contributions radiale et angulaire qui sont déterminées de la façon suivante :

$$I_{Ll_a l_b}^{(A)} = 4\pi \int_0^\infty G_{Ll_a l_b}(R) \mathbf{B}_r(\lambda_{1a}, \lambda_{1b}, \Lambda_1; \lambda_1) \mathbf{B}_r(\lambda_{2a}, \lambda_{2b}, \Lambda_2; \lambda_2) dR, \quad (5.17)$$

$$I_{Ll_a l_b}^{(B)} = 4\pi \int_0^\infty G_{Ll_a l_b}(R) \frac{\partial \mathbf{B}_r(\lambda_{1a}, \lambda_{1b}, \Lambda_1; \lambda_1)}{\partial R} \frac{\partial \mathbf{B}_r(\lambda_{2a}, \lambda_{2b}, \Lambda_2; \lambda_2)}{\partial R} R^2 dR. \quad (5.18)$$

Il est intéressant de noter que cette division sur les parties radiale et angulaire reste argumentée avec tous les ordres de l'anisotropie du potentiel, parce que l'on a pas fait la moindre hypothèse concernant la forme du potentiel intermoléculaire.

La contribution rotationnelle $M_{2R}^{(r)}$.

Nous considérons le terme qui est lié avec la rotation de la molécule a :

$$M_{2R}^{(r)} = \left((\Lambda_a, \nabla_a) \Delta \alpha^{(r)}, (\Lambda_a, \nabla_a) \Delta \alpha^{(r)} \right), \quad (5.19)$$

Après réunion des vitesses angulaires nous obtenons :

$$M_{2R}^{(r)} = \sum F_{1r} F_{2r} \Pi_{h_1 h_2} (-1)^{h_2+1} \sum_g \begin{Bmatrix} 1 & h_1 & r \\ h_2 & 1 & g \end{Bmatrix} \left(\gamma_a^{(g)}, \{G^{(h_1)} \otimes G^{(h_2)}\}^{(g)} \right), \quad (5.20)$$

où $G^{(h)} = \left\{ \nabla_a^{(1)} \otimes \left\{ \Phi_{\lambda_a \lambda_b}^{(\Lambda)} \otimes C^{(\lambda)} \right\}^{(r)} \right\}^{(h)}$ et $\gamma_a^{(g)} = \left\{ \Lambda_a^{(1)} \otimes \Lambda_a^{(1)} \right\}^{(g)}$.

Deux cas seulement pour $M_{2R}^{(r)}(g)$ sont possibles : avec $g = 0$ et $g = 2$. La moyenne sur les vitesses a pu être considérée séparément pour les deux cas. Pour le cas $g = 0$, $\gamma_a^{(0)} = -\frac{1}{\sqrt{3}} 2k_B T / I$, où I est un moment d'inertie, de sorte que :

$$M_{2R}^{(r)}(g = 0) = \frac{2k_B T}{3I_a} \sum B_{1r} B_{2r} (-1)^{1+h+r} \left\langle \left(G^{(h)}, G^{(h)} \right) \right\rangle. \quad (5.21)$$

Après les transformations longues (Appendice E), nous pouvons écrire l'équation (5.21) de la façon suivante :

$$M_{2R}^{(r)}(0) = \frac{2k_B T}{3I} \sum K_r F(\lambda_{1a}, \lambda_{2a}, l_a) I_{Ll_a l_b}. \quad (5.22)$$

Dans le cas $g = 2$, la vitesse Λ et l'orientation des axes moléculaires \mathbf{n} sont perpendiculaires mutuellement et $\gamma_a^{(2)}$ est corrélé à $C^{(2)}(\Omega_a)$ qui entre dans le tenseur $G^{(h)}$ grâce à cela. Après les transformations qui sont montrées dans l'Appendice E, nous obtenons $M_{2R}^{(r)}(2) = M_{2R}^{(r)}(0) / 2$.

Finalement, l'expression pour le moment d'ordre deux s'écrit de la façon suivante :

$$M_{2R}^{(r)} = \frac{k_B T}{I} \sum K_r F(\lambda_{1a}, \lambda_{2a}, l_a) I_{Ll_a l_b}. \quad (5.23)$$

Les moments spectraux dans le cas « molécule – atome »

Par rapport au cas précédent, les équations pour le système « molécule – atome » sont plus simples parce que la quantité de degrés de liberté est moindre. Donc, la fonction binaire classique est :

$$G(\mathbf{R}, \Omega_a) = \frac{1}{4\pi} \exp\left(-\frac{V(\mathbf{R}, \Omega_a)}{k_B T}\right), \quad (5.24)$$

où le potentiel anisotrope de l'interaction des particules ne dépend que de des degrés de liberté de la rotation et de la distance entre particules. Alors on peut écrire $G(\mathbf{R}, \Omega)$ sous les polynômes de Legendre :

$$G(\mathbf{R}, \Omega_a) = \sum_L G_L(R) P_L(\cos \theta'_a) = \sum_L G_L(R) (C^{(L)}(\Omega_a), C^{(L)}(\Omega)). \quad (5.25)$$

Pour le système CO₂-Ar $(\Delta\alpha^{(2)})_{FI}$, on écrit :

$$(\Delta\alpha^{(2)})_{FI} = B_2(1, 3; R) \left\{ C_a^{(1)} \otimes C^{(3)} \right\}^{(2)} + B_2(3, 3; R) \left\{ C_a^{(3)} \otimes C^{(3)} \right\}^{(2)}, \quad (5.26)$$

$B_2(\lambda, 3; R)$ ($\lambda = 1, 3$) sont des facteurs issus des formules (4.11) et (4.14) et les deux termes de cette équation sont proportionnels à R^{-4} . Pour chaque processus spectroscopique où l'état de rang r des fonctions $B_2(\lambda, 3; R)$ correspond aux coefficients du développement de l'amplitude de transition $F \leftarrow I$, on a la convolution $\left\{ C_a^{(\lambda)} \otimes C^{(l)} \right\}^{(r)}$, avec les indices λ et l qui varient.

Moment d'ordre zéro $M_0^{(r)}$.

L'expression pour le moment d'ordre zéro dans ce cas s'écrit sous la forme :

$$M_0^{(r)} = \sum_{\lambda_1 \lambda_2 L} K_r(\lambda_1, 3; \lambda_2, 3; L) I_L(\lambda_1, 3; \lambda_2, 3), \quad (5.27)$$

où $K_r(\lambda_1, 3; \lambda_2, 3; L)$ sont les facteurs de poids statistique :

$$K_r(\lambda_1, 3; \lambda_2, 3; L) = (-1)^{\lambda_2 + l_1} \prod_{rr} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ \lambda_2 & \lambda_1 & r \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_1 & L & \lambda_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & L & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.28)$$

Pour le potentiel isotrope $L = 0$ seuls les termes diagonaux ($l_1 = l_2 \equiv l$; $\lambda_1 = \lambda_2 \equiv \lambda$.) existent et le moment spectral $M_0^{(r)}$ de rang r est une somme des intégrales positives $I_0(\lambda, l; \lambda, l)$ avec les facteurs de poids statistique

$(2r+1)/(2l+1)(2\lambda+1)$. Ce résultat concorde avec les données disponibles dans la littérature [33, 34].

Moment d'ordre deux $M_2^{(r)}$.

L'expression générale de $M_2^{(r)}$ est simplifiée de la même façon, ce qui donne l'expression (5.12) a deux termes suivantes :

$$\frac{d}{dt} = (\mathbf{V}, \nabla) + (\mathbf{\Lambda}_a, \nabla_a). \quad (5.29)$$

Considérons les contributions translationnelle et rotationnelle à part.

La contribution translationnelle $M_{2T}^{(r)}$.

En l'occurrence, l'équation (5.29) peut se réécrire :

$$M_{2T}^{(r)} = \frac{k_B T}{\mu_{a-b}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 L} K_r(\lambda_1, 3; \lambda_2, 3; L) \left[I_L^{rad}(\lambda_1, 3; \lambda_2, 3) + F(3, 3, L) I_L^{ang}(\lambda_1, 3; \lambda_2, 3) \right], \quad (5.30)$$

où $\lambda_1, \lambda_2 = 1, 3$.

Dans le cas du potentiel isotrope ($L = 0$) il n'y a que les termes diagonaux, on a $l_1 = l_2 \equiv l$; $\lambda_1 = \lambda_2 \equiv \lambda$ et $M_{2T}^{(2)}$ est donné par :

$$M_{2T}^{(r)} = \frac{k_B T}{\mu_{a-b}} \sum_{l\lambda} \frac{(2r+1)}{(2l+1)(2\lambda+1)} \left[l(l+1) I_0^{ang}(\lambda, l; \lambda, l) + I_0^{rad}(\lambda, l; \lambda, l) \right]. \quad (5.31)$$

pour n'importe quels l et r . L'équation (5.31) concorde avec les résultats du travail réalisé dans le cas particulier du spectre d'absorption translationnel induit par les interactions du mélange atomique ($r = 1, \lambda = 0$) [35].

La contribution rotationnelle $M_{2R}^{(r)}$.

Pour le système « molécule – atome » la contribution rotationnelle total s'écrit :

$$M_{2R}^{(r)} = \frac{k_B T}{I} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 L} K_r(\lambda_1, 3; \lambda_2, 3; L) F(\lambda_1, \lambda_2, L) I_L(\lambda_1, 3; \lambda_2, 3), \quad (5.32)$$

Comme auparavant pour le potentiel isotrope ($L = 0$) il n'y a que les termes diagonaux à considérer et la contribution (pour l et g libres) du moment est :

$$M_{2R}^{(r)} = \frac{k_B T}{I} \sum_{l\lambda} \frac{2r+1}{(2l+1)(2\lambda+1)} \lambda(\lambda+1) I_0(\lambda, l; \lambda, l). \quad (5.33)$$

5.2 Bande ν_2

Comme jusqu'alors, nous avons utilisé le formalisme des tenseurs irréductibles sphériques, ce qui permet de pratiquer une intégration analytique pour toutes les coordonnées angulaires. Cette méthode peut être appliquée pour une analyse des moments d'ordre deux, mais le problème est plus complexe par rapport au cas d'une molécule linéaire parce qu'il y a un angle supplémentaire ξ_a qui détermine la rotation d'une molécule déformée autour de l'axe de symétrie (fig. 5.1). Pour cette raison, et aussi en raison du manque de données électro-optiques sûres caractérisant de transition ν_2 , nous avons analysé seulement le moment d'ordre zéro.

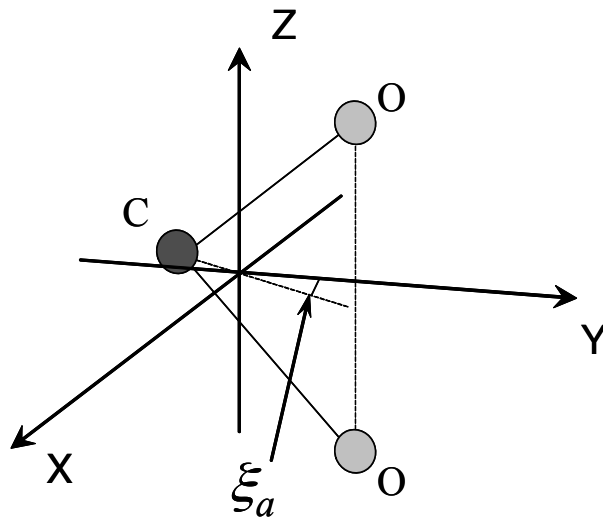


Figure 5.1. Introduction d'un angle supplémentaire qui détermine la rotation d'une molécule CO_2 courbée autour de l'axe de symétrie

Dans le cas de la bande ν_2 , il faut considérer la polarisabilité induite $\Delta^{(\nu)}$ pour une molécule déformée et, après, calculer l'élément vibratoire de matrice d'une transition. Le tenseur irréductible sphérique de rang ν compte tenu de l'angle supplémentaire s'écrit :

$$\Delta^{(\nu)} = i \sum B_\nu(\lambda_a(\xi), \lambda_b, s; l) \left\{ \Psi_{\lambda_a(k)\lambda_b}^{(s)p} \otimes C^{(l)}(\Omega) \right\}^{(\nu)}, \quad (5.35)$$

où

$$\Psi_{\lambda_a(k)\lambda_b}^{(s)p} = \left\{ D_{\xi}^{(\lambda_a)p}(\tilde{\Omega}_a) \otimes C^{(l_b)}(\Omega_b) \right\}^{(s)} \quad (5.36)$$

dépend des trois angles $\tilde{\Omega}_a = (\theta_a, \varphi_a, \xi_a)$ qui déterminent l'orientation d'une molécule dans le système de coordonnées du laboratoire et qui sont les amplitudes des fonctions de Wigner $D_k^{(\lambda_a)}$. La projection du moment vibratoire sur l'axe moléculaire se marque

k ; dans notre cas, $k = \pm 1$. Les coefficients B_ν dépendent des rangs de rotation et de la distance intermoléculaire R . L'indice p détermine les combinaisons des fonctions de Wigner paire ($p = 1$) et impaire ($p = -1$) :

$$D_\xi^{(\lambda_a)p} = |0\rangle\langle 1_k| D_k^{(\lambda_a)} + p|0\rangle\langle 1_{-k}| D_{-k}^{(\lambda_a)}, \quad (5.37)$$

où $|0\rangle\langle 1_k|$ sont des opérateurs de transition vibrationnelle de l'état fondamental au sous-niveau ν_2 avec la projection établie k ; $\xi = |k|=1$. Le développement de la polarisabilité induite suppose une sommation sur tous les indices qui définissent $\Psi_{\lambda_a(k)\lambda_b}^{(s)p}$ et $C^{(\lambda)}$.

Nous considérons la limitation des valeurs de rangs permis qui est donnée par l'inversion. Quand une molécule tampon est dans l'état fondamental, λ_b est pair et une molécule active change de parité. Nous utilisons l'opérateur d'inversion \hat{I}_a des centres, ce qui nous donne :

$$\hat{I}_a D_\xi^{(\lambda_a)p} = -p(-1)^{\lambda_a+1} D_\xi^{(\lambda_a)p}. \quad (5.38)$$

où le signe “-” devant p rend compte du caractère impair de l'opérateur de transition vibrationnelle. Les règles de sélection pour le tenseur de rang λ_a , dans le cas de la transition avec changement de parité dans la molécule isolée, donnent :

$$-1 = -p(-1)^{\lambda_a+\xi} \quad (5.39)$$

Les tenseurs réels sont considérés dans l'appendice C. La règle de sélection définitive, qui est donnée par l'inversion complète, est :

$$(-1)^r = p(-1)^{\lambda+\lambda_a+\lambda_b} \quad (5.40)$$

Le potentiel dans l'état fondamental ne dépend pas d'un angle interne ξ_a , qui est lié à la projection du moment k sur l'axe moléculaire ; par conséquent, seuls les termes diagonaux, qui ont le même k , donnent une contribution à $M_0^{(r)}$. Autrement dit, deux termes dans l'équation (5.37) donnent des contributions identiques à l'intensité, et nous pouvons écrire :

$$M_0^{(r)} = -\left\langle \sum B_r(\lambda_{1a}(1), \lambda_{1b}, \Lambda_1; \lambda_1) B_r(\lambda_{2a}(1), \lambda_{2b}, \Lambda_2; \lambda_2) \times \left(\{\Psi_{\lambda_{1a}(k)\lambda_{1b}}^{(\Lambda_1)} \otimes C^{(\lambda_1)}\}^{(r)}, \{\Psi_{\lambda_{2a}(-k)\lambda_{2b}}^{(\Lambda_2)} \otimes C^{(\lambda_2)}\}^{(r)} \right) G_{Ll_a l_b}(\Phi_{l_a l_b}^{(L)}, C^{(L)}(\Omega)) G_L(R) \right\rangle, \quad (5.41)$$

L'application d'une technique de convolution de tenseurs [32] donne :

$$\begin{aligned}
& (\{\Psi_{\lambda_{1a}(k)\lambda_{1b}}^{(\Lambda_1)} \otimes C^{(\lambda_1)}\}^{(r)}, \{\Psi_{\lambda_{2a}(-k)\lambda_{2b}}^{(\Lambda_2)} \otimes C^{(\lambda_2)}\}^{(r)}) \\
& = (-1)^{\lambda_1+\lambda_2} (2r+1) \sum_g \left\{ \begin{matrix} \Lambda_1 & \lambda_1 & r \\ \lambda_2 & \Lambda_2 & g \end{matrix} \right\} (F^{(g)}, C^{(g)}) C_{\lambda_1 0 \lambda_2 0}^{g0}, \quad (5.42)
\end{aligned}$$

où nous avons utilisé $F^{(g)} = \{\Psi_{\lambda_{1a}(k)\lambda_{1b}}^{(\Lambda_1)} \otimes \Psi_{\lambda_{2a}(-k)\lambda_{2b}}^{(\Lambda_2)}\}^{(g)}$ et $\{C^{(a)} \otimes C^{(b)}\}^{(g)} = C_{a0b0}^{g0} C^{(g)}$. Après ces transformations, l'intégration sur l'angle Ω est triviale :

$$\iint (F^{(g)}, C^{(g)}) (\Phi^{(L)}, C^{(L)}) d\Omega = 4\pi (F^{(g)}, \Phi^{(L)}) \delta_{Lg} / (2L+1). \quad (5.43)$$

La regroupement des tenseurs qui dépendent d'une variable angulaire dans le produit scalaire $(F^{(g)}, \Phi^{(L)})$ nous donne la possibilité d'une intégration sur les angles $\tilde{\Omega}_a$ et Ω_b :

$$\int (F^{(L)}, \Phi^{(L)}) d\tilde{\Omega}_a d\Omega_b = -32\pi^2 \frac{\prod_{LL\Lambda_1\Lambda_2} \delta_{gl_a} \delta_{hl_b}}{\prod_{l_a l_b}} \left\{ \begin{matrix} \lambda_{1a} & \lambda_{1b} & \Lambda_1 \\ \lambda_{2a} & \lambda_{2b} & \Lambda_2 \\ l_a & l_b & L \end{matrix} \right\} \times \quad (5.44)$$

$$C_{\lambda_{1b} 0 \lambda_{2b} 0}^{l_b 0} [C_{\lambda_{1a} k \lambda_{2a} -k}^{l_a 0} + C_{\lambda_{1a} -k \lambda_{2a} k}^{l_a 0}] / 2$$

La somme entre crochets n'est pas nulle quand λ_{1a} et λ_{2a} sont pairs ou impairs simultanément.

En définitive, pour le moment d'ordre zéro, nous avons l'expression suivante, qui est similaire à celle du moment d'ordre zéro de la bande v_3 :

$$M_0(r) = \sum K'_r I_{Ll_a l_b}, \quad (5.45)$$

$$\begin{aligned}
& I_{Ll_a l_b}(\lambda_{1a}, \lambda_{1b}, \Lambda_1; \lambda_1; \lambda_{2a}, \lambda_{2b}, \Lambda_2; \lambda_2) = \\
\text{où} \quad & = 4\pi \int G_{Ll_a l_b}(R) B_r(\lambda_{1a}(\xi), \lambda_{1b}, \Lambda_1; \lambda_1) B_r(\lambda_{2a}(\xi), \lambda_{2b}, \Lambda_2; \lambda_2) R^2 dR. \quad (5.46)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& K'_r(\lambda_{1a}, \lambda_{1b}, \Lambda_1; \lambda_1; \lambda_{2a}, \lambda_{2b}, \Lambda_2; \lambda_2; l_a, l_b, L) = \\
& = -(-1)^{\lambda_1+\Lambda_2} \frac{\prod_{rr\Lambda_1\Lambda_2}}{\prod_{l_a l_b}} \left\{ \begin{matrix} \lambda_{1a} & \lambda_{1b} & \Lambda_1 \\ \lambda_{2a} & \lambda_{2b} & \Lambda_2 \\ l_a & l_b & L \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \Lambda_1 & \lambda_1 & r \\ \lambda_2 & \Lambda_2 & L \end{matrix} \right\} C_{\lambda_1 0 \lambda_2 0}^{L0} C_{\lambda_{1a} 1 \lambda_{2a} -1}^{l_a 0} C_{\lambda_{1b} 0 \lambda_{2b} 0}^{l_b 0} \quad (5.47)
\end{aligned}$$

Dans le cas où la deuxième particule est un atome $l_b = \lambda_{1b} = \lambda_{2b} = 0$ et $l_a = L, \lambda_{2a} = \Lambda_2, \lambda_{1a} = \Lambda_1$, donc l'expression des intégrales $I_{Ll_a l_b}$ et des coefficient K'_r se simplifie :

$$K'_r = -(-1)^{r+L} \frac{\Pi_{rr}}{\Pi_L^2} \begin{Bmatrix} \lambda_{1a} & \lambda_1 & r \\ \lambda_2 & \lambda_{2a} & L \end{Bmatrix} C_{\lambda_1 0 \lambda_2 0}^{L0} C_{\lambda_{1a} 1 \lambda_{2a} -1}^{L0}. \quad (5.48)$$

Dans le cas du potentiel isotrope $l_a = l_b = L = 0$ et $\lambda_{1a} = \lambda_{2a} = \lambda_a$, $\lambda_{1b} = \lambda_{2b} = \lambda_b$, $\Lambda_1 = \Lambda_2 = \Lambda$, $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$, donc :

$$K'_r(\lambda_a, \lambda_b, \Lambda; \lambda; \lambda_a, \lambda_b, \Lambda; \lambda; 0) = \Pi_{rr} / \Pi_{\lambda_a \lambda_b \lambda}^2. \quad (5.49)$$

Chapitre 6. Dispersion Raman - transitions quadripolaire électrique et dipolaire magnétique.

Toutes les études réalisées jusqu'à présent dans le domaine de la diffusion Raman ont prises en compte des dipôles induits par l'onde incidente sur un ensemble moléculaire ou/et atomique. Pour cela, on suppose que le champ extérieur est homogène dans la limite de volume occupé par une molécule (diffusion Raman permise) ou par un agrégat moléculaire (diffusion Raman induite par les interactions). Du point de vue quantique, une transition due à la diffusion Raman se compose de deux transitions virtuelles dipôle-électrique (E1-E1) après lesquelles la parité de l'état de l'agrégat ou de la molécule ne change pas. Nous ne considérons pas de molécules optiquement actives.

Des hétérogénéités du champ microscopique font apparaître des combinaisons des transitions E1 avec des transitions virtuelles E2 (quadripôle-électrique) ou M1 (dipôle-magnétique). La diffusion Raman qui apparaît alors change la parité d'état. Le rapport des intensités des diffusions Raman (E1-E1) et (E1-E2 ou M1) est estimé égal à $\chi \approx (qa)^2 = (2\pi a/\lambda)^2$, où q est une valeur moyenne des vecteurs d'onde des photons incident et diffusé. Si on prend, par exemple, une longueur d'onde $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ (qui correspond d'une fréquence de notre laser) et une dimension moléculaire $a = 1 \text{ \AA}$, nous obtenons une valeur de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-5} pour l'intensité relative de la nouvelle diffusion Raman. Cette estimation montre que la sensibilité de notre montage est suffisante pour la détection de ces signaux. Donc, l'analyse théorique des nouveaux mécanismes de diffusion Raman est importante.

Le premier essai d'analyse théorique de la diffusion Raman avec changement de parité appartient à Y.-N. Chiu. Pour une onde plane, il a étudié seulement le cas particulier de la diffusion à 90° pour l'ensemble limité des polarisabilités des faisceaux incident et diffusé. En outre, il n'a pas lié les sections de diffusion Raman aux caractéristiques fondamentales électro-optiques. De ce fait, il n'a pas considéré la dépendance des sections de fréquence et, donc, il a surestimé la contribution magnétique d'un ordre de grandeur dans le domaine visible.

Du point de vue classique, la diffusion complémentaire apparaît à cause de la polarisation d'une molécule par une partie homogène du champ électrique et par un gradient de ce champ qui induisent un quadripôle et un dipôle, respectivement [22]. Les champs de ces multipôles sont proportionnels au même tenseur de la polarisabilité dipôle

– quadripole \hat{A} , donc les deux ondes émises sont corrélées dans l'espace et le temps. Outre cela, le champ du quadripôle ne dépend pas du vecteur d'onde \mathbf{q}_1 du faisceau incident, mais il dépend du vecteur d'onde \mathbf{q}_2 du faisceau diffusé. Parce que les champs dipolaire et quadripolaire peuvent interférer, l'intensité de la diffusion Raman dépend en plus de l'angle de diffusion par l'intermédiaire de termes qui sont proportionnels au produit scalaire $(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1)$. Un effet semblable apparaît dans la diffusion (E1-M1), qui est déterminée par la polarisabilité \hat{G} dynamique dipolaire électrique – dipolaire magnétique (E1-M1).

6.1 L'amplitude de la transition de la diffusion Raman.

Les états propres moléculaires passent de $|i\rangle$ à $|f\rangle$ lors de la diffusion Raman ; un photon « 1 », qui appartient au faisceau incident comprenant n_1 photons, est absorbé et un photon « 2 » est émis simultanément. Cette transition se décrit symboliquement par $|i\rangle|n_1, 0\rangle \rightarrow |f\rangle|n_1 - 1, 1\rangle$. L'interaction S entre une molécule et un champ électromagnétique est représentée par un vecteur d'un potentiel du champ \mathbf{A} et S se décompose en deux termes :

$$S = S_1 + S_2 = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{z_j}{c\mu_j} \left[(\mathbf{A}(\mathbf{r}_j), \mathbf{p}_j) + (\mathbf{p}_j, \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)) \right] + \frac{1}{2} \sum_j \left(\frac{z_j}{c\mu_j} \right)^2 (\mathbf{A}(\mathbf{r}_j), \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)) \quad (6.1)$$

où S_1 et S_2 sont, respectivement, le premier et le deuxième terme. Le premier terme est lié à l'interaction du champ électromagnétique et des impulsions \mathbf{p}_j des électrons et des noyaux d'une molécule (charges z_j et masses μ_j). Pour le deux termes, une hétérogénéité du champ se manifeste par le fait que \mathbf{A} dépende de la position des particules. Plus bas, nous négligerons les effets qui apparaissent à cause du mouvement translationnel et nous fixerons un centre de masse dans repère d'origine $\mathbf{R} = 0$. Dans l'approximation dipolaire électrique, pour que $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j) = \mathbf{A}(0)$, seul S_1 donne une contribution lors d'une diffusion inélastique. Pour obtenir l'ordre suivant d'approximation, nous considérons le terme $\mathbf{A} = i\mathbf{e} \exp(i(\mathbf{q}, \mathbf{r}_j))$ linéaire sur $(\mathbf{q}, \mathbf{r}_j)$ et les éléments de matrice non diagonaux de S_1 , qui sont engendrés par ces termes. Parce qu'une commutation entre \mathbf{p}_j et \mathbf{r}_j soit une

constante, le deux termes dans S_1 doivent donner la même contribution. Après des permutations de vecteurs dans l'expression à intégrer, nous obtenons :

$$i \sum_j \frac{z_j}{c\mu_j} \langle n | (\mathbf{q}, \mathbf{r}_j) (\mathbf{e}, \mathbf{p}_j) | m \rangle = q [\sqrt{2} (\sigma^{(1)}, m_{nm}^{(1)}) - \frac{\omega_{nm}}{\sqrt{6}} (\sigma^{(2)}, Q_{nm}^{(2)})]. \quad (6.2)$$

Le tenseur du champ $\sigma^{(g)} = \{n^{(1)} \otimes e^{(1)}\}^{(g)}$ ($g = 1, 2$) correspond à la convolution de deux vecteurs unités qui déterminent la polarisation (\mathbf{e}) et la propagation du photon ($\mathbf{n} = \mathbf{q}/q$). Il faut noter que le terme $g = 0$ manque parce que \mathbf{n} et \mathbf{e} sont mutuellement orthogonaux. Les autres valeurs dans cette expression sont ω_{nm} qui est la fréquence de transition et $m_{nm}^{(1)}$ et $Q_{nm}^{(2)}$ qui sont, respectivement, les éléments de matrice des moments dipolaire magnétique et quadripolaire électrique.

Nous utilisons la théorie de diffusion de la lumière [36] pour obtenir une contribution à l'amplitude E1-M1 du premier terme de la partie droite de l'équation (6.2) :

$$B^{(E1-M1)} = icD\sqrt{2} \times \sum_k \left[\frac{q_2 \omega_{ki} (\mathbf{e}_1, \mathbf{d}_{ki}) (\sigma_2^{(1)}, m_{fk}^{(1)})}{\hbar(\omega_{ki} - \omega_1)} + \frac{q_2 \omega_{fk} (\mathbf{e}_1, \mathbf{d}_{fk}) (\sigma_2^{(1)}, m_{ki}^{(1)})}{\hbar(\omega_{ki} + \omega_2)} + (1 \rightleftharpoons 2) \right], \quad (6.3)$$

Où \mathbf{d} est l'opérateur moment dipolaire électrique ; $D = 2\pi\hbar/(V\sqrt{\omega_1\omega_2})$. Les valeurs V et $\omega_{1,2}$ sont, respectivement, un volume et les fréquences des photons qui participent au processus. Le symbole ($1 \rightleftharpoons 2$) signifie qu'il y a deux termes pour lesquels les indices des photons changent. Nous notons que les signes d'une fréquence et d'un vecteur d'onde aussi changent pendant la permutation ($\omega_1 \rightleftharpoons -\omega_2$, $q_1 \rightleftharpoons -q_2$).

Maintenant, nous considérons la correction linéaire pour les éléments de matrice dans le terme S_2 qui est égale à $C = iD \sum_j \frac{z_j^2}{2\mu_j^2} \langle f | ((\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_1), \mathbf{r}_1 (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)) | i \rangle$. Après des permutations, nous pouvons développer C en deux termes C_1 et C_2 qui correspondent, respectivement, aux contributions E1-M1 et E1-E2. Finalement C_1 s'écrit comme l'élément de matrice de la différence de deux commutateurs :

$$C_1 = -i\sqrt{2}cD\hbar^{-1} \langle f | q_2 [(\mathbf{e}_1, \mathbf{d}), (\sigma_2^{(1)}, m^{(1)})] - q_1 [(\mathbf{e}_2, \mathbf{d}), (\sigma_1^{(1)}, m^{(1)})] | i \rangle. \quad (6.4)$$

Nous additionnons (6.5) de (6.3) et nous en déduisons l'amplitude E1-M1 de la diffusion Raman complète :

$$B^{(E1-M1)} = i\sqrt{2}D\omega_1\omega_2 \sum_k \left\{ \frac{(\mathbf{e}_1, \mathbf{d}_{ki}), (\sigma_2^{(1)}, m_{fk}^{(1)})}{\hbar(\omega_{ki} - \omega_1)} + \frac{(\mathbf{e}_1, \mathbf{d}_{fk}), (\sigma_2^{(1)}, m_{ki}^{(1)})}{\hbar(\omega_{ki} + \omega_2)} \right. \\ \left. - \frac{(\mathbf{e}_2, \mathbf{d}_{ki}), (\sigma_1^{(1)}, m_{fk}^{(1)})}{\hbar(\omega_{ki} + \omega_2)} - \frac{(\mathbf{e}_2, \mathbf{d}_{fk}), (\sigma_1^{(1)}, m_{ki}^{(1)})}{\hbar(\omega_{ki} - \omega_1)} \right\} \quad (6.5)$$

Les quatre termes entre accolades ont un sens physique précis puisqu'ils correspondent aux différentes interactions « photon – molécule ». Le premier terme correspond à la séquence suivante: la molécule absorbe le photon E1 de fréquence ω_1 et elle émet ensuite le photon M1 de fréquence ω_2 ; le deuxième terme décrit la séquence inverse d'absorption et d'émission. Les deux autres termes se rapportent aux processus où le photon M1 (ω_1, \mathbf{q}_1) est absorbé et où le photon E1 (ω_2, \mathbf{q}_2) est émis.

Pour la composante E1-E2 de C , nous avons :

$$C_2 = \frac{iD}{\hbar\sqrt{6}} \langle f | q_2 [(\mathbf{e}_1, \mathbf{X}), (\sigma_2^{(2)}, Q^{(2)})] - q_1 [(\mathbf{e}_2, \mathbf{X}), (\sigma_1^{(2)}, Q^{(2)})] | i \rangle, \quad (6.6)$$

où $\mathbf{X} = \sum_j z_j \mathbf{p}_j / \mu_j$ et l'amplitude E1-E2 total est égale à :

$$B^{(E1-E2)} = -\frac{i}{\sqrt{6}} D\omega_1\omega_2 \times \\ \times \sum_k \left\{ \frac{q_1 (\mathbf{e}_1, \mathbf{d}_{ik}), (\sigma_2^{(2)}, Q_{kf}^{(2)})}{\hbar(\omega_{ki} - \omega_1)} + \frac{q_2 (\mathbf{e}_1, \mathbf{d}_{kf}), (\sigma_2^{(2)}, Q_{ik}^{(2)})}{\hbar(\omega_{ki} + \omega_2)} + (1 \leftrightarrow 2) \right\}. \quad (6.7)$$

Le cas non-résonnant.

Nous considérons la diffusion non-résonnante des photons dont les fréquences sont plus petites que celles des transitions permises E1, E2 ou M1. Dans ce cas, nous pouvons remplacer ω_k ($k = 1, 2$) par leur moyenne ω et utiliser le principe de Born-Oppenheimer, ce qui fait que la polarisabilité électronique dynamique apparaît dans les éléments de matrice vibratoires. Les amplitudes des transitions s'écrivent comme les produits scalaires des tenseurs qui dépendent du champ ou des variables moléculaires. Dans le cas E1-E2, nous avons :

$$B^{(E1-E2)} = -\frac{i}{\sqrt{6}} D\omega_1\omega_2 \sum_{r=1,2,3} (-1)^r (P^{(r)}, A^{(r)}), \quad (6.8)$$

où

$$A_{fi}^{(r)} = \sum_k \left\{ \frac{\left\{ d_{ki}^{(1)} \otimes Q_{fk}^{(2)} \right\}^{(r)}}{\hbar(\omega_{ki} - \omega)} + \frac{\left\{ d_{fk}^{(1)} \otimes Q_{ki}^{(2)} \right\}^{(r)}}{\hbar(\omega_{ki} + \omega)} \right\} \quad (6.9)$$

est l'élément de matrice de vibration-rotation de tenseur de rang g de la polarisabilité dipôle-quadrupôle, et

$$P^{(r)} = q_2 \left\{ e_1^{(1)} \otimes \sigma_2^{(2)} \right\}^{(r)} - q_1 \left\{ e_2^{(1)} \otimes \sigma_1^{(2)} \right\}^{(r)} \quad (6.10)$$

défini la dépendance de la polarisation. L'expression pour cas E1-M1 a la même structure :

$$B^{(E1-M1)} = i\sqrt{2}D\omega_1\omega_2 \sum_{r=0,1,2} (-1)^r (\pi^{(r)}, G^{(r)}) \quad (6.11)$$

où

$$G_{fi}^{(r)} = \sum_k \left\{ \frac{\left\{ d_{ki}^{(1)} \otimes m_{fk}^{(1)} \right\}^{(r)}}{\hbar(\omega_{ki} - \omega)} + \frac{\left\{ d_{fk}^{(1)} \otimes m_{ki}^{(1)} \right\}^{(r)}}{\hbar(\omega_{ki} + \omega)} \right\}, \quad (6.12)$$

$$\pi^{(r)} = \left\{ e_1^{(1)} \otimes \sigma_2^{(1)} \right\}^{(r)} - \left\{ e_2^{(1)} \otimes \sigma_1^{(1)} \right\}^{(r)}. \quad (6.13)$$

Pour des molécules linéaires, tous les tenseurs sont proportionnels aux fonctions sphériques de Racah qui dépendent d'une orientation de l'axe moléculaire dans le système de coordonnées du laboratoire. Les expressions pour les coefficients de proportionnalité sont présentées dans l'appendice C.

6.2 Section efficace de la diffusion Raman et sa dépendance en la polarisation.

La section différentielle de diffusion de Raman est :

$$\frac{\partial^2 Q_2}{\partial \omega_2 \partial \Omega_2} = q_2^4 X, \quad (6.14)$$

où $X = \sum_r \Phi_r S_r(\omega_1 - \omega_2)$ caractérise les singularités du mécanisme de diffusion, et le facteur géométrique est égal à :

$$\Phi_r^{(E1-E2)} = \frac{(P^{(r)}, P^{(r)})}{2r+1}, \quad \Phi_r^{(E1-M1)} = \frac{(\pi^{(r)}, \pi^{(r)})}{2r+1} \quad (6.15)$$

Les fonctions spectrales $S_g(x)$ sont calculées comme une moyenne sur l'ensemble moléculaire en considérant la matrice de densité ρ :

$$\begin{aligned}
S_r^{(E1-E2)}(x) &= \frac{1}{6} \sum_{if} \rho_i(A_{fi}^{(r)}, A_{fi}^{(r)*}) \delta(x - \omega_{fi}) \\
S_r^{(E1-M1)}(x) &= 2 \sum_{if} \rho_i(G_{fi}^{(r)}, G_{fi}^{(r)*}) \delta(x - \omega_{fi})
\end{aligned} \tag{6.16}$$

Parce que $P^{(r)}$ et $\pi^{(r)}$ correspondent à la différence de deux termes, les contributions quadratiques et croisées apparaissent dans les expressions des facteurs géométriques. Après substitution des équations (6.10) et (6.13) dans la relation (6.15) et d'importantes transformations mathématiques, on peut définir les facteurs géométriques pour chaque cas individuel. Pour nous, les plus importants cas sont $r = 1$ et $r = 3$, pour lesquels les facteurs géométriques sont :

$$\begin{aligned}
\Phi_1^{(E1-E2)} &= \frac{1}{20} \{(\Delta \mathbf{q}, \Delta \mathbf{q})(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)^2 + (\mathbf{q}_1, \mathbf{e}_2)^2 + \\
&\quad + (\mathbf{q}_2, \mathbf{e}_1)^2 - 6(\mathbf{e}_1, \mathbf{q}_2)(\mathbf{q}_1, \mathbf{e}_2)(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)\} \\
\Phi_3^{(E1-E2)} &= \frac{1}{210} \{(\Delta \mathbf{q}, \Delta \mathbf{q})[5 + 3(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)^2] + \\
&\quad + 3[(\mathbf{q}_1, \mathbf{e}_2)^2 + (\mathbf{q}_2, \mathbf{e}_1)^2] + 2(\mathbf{q}_1, \mathbf{e}_2)(\mathbf{e}_1, \mathbf{q}_2)(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)\}
\end{aligned} \tag{6.17}$$

où $\Delta \mathbf{q} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2$. Pour $g = 1$ le facteur géométrique E1-M1 est :

$$\begin{aligned}
\Phi_1^{(E1-M2)} &= \frac{1}{12} \{(\Delta \mathbf{n}, \Delta \mathbf{n})(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)^2 + (\mathbf{n}_1, \mathbf{e}_2)^2 + \\
&\quad + (\mathbf{n}_2, \mathbf{e}_1)^2 + 2(\mathbf{e}_1, \mathbf{n}_2)(\mathbf{n}_1, \mathbf{e}_2)(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)\}
\end{aligned} \tag{6.18}$$

où $\Delta \mathbf{n} = \mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2$.

Il est évident que les facteurs de polarisation dépendent des polarisations des faisceaux incidents et diffusés $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)^2$ et des directions relatives des vecteurs d'onde. Les termes qui correspondent à $(\mathbf{e}_1, \mathbf{q}_2)(\mathbf{q}_1, \mathbf{e}_2)(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ sont liés aux effets d'interférence entre différentes émissions ainsi qu'aux termes croisés entre $(\Delta \mathbf{n}, \Delta \mathbf{n})$ et $(\Delta \mathbf{q}, \Delta \mathbf{q})$. Cette interférence influe sur l'intensité de façon très forte. Donc, la diffusion E1-M1 (dans le cas $r = 1$) est éliminée complètement à l'aller, et elle se renforce au retour ; le même effet est observé pour la diffusion dipôle - quadripôle. Les expressions (6.17) et (6.18) montrent que l'interférence disparaît avec la diffusion à l'angle 90° .

Une autre particularité importante est l'analyse de l'intensité en fonction de la polarisation du faisceau diffusé. Si, devant un détecteur de la radiation diffusée, nous ne plaçons pas de polariseur, les formules obtenues indiquent que la puissance de détection

ne change pas avec la rotation du plan de diffusion. Ce résultat ($I_V = I_H$) est universel pour les deux types de diffusions et il ne dépend pas de la valeur du rang, $r = 1, 3$.

6.3 La nature des transitions permises de diffusion Raman en fonction du changement de parité.

Actuellement, les données exactes des éléments de matrice de transition existent seulement pour la polarisabilité dipôle-quadrupôle (la bande ν_3) qui sont citées dans les tableaux 7.1 et 7.2. Dans notre cas, nous pouvons négliger la différence entre les valeurs des vecteurs d'onde et estimer que q_2 coïncide avec $q_1 = 2\pi\nu_L = 1.2212 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} = 6.46 \times 10^{-4} a_0^{-1}$. Pour la transition ν_3 , les données de A. Haskopoulos et G. Maroulis [37] montrent que l'amplitude A_1 est beaucoup plus grande que l'amplitude A_3 (c.2). C'est à dire que la dépendance orientationnelle de la polarisabilité transitoire dipôle- quadrupôle coïncide avec celle du le moment dipolaire de cette vibration et donc les enveloppes des spectres isotrope et anisotrope doivent coïncider. En effet, le spectre « permis » expérimental ressemble au doublet de Bjerrum (fig. 3.11).

Les facteurs géométriques pour la diffusion à 90° sont $\Phi_{1V}^{(E1-E2)} = \Phi_{1H}^{(E1-E2)} = \frac{3}{20} q_1^2$, et l'intensité intégrée pour ce mécanisme est égale à $M_{V0} = \int X d\omega \approx \frac{1}{40} q_1^2 \langle i | A_1 | f \rangle^2 = 1.67 \times 10^{-7} a_0^6$, où nous avons utilisé les données du calcul MP2 du tenseur A [37]. La valeur expérimentale ($M_{V0} = 1.6 \times 10^{-4} a_0^6$) surpasse cette estimation de trois ordres de grandeur ; il faut donc considérer le mécanisme de la diffusion magnétique.

Pour la diffusion magnétique (dans le cas de la bande ν_3), seul $r = 1$ est permis ; dans ce cas $\Phi_{1V}^{(E1-M1)} = \Phi_{1H}^{(E1-M1)} = \frac{1}{4} q_1^2$. L'intensité intégrée magnétique présente un facteur géométrique et un multiplicateur numérique qui sont plus grands que ceux qui apparaissent dans le calcul de l'intensité quadrupolaire ; il en résulte que la diffusion magnétique est plus probable. Pour effectuer des comparaisons avec les résultats expérimentaux, il faut supposer qu'un élément de matrice vibratoire de la polarisabilité

magnétique $\langle i | \tilde{G}_1 | f \rangle$ puisse largement surpasser $\langle i | A_1 | f \rangle$, sachant que notre expérience donne $|\langle i | \tilde{G}_1 | f \rangle| = 28a_0^4$.

Nous avons trouvé seulement un calcul *ab initio* du tenseur \tilde{G} : pour la molécule CO. Dans ce travail [38], seul l'élément \tilde{G}_{XY} non nul (Appendice C) et sa dérivée par rapport à la coordonnée vibratoire ont été calculés. Pour la transition de vibration fondamentale, nous avons obtenu la valeur $\langle i | \tilde{G}_{XY} | f \rangle = -58a_0^4$ qui est du même ordre de grandeur que celui du même paramètre pour la molécule CO₂. Il faut noter que les transitions de diffusion Raman quadripolaires et magnétiques respectent les mêmes règles de sélection et donc il faut prendre en considération le fait que les termes correspondants peuvent interférer.

Pour la bande ν_2 , il n'existe que des données semi-quantitatives du tenseur de l'intensité dipôle-quadripôle et l'utilisation de ces données se réduit à la seule valeur de l'intensité quadripôle déduite de l'expérience. Pour cette transition, il y a deux types de diffusions Raman magnétiques qui sont, respectivement, de rangs un et deux. Le tenseur de rang un ($r = 1$) donne le profil de bande qui correspond aux branches P, Q et R avec la répartition de l'intensité 0,25 – 0,5 – 0,25. Ce profil est étroit et sa branche Q est intense par comparaison au résultat expérimental (fig. 3.4). Le spectre de rang deux présente la répartition classique de l'intensité intégrée entre cinq branches permises : O, P, Q, R et S, avec la répartition respective : 0,25 – 0,25 – 0 – 0,25 – 0,25. L'analyse qualitative du profil de la bande ν_2 montre qu'il peut se décrire par enveloppe du spectre de rang deux avec une petite contribution de la polarisabilité magnétique de rang un.

Il faut noter que les dépendances en la polarisation des moments d'ordre un différent de la prédiction par la théorie. Les résultats du travail antérieur et notre travail montrent que la rotation du plan de polarisation du faisceau incident ne change pas l'intensité de la diffusion. Nos mesures montrent que la bande ν_3 (permise) a un faible effet de polarisation, tandis que pour la bande ν_2 , la diffusion disparaît pratiquement quand nous passons de la polarisation verticale à la polarisation horizontale. Probablement que le défaut dans la théorie est l'absence de prise en compte de la statistique des photons du laser.

Finalement, on peut souligner que nous avons obtenu les premières preuves expérimentales du nouvel récent – la diffusion Raman qui change la parité d'état des

molécules libres. Nos estimations montrent que la polarisabilité dipôle magnétique domine la polarisabilité quadripôle électrique.

Chapitre 7. L'interprétation quantitative des résultats expérimentaux.

Dans notre investigation, le mécanisme d'induction des bandes étudiées est déterminé par l'analyse des moments d'ordre zéro et d'ordre deux. Pour cela, nous comparons les résultats des calculs des intensités intégrées et les données expérimentales, les erreurs sur ces calculs ne dépassant pas de 10 %. Les valeurs des moments d'ordre deux sont moins précises (incertitude d'environ 20 %) et leur analyse joue un rôle secondaire. Les calculs des deux moments permettent de contrôler les conceptions fonctionnelles de l'énergie d'interaction du couple, qui sont connues dans la littérature, et ces calculs montrent le rôle important de l'anisotropie du potentiel. Les succès récents des calculs *ab initio* et l'optimisation des fonctions d'énergie des interactions CO₂-CO₂ [39] et CO₂-Ar [40] à partir de diverses données expérimentales rendent minimales les erreurs sur les potentiels et ils nous permettent de nous concentrer sur l'analyse des modèles de la polarisabilité induite.

7.1 Les spectres induits de CO₂ pur.

La diffusion Raman dans le domaine de la bande ν_3 .

L'analyse de l'intensité intégrée. Les caractéristiques intégrées expérimentales sont présentées dans les tableaux 7.3 et 7.4 avec les valeurs des moments d'ordre zéro pour le gaz pur qui proviennent d'une étude antérieure [4] où la densité était égale à 75 amagats. Ce sont ces données antérieures que nous avons comparés avec les nôtres qui sont plus précises.

Le modèle d'intensité induite le plus complet contient trois contributions : DIQ, NLQ et NLD (la chapitre 4). Dans l'étude précédente (modèle ABW) [9], le terme non-linéaire dipolaire (NLD) n'a pas été pris en compte. En outre, la précision des données calculées à partir de la méthode de champ self-consistant (SCF) [9], où les auteurs ont utilisé une base limitée, est petite ; il y donc des doutes quant à la conclusion selon laquelle il y a adéquation entre le modèle ABW et les données expérimentales [24]. De plus, pour le calcul, les auteurs de la référence [9] ont utilisé le potentiel isotrope qui est impropre à la description des interactions des molécules oblongues telles que CO₂.

Actuellement, la situation a beaucoup changé : nous disposons de données des propriétés électro-optiques de la molécule CO₂ qui sont plus exactes (voir tableaux 7.1 et 7.2), et nous pouvons utiliser de nouveaux modèles de potentiels d'interactions [39, 41]. Les valeurs observées (les moments des bandes de la diffusion Raman et des spectres d'absorption induits par les interactions) qui sont calculées à l'aide de ces potentiels diffèrent peu les unes des autres (quelques pour-cent). Nos résultats ont été obtenus en utilisant le potentiel de Bukowski [39] (le modèle BUK).

Table 7.1. Les paramètres électro-optiques de la molécule CO₂ dans la configuration équilibrée. ^a calcul MP2 [42]; ^b Les valeurs expérimentales [43]; ^c calcul CCSD(T) [42]

Contribution	α_{ZZ}	α_{XX}	Q_{ZZ}	$B_{ZZ,ZZ}$	$B_{XZ,XZ}$	$B_{XX,ZZ}$	$B_{XX,XX}$
electronic	27.0 ^c	13.0 ^c	-3.19 ^b	-315 ^a	-223 ^a	81 ^a	-155 ^a
vibrational	2.98	1.67	0	-16.2	0	-5.2	2.6
total	30.1	14.7	-3.19	-327	-223	78	-153

D'abord, nous avons vérifié le modèle ABW. Nous avons montré que l'utilisation du potentiel BUK avec ce modèle donne seulement 60% de l'intensité anisotrope et surestime la valeur de l'intensité isotrope de 50% (voir tableaux 7.3 et 7.4). Le bon accord entre le calcul et l'expérience, qui a été montré dans la référence [9], résulte de la compensation des erreurs dues à l'utilisation d'un fort potentiel isotrope et à la faible précision du calcul SCF de la dépendance vibratoire du tenseur A . Si on utilise les données initiales corrigées de la polarisabilité dipôle-quadripôle [37], le calcul avec le potentiel BUK surestime l'intensité intégrée du spectre anisotrope de ~50% (tableau 7.3), donc le modèle DIQ+NLQ est insuffisant. Qualitativement, nos calculs confirment seulement le rôle négligeable du terme NLQ dans la formation du spectre anisotrope de la diffusion Raman et qu'il n'y a pas de différence notable selon que l'on utilise, dans notre calcul, des données des dérivés vibratoire de hyperpolarisabilité dipôle-dipôle-dipôle β obsolètes [9] ou plus exactes [37].

Table 7.2. Les éléments de la matrice de transition $0 \rightarrow \nu_3$ (unités atomiques) que nous utilisons pour le calcul; ^a le calcul SCF avec la base élargie; ^b approximation MP2.

	$(\mu_Z)_{fi}$	$(A_{Z,ZZ})_{fi}$			$(A_{X,ZX})_{fi}$			$(\beta_{ZZZ})_{fi}$		$(\beta_{ZXX})_{fi}$	
Ref.	[43]	[9]	[37] ^a	[37] ^b	[9]	[37] ^a	[37] ^b	[9]	[37] ^a	[9]	[37] ^a
el.	0.1264	-1.82	-2.53	-2.11	-0.70	-1.90	-1.66	-4.85	-4.69	-0.49	2.38
vib.	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0.22	0.00	0.00
total	0.1264	-1.82	-2.53	-2.11	-0.70	-1.90	-1.66	-4.63	-4.47	-0.49	2.38

La situation change quand nous ajoutons le modèle DIQ+NLQ au terme NLD (le modèle DIQ+NL). On peut exactement calculer le dernier terme parce que l'élément de matrice vibratoire du moment dipolaire $(\mu_Z)_{fi}$ est connu par expérience avec une précision de l'ordre de 0,5% [43] et les composantes cartésiennes du tenseur \mathbf{B} sont calculées *ab initio* avec une précision de l'ordre de 5% (tableau 7.1). Les données dans la tableau 7.3 montrent que le modèle DIQ+NL donne un bon accord avec l'expérience moyennant que nous utilisons les données initiales corrigées (approximation MP2 [37]). Les paramètres électro-optiques initiaux, calculés par la méthode SCF [9, 37], ne peuvent pas donner une telle précision. En outre, limiter la base SCF pour le calcul des éléments de matrice vibratoires du tenseur \mathbf{A} [9] engendre un modèle DIQ+NL dont l'amplitude DIQ est sous-estimée, ce qui donne une intensité du spectre anisotrope cinq fois plus petite que celle de l'expérience.

Table 7.3. Les moments de la bande ν_3 du spectre induit anisotrope.

	Expérience			Amos <i>et al.</i> (SCF)		Haskopoulos-Maroulis (SCF)		Haskopoulos-Maroulis (MP2)	
	M_{0, a_0}^9	$M_2/M_0, \text{cm}^{-2}$		M_{0, a_0}^9	$M_2/M_0, \text{cm}^{-2}$	M_{0, a_0}^9	$M_2/M_0, \text{cm}^{-2}$	M_{0, a_0}^9	$M_2/M_0, \text{cm}^{-2}$
CO ₂ -CO ₂	25(2) 20(4) ^a	1040 (170)	DIQ+NLQ	14.8	1002	40.6	1176	42	977
			DIQ+NLD	4.85	1163	18.1	1149	22.6	1030
CO ₂ -Ar	3.7(6)	710 (180)	DIQ	2.17	747	6.02	750	8.18	746
			DIQ+NL	0.27	1070	2.11	754	3.45	756

^a cette valeur est obtenue à partir des données de la référence [4]

Table 7.4. Les moments de la bande ν_3 du spectre induit isotrope.

	Expérience			Amos <i>et al.</i> (SCF)		Haskopoulos- Maroulis (SCF)		Haskopoulos- Maroulis (MP2)	
	M_{0, a_0}^9	$M_2/ M_{0, \text{cm}^{-2}}$		M_{0, a_0}^9	$M_2/ M_{0, \text{cm}^{-2}}$	M_{0, a_0}^9	$M_2/ M_{0, \text{cm}^{-2}}$	M_{0, a_0}^9	$M_2/ M_{0, \text{cm}^{-2}}$
CO ₂ - CO ₂	0.32(3) 0.09(5) ^a	2030 (400)	DIQ +NLQ	0.47	1956	1.03	1539	0.29	1485
			DIQ+ NL	0.32	2705	0.42	1576	0.69	1484
CO ₂ -Ar	0.04(1)	----	DIQ	0.05	2583	0.01	2592	0.00	-
			DIQ+ NL	0.05	2583	0.01	2592	0.00	-

^a cette valeur est obtenue à partir des données de la référence [4]

Nous allons donner l'explication de la forte dépendance de la polarisabilité induite anisotrope en fonction du choix des paramètres électro-optiques. Le terme principal de la polarisabilité induite est déterminé par le coefficient $B_2(\lambda_a = 1, \lambda_b = 0, \Lambda = 1)$, dans lequel il y a les contributions DIQ et NLD. La substitution des valeurs des paramètres électro-optiques dans les équations (4.10) et (4.13) montre que le terme DIQ prédomine, mais l'amplitude NLD est comparable avec lui pour toutes les données *ab initio* [9, 37] ; cette dernière représente environ 30-40% de l'amplitude DIQ et elle a le signe inverse. Dans cette situation, l'interférence destructive DIQ-NLD exerce une influence sur la valeur de l'intensité intégrée qui est proportionnelle au carré de l'amplitude complète.

Pour le spectre isotrope ($r = 0$), la contribution principale est donné par le terme $B_0(\lambda_a = 1, \lambda_b = 2, \Lambda = 3; \lambda = 3)$ qui est aussi exposé à l'influence de l'interférence entre les termes DIQ, NLD et NLQ, mais seule l'amplitude DIQ est calculée avec une bonne précision. L'amplitude NLD est proportionnelle au paramètre $B_2(0)$ (appendice C) qui caractérise l'anisotropie du tenseur \hat{B} et qui est calculé moins précisément. L'amplitude NLQ pour le terme isotrope de la polarisabilité contient le facteur $\beta_2(0)$ pour lequel les calculs [9, 37] ne concordent pas puisqu'ils ne donnent même pas le même signe. Ces imprécisions expliquent la plus grande divergence observée entre les valeurs des moments théoriques et expérimentaux pour les spectres isotropes par rapport à ce qui a été constaté pour les spectres anisotropes.

La correction des paramètres initiaux sur les effets vibratoires.

L'approximation principale qui a été utilisée jusqu'à présent consiste en l'usage des valeurs des composantes électroniques des polarisabilité linéaire et non linéaire qui résultent de calculs quantochimiques. Avec cela, on suppose que les fréquences des photons qui participent à l'interaction sont bien moins grandes que celles des transitions électroniques virtuelles qui forment les caractéristiques opto-électroniques, ce qui fait que l'on peut utiliser les valeurs de ces caractéristiques dans la limite statistique. Mais, il faut plus soigneusement analyser les contributions virtuelles parce que des contributions dues à des transitions purement vibratoires sont possibles. Plus concrètement, cet effet se manifeste dans le cas des spectres d'absorption induite par les interactions dans le domaine de l'infrarouge éloigné où la fréquence du photon absorbé est toujours bien moins grande que celles des modes vibrationnels de la molécule CO₂. Le moment induit d'ordre un est proportionnel à la polarisabilité statique totale (Chapitre 4). On peut donc faire facilement le calcul de la contribution vibratoire d'une telle polarisabilité si on connaît les valeurs des éléments de la matrice vibratoire du moment dipolaire de la molécule CO₂ et les valeurs des fréquences propres de cette molécule. Dans le tableau 7.1, on voit que la contribution vibratoire à la polarisabilité dipôle-dipôle statique n'est pas très petite et son influence explique le désaccord constaté entre les calculs précédents des spectres d'absorption induite par les interactions.

Dans le cas de la diffusion Raman induite par les interactions, la polarisabilité dipôle-quadripôle, qui apparaît dans le modèle DIQ, a son facteur de fréquence plus grand que les fréquences du spectre vibrationnel et, donc, les additions vibratoires valent zéro. L'analyse des facteurs de fréquence de l'hyperpolarisabilité β et \mathbf{B} peut se faire via la méthode diagrammatique. Nous avons trouvé que les contributions de basse fréquence dans l'amplitude NLD apparaissent pour des diagrammes où l'interaction intermoléculaire est la première ou la dernière dans le temps. La correction pour le tenseur \mathbf{B} est :

$$\sum_g \left[\frac{(Q_b)_{gi}(\alpha_b)_{ig}}{\hbar(\omega_{gi}^b + \omega_{fi}^a)} + \frac{(\alpha_b)_{gi}(Q_b)_{ig}}{\hbar(\omega_{gi}^b - \omega_{fi}^a)} \right], \quad (7.1)$$

où g numérote les sous-niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental. Il est évident que cette contribution vaut zéro quand $g = i$. Toute la somme se compose donc d'un terme pour lequel g est le premier niveau excité de la vibration totalement

symétrique. Pour cette transition, nous avons les valeurs suivantes des éléments de matrice (nous avons utilisé les données de Maroulis [42]) :

$$\langle 0 | \alpha_{ZZ} | 1 \rangle = 1.008; \quad \langle 0 | \alpha_{XX} | 1 \rangle = 0.278; \quad \langle 0 | Q_{ZZ} | 1 \rangle = 0.075, \quad (7.2)$$

qui donnent les terme vibrationnels :

$$B_{ZZ,ZZ}^{(vib)} = -11.7; \quad B_{XX,ZZ}^{(vib)} = -3.3; \quad B_{XX,XX}^{(vib)} = -B_{XX,ZZ}^{(vib)} / 2 = 1.7; \quad B_{XZ,XZ}^{(vib)} = 0 \quad (7.3)$$

La suite des interactions analogiques donne l'addition vibratoire $Q_b \mu_{f_i}^a (\alpha_{ff}^a - \alpha_{ii}^a) / \hbar \omega_{f_i}^a$ dans l'amplitude NLQ. A un facteur près, Q_b est égal à la contribution vibrationnelle $(\beta)_{f_i}^{(vib)}$ dans l'élément de matrice de la transition due à l'hyperpolarisabilité. Nous avons utilisé les données des références [41,42] et obtenu $(\beta_{ZZZ})_{f_i}^{(vib)} = 0.22$; $(\beta_{ZXX})_{f_i}^{(vib)} = 0.00$. Dans les deux cas, les sommes que nous avons calculé sont relativement petites mais, puisque l'effet de l'interférence DIQ-NLD augmente les exigences sur la précision des valeurs de l'hyperpolarisabilité \mathbf{B} , nous ne pouvons pas négliger $B^{(vib)}$. Ces derniers termes apportent la distinction entre les valeurs des moments d'ordre zéro des spectres isotropes qui ont été calculés avec $B^{(vib)} (M_0^{(0)}=0,69 a_0^9, \text{ tableau 7.4})$ et sans lui $(M_0^{(0)}=0,74 a_0^9)$.

Les moments d'ordre deux. Les tableaux 7.3 et 7.4 montrent que le passage de la diffusion Raman induite par les interactions anisotrope à celle isotrope s'accompagne de l'augmentation d'un facteur deux du moment d'ordre deux réduit, qui est $m_2^{(r)} = M_2^{(r)} / M_0^{(r)}$. On peut voir que les facteurs des termes différents de la polarisabilité induite n'agissent pas sur la valeur du $m_2^{(r)}$ et que ce dernier est défini par la dépendance translationnelle de la polarisabilité induite (qui est fixée pour le modèle utilisé) et par les rangs rotationnels λ_a et λ_b (chapitre 5); on peut dire que la valeur de la contribution rotationnelle grandit comme $\lambda_n(\lambda_n + 1)$ ($n = a, b$). Les termes principaux des polarisabilités induites isotrope et anisotrope sont proportionnels à l'harmonique de rang un qui dépend de la rotation de la molécule active, c'est-à-dire $\lambda_a = 2$. Dans le cas de la polarisabilité induite anisotrope, la deuxième molécule apparait comme une particule isotrope ($\lambda_b = 0$), alors que dans le cas de la polarisabilité anisotrope $\lambda_b = 2$. Parce que les deux molécules sont absolument identiques, le calcul montre que le contribution de la rotation totale dans le moment réduit doit grandir d'un facteur quatre quand nous passons

du spectre anisotrope au spectre isotrope. Cette croissance permet l'augmentation de moment réduit d'ordre deux d'un facteur deux. Les résultats du calcul, qui sont montrés dans le tableau 7.5, où on peut voir le comportement de la contribution de rotation de la molécule tampon, confirment tout ce qui précède. Dans la limite des barres d'erreurs, nous pouvons constater le bon accord entre la théorie et l'expérience.

Table 7.5. La distribution des contributions des différents degrés de liberté aux moments réduits d'ordre deux (cm^{-2}). Les calculs ont été réalisés avec le potentiel BUK [39]. Les valeurs qui sont obtenus avec la fonction de distribution binaire isotrope apparaissent entre parenthèses.

	Angulaire translationnelle	Radiale translationnelle.	La rotation de la molécule active	La rotation de la molécule tampon	La valeur totale
$m_2^{(0)}$ Diffusion Raman ν_3	162 (255)	331 (340)	330 (320)	662 (959)	1484 (1873)
$m_2^{(1)}$ absorption induite par les interactions	263 (255)	320 (340)	609 (492)	609 (492)	1800 (1579)
$m_2^{(2)}$ Diffusion Raman ν_3	269 (255)	323 (340)	438 (335)	62 (47)	1092 (976)

L'influence de l'anisotropie du potentiel. Le tableau 7.6 montre l'influence de l'anisotropie de la fonction de distribution sur les caractéristiques calculées. Cette anisotropie est provoquée par une partie anisotrope du potentiel d'interaction. Dans le tableau 7.6, nous comparons les données du calcul exact des moments d'ordre un et les résultats du calcul où nous avons utilisé la partie isotrope $G_{000}(R)$ de la fonction de distribution binaire. Le calcul de l'anisotropie du potentiel prend en compte l'interférence entre les différents termes de la polarisabilité induite, ce qui diminue (d'environ 20 à 40%) les valeurs calculées du moment d'ordre zéro et du moment d'ordre deux absolus.

Les données du tableau 7.6 montrent que l'anisotropie augmente de 10% les valeurs de $m_2^{(r)}$ quand $r = 1, 2$ et elle diminue $m_2^{(0)}$. Le calcul de l'anisotropie est donc nécessaire pour l'interprétation quantitative des spectres induits.

Table 7.6. Les moments d'ordre zéro et d'ordre deux de la bande ν_3 du spectre anisotrope de la diffusion Raman induite par les interactions et du spectre rototranslationnelle de l'absorption induite par les interactions. Nous avons utilisé le potentiel d'interaction $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ de la référence [39].

	Le calcul exact	Le calcul avec fonction de distribution binaire isotrope $G_{000}(R)$
$M_0^{(2)}, a_0^9$	22.6	27.9
$M_2^{(2)}, a_0^9 \text{cm}^{-2}$	2.468×10^4	2.726×10^4
$m_2^{(2)} = M_2^{(2)} / M_0^{(2)}, \text{cm}^{-2}$	1092	976
$M_0^{(1)}, e^2 a_0^5$	8.52	12.43
$M_2^{(1)}, e^2 a_0^5 \text{cm}^{-2}$	1.603×10^4	1.991×10^4
$m_2^{(1)} = M_2^{(1)} / M_0^{(1)}, \text{cm}^{-2}$	1881	1602

Le spectre rototranslationnel induit de l'absorption

On peut vérifier la pertinence de l'utilisation du modèle de polarisabilité à longues distances (R^{-4}) par l'analyse des moments des spectres d'absorption induits par les interactions qui sont observés dans le domaine de l'infrarouge lointain (20-200 cm^{-1}). Pour la première fois, l'anisotropie du potentiel a été prise en considération pour le calcul des spectres d'absorption induite des gaz comprimés (CO_2 , N_2) dans les travaux de A. Borysow et co-auteurs [44, 45] qui ont utilisé le modèle de l'induction quadripolaire (Chapitre 4). L'intensité intégrée calculée pour le N_2 s'est avéré coïncider avec l'intensité mesurée, mais, pour le CO_2 , elle ne rend compte que d'environ 60% de la valeur mesurée. Pour ce dernier système, les auteurs [45] sont parvenu, en conclusion, à la nécessité de prendre en compte des termes de faible portée. Mais cette conclusion est paradoxale parce que la molécule CO_2 a un moment quadripolaire qui est trois fois plus grand que celui de N_2 , et sa polarisabilité est aussi plus grande. De plus, le modèle « atome-atome » qui est utilisé dans le travail [45] est obsolète. Nous avons fait une

nouvelle analyse en considérant la contribution vibrationnelle dans la polarisabilité et en utilisant de nouveaux modèles de potentiel (BBV [46] et BUK [39]).

La comparaison des moments calculés et mesurés montre le même degré d'accord (tableau 7.7) que ce qui a été observé pour le spectre anisotrope de la diffusion Raman induite par les interactions. La contribution vibrationnelle a été plus importante parce qu'elle augmente l'intensité intégrée de ~25%. L'absence de ces contribution dans les travaux [45, 47] explique que les conclusions y soient fausses.

Table 7.7. Les moments calculés de la bande rototranslationnelle de l'absorption induite par les interactions du CO₂ (T=294.5 K). L'expérience :

$$M_0^{(1)} = 10 \pm 2 \text{ unité atomique}, m_2^{(1)} = 1580 \pm 350 \text{ cm}^{-2} \text{ [48, 49]}$$

	PQ [50]	5q [51]	BBV [46]	BUK [39]
$M_0^{(1)}(el.)$	5.8	5.9	6.4	6.8
$M_0^{(1)}(tot.)$	7.4	7.3	8.0	8.5
$m_2^{(1)}(tot.)$	1967	2070	1755	1881

Le renoncement aux potentiels « atome – atome » (les modèles PQ [50] et 5q [51]) qui sont utilisés dans les travaux [45, 47] améliore l'accord avec l'expérience. Le moment d'ordre deux réduit ne change pas pour tous les calculs et il correspond à l'expérience ; le modèle d'induction quadripolaire est donc adéquat.

En résumé, on peut dire que les données pour la bande ν_3 confirment le rôle dominant de l'induction à longues distances (R^{-4}) dans la formation des spectres induits d'absorption et de diffusion Raman.

La diffusion de Raman induite par les interactions dans le domaine de la bande ν_2 .

Dans le tableau 7.9, nous avons montré les résultats du présent travail et les résultats de travail [4] que nous avons adapté. On peut constater le bon accord entre les résultats des deux études, mais la précision de nos données est deux fois meilleure.

Table 7.8. Les paramètres électro-optique (unités atomiques) pour la transition $0 \rightarrow \nu_2$ à partir des données du calcul SCF [9]:^a l'expérience [43].

$(\mu_Y)_{fi}$	$(\beta_{YYY})_{fi}$	$(\beta_{YXX})_{fi}$	$(\beta_{YZZ})_{fi}$	$(A_{Y,YY})_{fi}$	$(A_{Y,ZZ})_{fi}$	$(A_{X,XY})_{fi}$	$(A_{Z,YZ})_{fi}$
-0.0504 ^a	2.11	0.73	1.99	-1.13	1.72	-0.223	1.32

L'interprétation quantitative des données de la bande ν_2 ne peut pas être réalisée avec autant de détail que dans le cas de la bande ν_3 parce qu'actuellement il n'y a pas de données suffisamment précises des dérivées vibrationnelle des tenseurs β et A en fonction de la coordonnée de déformation. Dans la littérature, il y n'a que dans l'article de Amos et coauteurs [9] que nous avons trouvé ces données (table 7.8), mais la précision de ces calculs pour la dérivée de la coordonnée normale antisymétrique n'est que de $\sim 50\%$. En raison de l'absence de données initiales sûres et à cause de la complication des calculs mathématiques, nous n'avons pas calculé les moments d'ordre deux pour la bande ν_2 .

Les résultats des calculs et les moments mesurés sont présentés dans le tableau 7.9. On peut y remarquer l'accord semi-quantitatif entre nos mesures et le modèle DIQ+NLQ, qui sous-estime l'intensité du spectre anisotrope, comme dans le cas de la bande ν_3 . Si nous complétons le modèle avec le terme NLD, l'accord va se détériorer.

Table 7.9. Les moments du spectre anisotrope ($r = 2$) et isotrope ($r = 0$) de la diffusion Raman induite par les interactions pour la bande ν_2 . Pour le calcul, nous avons utilisé les données du travail [9] (Tableau 7.8).

$r = 2$

Le système	L'expérience			Le calcul
	M_0, a_0^9	$M_2/M_0, \text{cm}^{-2}$		M_0, a_0^9
CO ₂ -CO ₂	31(3) 25(5) ^a	3040(400)	DIQ+NLQ	17.3
			DIQ+NL	11.1
CO ₂ -Ar	5.4(8)	780(160)	DIQ	1.73
			DIQ+NLD	1.12

^a obtenu avec les données du travail [4]

$$r = 0$$

Le système	L'expérience			Le calcul
	M_0, a_0^9	$M_2/M_0, \text{cm}^{-2}$		M_0, a_0^9
CO ₂ -CO ₂	1.8(2)	2220(400)	DIQ+ NLQ	4.51
	1.7(4) ^a		DIQ+ NL	4.29
CO ₂ -Ar	0.45(6)	2400(600)	DIQ	0.09
			DIQ+ NLD	0.09

^a obtenu avec les données du travail [4]

Comme dans le cas de la bande ν_3 , il y a l'interférence négative DIQ-NLD, mais elle est plus faible parce que l'élément de matrice de la transition du moment dipolaire est moins grand que dans le cas de la bande ν_3 . L'accord entre la théorie et l'expérience pour la bande ν_2 est aussi semi-quantitatif.

7.2 Les spectres de la diffusion Raman induite par les interactions CO₂-Ar.

La bande ν_3

Les données des tableaux 7.3 et 7.4 et les figures 3.12 et 3.14 du chapitre 3 montrent que les interactions CO₂-Ar induisent un spectre plus faible que celui dû aux interactions CO₂-CO₂. Cet effet apparaît parce que les polarisabilités de la particule tampon sont plus petites (pour le Ar $\alpha = 11,1$ [52]; $B = -156$ [53]) que pour le CO₂ ($\alpha = 17,7$ (1.5); $B = -233$ (c.7)).

L'interprétation de ce cas est plus simple que celui du système CO₂-CO₂ parce que le calcul a besoin de moins de paramètres électro-optiques. En effet, il n'y a pas la contribution NLQ et toutes les composantes du tenseur B sont nulles sauf un scalaire. Dans le cas de $r = 2$, le modèle total est ramené au terme $B_2(1,3;R)$ qui est déterminé par l'interférence DIQ-NLD et au terme DIQ $B_2(3,3;R)$. L'invariant A_3 du tenseur de la polarisabilité dipôle-quadripôle définit le seul terme $B_0(3,3;R)$ de la polarisabilité induite isotrope dans le modèle utilisé.

Nous avons calculé les moments de cette bande. Pour cela, nous avons utilisé le modèle de potentiel qui est le plus souple actuellement [40]. Comme dans le cas du CO₂ pur, pour le CO₂-Ar, le tableau 7.3 montre que, pour le spectre anisotrope, il y a un bon accord entre l'expérience et la théorie (le modèle DIQ+NLD), pour laquelle nous avons utilisé les données du calcul MP2 de Haskopoulos et Maroulis [37]. Le modèle DIQ avec les données SCF de Amos [9] donne seulement l'accord semi-quantitatif avec l'expérience mais, après prise en compte du terme NLD, il sous-estime l'expérience de plus d'un ordre de grandeur.

Nous avons étudié l'influence de l'anisotropie de la fonction de distribution binaire sur les valeurs des moments (Tableau 7.6). Ce tableau nous montre que le calcul de l'anisotropie d'interaction fait naître une interférence entre les termes du développement de la polarisabilité induite et il mène à la diminution (d'environ 25%) des valeurs calculées des moments. Cet effet n'influe pas sur le moment réduit d'ordre deux.

Les spectres isotropes étant très faibles (fig. 3.14, chapitre 3), nous n'avons pu évaluer que les intensités intégrées et pas les moments d'ordre deux. Ces spectres sont très diffus par rapport aux spectres anisotropes. Autrement dit, l'induction de la polarisabilité induite isotrope a une faible portée. L'estimation de la demi-largeur du spectre isotrope montre que le recouvrement des orbitales est le mécanisme d'induction dominant dans la polarisabilité induite isotrope du CO₂-Ar. Cette conclusion se confirme par le résultat du calcul MP2 [37], qui donne une amplitude nulle pour le tenseur de rang 3 de la polarisabilité dipôle-quadripôle. Il n'y a donc pas cette contribution dans la polarisabilité isotrope. Le moment d'ordre zéro du spectre isotrope de la diffusion Raman induite par les interactions du système CO₂-Ar peut probablement être évalué à partir de l'intensité intégrée, en considérant connues les interactions CO₂-CO₂.

La bande ν_2

L'analyse des mesures de cette bande pour les interactions CO₂-Ar a pu être faite avec la même précision que pour les interactions CO₂-CO₂. Pour le calcul, nous avons utilisé les données SCF de Amos et al [9] et le potentiel [40]. Le modèle DIQ sous-estime l'intensité anisotrope d'un facteur trois (tableau 7.9). Le modèle total concorde moins bien avec l'expérience à cause de l'interférence DIQ-NLD.

Notre calcul pour CO₂-Ar confirme la conclusion que nous avons faite dans le cas de la bande ν_2 pour les interactions CO₂-CO₂. Finalement, nous pouvons constater que les calculs SCF sous-estiment les dérivées du tenseur A par rapport aux deux coordonnées normales antisymétriques de la molécule CO₂.

Chapitre 8. Conclusion.

Dans ce travail, nous avons mesuré les sections efficaces absolues de la diffusion Raman des bandes ν_2 et ν_3 de la molécule CO_2 , en gaz pur et en mélange avec de l'argon. Grâce à la très bonne sensibilité de notre montage expérimental, nous avons pu découvrir un nouvel effet dans le gaz pur. Cet effet est la diffusion Raman par les molécules libres avec changement de parité ; il se caractérise par des sections efficaces 10^5 moins intenses que les sections efficaces typiques de la diffusion Raman permise. Nous avons établi que la composante principale de l'intensité, qui est enregistrée sous forte pression, est déterminée par la polarisabilité induite par les interactions du couple. Notre interprétation quantitative des bandes ν_2 et ν_3 donne l'importante information des détails de la polarisabilité collisionnelle ; elle permet de contrôler les modèles de potentiel du couple, et elle permet aussi de vérifier les résultats des calculs *ab initio* des caractéristiques électro-optiques des partenaires de la collision. L'étude des spectres du mélange CO_2 -Ar a montré la possibilité d'utiliser les spectres de diffusion Raman induite par les interactions pour déterminer les concentrations relatives dans des mélanges de gaz comprimés.

Les conclusions principales :

Nous avons enregistré, pour la première fois, les sections efficaces, en unité absolue, des spectres isotropes et anisotropes de la diffusion Raman induite par les interactions dans le cas des bandes ν_2 et ν_3 de la molécule CO_2 , que ce soit en gaz pur ou en mélange avec de l'argon. Nous avons à chaque fois déterminé les moments d'ordre zéro et d'ordre deux de ces spectres.

Nous avons élaboré une technique diagrammatique pour calculer les caractéristiques électro-optiques des couples déterminés par les interactions à longues distances (dont la polarisabilité induite).

Nous avons développé l'analyse des contributions au terme principal de la polarisabilité induite, qui varie comme R^{-4} , pour les systèmes CO_2 - CO_2 et CO_2 -Ar. Nous avons trouvé un nouveau mécanisme d'induction qui contribue à ce terme et qui est déterminé par la polarisation non linéaire de la particule tampon par le champ extérieur et par le champ oscillatoire du dipôle de la molécule active. Nous avons montré que l'interférence DIQ-NLD influe fortement sur l'intensité des bandes étudiées.

Nous avons développé une théorie des moments classiques des bandes induites des molécules linéaires en tenant compte de l'anisotropie du potentiel. Notre théorie donne un bon accord avec l'expérience à condition d'utiliser des données *ab initio* récentes pour les paramètres des molécules libres.

Le méthode diagrammatique a permis d'établir le rôle des contributions vibrationnelles dans les amplitudes de la diffusion Raman et de l'absorption induites par les interactions.

L'étude des spectres du mélange CO₂-Ar a montré qu'il est possible d'utiliser les spectres de diffusion Raman induits par les interactions pour déterminer des concentrations relatives dans des mélanges de gaz comprimés.

L'analyse de la dépendance des intensité des bandes ν_2 et ν_3 en fonction de la densité de CO₂ a permis d'observer un nouveau type de diffusion de Raman qui change la parité des états des molécule libres. La comparaison de l'intensité de ce nouvel effet avec les estimations théoriques montre le rôle important des transitions virtuelles magnétiques dans la formation de l'amplitude de la diffusion Raman.

Littérature.

- [1] M.F. Crawford, H.L. Welsh, and J.L. Locke “Infrared absorption of oxygen and nitrogen induced by intermolecular forces”, *Phys. Rev.* **75**, 1607-1611 (1949).
- [2] H.B. Levine and G. Birnbaum “Collision-induced light scattering”, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 439-441 (1968).
- [3] M. Thibeau, B. Oksengorn, and B. Vodar “Etude theoretique et experimentale de la depolarisation du rayonnement Rayleigh diffuse par les gaz rares comprimés”, *J. Physique* **29**, 287-296 (1968).
- [4] W. Holzer and R. Ouillon “Collision-induced Raman scattering in CO₂ at the frequency of the ν_2 and ν_3 inactive vibrations”, *Mol. Phys.* **36**, 817-826 (1978).
- [5] Ying-Nan Chiu “Theory of a novel odd-parity Raman scattering mechanism: Depolarization ratios and reversal coefficients for random molecular systems”, *J. Chem. Phys.* **52**, 3641-3650 (1970).
- [6] M.H. Proffitt, J.W. Keto, and L. Frommhold “Collision-induced spectra of the lithium isotopes”, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1843-1846 (1980).
- [7] P.D. Dacre and L. Frommhold “Rare gas diatom polarizabilities”, *J. Chem. Phys.* **76**, 3447-3460 (1982).
- [8] O. Gaye, M. Chrysos, V. Teboul, and Y. Le Duff “Trace polarizability spectra from Ar₂ quasimolecules in collision-induced scattering”, *Phys. Rev.*, **55**, 3484-3490 (1997).
- [9] R.D. Amos, A.D. Buckingham, and J.H. Williams, Theoretical studies of the collision-induced Raman spectrum of carbon dioxide. *Mol. Phys.* **39**, 1519-1526 (1980).
- [10] L. Lifshits, E. Landau «*Physique statistique*», p. 1, «Nauka», Moscou (1976), en russe.
- [11] J.H. Dymond, E.B. Smith «*The second virial coefficients of pure gases and mixtures*», Oxford University Press (1980)
- [12] J. Brewer, G.W. Vaughn «Measurement and correlation of some interaction second virial coefficients from -125° to 50°C», *J. Chem. Phys.* **50**, 7, 2960-2968, (1969).

- [13] L. Frommhold, K. Hong Hong, and M.H. Proffitt «Absolute cross sections for collision-induced scattering of light by binary pairs of argon atoms», *Mol. Phys.* **35**, 665-679, (1978)
- [14] F. Ratchet, Y. Le Duff, C. Guillot-Noël, and M. Chrysos «Absolute isotropic spectral intensities in collision-induced light scattering by helium pairs over a large frequency domain», *Phys. Rev. A* **61**, 062501-1-8, (2000)
- [15] H.A. Hyatt, J.M. Cherlow, W.R. Fenner, and S.P. Porto «Cross section of Raman effect in molecular nitrogen gas», *JOSA* **63**, 1604-1606, (1973)
- [16] F. Flora, L. Guidicotti «Complete calibration of a Thomson scattering spectrometer system by rotational Raman scattering in H₂», *App. Opt.* **26**, 18, 4001-4008, (1987).
- [17] M. Eliashevich «*Spectroscopie atomique et moléculaire*», изд. «Editorial URSS», Moscou, (2001), en russe
- [18] M.H. Proffitt, J.W. Keto, and L. Frommhold «Collision-induced Raman spectra and diatom polarizabilities of the rare gases – an update», *Can. J. Phys.* **59**, 1459-1474, (1981)
- [19] F. Ratchet, M. Chrysos, and A. Kouzov, Non-linear intermolecular polarization and collision-induced ν_3 Raman transition by gaseous CO₂ in mixture with argon, *J. of Raman Spectroscopy* **34**, 965-971, (2003).
- [20] A.I. Burshtein and S.I. Temkin “*Spectroscopy of Molecular Rotation in Gases and Liquids*”, Cambridge University Press, Cambridge, 1994
- [21] G. Tejada, B. Maté, and S. Montero «Overtone Raman spectrum and molecular polarizability surface of CO₂», *J. Chem. Phys.* **103**, 2, 568-576, (1995)
- [22] A.D. Buckingham «Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces», *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107-142, (1967)
- [23] R. Ward «Calculation of nonlinear optical susceptibilities using diagrammatic perturbation theory», *Rev. Mod. Phys.* **37**, 1-18, (1965)
- [24] P.N. Butcher and F. Cotter «*The elements of nonlinear optics*», Cambridge, University Press, Cambridge, (1990).
- [25] La désignation $(\mathcal{A})_{k'k}$ correspond à l'élément de matrice $\langle k' | \mathcal{A} | k \rangle$ de l'opérateur \mathcal{A} .

- [26] J.F. Ward «Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities Using Diagrammatic Perturbation Theory», *Rev. Mod. Phys.* **37**, 1-18, (1965).
- [27] R. Wallace, «Diagrammatic perturbation theory of multiphoton transitions», *Mol. Phys.* **11**, 457-470, (1966)
- [28] D.P. Gray and T. Thirunamachandran, «*Molecular Quantum Electrodynamics*», Dover, Mineola, NY, (1998)
- [29] C.G. Gray, K.E. Gubbins, «*Theory of molecular fluids*», Clarendon Press, Oxford, (1984)
- [30] M. Bulanin et A. Kouzov «Les transitions simultanées dans les spectres de diffusion, qui sont induits par les interactions entre des molécules», *Optique et spectroscopie.* **53**, 266-269, (1982), en russe.
- [31] V. Teboul, Y. Le Duff, and T. Bancewicz «Collision-induced scattering in CO₂ gas», *J. Chem. Phys.* **103**, 4, 1384-1390, (1995)
- [32] D. Varshalovich, D. Moskalev et V. Hersonsky. «Théorie des quanta de moment angulaire», «Nauka», Leningrad, (1975), en russe.
- [33] T. Bancewicz, V. Teboul, and Y. Le Duff «High-frequency interaction-induced rototranslational scattering from gaseous nitrogen», *Phys. Rev. A* **46**, 1349-1356, (1992)
- [34] T.I. Cox and P.A. Madden «A comparative study of the interaction induced spectra of liquid CS₂. I. Intensities», *Mol. Phys.* **39**, 1487-1506, (1980)
- [35] J.D. Poll and J.L. Hunt «On the moments of the pressure-induced spectra of gases», *Can. J. Phys.* **54**, 461-470, (1976)
- [36] V. Berestetsky, E. Lifshits et L. Pitaevsky «*Electrodynamique quantique*», «Nauka», Moscou, (1989), en russe.
- [37] A. Haskopoulos, G. Maroulis «Dipole and quadrupole (hyper)polarizability for the asymmetric stretching of carbon dioxide: Improved agreement between theory and experiment», *Chem. Phys. Lett.* **417**, 235–240, (2006)
- [38] G.S. Medziora and G.C. Schatz «Calculating dipole and quadrupole polarizabilities relevant to surface enhanced Raman spectroscopy», *Spectrochimica Acta A* **55**, 625-638, (1999)
- [39] R. Bukowski, J. Sadlej, B. Jeziorski, P. Jankowski, K. Szalewicz, S. A. Kucharski, H. L. Williams and B. M. Rice «Intermolecular potential of carbon

- dioxide dimer from symmetry-adapted perturbation theory», *J. Chem. Phys.* **110**, 8, 3785-3803, (1999)
- [40] J. M. Hutson, A. Ernesti, M. M. Law, C. F. Roche, R. J. Wheatley «The intermolecular potential energy surface for CO₂-Ar: Fitting to high-resolution spectroscopy of Van der Waals complexes and second virial coefficients», *J. Chem. Phys.* **105**, 20, 9130-9140, (1996)
- [41] S. Bock, E. Bich, and E. Vogel «A new intermolecular potential energy surface for carbon dioxide from ab initio calculations», *Chem. Phys.* **257**, 147-156 (2000)
- [42] G. Maroulis «Electric (hyper) polarizability derivatives for the symmetric stretching of carbon dioxide», *Chem. Phys.* **291**, 81-95, (2003)
- [43] T.D. Kolomiitsova, A.V. Lyaptsev, and D.N. Shchepkin «Determination of parameters of the dipole moment of the CO₂ molecule», *Optics and Spectr.* **88**, 5, 648-660, (2000)
- [44] A. Borysow and M. Moraldi «Effects of Anisotropic Interaction on Collision-Induced Absorption by Pairs of Linear Molecules», *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3687-3689 (1992).
- [45] M. Gruszka and A. Borysow «Spectral moments of collision-induced absorption of CO₂ pairs: The role of the intermolecular potential», *J. Chem. Phys.* **101**, 3573-3580 (1994)
- [46] S. Bock, E. Bich, and E. Vogel «A new intermolecular potential energy surface for carbon dioxide from ab initio calculations», *Chem. Phys.* **257**, 147-156 (2000)
- [47] M. Gruszka and A. Borysow «New analysis of the spectral moments of collision induced absorption in gaseous N₂ and CO₂», *Mol. Phys.* **88**, 1173-1185 (1996)
- [48] W. Ho, G. Birnbaum, and A. Rosenberg «Far-Infrared Collision-Induced Absorption in CO₂. I. Temperature Dependence», *J. Chem. Phys.* **55**, 1028-1038 (1971).
- [49] I.R. Dagg, A. Anderson, S. Yan, W. Smith, C.G. Joslin, and L.A.A. Read «The quadrupole moment of cyanogen: a comparative study of collision-induced

- absorption in gaseous $C_2 N_2$, CO_2 , and mixtures with argon», *Can. J. Phys.* **64**, 1475-1481 (1986).
- [50] C.S. Murthy, K. Singer, and I.R. McDonald «Interaction site models for carbon dioxide», *Mol. Phys.* **44**, 135-143 (1981)
- [51] C.S. Murthy, S.F. O'Shea, and I.R. McDonald «Electrostatic Interactions in Molecular Crystals: Lattice dynamics of solid nitrogen and carbon dioxide», *Mol. Phys.* **50**, 531-541 (1983)
- [52] A. Kumar and W. J. Meath «Integrated dipole oscillator strengths and dipole properties for Ne, Ar, Kr, Xe, HF, HCl, and HBr», *Can. J. Chem.* **63**, 1616-1630 (1985).
- [53] S. Coriani, C. Hättig, and A. Rizzo «The electric-field-gradient birefringence of Helium, Neon, Argon and SF_6 », *J. Chem. Phys.* **111**, 7828-7836, (1999)
- [54] A.P. Kouzov, «Spectral band wings and rate constants of rotational relaxation as data source on molecular torques», *Mol. Phys.* **94**, 627-642, (1998)

Appendice A

L'énergie d'interaction entre le 2^{l_a} -multipôle et le 2^{l_b} -multipôle $Q_a^{(l_a)}$ et $Q_b^{(l_b)}$ s'écrit:

$$W_{l_a l_b} = A_{l_a l_b} (-1)^l \Pi_l \left\{ Q_a^{(l_a)} \otimes F_b^{(l_a)}(l_b) \right\}^{(0)}, \quad (\text{a.1})$$

où $F_b^{(l_a)}(l_b) = \left\{ Q_b^{(l_b)} \otimes C^{(l)}(\Omega) \right\}^{(l_a)} R^{-1-l}$ et $\left\{ A^{(r)} \otimes B^{(s)} \right\}^{(t)}$ définit la convolution de deux

tenseurs de rangs respectifs r et s dans le tenseur t ; $A_{l_a l_b} = (-1)^{l_b} \sqrt{\frac{(2l)!}{(2l_a)!(2l_b)!}}$;

$\Pi_{ab\dots c} = \sqrt{(2a+1)(2b+1)\dots(2c+1)}$; $C^{(l)}$ sont les harmoniques sphériques de Racah [32] de rang $l = l_a + l_b$; $\mathbf{R} = (R, \Omega) = \overline{ab}$.

Appendice B

L'amplitude de transition s'écrit :

$$U_{2,1} = -S_D \sqrt{6} \sum_{k_a k_b} \hbar^{-2} \omega_{k_a i_a}^{-1} (\omega_{k_a i_a} + \omega_{k_b i_b})^{-1} \left(\left(\mu_a^{(1)} \right)_{k_a i_a}, e_1^{(1)} \right) \left(\left(\mu_b^{(1)} \right)_{k_b i_b}, e_2^{*(1)} \right) \times \left(\left(\mu_a^{(1)} \right)_{f_a k_a} \otimes \left(\mu_b^{(1)} \right)_{f_b k_b} \right)^{(2)}, C^{(2)}(\Omega) \quad (\text{b.1})$$

où S_D détermine la sommation sur les diagrammes. Pour simplifier, nous considérons en détail seulement le diagramme qui est montré sur la figure 4.4. Nous dégagons ensuite les

facteurs de polarisation $\Phi_2^{(r)} = \{e_1^{(1)} \otimes e_2^{(1)}\}^{(r)}$ dans $\left(\left(\mu_a^{(1)} \right)_{k_a i_a}, e_1^{(1)} \right) \left(\left(\mu_b^{(1)} \right)_{k_b i_b}, e_2^{*(1)} \right)$, et

nous les réduisons avec $\left\{ \mu_c^{(1)} \otimes \mu_c^{(1)} \right\}^{(t)}$ ($c = a, b$) [32].

Appendice C

Les polarisabilités dipôle-dipôle $\hat{\alpha}$ et dipôle-quadrupôle \hat{A} .

Le tenseur de la polarisabilité ordinaire $\alpha^{(n)} = \alpha_n C^{(n)}$ se transforme comme le produit irréductible $\{\mu^{(1)} \otimes \mu^{(1)}\}^{(n)}$. Pour la définition des amplitudes α_n , nous faisons coïncider l'axe du laboratoire OZ avec l'axe moléculaire; nous prenons ensuite en compte la

disparition de tous les termes $C_m^{(n)}$ à l'exception de $C_0^{(n)} = 1$. Il faut en outre prendre en considération le fait que la molécule linéaire possède deux composantes indépendantes α_{ZZ} et $\alpha_{XX} = \alpha_{YY}$. De plus, il faut utiliser les expressions explicites des composantes sphériques de la polarisabilité et les valeurs numériques des coefficients de Clebsch-Gordan C_{1m1-m}^{n0} [32], ce qui donne :

$$\alpha_0 = -\frac{Tr\hat{\alpha}}{\sqrt{3}}; \alpha_2 = \sqrt{\frac{2}{3}}(\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX}) \quad (c.1)$$

Il est clair que les amplitudes sont proportionnelles aux invariants standards de la polarisabilité $\alpha = \frac{1}{3}Tr\hat{\alpha}$ et $\Delta\alpha = \alpha_{ZZ} - \alpha_{XX}$. Le tenseur de la polarisabilité dipôle-quadrupôle $A^{(n)}$ se transforme comme $A^{(n)} \propto \left\{ \mu^{(1)} \otimes Q^{(2)} \right\}^{(n)}$. Dans le système des coordonnées moléculaires, le tenseur \hat{A} se caractérise par deux composantes cartésiennes indépendantes $A_{Z,ZZ}$ et $A_{X,ZX}$, d'où nous obtenons :

$$\begin{aligned} A_1 &= -\sqrt{\frac{2}{5}}(A_{Z,ZZ} + 2A_{X,ZX}); \\ A_3 &= \sqrt{\frac{3}{5}}(A_{Z,ZZ} - \frac{4}{3}A_{X,ZX}) \end{aligned} \quad (c.2)$$

La polarisabilité mixte E1-M1

Pour le rotateur libre linéaire rigide, la diffusion E1-M1 est permise seulement pour les molécules qui n'ont pas de centre d'inversion. Dans le cas des vibrations des molécules qui ont un centre d'inversion, les éléments de matrice ne sont non nuls que pour les transitions $g \rightarrow u$. Pour les molécules linéaires, le tenseur \hat{G} est antisymétrique et $G_{X,Y} = -G_{Y,X} = G$ dans le système de coordonnées moléculaires. Dans le cas $r = 1$, nous obtenons :

$$G^{(1)} = i\sqrt{2}GC^{(1)}(\Omega), \quad (c.3)$$

Tous les autres termes ($r \neq 1$) valent zéro.

L'hyperpolarisabilité dipôle- dipôle- dipôle $\hat{\beta}$.

Dans le cas de la vibration antisymétrique linéaire, ce tenseur se caractérise par deux éléments de matrice indépendants β_{ZZZ} et β_{XXZ} dans le système de coordonnées

moléculaires. Notons que quand nous calculons l'intensité, ces éléments sont remplacés par les éléments de matrice de transition de l'état fondamental à l'état excité v_3 . La définition des composantes irréductibles du tenseur $\hat{\beta}$ dépend du rang r du tenseur de la polarisabilité induite :

$$\beta_r^{(n)} \propto \left\{ \left\{ \mu^{(1)} \otimes \mu^{(1)} \right\}^{(r)} \otimes \mu^{(1)} \right\}^{(n)} = \beta_n(r) C^{(n)}(\Omega), \quad (\text{c.4})$$

Dans le système de coordonnées moléculaires, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \beta_1(0) &= -\frac{1}{\sqrt{3}}(\beta_{ZZZ} + 2\beta_{XXZ}) \\ \beta_1(2) = \beta_2(1) &= -2\sqrt{\frac{1}{15}}(\beta_{ZZZ} + 2\beta_{XXZ}). \\ \beta_3(2) &= \sqrt{\frac{2}{5}}(\beta_{ZZZ} - 4\beta_{XXZ}) \end{aligned} \quad (\text{c.5})$$

L'hyperpolarisabilité dipôle- dipôle- quadripôle \hat{B} .

Les tenseurs \hat{B} de l'hyperpolarisabilité dipôle- dipôle- quadripôle et ces amplitudes $B_n(r)$ sont:

$$B_r^{(n)} \propto \left\{ \left\{ \mu^{(1)} \otimes \mu^{(1)} \right\}^{(r)} \otimes Q^{(2)} \right\}^{(n)} = B_n(r) C^{(n)}(\Omega), \quad (\text{c.6})$$

où le rang $r = 0, 2$ correspond à la contribution B dans la polarisabilité induite de rang r . Il y a donc 6 combinaisons différentes : $(r = 0, n = 0)$; $(2, 0)$; $(2, 1)$; $(2, 2)$; $(2, 3)$ et $(2, 4)$. Dans le cas de la molécule centrosymétrique, les valeurs impaires de n sont interdites, ce qui fait qu'il ne reste que quatre tenseurs. Les combinaisons de ces tenseurs sont exprimées par quatre composantes irréductibles cartésiennes $B_{ZZ,ZZ}$, $B_{XX,ZZ}$, $B_{XX,XX}$ et $B_{XZ,XZ}$. On peut trouver :

$$B_0(2) = \sqrt{\frac{2}{15}}(B_{ZZ,ZZ} + B_{XX,ZZ} + 4B_{XX,XX} + 4B_{XZ,XZ}) = \sqrt{\frac{15}{2}}B, \quad (\text{c.7})$$

où $B = \frac{2}{15}(B_{ZZ,ZZ} + B_{XX,ZZ} + 4B_{XX,XX} + 4B_{XZ,XZ})$ est déterminé de sorte que seule une composante reste non nulle dans le cas des atomes qui sont dans un état S.

Les autres amplitudes sont :

$$\begin{aligned}
B_2(0) &= -\frac{1}{\sqrt{3}}(B_{ZZ,ZZ} + 2B_{XX,ZZ}) \\
B_2(2) &= \frac{2}{\sqrt{21}}(3B_{XX,ZZ} - B_{ZZ,ZZ} - 2B_{XZ,XZ} + 4B_{XX,XX}) \quad , \\
B_4(2) &= \frac{2}{\sqrt{105}}(3B_{ZZ,ZZ} - 2B_{XX,ZZ} - 8B_{XZ,XZ} + 2B_{XX,XX})
\end{aligned} \tag{c.8}$$

Quand la particule considérée est un atome $B_{XX,ZZ} = -B/2$; $2B_{XZ,XZ} = 3B/4$ et toutes les amplitudes sont nulles sauf $B_0(2)$. Ainsi, dans le cas de l'interaction avec un atome, l'hyperpolarisabilité B contribue à la partie anisotrope de la polarisabilité induite.

Appendice D

Le calcul des composantes anisotropes de la fonction de distribution binaire.

Considérons la composante de la fonction de distribution qui se caractérise par les rangs L , l_a et l_b . Nous avons :

$$G_{Ll_al_b}(R) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^3 \Pi_{l_al_b}^2 \int \exp(-W/k_B T) \left(\Phi_{l_al_b}^{(L)}, C^{(L)}(\Omega)\right)^* d\Omega d\Omega_a d\Omega_b, \tag{d.1}$$

où l'on prend en compte la normalisation de la fonction. L'axe Oz est dirigé le long de \mathbf{R} , ce qui fait que $C_M^{(L)} = \delta_{M0}$ et

$$\begin{aligned}
\left(\Phi_{l_al_b}^{(L)}, C^{(L)}(\Omega)\right)^* &= \Phi_{l_al_b0}^{(L)*} = C_{l_a0l_b0}^{L0} P_0^{(l_a)}(\theta'_a) P_0^{(l_b)}(\theta'_b) + \\
&+ \sum_{m=1}^{\min(l_a, l_b)} (-1)^m C_{l_a m l_b - m}^{L0} \Psi_m^{(l_a)}(\theta'_a) \Psi_m^{(l_b)}(\theta'_b) \left[e^{im\varphi'} + (-1)^{l_a+l_b+L} e^{-im\varphi'} \right],
\end{aligned} \tag{d.2}$$

où $C_m^{(l)} = e^{im\varphi} \Psi_m^{(l)}(\theta)$; $\Psi_{-m}^{(l)}(\theta) = (-1)^m \Psi_m^{(l)}(\theta)$; $\Psi_m^{(l)}(\theta) = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_m^{(l)}(\theta)$ et $P_m^{(l)}(\theta)$

sont les fonctions de Legendre associées. Le potentiel intermoléculaire est invariant par rapport à l'inversion; d'autre part, le terme (l_a, l_b, L) acquiert le facteur de phase $(-1)^{l_a+l_b+L}$ pendant l'inversion. Ainsi, $(-1)^{l_a+l_b+L} = 1$; la fonction $\Phi_{l_al_b0}^{(L)}$ est donc réelle et est égale à :

$$\begin{aligned} \Phi_{l_a l_b 0}^{(L)} &= (-1)^L \Pi_L \left[\begin{pmatrix} L & l_a & l_b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} P_0^{(l_a)}(\theta'_a) P_0^{(l_b)}(\theta'_b) \right. \\ &+ 2 \sum_{m=1}^{\min(l_a, l_b)} (-1)^m \begin{pmatrix} L & l_a & l_b \\ 0 & m & -m \end{pmatrix} \sqrt{\frac{(l_a - m)!(l_b - m)!}{(l_a + m)!(l_b + m)!}} \cos(m\varphi') P_m^{(l_a)}(\theta'_a) P_m^{(l_b)}(\theta'_b) \left. \right]. \end{aligned} \quad (d.3)$$

L'intégration sur les angles donne :

$$G_{Ll_a l_b}(R) = \frac{\Pi_{l_a l_b}^2}{8\pi} \iiint \exp(-V/k_B T) \Phi_{l_a l_b 0}^{(L)} d\theta'_a d\theta'_b d\varphi'. \quad (d.4)$$

Appendice E

La contribution translationnelle pour le moment d'ordre deux.

On peut écrire l'expression (5.15) de la façon suivante :

$$\begin{aligned} & \sum_{\Lambda_1 \lambda_1 \lambda_{1a} \lambda_{1b} \Lambda_2 \lambda_2 \lambda_{2a} \lambda_{2b} c_1 c_2 h} (-1)^{1+h+r} \left\langle \left(D^{(h)} B_r, D^{(h)} B_r \right) \right\rangle = \\ &= \Pi_{rr} \sum \Pi_{c_1 c_2 h h} (-1)^{1+h+r+c_2+\Lambda_1} \sum_g \left\{ \begin{matrix} 1 & \lambda_1 & c_1 \\ \Lambda_1 & h & r \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & \lambda_2 & c_2 \\ \Lambda_2 & h & r \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} c_1 & \Lambda_1 & h \\ \Lambda_2 & c_2 & g \end{matrix} \right\} \cdot (e.1) \\ & \times \left\langle \left(\left\{ F^{(c_1)} \otimes F^{(c_2)} \right\}^{(g)}, \left\{ \Phi_{\lambda_{1a} \lambda_{1b}}^{(\Lambda_1)} \otimes \Phi_{\lambda_{2a} \lambda_{2b}}^{(\Lambda_2)} \right\}^{(g)} \right) \right\rangle \end{aligned}$$

Là-dessus nous pouvons faire la somme sur h et diminuer le nombre de symboles 6j jusqu'à deux. Le tenseur $F^{(c)}$ est

$$F^{(c)} = C^{(c)}(\Omega) \left[C_{\lambda 0 1 0}^{c 0} \frac{\partial F}{\partial R} + \alpha_{c\lambda} \frac{F}{R} \right], \quad (e.2)$$

où $\alpha_{c\lambda} = -[\lambda\sqrt{(\lambda+1)}\delta_{c\lambda+1} + (\lambda+1)\sqrt{\lambda}\delta_{c\lambda-1}]$. La convolution de $F^{(c_1)}$ et $F^{(c_2)}$ donne

$\left\{ F^{(c_1)} \otimes F^{(c_2)} \right\}^{(g)} = C^{(g)} C_{c_1 0 c_2 0}^{g 0} \left[\begin{matrix}] \\ c_1 \end{matrix} \left[\begin{matrix}] \\ c_2 \end{matrix} \right]$. La sommation des termes croisés, qui sont les

produits de $C_{\lambda 0 1 0}^{c 0}$ et $\alpha_{c\lambda}$ par c_1 et c_2 , donne un résultat nul [54] ; la sommation des

termes non croisés est décrit dans la référence [54]. Ensuite, nous réalisons la moyenne

statistique avec la fonction de distribution $G = \sum_{Ll_a l_b} G_{Ll_a l_b}(R) \left(\Phi_{l_a l_b}^{(L)}, C^{(L)}(\Omega) \right)$. Après

l'intégration sur les angles Ω , Ω_a et Ω_b , nous obtenons :

$$\begin{aligned}
& \left\langle \left(C^{(L)}(\Omega), \Phi_{l_a l_b}^{(L)} \right) \left(C^{(g)}(\Omega), \left\{ \Phi_{\lambda_{1a} \lambda_{1b}}^{(\Lambda_1)} \otimes \Phi_{\lambda_{2a} \lambda_{2b}}^{(\Lambda_2)} \right\}^{(g)} \right) \right\rangle_{ang} \\
& = 64\pi^3 \frac{\Pi_{\Lambda_1 \Lambda_2}}{\Pi_{l_a l_b}} \delta_{Lg} \begin{Bmatrix} \lambda_{1a} & \lambda_{1b} & \Lambda_1 \\ \lambda_{2a} & \lambda_{2b} & \Lambda_2 \\ l_a & l_b & L \end{Bmatrix} C_{\lambda_{1a} 0 \lambda_{2a} 0}^{l_a 0} C_{\lambda_{1b} 0 \lambda_{2b} 0}^{l_b 0} C_{l_a 0 l_b 0}^{L0}
\end{aligned} \tag{e.3}$$

Finalement, nous obtenons la formule (5.16).

La contribution rotationnelle pour le moment d'ordre deux.

Le cas $g = 0$.

Considérons la somme :

$$\begin{aligned}
& \sum_h (-1)^{1+h+r} \left\langle \left(G^{(h)}, G^{(h)} \right) \right\rangle = \\
& = \sum_{hc\mu_a} (-1)^{1+h+r} (-1)^{\Lambda_2 + \lambda_{2a} + h + \lambda_{2a} + \lambda_{2b} + c_2} (-1)^{\Lambda_1 + \lambda_{1a} + h + \lambda_{1a} + \lambda_{1b} + c_1} \Pi_{c_1 c_2 \mu_{1a} \mu_{2a} \Lambda_1 \Lambda_2} \\
& \times \begin{Bmatrix} 1 & \Lambda_1 & c_1 \\ \lambda_{1a} & h & r \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda_{1a} & \mu_{1a} \\ \lambda_{1b} & c_1 & \Lambda_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \Lambda_2 & c_2 \\ \lambda_{2a} & h & r \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda_{2a} & \mu_{2a} \\ \lambda_{2b} & c_2 & \Lambda_2 \end{Bmatrix} \\
& \times \alpha_{\mu_{1a} \lambda_{1a}} \alpha_{\mu_{2a} \lambda_{2a}} \left\langle \left(\left\{ \Phi_{\mu_{1a} \lambda_{1b}}^{(c_1)} \otimes C^{(\lambda_1)}(\Omega) \right\}^{(h)}, \left\{ \Phi_{\mu_{2a} \lambda_{2b}}^{(c_2)} \otimes C^{(\lambda_2)}(\Omega) \right\}^{(h)} \right) \right\rangle
\end{aligned} \tag{e.4}$$

$$\begin{aligned}
& \left\langle \left(\left\{ \Phi_{\mu_{1a} \lambda_{1b}}^{(c_1)} \otimes C^{(\lambda_1)}(\Omega) \right\}^{(h)}, \left\{ \Phi_{\mu_{2a} \lambda_{2b}}^{(c_2)} \otimes C^{(\lambda_2)}(\Omega) \right\}^{(h)} \right) \right\rangle \\
& = (-1)^{c_1 + \lambda_{1a}} \Pi_{hh} \sum \frac{\Pi_{c_1 c_2}}{\Pi_{l_a l_b}} \begin{Bmatrix} \mu_{1a} & \lambda_{1b} & c_1 \\ \mu_{2a} & \lambda_{2b} & c_2 \\ l_a & l_b & L \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} c_1 & \lambda_{1a} & h \\ \lambda_{2a} & c_2 & L \end{Bmatrix} C_{\lambda_{1a} 0 \lambda_{2a} 0}^{L0} C_{\mu_{1a} 0 \mu_{2a} 0}^{l_a 0} C_{\lambda_{1a} 0 \lambda_{2a} 0}^{l_b 0}
\end{aligned} \tag{e.5}$$

Au début, nous faisons la somme sur h , c_1 et c_2 :

$$\begin{aligned}
& \sum_h (-1)^{1+h+r} \left\langle \left(G^{(h)}, G^{(h)} \right) \right\rangle = \\
& = \sum (-1)^{\Lambda_2 + \lambda_{1a} + l_a + \mu_{1a}} \frac{\Pi_{\mu_{1a} \mu_{2a} \Lambda_1 \Lambda_2}}{\Pi_{l_a l_b}} \alpha_{\mu_{1a} \lambda_{1a}} \alpha_{\mu_{2a} \lambda_{2a}} \begin{Bmatrix} \lambda_{1a} & \lambda_{1b} & \Lambda_1 \\ \lambda_{2a} & \lambda_{2b} & \Lambda_2 \\ l_a & l_b & L \end{Bmatrix} \times, \tag{e.6} \\
& \times \begin{Bmatrix} \Lambda_1 & L & \Lambda_2 \\ \lambda_{2a} & r & \lambda_{1a} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \mu_{1a} & \mu_{2a} & l_a \\ \lambda_{2a} & \lambda_{1a} & 1 \end{Bmatrix} C_{\mu_{1a} 0 \mu_{2a} 0}^{l_a 0} C_{\lambda_{1a} 0 \lambda_{2a} 0}^{l_b 0} C_{\lambda_{1a} 0 \lambda_{2a} 0}^{L0}
\end{aligned}$$

Ensuite, nous faisons la somme sur μ_{1a} et μ_{2a} , comme dans la référence [54] dans le cas de la contribution roto-translotionnelle. Puis, nous multiplions le résultat par la valeur

moyenne du facteur cinétique $\gamma_a^{(0)} = \left\{ \Lambda_a^{(1)} \otimes \Lambda_a^{(1)} \right\}^{(0)}$, et, de ce fait, nous obtenons la contribution à la partie de rotationnelle du moment d'ordre deux (5.22)

Le cas $g = 2$.

Considérons la convolution $\left\{ G^{(h_1)} \otimes G^{(h_2)} \right\}^{(2)}$:

$$\begin{aligned} \left\{ G^{(h_1)} \otimes G^{(h_2)} \right\}^{(2)} &= \Pi_{rr} \sum_{c\mu_a} \Pi_{c_1\mu_{1a}\Lambda_1 c_2\mu_{2a}\Lambda_2} (-1)^{\Lambda_1+\lambda_1+h_1+\lambda_{1a}+c_1+\Lambda_2+h_2+\lambda_{2a}+c_2} \times \\ &\times \begin{Bmatrix} 1 & \Lambda_1 & c_1 \\ \lambda_1 & h_1 & r \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda_{1a} & \mu_{1a} \\ \lambda_{1b} & c_1 & \Lambda_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \Lambda_2 & c_2 \\ \lambda_2 & h_2 & r \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & \lambda_{2a} & \mu_{2a} \\ \lambda_{2b} & c_2 & \Lambda_2 \end{Bmatrix} \times \quad (e.7) \\ &\times \alpha_{\mu_{1a}\lambda_{1a}} \alpha_{\mu_{2a}\lambda_{2a}} \left\{ \left\{ \Phi_{\mu_{1a}\lambda_{1b}}^{(c_1)} \otimes C^{(\lambda_1)}(\Omega) \right\}^{(h_1)} \otimes \left\{ \Phi_{\mu_{2a}\lambda_{2b}}^{(c_2)} \otimes C^{(\lambda_2)}(\Omega) \right\}^{(h_2)} \right\}^{(2)} \end{aligned}$$

Les regroupements et la moyenne sur Ω et sur Ω_b donnent :

$$\begin{aligned} &\left\langle \left\{ \left\{ \Phi_{\mu_{1a}\lambda_{1b}}^{(c_1)} \otimes C^{(\lambda_1)}(\Omega) \right\}^{(h_1)} \otimes \left\{ \Phi_{\mu_{2a}\lambda_{2b}}^{(c_2)} \otimes C^{(\lambda_2)}(\Omega) \right\}^{(h_2)} \right\}^{(2)} \right\rangle_{\Omega, \Omega_b} = \\ &= (4\pi)^2 \sum_{rtu} (-1)^{u+l_a} \frac{\Pi_{rl_b c_1 c_2 t u u h_1 h_2}}{\Pi_{Ll_a l_b}} \begin{Bmatrix} c_1 & \lambda_1 & h_1 \\ c_2 & \lambda_2 & h_2 \\ u & t & 2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \mu_{1a} & \lambda_{1b} & c_1 \\ \mu_{2a} & \lambda_{2b} & c_2 \\ r & l_b & u \end{Bmatrix} \times \quad (e.8) \\ &\times \begin{Bmatrix} r & u & l_b \\ L & l_a & 2 \end{Bmatrix} C_{\lambda_1 0 \lambda_2 0}^{t 0} C_{\mu_{1a} 0 \mu_{2a} 0}^{r 0} C_{\lambda_{1b} 0 \lambda_{2b} 0}^{l_b 0} C_{l_a 0 r 0}^{2 0} C_a^{(2)} \end{aligned}$$

Nous pouvons réécrire $\gamma_a^{(2)} = \left\{ \Lambda_a^{(1)} \otimes \Lambda_a^{(1)} \right\}^{(2)}$ sous la forme

$\gamma_a^{(2)} = \left(\Lambda_a^{(1)}, \Lambda_a^{(1)} \right) C_{1010}^{20} C^{(2)}(\Psi_a)$, où Ψ_a est l'orientation des vecteurs vitesses angulaires

dans le système de coordonnées du laboratoire. Nous utilisons alors l'orthogonalité de la vitesse angulaire par rapport à l'axe moléculaire et nous obtenons

$\left\langle \left(\gamma_a^{(2)}, C^{(2)}(\Omega_a) \right) \right\rangle = -\sqrt{\frac{2}{3}} k_B T / I$. Ensuite, nous faisons la somme sur $h_1, h_2, c_1, c_2, u, \mu_{1a}$

et μ_{2a} , comme cela est décrit dans la référence [54]. Finalement, nous obtenons que la

contribution du terme $g = 2$ au moment rotationnel est deux fois plus faible que celle du

terme $g = 0$.