Light scattering spectroscopy by atomic gas mixtures

Sophie Dixneuf

▶ **To cite this version:**

Sophie Dixneuf. Light scattering spectroscopy by atomic gas mixtures. Physique [physics]. Université d'Angers, 2006. Français. NNT : . tel-01773264

HAL Id: tel-01773264
https://theses.hal.science/tel-01773264

Submitted on 21 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ D'ANGERS **2006**

N°787

SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION DE LA LUMIÈRE DANS LES MÉLANGES DE GAZ ATOMIQUES

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Physique

ÉCOLE DOCTORALE D'ANGERS

Présentée et soutenue publiquement

le 8 décembre 2006

à l'Université d'Angers

par

Sophie DIXNEUF

Devant le jury ci-dessous :

Christian BOULET, Rapporteur, Professeur, Université Paris Sud

Nadine HALBERSTADT, Rapporteur, DR CNRS, Université Toulouse III

Élisabeth DALIMIER, Examinateur, Professeur, Université Paris VI

Georges JOLICARD, Examinateur, Professeur, Observatoire de Besançon

Michel CHRYSOS, Directeur de thèse, Professeur, Université d'Angers

Florent RACHET, Co-encadrant, Maître de Conférences HDR, Université d'Angers

Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications,

UMR CNRS 6136, Université d'Angers

ED363

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications (POMA) de l'Université d'Angers, dirigé par André Monteil. À travers lui, je tiens à remercier tous les membres de ce laboratoire, permanents ou non, pour leur accueil et leur soutien. Je leur adresse toute ma reconnaissance et ma sympathie.

Cette thèse est avant tout le fruit de la collaboration étroite et cohérente d'une doctorante et de ses "chefs". Alors un Merci particulier à :

- Michel Chrysos, mon directeur de thèse, qui m'a initiée à la mécanique quantique en licence et m'a depuis guidée et conseillée dans mes choix d'orientation. Il a encadré la partie théorique de ce travail de thèse et a largement contribué à une constante dynamisation et diversification de nos recherches.
- Florent Rachet, co-encadrant de cette thèse, qui m'a guidée dans la partie expérimentale. Je le remercie de m'avoir transmis son savoir-faire minutieux (et même sa phobie des photons parasites).

Merci à eux deux pour leur disponibilité envers leurs étudiants, pour leurs grandes qualités pédagogiques et pour leur passion communicative de la belle Science. En me permettant à de nombreuses reprises de présenter les travaux de l'équipe à l'extérieur, ils m'ont d'autre part témoigné leur confiance et m'ont incitée à me surpasser.

Je tiens également à saluer le professeur Humberto Soscún, directeur du laboratoire de Chimie Inorganique Théorique de l'Université du Zulia, Maracaïbo, Vénézuéla. Je le remercie de m'avoir accueillie chaleureusement dans son laboratoire pour une initiation aux calculs *ab initio* de polarisabilités induites dans les petits complexes van der Waals.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury, éminents scientifiques qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et se sont rendus disponibles pour assister à la soutenance.

Outre les deux jurés qui ont encadré cette thèse, je tiens à remercier individuellement :

- Nadine Halberstadt et Christian Boulet, rapporteurs de cette thèse, pour avoir lu avec attention ce manuscrit et en avoir fait des commentaires pertinents, aussi bien ciblés que généraux ;
- Georges Jolicard, examinateur et président du jury, pour ses précisions utiles ;
- Élisabeth Dalimier, examinatrice, pour m'avoir entre autres permis de prendre la parole en tant que conférencière invitée lors de la $17^{ème}$ édition de *International Conference on Spectral Line Shapes* (ICSLS), qu'elle a organisée à l'Université Pierre et Marie Curie en juin 2004.

Enfin, je remercie l'ensemble des membres du jury pour continuer à me prodiguer de précieux conseils quant à mon avenir professionnel dans le milieu de la recherche.

Plus personnellement, je remercie mon entourage proche pour son soutien et sa compréhension. À mes amis enseignants, Jean et Claude. À mes amis choristes. À mes amis moniteurs CIES et à leurs conjoints. À mes amis de lycée, Thomas et Catherine. À mes amis de premier cycle universitaire, Vincent et François-Xavier. À Meryem et Francesca. Et un merci particulier à Nasser-Edine, qui a empli ma vie de poésie. Nos moments de détente en cette année particulière m'ont été d'un grand réconfort. Merci à tous.

Je dédie enfin cette thèse à mes parents. Je les remercie de l'éducation qu'ils m'ont donnée, et notamment de la valeur qu'ils accordent au travail. Qu'ils voient en cette thèse un témoignage de ma reconnaissance et de mon admiration face à leur courage et leur fierté. Puis à Yannick, Joëlle et Laurence, mon frère et mes soeurs et ...

... en mémoire de Nadine,
à ses enfants.

Table des matières

1 Introduction **3**

2 Simulation des spectres CILS par les mélanges de gaz rares **7**

2.1 Résolution de l'équation radiale de Schrödinger 9

2.1.1 Étude d'un potentiel effectif d'interaction modèle 10

2.1.2 États des dimères et continuum basse fréquence (LF) 12

2.1.3 États du continuum haute fréquence (HF) 14

2.1.4 Normalisation des fonctions d'ondes 14

2.2 Calcul des intensités spectrales théoriques 17

2.2.1 Poids statistique nucléaire 18

2.2.2 Fonction de partition 21

2.2.3 Formules finales des intensités Raman absolues par une paire hétéronucléaire . . . 23

2.3 Construction des modèles de polarisabilité induite 25

2.3.1 Modèle asymptotique dipôle induit - dipôle 25

2.3.2 Modèle à courte portée 27

2.4 Portée de la polarisabilité à température ambiante 33

2.4.1 Moments spectraux : représentations fréquentielle et spatiale 33

2.4.2 Limite spectrale 35

2.5 Potentiels et polarisabilités testés 38

2.5.1 Motivations pour le choix des systèmes $NeAr$ et $KrXe$ 38

2.5.2 Les modèles de potentiel d'interaction 39

2.5.3 Les modèles d'invariants de la polarisabilité induite 42

2.6 Structure ro-vibrationnelle des spectres des dimères 48

2.6.1 Spectre anisotrope des dimères $NeAr$ 49

2.6.2 Spectre anisotrope des dimères $KrXe$ 55

2.7 Spectres roto-translationnels 56

2.7.1 Spectres $NeAr$, anisotrope et isotrope 56

2.7.2 Spectres $KrXe$, anisotrope et isotrope 60

2.8 Conclusion 62

3 Expériences CILS par les mélanges de gaz rares **65**

3.1 Dispositif expérimental 67

3.1.1 Matériel 67

3.1.2 Précautions de manipulation 73

3.1.3 Mesure des intensités de diffusion anisotrope et isotrope 73

3.2 Extraction de l'intensité de mélange en unité absolue 75

3.2.1 Extraction du signal binaire 76

3.2.2 Calibration en unité absolue 77

3.2.3 Les rapports de densités étudiés en mélange 80

3.2.4 Conversion pression-densité 80

3.3 Résultats : comparaison expérience et théorie 82

3.3.1 Spectres $NeAr$ 85

3.3.2 Spectres anisotropes $(Kr)_2$, $(Xe)_2$ et $KrXe$ 99

3.4 Conclusion 106

4 Inversion spectrale **109**

4.1 Principe de l'inversion 111

4.1.1 Moments radiaux classiques 111

4.1.2 Approximation des profils spectraux "classiques" 113

4.1.3 Les fonctions des invariants de la polarisabilité induite 114

4.1.4 Algorithme 115

4.2 Résultats 117

4.2.1 Anisotropie de l'argon 118

4.2.2 Trace de l'argon 130

4.2.3 Anisotropie du néon 137

4.2.4 Trace du néon 144

4.3 Conclusion 150

5 Anisotropie dépourvue de singularité à l'origine **151**

6 Conclusion **155**

Chapitre 1

Introduction

Dans un gaz atomique inerte, infiniment dilué, les atomes sont optiquement isotropes du fait de leur symétrie sphérique. En revanche, dans un gaz de faible densité, les forces d'interaction de van der Waals ainsi que les polarisabilités induites entre les paires d'atomes du milieu brisent cette symétrie. L'empreinte spectrale de ces interactions est un profil de diffusion de la lumière induite par collisions à deux corps. Il est caractérisé par des intensités Raman continûment décroissantes de part et d'autre de la fréquence excitatrice. Ses ailes spectrales sont de nature fortement dépolarisée pour la plupart des gaz atomiques. Leur connaissance précise sur un large domaine spectral est indispensable à la détermination de nombre de propriétés électro-optiques macroscopiques du milieu, mais surtout à la connaissance précise de la structure des faibles interactions induites dans la paire atomique, particulièrement aux courtes séparations. Depuis le début des années 80 et les travaux pionniers du groupe de Frommhold dans le domaine des complexes atomiques de faible interaction [1], l'étude de tels systèmes reste bien souvent une gageure, tant sur le plan théorique qu'expérimental. Alors que les gaz rares purs ont été l'objet de nombreuses investigations dans le domaine, les spectres Raman induits par les mélanges atomiques demeurent *terra incognita*. Cette lacune s'explique d'abord par le fait que le moment dipolaire nul d'une paire atomique homonucléaire la rend inactive en spectroscopie d'absorption induite par collisions (CIA). La spectroscopie de diffusion de la lumière induite par collisions (CILS) est donc le seul outil spectroscopique capable de sonder efficacement ces interactions induites entre deux atomes de même espèce. D'autre part, l'étude des mélanges nécessite une adaptation non triviale des traitements théorique et expérimental destinés jusque là aux gaz purs. Ce travail de thèse a consisté à obtenir et analyser, pour la première fois, les profils spectraux théoriques et expérimentaux induits par deux mélanges a : b de gaz rares, le néon : argon et le krypton : xénon.

Dans la première partie de ce rapport, nous décrirons le traitement quantique de la simulation des spectres induits par les paires de gaz rares, en particulier hétéronucléaires. Après résolution de l'équation de Schrödinger spatiale, nous détaillerons comment varie, selon la nature homo- ou hétéro-nucléaire de la paire, la somme sur tous les états et le poids statistique nucléaire relatif à la parité du nombre quantique rotationnel. Pour une simulation fiable des spectres, des modèles sophistiqués de potentiel d'interaction

et de polarisabilité induite doivent être connus en fonction de la distance interatomique. Des modèles éprouvés de potentiels d'interaction, semi-empiriques ou issus de calculs de chimie quantique, existent dans la littérature pour la plupart des paires homo- et hétéro-nucléaires de gaz rares. En revanche, alors qu'une pléthore de modèles de polarisabilité induite existe pour chaque paire homonucléaire, les polarisabilités induites hétéronucléaires sont extrêmement rares. Une confrontation directe entre l'expérience et les profils simulés quantiquement à partir de ces modèles nous permettra de tester leur validité.

En deuxième lieu, nous décrirons les différents facteurs permettant d'enregistrer des ailes spectrales lointaines de faible luminosité, sévères arbitres entre les différents modèles de polarisabilité induite proposés. Le dispositif expérimental d'Angers, optimisé pour la détection de flux photoniques extrêmement faibles, a permis l'exploration des ailes très lointaines des spectres CILS de l'hélium [2, 3, 4, 5], du néon [6, 7] et de l'argon [8, 9]. Selon la correspondance simplifiée "faibles $r \longleftrightarrow$ grands ν" entre les représentations radiale et spectrale, les interactions induites de très courte portée ont ainsi été sondées pour ces systèmes. Animée par un but similaire, la présente étude se heurte à des complications intrinsèques au traitement des mélanges. La difficulté réside d'abord dans l'établissement d'un protocole rigoureux permettant d'assurer la binarité du signal en fonction de la densité, dans un mélange $a : b$ homogène et de concentration fixe. Ensuite, une méthodologie appropriée doit être développée afin d'extraire du signal diffusé total les intensités physiquement significatives, I_{ab}, en unité absolue. Cette tâche s'avère particulièrement délicate dans les ailes lointaines : les incertitudes qui incombent à la soustraction des intensités I_{aa} et I_{bb}, relatives aux paires homonucléaires du milieu, s'ajoutent alors aux incertitudes des signaux enregistrés au seuil de détection du dispositif.

Dans une troisième partie, nous exposerons les tenants et aboutissants d'une nouvelle procédure d'inversion spectrale, développée dans le but de fournir des modèles semi-empiriques fiables de polarisabilité induite rendant parfaitement compte des ailes spectrales lointaines enregistrées par notre équipe. Basée sur un algorithme Newton-Raphson généralisé à n paramètres, la procédure traitée dans un cadre "classique" est nourrie des n premiers moments expérimentaux d'ordres pairs. Pour un modèle de potentiel d'interaction fiable et une fonction de la polarisabilité induite paramétrée de manière optimale pour chaque système, la procédure converge vers des modèles à $n = 4$ ou $n = 5$ paramètres selon que la particularité du système réclame une modélisation de la polarisabilité plus ou moins complexe et/ou selon le nombre de moments convergés auquel l'expérience permet d'avoir accès. Ces modèles, comparés aux modèles de chimie quantique accessibles dans la littérature, sont validés par une comparaison directe entre les profils théoriques qui en découlent et l'expérience. Notre inversion est appliquée avec succès à l'argon et au néon pour lesquels les larges domaines spectraux explorés assurent la convergence des moments d'entrée. Nous proposons des modèles semi-empiriques d'anisotropie et de trace de la polarisabilité induite $(Ar)_2$ et $(Ne)_2$, parfaitement cohérents avec les ailes spectrales lointaines sondées par l'équipe. L'applicabilité de notre inversion au système $NeAr$ est un problème délicat, la difficulté d'extraction du signal de mélange dans les ailes lointaines altérant la convergence des moments d'ordres élevés.

Enfin, un dernier chapitre sera consacré à l'exploration d'un modèle d'anisotropie analytique proposé par Ceccherini, Moraldi et Frommhold pour des paires homonucléaires de gaz rares [10]. Ce modèle,

dépourvu de la singularité dipôle induit - dipôle à la limite des atomes unifiés, permettrait une représentation physique simple de l'anisotropie des gaz atomiques. Nous montrerons que, pour cela, un paramètre fixé arbitrairement par les auteurs devrait lui aussi s'ajuster sur les données spectrales [11]. Grâce à nos données CILS uniques en mélange néon : argon, une première anisotropie physique hétéronucléaire pourrait être obtenue sur un modèle similaire.

Chapitre 2

Simulation des spectres CILS par les mélanges de gaz rares

De manière générale, le moment dipolaire total $\vec{\mu}$ d'une molécule quelconque perturbée par un champ électrique extérieur statique et homogène $\vec{F}$ s'écrit comme un développement de Taylor de la variable $\vec{F}$:

$$\vec{\mu}(\vec{F}) = \vec{\mu}_0 + \bar{\alpha}\ \vec{F} + \frac{1}{2}\ \bar{\bar{\gamma}}_2\ \vec{F}\vec{F} + \frac{1}{6}\ \bar{\bar{\bar{\gamma}}}_3\ \vec{F}\vec{F}\vec{F} + ... \tag{2.1}$$

où $\vec{\mu}_0$ est le moment dipolaire permanent de la molécule (pour un champ extérieur nul), $\bar{\alpha}$ est le tenseur de la polarisabilité dipolaire, de rang deux, $\bar{\bar{\gamma}}_2$ et $\bar{\bar{\bar{\gamma}}}_3$ sont respectivement les tenseurs de la première et de la seconde hyper-polarisabilité, de rangs respectifs trois et quatre. $\bar{\alpha}$ et $\bar{\bar{\gamma}}_2$ sont mis en cause dans les spectroscopies de diffusion Raman et hyper-Raman, respectivement. Nous nous intéressons ici au processus de diffusion purement linéaire, régi par le tenseur de la polarisabilité $\bar{\alpha}$.

Rappelons qu'une diffusion linéaire est une "absorption-émission" simultanée d'un photon, lorsque le milieu est optiquement inactif à la longueur d'onde de la lumière sondant ce milieu. Ainsi, aucune transition électronique ou autre réaction photochimique n'est possible et seul le processus de diffusion est observé. Dans ce dernier, la molécule est donc systématiquement considérée dans son état électronique fondamental.

On constate plusieurs cas de figure suivant que le photon diffusé l'est à la même fréquence que le photon absorbé ou si, ayant pris ou cédé de l'énergie au milieu diffusant, il est réémis à une fréquence ν_s différente de la fréquence excitatrice ν_0. Soit E_i et E_f les énergies respectivement initiale et finale du milieu diffusant ; la conservation de l'énergie s'écrit alors :

$$E_f - E_i = h(\nu_s - \nu_0) \tag{2.2}$$

Si $\nu_s = \nu_0$, le processus de diffusion est élastique et dit de type Rayleigh ; si $\nu_s \neq \nu_0$, le processus de diffusion est inélastique et dit de type Raman.

Le processus de diffusion faisant intervenir deux photons, dont les seuls moments cinétiques sont ceux de leurs spins unitaires, parallèles ou antiparallèles, on comprend par un raisonnement intuitif simple basé sur

la conservation du moment cinétique dans le système molécule-photons que les transitions rotationnelles doivent s'opérer suivant la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 2$, où J est le nombre quantique rotationnel.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le prolongement de nombreux travaux du laboratoire sur la diffusion Raman, non par un gaz idéal infiniment dilué (où les particules diffusantes sont des atomes ou des molécules isolés), mais induite par collisions dans un gaz atomique soumis à des pressions variant de quelques dizaines à quelques centaines de bars. On doit dans ces conditions considérer que les "particules" diffusantes sont des agrégats d'atomes, plus particulièrement des paires d'atomes de gaz rares. Le concept de paire intervient même en l'absence de véritable liaison chimique entre les atomes, leur interaction faible étant décrite dans le cadre de la diffusion Raman collisionnelle par deux grandeurs, fonctions de la séparation interatomique, r :

- un profil d'énergie potentielle d'interaction, $V(r)$, pouvant éventuellement abriter des états liés (stables) et/ou des états quasi-liés (métastables) dont le nombre augmente avec la profondeur du puits de potentiel, donc avec la masse de l'espèce sondée ;
- un tenseur de la polarisabilité induite, $\bar{\alpha}_{ind}\ (r)$, tenseur de rang deux, diagonalisable dans le référentiel de la paire atomique ab représenté Figure 2.1 tel que :

$$\bar{\alpha}_{ind} = \begin{pmatrix} \alpha_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_\parallel \end{pmatrix} \tag{2.3}$$

  où $\alpha_\parallel$ et $\alpha_\perp$ sont les composantes de la polarisabilité induite respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe de la paire atomique.

Ces deux grandeurs caractéristiques de la paire étudiée sont strictement induites, c'est-à-dire épurées respectivement des énergies et des polarisabilités atomiques : elles sont strictement dépendantes de la distance interatomique. À partir du tenseur $\bar{\alpha}_{ind}$ on définit deux invariants, nommés trace α et anisotropie β de la polarisabilité induite, tels que :

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_\parallel + 2\alpha_\perp) \tag{2.4}$$

$$\beta = \alpha_\parallel - \alpha_\perp \tag{2.5}$$

α et β sont les seules grandeurs physiques accessibles par les expériences CILS ; elles sont directement liées aux intensités spectrales respectivement isotrope, I^{iso}, et anisotrope, $I^{\parallel}$, diffusées par l'espèce sondée.

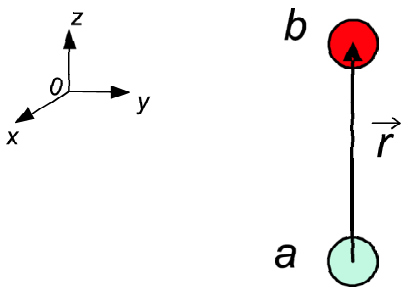

Figure 2.1 : Référentiel lié à la paire atomique ab. Axe de la paire colinéaire à Oz.

Dans ce chapitre nous allons décrire le traitement quantique de la simulation des spectres induits par des paires d'atomes de gaz rares, en particulier hétéronucléaires, ab [1]. La première étape consiste à résoudre l'équation spatiale de Schrödinger afin de caractériser les états $\Psi_{E,J}$ qui seront couplés lors du processus de diffusion Raman selon la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 2$. Nous séparerons les cas où les transitions s'effectuent entre états de dimères, liés ou quasi-liés, ou entre états libres de la paire. Nous verrons que la somme sur tous les états de la paire ainsi que le poids statistique nucléaire relatif à la parité de J doivent être appréhendées différemment suivant la nature homonucléaire ou hétéronucléaire de la paire. Nous nous intéresserons ensuite à l'architecture des modèles de polarisabilité induite hétéronucléaire, asymptotique et de courte portée. Les moyens théoriques mis en oeuvre pour décrire convenablement les faibles séparations doivent inclure au mieux le traitement de la corrélation électronique.
Nous présenterons les modèles de potentiels d'interaction et de polarisabilités induites testés lors de cette thèse pour deux systèmes hétéronucléaires : le $NeAr$ et le $KrXe$. Sur les spectres quantiques simulés à partir de ces modèles, nous distinguerons le profil structuré et localisé en fréquence relatif aux transitions entre états de dimères et le profil continu et délocalisé relatif aux transitions entre états libres de la paire. Dans le Chapitre 3, ces profils théoriques seront confrontés à l'expérience, ultime arbitre de la qualité des modèles d'interaction testés.

2.1 Résolution de l'équation radiale de Schrödinger

L'équation de Schrödinger dépendante du temps qui décrit le mouvement relatif de deux atomes a et b en interaction, de masses respectives m_a et m_b, s'écrit dans le référentiel du centre de masse de la paire :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(r)\right]\Psi(\vec{r};t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r};t) \tag{2.6}$$

où $\hbar = h/2\pi$ est la constante réduite de Planck et $\mu = m_a m_b/(m_a + m_b)$ est la masse réduite du système. Δ symbolise l'opérateur laplacien sphérique tel que :

$$\Delta \equiv \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) - \frac{\hat{J}^2}{\hbar^2}\right] \tag{2.7}$$

où $\hat{J}$ est l'opérateur moment cinétique total. $\Psi(\vec{r};t)$ est la fonction d'onde spatiale de la paire, dépendante du temps, produit de la fonction d'onde vibrationnelle $\Psi_{vib}(r;t)$ et de la fonction d'onde rotationnelle $\Psi_{rot}(\Omega;t) = Y_J^{M_J}(\Omega;t)$, où Ω symbolise l'ensemble des deux coordonnées angulaires sphériques θ et ϕ. À partir du nombre quantique rotationnel J on définit le nombre M_J tel que $-J \leq M_J \leq J$. Les fonctions $Y_J^{M_J}(\Omega)$ sont connues sous le nom d'harmoniques sphériques. L'opérateur moment cinétique total au carré n'agit que sur la partie angulaire de la fonction d'onde spatiale, donc sur les harmoniques sphériques, tel que $\hat{J}^2 Y_J^{M_J}(\Omega;t) = \hbar^2 J(J+1) Y_J^{M_J}(\Omega;t)$. En effectuant la transformation $\Psi(\vec{r};t) \rightarrow \frac{1}{r}\Psi_{vib}(r;t)\Psi_{rot}(\Omega;t)$, l'équation de Schrödinger générale 2.6 se simplifie en une équation radiale de Schrödinger dépendante du

[1] Tout au long de ce manuscrit la notation $a : b$ désignera le mélange binaire constitué des espèces a et b (rend compte des proportions des deux espèces) ; ab désignera la paire atomique elle-même ou sa polarisabilité induite et $a...b$ son énergie potentielle d'interaction.

temps :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+V_{eff}(r)\right]\Psi_{vib}(r;t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_{vib}(r;t) \tag{2.8}$$

où $V_{eff}(r)$ est le potentiel effectif vu par la paire atomique, somme du potentiel d'interaction extérieur vrai $V(r)$ et du potentiel centrifuge qui fait intervenir la masse réduite du système et le nombre quantique rotationnel comme suit :

$$V_{eff}(r)=V(r)+\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{J(J+1)}{r^2} \tag{2.9}$$

2.1.1 Étude d'un potentiel effectif d'interaction modèle

Dans ce paragraphe nous allons décrire le profil général d'une courbe d'énergie potentielle effective $V_{eff}(r)$ en fonction du nombre quantique rotationnel J, ainsi que le type d'états qu'il peut abriter. Comme support d'illustration générale, nous utilisons un modèle de potentiel d'interaction $Ne...Ar$. Il s'agit du modèle semi-empirique HFD-B de Barrow et Aziz [12] sur lequel nous reviendrons en détail ci-après. Le potentiel effectif correspondant est illustré Figure 2.2.

Sur la figure 2.2(a), l'énergie potentielle effective V_{eff} est représentée en fonction de la distance interatomique r pour des J allant de 0 à 50 par pas de 5. Notons qu'en spectroscopie de diffusion les énergies sont classiquement exprimées en cm^{-1} (un rappel de conversion d'unités d'énergie est donné en Annexe A). On observe que plus la valeur de J augmente, moins le puits de potentiel est profond. En contrepartie,

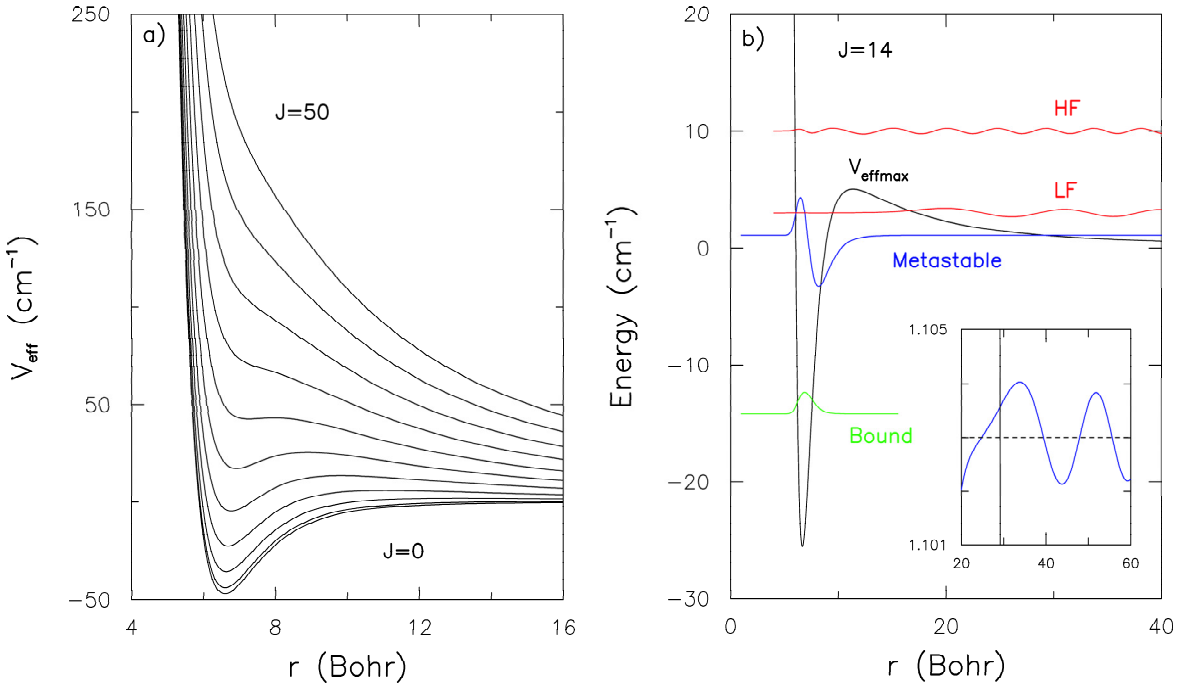

Figure 2.2 : Énergie potentielle d'interaction (cm^{-1}) $Ne...Ar$ en fonction de la séparation interatomique r (Bohr). (a) : Potentiel effectif V_{eff} pour $0 \leq J \leq 50$ - (b) : Potentiel effectif pour $J = 14$ et fonctions d'ondes modèles ($E_{\mathrm{B}} = -14,7\,\mathrm{cm}^{-1}$, $E_{\mathrm{M}} = 1,07\,\mathrm{cm}^{-1}$, $E_{\mathrm{LF}} = 3\,\mathrm{cm}^{-1}$, $E_{\mathrm{HF}} = 10\,\mathrm{cm}^{-1}$).

on observe pour ce potentiel l'apparition d'une barrière pour $J \geq 8$, qui a tendance à augmenter la profondeur effective du puits. Enfin pour $J \geq 30$, la barrière disparaît. Analysons précisément sur la figure 2.2(b) ce potentiel effectif pour une valeur de J intermédiaire caractérisant un profil V_{eff} riche, soit $J = 14$.

D'après la forme du potentiel effectif étudié, on voit que :

- dans la partie des énergies négatives, les états correspondent à coup sûr à des états liés ou "*Bound*" (B), états vibrationnels stables d'énergies quantifiées, solutions de l'équation radiale de Shrödinger indépendante du temps ;
- les états dont les énergies sont comprises entre 0 et $V_{eff\ \max}$ correspondent soit à des états de diffusion appartenant au continuum adjacent basse énergie ou "*Low Frequency*" (LF), soit à des états quasi-liés ou "*Metastable*" (M), c'est-à-dire à des états pré-dissociatifs dus à des complexes métastables dont les énergies sont quantifiées. Pour ces derniers, il existe une possibilité de déversement de la probabilité de présence hors du puits de potentiel, vers le continuum adjacent, par effet tunnel à travers la barrière. Ces états sont appelés également résonances *de forme* en raison de la forme caractéristique des fonctions d'ondes. D'un point de vue relatif à la théorie des collisions, lorsqu'un projectile initialement situé dans le continuum adjacent (dans lequel toutes les énergies sont permises) vient percuter la barrière de la cible depuis l'extérieur, l'onde incidente, se dirigeant vers les r décroissants, est en général presque totalement réfléchie, à moins qu'elle ne possède une énergie propre faisant partie d'un spectre quantifié. Dans ce dernier cas, la fonction d'onde est totalement transmise par effet tunnel à l'intérieur du puits, le projectile se trouve piégé par la cible. La densité de probabilité de présence devant alors être grande à l'intérieur du puits, on observe pour ces énergies un phénomène de résonance, à savoir une très grande amplitude de la fonction d'onde à l'intérieur du puits comparativement à son amplitude à l'extérieur. À l'inverse, les fonctions d'ondes des états de diffusion "*Low Frequency*" possèdent une amplitude faible à l'intérieur du puits et élevée à l'extérieur.
- Les états d'énergie supérieure à $V_{eff\ \max}$ sont quant à eux des états du continuum pur haute énergie ou "*High frequency*" (HF), ne présentant aucune propriété de localisation. Toutes les énergies sont alors permises mais aucun complexe métastable ne peut être formé entre deux atomes aussi énergétiques.[2]

[2]En réalité, dans un cadre plus large, il existe également dans cette région des résonances dites *de Feshbach*. Au sens strict du terme, ces résonances ne peuvent exister que si le système possède plus d'un degré de liberté. En effet, une résonance *de Feshbach* se réduit à un état lié lorsque le couplage entre certains degrés de liberté et ceux associés à la fragmentation du système (coordonnées réactives) cesse. Pour nos paires de gaz rares, ces résonances ne peuvent donc apparaître que si plusieurs états électroniques du potentiel sont inclus, ce qui sort du cadre de la diffusion Raman pure (les états excités du potentiel n'ont en effet aucune influence sur les spectres et sur la modélisation du tenseur de la polarisabilité induite). Cependant, des résonances similaires à celles *de Feshbach* peuvent apparaître au delà du maximum de la barrière d'énergie potentielle. Elles résultent d'une interférence entre l'onde sortante et l'onde réfléchie par une barrière complexe, prolongation de la barrière réelle. En effet, l'équation $E = V_{eff}(r)$ a toujours des solutions dites points de rebroussement, et dans cette région ces positions sont des nombres complexes. Pour certaines valeurs (quantifiées) de l'énergie, des ondes purement sortantes peuvent donc apparaître asymptotiquement, ce qui correspond à la véritable définition d'une résonance au sens mathématique du terme. Toutefois, ces résonances demeurent larges en raison de leur signature peu marquée du fait que la barrière de potentiel n'est pas une barrière réelle. En raison de leur très courte durée de vie, leur influence dans le calcul des intensités de diffusion peut être négligée. C'est pourquoi une résolution purement réelle, ne permettant pas

Notons que pour un J donné, chaque état discret (B ou M) rend compte d'un mode vibrationnel du dimère. On leur attribue donc un nombre quantique vibrationnel v, $v = 0$ caractérisant l'état le plus stable. Pour l'exemple $J = 14$, le potentiel effectif du $NeAr$ est encore suffisamment profond pour abriter un état lié d'énergie $E_{\mathrm{B}} = -14,17$ cm^{-1} et présente une barrière très large qui permet tout de même l'apparition d'une résonance extrêmement fine d'énergie $E_{\mathrm{M}} = 1,07$ cm^{-1}, dont la largeur spectrale à mi-hauteur est de l'ordre de 10^{-11} cm^{-1}. Les fonctions d'ondes correspondantes sont tracées figure 2.2(b) ainsi qu'un exemple de fonctions d'ondes LF et HF telles que $E_{\mathrm{LF}} = 3$ cm^{-1} et $E_{\mathrm{HF}} = 10$ cm^{-1}.
Vu le profil du potentiel, nous concluons qu'il faut modéliser trois types de transitions qui contribueront toutes à l'intensité diffusée : des transitions entre états liés ou quasi-liés, des transitions entre états du continuum LF et HF et des transitions entre un état (méta-)stable et un état du continuum. Une étude théorique séparée de ces différentes transitions nous permet de juger du poids de leur contribution respective au spectre final. Les transitions entre états du continuum HF contribuent aux intensités roto-translationnelles (spectre continu) qui constituent le corps spectral et sont délocalisées sur un large domaine autour de la fréquence excitatrice. Les transitions entre états (méta-)stables contribuent bien plus modestement par l'intermédiaire des intensités ro-vibrationnelles (spectre de raies) localisées dans l'environnement proche de la fréquence excitatrice. Leurs contribution et étendue spectrales dépendent de la masse et de l'environnement électronique du système, donc de la profondeur de son puits de potentiel et de sa capacité à abriter un plus ou moins grand nombre d'états (méta-)stables. Enfin, la contribution des transitions croisées est connue pour être négligeable [1, 13, 14] (inférieure à 1% de l'intensité intégrée pour l'exemple de l'argon anisotrope [15]) et ne sera pas prise en compte dans l'ensemble des calculs spectraux présentés dans ce travail.

2.1.2 États des dimères et continuum basse fréquence (LF)

Les états (méta-)stables du système sont solutions de l'équation radiale de Schrödinger indépendante du temps qui devient l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\left[\hat{T}(r) + \{V_{eff}(r) - E_m\}\right] \Psi_{m,J}(r) = 0 \tag{2.10}$$

où $\Psi_{m,J}(r)$ est la fonction d'onde vibrationnelle stationnaire associée à l'énergie discrète propre E_m du dimère pour un J donné ; $\hat{T}(r)$ est l'opérateur d'énergie cinétique et $V_{eff}(r)$ le potentiel effectif tels que :

$$\hat{T}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} \; ; \; V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{J(J+1)}{r^2} \tag{2.11}$$

Le spectre discret $(\Psi_{m,J}, E_m)$ du système est obtenu par une résolution matricielle de l'équation radiale de Schrödinger indépendante du temps, Éq. 2.10. Pour cela, le programme développé par Chrysos *et al* [15] utilise une approche essentiellement basée sur la méthode statique dite représentation à variable discrète, DVR [16, 17]. Une DVR analytique simple est ici appliquée à notre problème à une dimension

de déterminer ces résonances particulières, peut tout de même être appliquée à notre problème. Dans ce qui suit, l'emploi du terme "résonance" désignera donc systématiquement les résonances *de forme* décrites plus haut, d'énergie inférieure à $V_{eff\ \max}$.

[18]. La coordonnée interatomique r est d'abord discrétisée sur une grille spatiale de N_p points espacés du pas $\delta r = (r_{N_p} - r_1)/(N_p - 1)$. On forme ainsi une base $\{|r_i\rangle\}_{i=1,2,...,N_p}$ de vecteurs propres de l'opérateur position $\hat{r}$, associés aux valeurs propres r_i respectives, sur laquelle $\Psi_{m,J}$ est développable. Cette base a pour avantage de permettre une représentation analytique de l'opérateur cinétique quand N_p tend vers l'infini et une représentation diagonale du potentiel effectif scalaire. Les éléments matriciels de ces deux opérateurs s'écrivent alors :

$$\left\langle r_i \left| \hat{T} \right| r_j \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\delta r^2} \begin{cases} \pi^2/3 - 1/2i^2 & \text{si } i = j \\ (-1)^{i-j}\left\{2/(i-j)^2 - 2/(i+j)^2\right\} & \text{si } i \neq j \end{cases} \tag{2.12}$$

$$\langle r_i | V_{eff} | r_j \rangle = \begin{cases} V_{eff}(r) & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \tag{2.13}$$

où $i, j = 1, 2, ..., N_p$. La matrice hamiltonienne $\hat{T} + V_{eff}$ est ensuite diagonalisée pour tous les J inférieurs à J_c [3], nombre quantique rotationnel maximal au delà duquel le potentiel effectif ne présente plus de *minimum* local et aucun état de dimère (méta-)stable ou continuum LF ne peut par conséquent exister. Cette DVR permet de s'affranchir des problèmes que posent les méthodes propagatives au passage des points tournants de la courbe du potentiel effectif, transitions entre les zones classiquement permises et interdites.

Dans le spectre discret ainsi obtenu en bloc, seules les énergies inférieures à $V_{eff\ \max}$ sont retenues pour chaque valeur de J. Les états liés stables sont les états d'énergies négatives, $E < 0$. Les énergies telles que $0 \leq E \leq V_{eff\ \max}$ discrétisent également le continuum adjacent LF, désormais "incorporé" dans un puits de potentiel formé par la courbe $V_{eff}(r)$ et un mur infini à la limite droite de la boîte de dimension $l = r_{N_p}$. Dans ce spectre des énergies positives, on compte : les résonances fines *de forme* associées à des dimères métastables, les états de diffusion LF ainsi que les résonances larges associés aux paires libres de faible énergie. Afin de différencier les résonances des états du continuum LF discrétisé, on compare simplement l'amplitude A_{as} de la fonction d'onde asymptotique à l'amplitude de la fonction à l'intérieur du puits, à la distance d'équilibre r_e, A_{eq}. Les résonances sont alors définies par un rapport $\gamma = A_{eq}/A_{as} > 1$. Dans un cadre semi-classique, la largeur à mi-hauteur Γ qui permet de compléter la caractérisation d'une résonance étroite s'exprime directement en fonction de l'amplitude asymptotique par [19] :

$$\Gamma = 2A_{as}^2\sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu}E} \tag{2.14}$$

D'autre part, une analyse similaire permet d'exprimer l'amplitude à l'équilibre comme suit :

$$A_{eq} = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}}\sqrt{\frac{\hbar\Omega}{\pi K(r_e)}} \tag{2.15}$$

où $\hbar\Omega$ est l'espacement local des résonances à l'énergie E et $K(r_e) = \sqrt{2\mu(E - V_{eff}(r_e))/\hbar^2}$ est le module du vecteur d'onde dit local, calculé à l'équilibre. Ainsi accède-t-on directement à Γ à partir du rapport γ

[3] J pairs et impairs pour les systèmes hétéronucléaires, mais uniquement pairs pour les systèmes homonucléaires, comme nous le verrons dans le paragraphe 2.2.1.

[15] :

$$\Gamma = \frac{2\hbar\Omega}{\pi\gamma^2}\sqrt{\frac{E}{E - V_{eff}(r_e)}} \tag{2.16}$$

Les résonances fines sont caractérisées par une largeur à mi-hauteur telle que $\Gamma < 10^{-5}$. Notons que seules les résonances *de forme* suffisamment fines peuvent être convenablement traitées dans une démarche purement réelle. Le faible nombre de résonances plus larges et leur impact négligeable sur le calcul des intensités de diffusion justifie leur mise à l'écart.

2.1.3 États du continuum haute fréquence (HF)

La description des états libres du continuum HF réclame en revanche une méthode propagative couplée à la DVR. La fonction d'onde $\Psi_{E,J}(r)$ de la paire libre associée à l'énergie du continuum E est propagée numériquement, pour un J donné, par la méthode de Fox-Goodwin à une voie ouverte [20, 21]. Cette méthode consiste à propager vers l'extérieur, sur la grille radiale de N_p points espacés de δr, le rapport de la fonction d'onde calculée en deux points voisins. Soit :

$$P_{i+1} = \frac{\Psi_{E,J}(r_i)}{\Psi_{E,J}(r_{i+1})} \tag{2.17}$$

La propagation s'effectue suivant la relation à deux points suivante :

$$P_{i+1} = \frac{a_{i+1}}{2b_i - a_i P_i} \tag{2.18}$$

avec

$$a_i = \delta r\left\{1 + \frac{1}{12}\delta r^2 K^2(r_i)\right\} \tag{2.19}$$

$$b_i = \delta r\left\{1 + \frac{5}{12}\delta r^2 K^2(r_i)\right\} \tag{2.20}$$

où $K(r_i) = \sqrt{2\mu(E - V_{eff}(r_i))/\hbar^2}$ est le module du vecteur d'onde local calculé à r_i. Propager ainsi le rapport de la fonction d'onde sur deux points permet d'abord d'éviter l'explosion de la fonction au passage du mur de potentiel. D'autre part, on peut facilement faire une généralisation matricielle de cette méthode lorsque le système possède plusieurs voies ouvertes réactives, c'est-à-dire quand plusieurs surfaces de potentiel sont couplées par des champs interatomiques, intermoléculaires ou radiatifs. Lorsque la propagation est terminée, la fonction d'onde est reconstruite par la relation inverse :

$$\Psi_{E,J}(r_i) = P_{i+1}\Psi_{E,J}(r_{i+1}) \tag{2.21}$$

Ainsi obtenues, les fonctions d'ondes brutes doivent encore être normalisées.

2.1.4 Normalisation des fonctions d'ondes

Les fonctions d'ondes des états liés (B) et des résonances fines *de forme* (M) sont normalisées par propriété des fonctions de carré sommable :

$$\langle\Psi_{n,J}|\Psi_{m,J}\rangle = \int_0^\infty \Psi^*_{n,J}(r)\Psi_{m,J}(r)dr = \delta_{m,n} \tag{2.22}$$

où $\Psi_{m,J}$ et $\Psi_{n,J}$ sont les fonctions d'ondes de deux états B ou M (résonance fine) pour un même J. L'astérisque symbolise le complexe conjugué.

Les états du continuum LF, ou encore d'une résonance large, présentent de fortes caractéristiques collisionnelles. Leur normalisation doit s'effectuer de la même manière que pour un état du continuum HF ordinaire, selon la condition :

$$\langle \Psi_{E',J} | \Psi_{E,J} \rangle = \int_0^\infty \Psi^*_{E',J}(r) \Psi_{E,J}(r) dr = \delta(E - E') \tag{2.23}$$

où $\Psi_{E,J}$ et $\Psi_{E',J}$ sont deux fonctions d'ondes du continuum propagées pour un même J sur les énergies respectives E et E'.

Asymptotiquement ($r \longrightarrow \infty$), le potentiel effectif devenant quasi nul, les solutions de l'équation radiale de Schrödinger sont des fonctions d'ondes sinusoïdales :

$$\Psi_{E,J}(r) \underset{r\to\infty}{\longrightarrow} C \sin\left(kr - \frac{J\pi}{2} + \eta_J\right) \tag{2.24}$$

où $k = \sqrt{2\mu E/\hbar^2}$; C et η_J sont respectivement une constante de normalisation et le décalage de phase pour une diffusion élastique (prenant en compte la combinaison des solutions régulière et irrégulière). Ainsi, la condition de normalisation 2.23 peut s'exprimer comme :

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{E',J} | \Psi_{E,J} \rangle &= \lim_{r\to\infty} \int \Psi^*_{E',J}(r) \Psi_{E,J}(r) dr - \int \Psi^*_{E',J}(r) \Psi_{E,J}(r) dr \Big|_0 && (2.25)\\
&= CC' \lim_{r\to\infty} \int \sin\left(k'r - \frac{J\pi}{2}\right) \sin\left(kr - \frac{J\pi}{2}\right) dr - 0 && (2.26)\\
&= \frac{1}{2} CC' \lim_{r\to\infty} \left[\int \cos(k' - k) r dr - \int \cos((k' + k)r - J\pi) dr \right] && (2.27)\\
&= \frac{1}{2} CC' \lim_{r\to\infty} \left[\frac{\sin(k' - k)r}{k' - k} - \frac{\sin((k' + k)r - J\pi)}{k' + k} \right] && (2.28)\\
&= \frac{1}{2} CC' \lim_{r\to\infty} \left[\frac{\sin(k' - k)r}{k' - k} - (-1)^J \frac{\sin(k' + k)r}{k' + k} \right] && (2.29)
\end{aligned}$$

Or, en se souvenant que $\lim_{N\to\infty} \sin(Nx)/x = \pi\delta(x)$ et compte tenu du fait que $k = \sqrt{2\mu E/\hbar^2}$ et $k' = \sqrt{2\mu E'/\hbar^2}$ sont des racines strictement positives pour deux énergies E et E' du continuum, on obtient :

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{E',J} | \Psi_{E,J} \rangle &= \frac{\pi}{2} CC' \left(\delta(k - k') - (-1)^J \delta(k + k') \right) && (2.30)\\
&= \frac{\pi}{2} CC' \delta(k - k') && (2.31)
\end{aligned}$$

Ensuite, en utilisant la loi de composition $\delta(f(x)) = \delta(x)/(df/dx)$, il vient :

$$\langle \Psi_{E',J} | \Psi_{E,J} \rangle = \frac{\pi C^2 \hbar^2 k}{2\mu} \delta(E - E') \tag{2.32}$$

qui, par identification avec Éq. 2.23, conduit à la fonction d'onde asymptotique normalisée suivante :

$$\Psi_{E,J} \underset{r\to\infty}{\longrightarrow} \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 k}} \sin\left(kr - \frac{\pi}{2} J + \eta_J\right) \tag{2.33}$$

Afin de normaliser la fonction d'onde sur l'ensemble du domaine radial, la solution numérique doit être propagée vers l'extérieur puis raccordée au loin (phase et pente) à la fonction d'onde asymptotique Éq.

2.33. Cette démarche peut s'avérer numériquement fastidieuse lorsque le potentiel n'est pas rapidement évanescent. En effet, le raccordement doit alors s'effectuer pour un r très grand afin d'assurer que le potentiel y soit bien nul et que la forme asymptotique de la fonction d'onde y est donc valable. Cette lourdeur numérique (grande extension de la grille radiale) peut cependant être contournée si l'on utilise l'approximation Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin (JWKB) à la base de la mécanique semi-classique, qui permet d'exprimer la fonction d'onde asymptotique normalisée, quelle que soit la forme du potentiel effectif, par :

$$\Psi_{E,J}^{\mathrm{JWKB}} = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi\hbar^2 K(r)}} \sin\left(\Phi(r) + \delta\right) \text{ pour } r > r_0 \tag{2.34}$$

où r_0 est un point tournant, $\Phi(r) = \int_{r_0}^{r} K(r')dr'$ et δ est la phase accumulée dans la région $r < r_0$. La remarquable réponse JWKB permet de dire que les positions des maxima des fonctions d'ondes numérique et $\Psi_{E,J}^{\mathrm{JWKB}}$ sont les mêmes pour un r suffisamment loin de r_0. Ainsi, on procède à la normalisation de la manière suivante :

- on propage la solution numérique non normalisée jusqu'au dernier point de la grille ;
- en partant de ce dernier point, on parcourt les r décroissants pour trouver le premier maximum asymptotique $\Psi_{E,J}^{\mathrm{max}}$ en r^{max} ;
- on divise la fonction d'onde numérique par $\Psi_{E,J}^{\mathrm{max}}$, ainsi la fonction d'onde devient unitaire en r^{max} ;
- reste à multiplier la fonction obtenue par la constante de normalisation $\sqrt{2\mu/(\pi\hbar^2 K(r))}$.

2.2 Calcul des intensités spectrales théoriques

L'intensité théorique de diffusion Raman [1, 13, 22] pour une transition d'un état initial (E_i, J) vers un état final (E_f, J') est proportionnelle à la probabilité P que cette transition se produise, soit :

$$P = (b_J^{J'})^p \left|\langle \Psi_{f,J'} \left|\hat{p}\right| \Psi_{i,J} \rangle\right|^2 \tag{2.35}$$

où les $b_J^{J'}$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan qui rendent compte des probabilités des différentes transitions Raman $\Delta J = -2$, $\Delta J = 0$ et $\Delta J = +2$, qui définissent respectivement les branches spectrales O, Q et S. Leurs expressions sont données en Annexe B. $\Psi_{i,J}$ et $\Psi_{f,J'}$ sont les fonctions d'ondes spatiales respectivement initiale et finale de la paire atomique. Elles sont couplées par l'opérateur polarisabilité $\hat{p}$ qui symbolise l'un des deux invariants du tenseur de la polarisabilité induite : la trace α (Éq. 2.4) si l'on calcule les intensités de diffusion isotropes I^{iso}, ou l'anisotropie β (Éq. 2.5) si l'on calcule les intensités de diffusion anisotropes $I^{||}$. Enfin, p prend la valeur 0 lorsque $\hat{p} \equiv \alpha$ et 1 lorsque $\hat{p} \equiv \beta$. D'autre part, seules les transitions $\Delta J = 0$ caractérisent la diffusion isotrope. Rappelons que le couplage des deux fonctions d'ondes est traduit par l'élément de matrice défini comme suit :

$$\langle \Psi_{f,J'} \left|\hat{p}\right| \Psi_{i,J} \rangle = \int_0^\infty \Psi^*_{f,J'}(r)\hat{p}(r)\Psi_{i,J}(r)dr \tag{2.36}$$

L'intensité d'une transition dépend également de la probabilité P_J que l'état initial (E_i, J) soit peuplé. Cette probabilité est traduite par la statistique de Boltzmann :

$$P_J = \frac{g_J(2J+1)}{Z(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \tag{2.37}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température du milieu ambiant. g_J est le poids statistique nucléaire dépendant de la parité de J ; sa valeur sera discutée ci-après suivant que la paire atomique considérée est homonucléaire ou hétéronucléaire. La quantité $Z(T)$ représente la fonction de partition ou encore somme sur tous les états du système : elle tient donc compte de la superposition des états (méta-)stables, relatifs à des particules (quasi-)liées, et des états du continuum, relatifs à des particules libres ; sa valeur varie également suivant que l'on considère une paire homonucléaire ou hétéronucléaire. Enfin, l'intensité de diffusion Raman s'obtient de manière absolue par une somme sur tous les états initiaux (E_i, J) et finaux (E_f, J') possibles du produit :

$$V \times k_0 k_s^3 \times P \times P_J \tag{2.38}$$

où V est le volume de l'échantillon, k_0 la norme du vecteur d'onde de l'onde incidente et k_s celle de l'onde diffusée. L'utilisation du facteur $k_0 k_s^3$ est propre à une détection expérimentale par comptage de photons [1]. $k_0 = 2\pi/\lambda_0$, où $\lambda_0 = 514,5$ nm est la longueur d'onde excitatrice de notre expérience ; $k_s = 2\pi/\lambda_s$, où λ_s est la longueur d'onde du photon diffusé. Par la suite, nous utiliserons les notations k et ν pour désigner respectivement la norme du vecteur d'onde et le nombre d'onde, non plus absolues mais relatives à la source laser, tel que :

$$k = k_0 - k_s \tag{2.39}$$

$$\nu = \nu_0 - \nu_s \tag{2.40}$$

Notons que ν porte abusivement le nom de "décalage en fréquence" ou "fréquence Raman" bien qu'il ait la dimension d'un nombre d'onde et s'exprime généralement en cm^{-1}.

2.2.1 Poids statistique nucléaire

Comment déterminer le poids statistique relatif des différentes valeurs de J dans la distribution rotationnelle d'une molécule diatomique, comment évaluer leur contribution absolue à la formation des raies spectrales sont autant de sujets intéressants. Ici, la pseudo "molécule diatomique" est une paire d'atomes de gaz rares. Dans les études en mélanges d'atomes a et b, elle est soit homonucléaire ($(a)_2$ ou $(b)_2$), soit hétéronucléaire (ab), libre ou liée[4]. La discussion suivante est entièrement basée sur les propriétés de symétrie de la fonction d'onde totale de ces paires vis-à-vis de l'échange de leurs deux noyaux [23, 24].
En général, la fonction d'onde totale Ψ_{tot} d'une paire atomique s'écrit comme le produit de cinq fonctions [24] :

$$\Psi_{tot} = \Psi_{el} \times \Psi_{tr} \times \Psi_{vib} \times \Psi_{rot} \times \Psi_{ns} \tag{2.41}$$

où Ψ_{el} désigne la fonction d'onde électronique de la paire (spins électroniques inclus), Ψ_{tr} la fonction d'onde translationnelle, Ψ_{vib} la fonction d'onde vibrationnelle, Ψ_{rot} la fonction d'onde rotationnelle et enfin Ψ_{ns} la fonction de spin nucléaire total. Dans le cadre de la spectroscopie de diffusion, seul le niveau électronique fondamental de la paire est signifiant. Dans ce cas, la fonction d'onde électronique Ψ_{el} n'influe aucunement sur les propriétés de symétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des deux noyaux ; elle peut donc être occultée. Toutes les considérations de symétrie de Ψ_{tot}, développées ci-après dans les deux cas de paires de gaz rares homonucléaire et hétéronucléaire, sont illustrées Figure 2.3.

Paire atomique homonucléaire

Considérons une paire constituée de deux atomes identiques de spin nucléaire I entier, $(a)_2$. Les deux noyaux étant des bosons identiques, la fonction d'onde totale de la paire Ψ_{tot} doit être symétrique vis-à-vis de leur échange.
Considérons séparément la parité des fonctions d'ondes apparaissant dans le membre de droite de Éq. 2.41. Si l'on note $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ les coordonnées spatiales des deux noyaux de la paire d'espèce a, on a les dépendances suivantes : $\Psi_{tr} = \Psi_{tr}((\vec{r}_1+\vec{r}_2)/2)$, $\Psi_{vib} = \Psi_{vib}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ et $\Psi_{rot} = \Psi_{rot}((\vec{r}_1-\vec{r}_2)/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$, où $(\vec{r}_1+\vec{r}_2)/2$, $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ et $(\vec{r}_1-\vec{r}_2)/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ désignent respectivement la position du centre de gravité de la paire, la distance interatomique r et le vecteur unitaire $\vec{r}/r$ le long de l'axe interatomique. Évidemment, Ψ_{tr} and Ψ_{vib} restent inchangées par l'opération $\vec{r}_1 \leftrightarrows \vec{r}_2$ et sont donc des fonctions symétriques vis-à-vis de l'échange des deux noyaux. En revanche, $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ change de signe par cette même opération, soit quand on transforme le vecteur interatomique $\vec{r}$ en $-\vec{r}$. La symétrie de la fonction d'onde rotationnelle est gouvernée quant à elle par la parité du nombre quantique rotationnel J, qui régit celle des harmoniques sphériques $Y_J^{M_J}(\Omega)$ mises en jeu dans l'opérateur de parité à trois dimensions. En effet, une analyse simple des valeurs et vecteurs propres de ce dernier opérateur conduit à $\Psi_{rot}(-\vec{r}) = (-1)^J \Psi_{rot}(\vec{r})$;

[4] Les couples (a, b) concernés dans nos études en mélange seront tour à tour les couples (Ne, Ar) et (Kr, Xe).

Ψ_{rot} est donc symétrique vis-à-vis de l'échange des noyaux lorsque J est pair, antisymétrique lorsque J est impair. Enfin, la parité de Ψ_{ns} dépend de la parité du spin nucléaire total T de la paire, ce dernier balayant les valeurs entières telles que $0 \leq T \leq 2I$. Soient $g_{\rm sym}$ et $g_{\rm antisym}$ les dégénérescences des fonctions d'ondes spinorielles respectivement symétriques et antisymétriques d'une paire homonucléaire de bosons. Ces dernières sont données par les expressions suivantes (voir détail du calcul en Annexe C) :

$$g_{\rm sym} = \sum_{T_{\rm pair}=0}^{2I} (2T+1) = (I+1)(2I+1) \tag{2.42}$$

$$g_{\rm antisym} = \sum_{T_{\rm impair}=1}^{2I-1} (2T+1) = I(2I+1) \tag{2.43}$$

Après ces considérations générales sur la symétrie des fonctions d'ondes, on déduit que le produit $\Psi_{el} \times \Psi_{tr} \times \Psi_{vib} \times \Psi_{rot} \times \Psi_{ns}$ a la même symétrie que $\Psi_{rot} \times \Psi_{ns}$. La symétrie de la fonction d'onde totale Ψ_{tot} par échange des noyaux est donc définie par la symétrie de $\Psi_{rot} \times \Psi_{ns}$.

Récapitulons ces considérations de symétrie dans le Tableau 2.1. Les niveaux rotationnels J pairs sont associés à des fonctions de spin nucléaire symétriques ; le poids statistique nucléaire attribué aux J pairs est donc égal à la dégénérescence $g_{\rm sym}$ de Ψ_{ns}, $g_{J\rm pair} = g_{\rm sym} = (I+1)(2I+1)$. Les niveaux rotationnels J impairs sont quant à eux associés à des fonctions de spin nucléaire antisymétriques ; le poids statistique nucléaire attribué aux J impairs est donc égal à la dégénérescence $g_{\rm antisym}$ de Ψ_{ns}, $g_{J\rm impair} = g_{\rm antisym} = I(2I+1)$. Pour indication, notons qu'on qualifie d'ortho (o-) et de para (p-) les niveaux rotationnels respectivement les plus et les moins peuplés, pour n'importe quelle molécule homonucléaire. Dans le cas d'une paire homonucléaire de bosons, les paires ortho sont donc associées aux J pairs et les paires para aux J impairs.

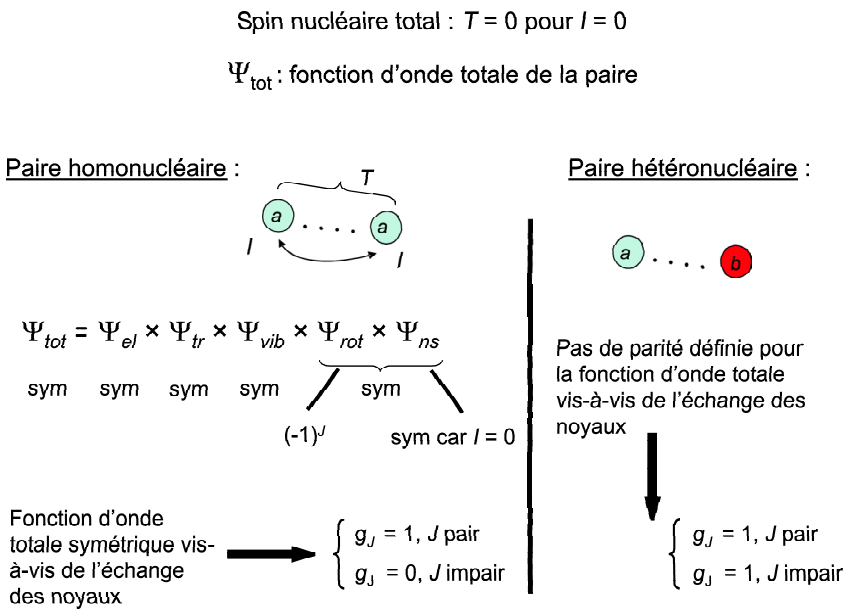

Figure 2.3 : Poids statistique nucléaire g_J pour des paires de gaz rares ; propriétés de symétrie de la fonction d'onde totale de la paire atomique.

Dans le Tableau 2.2, l'application numérique est faite pour deux types de paires bosoniques homonucléaires.

- Dans le cas particulier des paires homonucléaires de gaz rares, le spin nucléaire de chaque atome étant nul, $I = 0$, le spin nucléaire total de la paire l'est également, $T = 0$. Dans ce cas, Ψ_{ns} est systématiquement symétrique vis-à-vis de l'échange des noyaux et les niveaux J impairs ne peuvent être peuplés car $g_{J\text{impair}} = 0$. Cela se traduit par une absence de transitions, donc de raies spectrales, entre des niveaux de J impairs. L'intensité est concentrée sur les transitions entre niveaux rotationnels J pairs pour lesquelles on a $g_{J\text{pair}} = 1$. Notons de surcroît le rapport ortho : para de 1 : 0.
- Si l'on considère des paires homonucléaires de bosons de spin nucléaire atomique $I = 1$, telles D_2 ou N_2, T peut être égal à 0, 1 ou 2. Pour ce type de paires, les transitions entre niveaux rotationnels de J pairs sont deux fois plus peuplées que celles entre niveaux rotationnels de J impairs, soit un rapport ortho : para de 2 : 1.

Enfin, pour approfondir la compréhension, on peut rapidement considérer le cas d'une paire homonucléaire constituée d'atomes de spin nucléaire demi-entier. Cette fois la nature fermionique des noyaux implique une opposition de parité entre les fonctions Ψ_{rot} et Ψ_{ns} afin que la fonction d'onde totale de la paire soit antisymétrique vis-à-vis de l'échange des deux noyaux. D'autre part, les dégénérescences g_{sym} et g_{antisym} des fonctions d'ondes spinorielles, respectivement symétriques et antisymétriques, d'une paire homonucléaire de fermions demeurent les mêmes que pour une paire bosonique, bien qu'elles soient

Tableau 2.1 : Poids statistique nucléaire g_J pour une paire homonucléaire de bosons (spin nucléaire I entier).

Ψ_{tot}	Ψ_{rot}		Ψ_{ns}		g_J	
symétrie[a]	J	symétrie[a]	T	symétrie[a]		
sym	pair	sym	pair	sym	$(I+1)(2I+1)$	ortho
sym	impair	antisym	impair	antisym	$I(2I+1)$	para

Tableau 2.2 : Poids statistique nucléaire g_J pour une paire homonucléaire de bosons avec $I = 0$ et $I = 1$.

			$I = 0$			$I = 1$			
Ψ_{tot}	Ψ_{rot}		Ψ_{ns}		g_J	Ψ_{ns}		g_J	
symétrie[a]	J	symétrie[a]	T	symétrie[a]		T	symétrie[a]		
sym	pair	sym	pair (0)	sym	1	pair (0, 2)	sym	6	ortho
sym	impair	antisym	impair (X)	antisym	0	impair (1)	antisym	3	para

Tableau 2.3 : Poids statistique nucléaire g_J pour une paire homonucléaire de fermions (I demi-entier).

Ψ_{tot}	Ψ_{rot}		Ψ_{ns}		g_J	
symétrie[a]	J	symétrie[a]	T	symétrie[a]		
antisym	pair	sym	pair	antisym	$I(2I+1)$	para
antisym	impair	antisym	impair	sym	$(I+1)(2I+1)$	ortho

[a]sym ≡ symétrique / antisym ≡ antisymétrique.

associées cette fois à des T respectivement impairs et pairs (voir détail en Annexe C). Le Tableau 2.3 récapitule ces considérations de symétrie. Ainsi, les niveaux rotationnels J pairs sont associés à des fonctions Ψ_{ns} antisymétriques et donc $g_{J\text{pair}} = g_{\text{antisym}} = I(2I+1)$. Les niveaux rotationnels de J impairs sont quant à eux associés à des fonctions Ψ_{ns} symétriques, d'où le poids statistique $g_{J\text{impair}} = g_{\text{sym}} = (I+1)(2I+1)$. Les paires homonucléaires ortho de fermions sont donc associées aux J impairs et les paires para aux J pairs.

Comme application, voyons le cas particulier d'un spin $I = 1/2$ (cas de H_2 détaillé en Annexe C). T peut alors être égal à 0 ou 1 et les transitions entre J pairs sont trois fois moins peuplées que celles entre J impairs ; $g_{J\text{pair}} = 1$ et $g_{J\text{impair}} = 3$, soit un rapport ortho ($\uparrow\uparrow$) : para ($\uparrow\downarrow$) de 3 : 1 [5]. Dans le Chapitre 3 nous invoquerons ces poids statistiques relatifs à H_2, gaz de référence dans notre procédure de calibration des intensités expérimentales en unité absolue.

Paire bosonique hétéronucléaire

Considérons désormais une paire atomique constituée de deux atomes différents, soit la paire ab [25]. Étant donné que les deux atomes constitutifs d'une molécule hétéronucléaire ne sont plus identiques, il n'existe aucune raison d'imposer une symétrie particulière à la fonction d'onde par rapport à l'échange des deux noyaux. Dans le cas spécifique d'une paire hétéronucléaire de gaz rares, telle $NeAr$ ou $KrXe$, les spins nucléaires des deux atomes sont nuls, $I_a = I_b = 0$; le spin nucléaire total (balayant les valeurs entières telles que $|I_a - I_b| \leq T \leq I_a + I_b$) l'est aussi, $T = 0$. La fonction Ψ_{ns} est donc symétrique vis-à-vis de l'échange des noyaux et $g_{\text{sym}} = 1$, $g_{\text{antisym}} = 0$. Par conséquent, lorsqu'aucune symétrie n'est à imposer, tous les J, qu'ils soient pairs ou impairs, doivent contribuer au spectre avec le même poids statistique. Si dans le cas d'une molécule homonucléaire de gaz rare, de type $(a)_2$ ou $(b)_2$, l'intensité est concentrée sur les J pairs (cf. Tableau 2.2 pour $I = 0$), dans le cas d'une molécule hétéronucléaire de gaz rares, ab, elle est répartie équitablement sur les J pairs et les J impairs selon $g_{J\text{pair}} = g_{J\text{impair}} = g_{\text{sym}} = 1$.

2.2.2 Fonction de partition

La fonction de partition $Z(T)$ d'une paire atomique, encore appelée somme sur tous les états, s'écrit :

$$Z(T) = Z_B(T) + Z_F(T) \tag{2.44}$$

où $Z_B(T)$ désigne la somme sur tous les états (méta-)stables discrets de la paire (E_m, J) et $Z_F(T)$ la somme sur tous les états du continuum (E, J). Elles sont définies par [1] :

$$Z_B(T) = \sum_J g_J(2J+1) \sum_m e^{-E_m/k_B T} \tag{2.45}$$

$$Z_F(T) = \sum_J g_J(2J+1) \int e^{-E/k_B T} \frac{dn_J}{dk} dk \tag{2.46}$$

où dn_J/dk est la densité d'états du continuum donnée par le rayon R de la boîte contenant l'échantillon, le décalage de phase de diffusion, η_J (Éq. 2.24), et le module du vecteur d'onde asymptotique, $k = \sqrt{2\mu E/\hbar^2}$,

[5] Ceci explique pourquoi dans la nature on trouve H_2 à 75% sous la forme o-H_2 et à 25% sous la forme p-H_2.

selon :

$$\frac{dn_J}{dk} = \frac{R + d\eta_J/dk}{\pi} \tag{2.47}$$

Dans cette expression, $d\eta_J/dk$ peut être négligé devant R. La somme des états (méta-)stables $Z_B(T)$ pouvant être négligée devant $Z_F(T)$, reste à calculer la somme sur tous les états des diatomes libres. Cette dernière peut être plus facilement appréhendée dans un contexte de coordonnées cartésiennes dans lequel la somme sur les nombres quantiques rotationnels J n'a pas lieu d'exister (J ne résulte que du développement du laplacien sphérique dans l'équation de Schrödinger). Soit :

$$Z(T) \simeq Z_F(T) = \int g_J e^{-E/k_B T} d\tau \tag{2.48}$$

où $d\tau$ est l'élément de volume des phases, produit de l'élément de volume cartésien $dV = dxdydz$ de l'échantillon et de l'élément de quantité de mouvement $dp_x dp_y dp_z$. Les quantités p_x, p_y et p_z peuvent prendre toutes les valeurs comprises entre $-\infty$ et $+\infty$. Les particules étant libres, leur énergie se limite à l'énergie cinétique $E = p^2/2\mu$, où p désigne la quantité de mouvement et μ la masse réduite de la paire.

- Dans le cas d'une paire hétéronucléaire, nous avons vu dans le paragraphe précédent que tous les J, pairs et impairs confondus, contribuent aux intensités spectrales au même pied d'égalité. Le poids statistique nucléaire devient facteur commun de l'intégrale tel que $g_J = g_{J\text{pair}} + g_{J\text{impair}} = g_{\text{sym}} + g_{\text{antisym}} = (2I+1)^2$. Ainsi, il vient :

$$\begin{aligned} Z(T) &\simeq g_J \int e^{-E/k_B T} d\tau && (2.49)\\ &\simeq (2I+1)^2 V \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_x^2/(2\mu k_B T)} dp_x \right)^3 && (2.50)\\ &\simeq (2I+1)^2 V h^3 L^{-3} && (2.51) \end{aligned}$$

  où V est le volume de l'échantillon et $L = h/\sqrt{2\pi\mu k_B T}$ est la longueur d'onde thermique de de Broglie. Une simplification par h^3 revient à normaliser la somme sur tous les états par le volume des phases, ce qui permet de restituer une quantité sans dimension comme celle définie par Éq. 2.46. Ainsi, la somme sur tous les états d'une paire hétéronucléaire s'écrit :

$$Z(T) \simeq (2I+1)^2 V L^{-3} \tag{2.52}$$

- Dans le cas d'une paire homonucléaire, les J pairs et impairs ne contribuent pas aux intensités spectrales avec le même poids statistique. De l'ensemble des J variant de 0 à ∞, faire une somme sur l'ensemble des J uniquement pairs (ou impairs) revient à prendre la moitié de l'intégrale $\int e^{-E/k_B T} d\tau$ de l'expression 2.49. La somme sur tous les états d'une paire homonucléaire devient donc, après normalisation par le volume des phases :

$$\begin{aligned} Z(T) &\simeq \frac{1}{2} g_{J\text{pair}} V L^{-3} + \frac{1}{2} g_{J\text{impair}} V L^{-3} && (2.53)\\ &\simeq \frac{1}{2} (g_{J\text{pair}} + g_{J\text{impair}}) V L^{-3} && (2.54)\\ &\simeq \frac{1}{2} (2I+1)^2 V L^{-3} && (2.55) \end{aligned}$$

Afin d'illustrer ces propos par un cas simple, un calcul de fonctions de partition de paires atomiques hétéronucléaire et homonucléaire est donné en Annexe D dans l'approximation du rotateur rigide, cette dernière permettant d'exprimer facilement l'énergie en fonction de la constante rotationnelle de la paire.

2.2.3 Formules finales des intensités Raman absolues par une paire hétéronucléaire

Intensités relatives aux transitions entre dimères (méta-)stables et états du continuum LF discrétisé

Afin de simuler le spectre des dimères, dont la contribution est susceptible d'être observée expérimentalement, on doit tenir compte de l'élargissement des raies spectrales dû à l'appareillage de mesure. Aussi doit-on convoluer par la fonction d'appareil chaque raie donnée par Éq. 2.38, caractérisant une transition d'un état discret initial (E_m, J) de fonction d'onde $\Psi_{m,J}$ vers un état discret final (E_n, J') de fonction d'onde $\Psi_{n,J'}$. Si l'on considère un spectromètre idéal, dont les fentes d'entrée et de sortie peuvent être représentées par deux fonctions rectangulaires, la fonction d'appareil est une fonction triangulaire Λ. On réalise ensuite une somme de toutes les raies ainsi élargies, donc sur toutes les transitions $m \rightarrow n$ possibles, afin de tenir compte du recouvrement des ailes entre raies voisines. L'expression finale de l'intensité s'écrit comme suit [15] :

$$\begin{aligned} I(\nu) &= \left(\frac{2}{15}\right)^p k_0 k_s^3 \frac{hcL^3}{(2I+1)^2} \sum_{J=0}^{J_c} \sum_{J'} g_J (b_J^{J'})^p (2J+1) \times \\ &\quad \sum_m \delta E_m e^{-\frac{E_m}{k_B T}} \sum_n \delta E_n \left| \langle \Psi_{n,J'} \left| \hat{p} \right| \Psi_{m,J} \rangle \right|^2 \Lambda(E_m - E_n - hc\nu) \end{aligned} \tag{2.56}$$

où l'association $(p = 0,\ \hat{p} = \alpha)$ conduit au calcul des intensités isotropes I^{iso} et l'association $(p = 1,\ \hat{p} = \beta)$ au calcul des intensités anisotropes $I^{\parallel}$, en fonction du décalage en fréquence ν. J_c est le nombre quantique rotationnel maximal au delà duquel le potentiel effectif ne présente plus de *minimum* et par conséquent aucun état de dimère (méta-)stable ou continuum LF ne peut exister. hc est une énergie destinée à l'homogénéisation de l'expression. En introduisant les distances en cm et les énergies en cm^{-1}, les intensités absolues s'expriment en cm^6. Cette unité met en exergue l'équivalence entre les intensités et les polarisabilités au carré. D'autre part, pour une paire atomique de gaz rares, $I = 0$ et $(2I+1)^2 = 1$. Lorsque l'état initial (respectivement final) de la transition est une résonance *de forme* dite large ou un état du continuum LF, on a $\delta E_m = E_{m+1} - E_m$ (respectivement $\delta E_n = E_{n+1} - E_n$ pour un état final) afin de prendre en compte la densité d'état du continuum. Si l'état initial (respectivement final) est un état lié ou une résonance fine *de forme*, alors $\delta E_m = 1$ (respectivement $\delta E_n = 1$ pour un état final). Le facteur 2/15 dans le calcul de l'intensité anisotrope apparaît pour des raisons géométriques liées à la diffusion à angle droit [1, 13, 22].

Le spectre des dimères, constitué d'un nombre fini de raies, est "localisé" sur l'espace des fréquences Raman à proximité du pic Rayleigh ($\nu = 0$). Chaque état discret de la paire étant caractérisé par un mode rotationnel (nombre quantique J) et un mode vibrationnel (nombre quantique v), le spectre résultant est appelé spectre ro-vibrationnel.

Intensités relatives aux transitions du continuum (HF)

Pour une transition donnée, on note l'état libre initial (E, J) de fonction d'onde $\Psi_{E,J}$ et l'état libre final (E', J') de fonction d'onde $\Psi_{E',J'}$. Les sommes sur les états discrets m et n de l'expression 2.56 doivent être remplacées par des intégrales en énergie, cette dernière étant désormais une variable continue. On écrit donc l'intensité du spectre du continuum HF comme suit [26] :

$$I(\nu) = \left(\frac{2}{15}\right)^p k_0 k_s^3 \frac{hcL^3}{(2I+1)^2} \sum_{J=0}^{J_{\max}} \sum_{J'} g_J (b_J^{J'})^p (2J+1) \int_{V_{eff\,\min}}^{\infty} e^{-\frac{E}{k_B T}} \left|\langle \Psi_{E',J'} \left|\hat{p}\right| \Psi_{E,J} \rangle\right|^2 dE \qquad (2.57)$$

où l'association $(p = 0,\ \hat{p} = \alpha)$ conduit au calcul des intensités isotropes I^{iso} et l'association $(p = 1,\ \hat{p} = \beta)$ au calcul des intensités anisotropes $I^{\parallel}$, en fonction du décalage en fréquence ν. La quantité $V_{eff\,\min}$ correspond au minimum du potentiel effectif ; $J_{\max}$ doit être suffisamment grand pour que la somme sur tous les J et J' converge. Du fait de la continuité des énergies permises dans le continuum, l'intensité due à des transitions entre états libres de la paire est elle aussi continue et "délocalisée" sur l'espace des fréquences ν. Elle décroît de part et d'autre de la fréquence excitatrice à mesure que l'on considère des collisions de plus en plus énergétiques et se propage loin dans les ailes. Le spectre est dit roto-translationnel, par opposition au spectre "de raies" ro-vibrationnel vu au paragraphe précédent.

Rappelons que les formules 2.56 et 2.57 sont applicables au calcul des intensités Raman par des paires de gaz rares homonucléaires, à deux conditions :

- adapter la valeur du g_J afin de ne faire participer que les J pairs ;
- multiplier les expressions totales par un facteur 2 issu du calcul de la fonction de partition d'une paire homonucléaire (cf. Éq. 2.55).

2.3 Construction des modèles de polarisabilité induite

2.3.1 Modèle asymptotique dipôle induit - dipôle

Aux grandes séparations interatomiques, les nuages électroniques des deux atomes ne se recouvrant pas, leurs interactions peuvent se résumer aux interactions d'origine électromagnétique et être décrites par un formalisme classique. La polarisabilité induite asymptotique de notre paire atomique est alors parfaitement modélisée par une fonction multipolaire, plus particulièrement par la fonction dite dipôle induit - dipôle (DID) due à Silberstein [27, 28]. Étant donnée l'importance de ce modèle asymptotique, une brève présentation de son origine mérite attention pour une meilleure compréhension. L'application faite pour une paire hétéronucléaire ab est une généralisation du développement homonucléaire traité par Frommhold [1].

Considérons d'abord un atome isolé plongé dans un champ électromagnétique extérieur $\vec{F}_0$. Le moment dipolaire induit $\vec{\mu}$ acquis par l'atome, rayonnant principalement dans le plan perpendiculaire à son axe, se lit :

$$\vec{\mu} = \alpha_\omega \vec{F}_0 \tag{2.58}$$

α_ω étant la polarisabilité atomique dynamique à la pulsation ω du champ incident.

Si l'on considère à présent deux atomes a et b sous l'influence du même champ extérieur, chacun subira non seulement l'influence de $\vec{F}_0$ mais aussi celle du champ rayonné par le moment dipolaire voisin. Le moment dipolaire induit se lit pour chacun des deux atomes :

$$\vec{\mu}_a = \alpha_a \vec{F}_a = \alpha_a \left(\vec{F}_0 + \vec{F}_{ab}\right) \; ; \; \vec{\mu}_b = \alpha_b \vec{F}_b = \alpha_b \left(\vec{F}_0 + \vec{F}_{ba}\right) \tag{2.59}$$

et pour la paire atomique :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_a + \vec{\mu}_b = \alpha_a \vec{F}_a + \alpha_b \vec{F}_b \tag{2.60}$$

Le vecteur $\vec{F}_{ij}$ $(i, j = a, b)$ désigne le champ électrique induit par l'atome j à la position où se trouve l'atome i. Les quantités α_i désignent des polarisabilités, pour partie induites, qui de ce fait dépendent de le séparation r. L'électromagnétisme classique permet d'écrire le champ rayonné en j par son voisin i tel que :

$$\vec{F}_{ij} = \frac{3\vec{n}_{ji}\left(\vec{\mu}_j.\vec{n}_{ji}\right) - \vec{\mu}_j}{r^3} \tag{2.61}$$

où $\vec{n}_{ji}$ désigne le vecteur unitaire selon l'axe interatomique. Selon les configurations $\vec{\mu}_j \parallel \vec{n}_{ji}$ et $\vec{\mu}_j \perp \vec{n}_{ji}$, correspondant à un moment dipolaire de l'atome j tour à tour parallèle puis perpendiculaire au vecteur $\vec{n}_{ji}$, on obtient respectivement les champs induits en i par j suivants :

$$\vec{F}_{ij\parallel} = \frac{2\vec{\mu}_{j\parallel}}{r^3} = \frac{2\left(\alpha_j \vec{F}_0 + \alpha_j \vec{F}_{ji\parallel}\right)}{r^3} \tag{2.62}$$

$$\vec{F}_{ij\perp} = -\frac{\vec{\mu}_{j\perp}}{r^3} = -\frac{\alpha_j \vec{F}_0 + \alpha_j \vec{F}_{ji\perp}}{r^3} \tag{2.63}$$

On en déduit :

$$\vec{F}_{ab\parallel} = \frac{2\left(\alpha_b \vec{F}_0 + \alpha_b \vec{F}_{ba\parallel}\right)}{r^3} \; ; \; \vec{F}_{ba\parallel} = \frac{2\left(\alpha_a \vec{F}_0 + \alpha_a \vec{F}_{ab\parallel}\right)}{r^3} \tag{2.64}$$

$$\vec{F}_{ab\perp} = -\frac{\alpha_b\vec{F}_0 + \alpha_b\vec{F}_{ba\perp}}{r^3}\,;\, \vec{F}_{ba\perp} = -\frac{\alpha_a\vec{F}_0 + \alpha_a\vec{F}_{ab\perp}}{r^3} \tag{2.65}$$

soit :

$$\vec{F}_{ab\parallel} = \frac{2\alpha_b}{r^3}\frac{1+\frac{2\alpha_a}{r^3}}{1-\frac{4\alpha_a\alpha_b}{r^6}}\vec{F}_0\,;\, \vec{F}_{ba\parallel} = \frac{2\alpha_a}{r^3}\frac{1+\frac{2\alpha_b}{r^3}}{1-\frac{4\alpha_a\alpha_b}{r^6}}\vec{F}_0 \tag{2.66}$$

$$\vec{F}_{ab\perp} = -\frac{\alpha_b}{r^3}\frac{1-\frac{\alpha_a}{r^3}}{1-\frac{\alpha_a\alpha_b}{r^6}}\vec{F}_0\,;\, \vec{F}_{ba\perp} = -\frac{\alpha_a}{r^3}\frac{1-\frac{\alpha_b}{r^3}}{1-\frac{\alpha_a\alpha_b}{r^6}}\vec{F}_0 \tag{2.67}$$

On ne s'intéresse désormais qu'à l'expression de la partie induite du moment dipolaire de la paire atomique, soit :

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha_a\vec{F}_{ab} + \alpha_b\vec{F}_{ba} \tag{2.68}$$

En terme de configurations $||$ ou $\perp$ du tenseur de la polarisabilité induite diagonalisé de l'expression 2.3, on peut définir les moments dipolaires d'interaction suivants :

$$\vec{\mu}_{ind||} = \alpha_{||}\vec{F}_0 \tag{2.69}$$

$$\vec{\mu}_{ind\perp} = \alpha_{\perp}\vec{F}_0 \tag{2.70}$$

Par identification de l'expression générale 2.68, où les champs $\vec{F}_{ij}$ $(i,\, j = a,\, b)$ prennent tour à tour les expressions $||$ de Éq. 2.66 ou $\perp$ de Éq. 2.67, avec les expressions 2.69 et 2.70 respectivement, on obtient :

$$\alpha_{||} = \frac{4\alpha_a\alpha_b}{r^3}\times\frac{1+\frac{\alpha_a+\alpha_b}{r^3}}{1-\frac{4\alpha_a\alpha_b}{r^6}} \tag{2.71}$$

$$\alpha_{\perp} = -\frac{\alpha_a\alpha_b}{r^3}\times\frac{2-\frac{\alpha_a+\alpha_b}{r^3}}{1-\frac{\alpha_a\alpha_b}{r^6}} \tag{2.72}$$

En utilisant les définitions de la trace (Éq. 4) et de l'anisotropie (Éq. 2.5) de la polarisabilité induite, on obtient les formes DID d'interaction pure des invariants, soit :

$$\alpha = \frac{2\alpha_a\alpha_b(\alpha_a+\alpha_b)}{r^6}\times\frac{1+\frac{2\alpha_a\alpha_b}{(\alpha_a+\alpha_b)r^3}-\frac{2\alpha_a\alpha_b}{r^6}}{1-\frac{5\alpha_a\alpha_b}{r^6}+\frac{4(\alpha_a\alpha_b)^2}{r^{12}}} \tag{2.73}$$

$$\beta = \frac{6\alpha_a\alpha_b}{r^3}\times\frac{1+\frac{\alpha_a+\alpha_b}{2r^3}-\frac{2\alpha_a\alpha_b}{r^6}}{1-\frac{5\alpha_a\alpha_b}{r^6}+\frac{4(\alpha_a\alpha_b)^2}{r^{12}}} \tag{2.74}$$

qui supposent que la polarisabilité intrinsèque de chaque atome (polarisabilité atomique) ne varie pas avec la proximité de l'autre atome perturbateur. Afin de mieux faire apparaître les dépendances multipolaires de ces modèles DID, les formes asymptotiques des invariants (obtenues par un développement en série de Taylor des expressions 2.73 et 2.74 pour $\alpha_a\alpha_b/r^6 \ll 1$) sont souvents préférées :

$$\alpha \simeq \frac{2\alpha_a\alpha_b(\alpha_a+\alpha_b)}{r^6} \tag{2.75}$$

$$\beta \simeq \frac{6\alpha_a\alpha_b}{r^3}+\frac{3\alpha_a\alpha_b(\alpha_a+\alpha_b)}{r^6} \tag{2.76}$$

Remarque 2.3.1 *Notons que d'autres modélisations de la polarisabilité asymptotique ont depuis tenté d'inclure des corrections quantiques, rendant compte de l'interaction d'échange (cette dernière ne devenant cependant importante que pour de plus faibles séparations) et des effets d'hyperpolarisation associés à une*

polarisation mutuelle non linéaire des atomes interagissant. Ainsi Certain et Fortune [29] ont proposé les modèles d'invariants suivants :

$$\alpha \simeq \frac{A_6}{r^6} + \frac{A_8}{r^8} + ... \tag{2.77}$$

$$\beta \simeq \frac{6\alpha_a\alpha_b}{r^3} + \frac{B_6}{r^6} + \frac{B_8}{r^8} + ... \tag{2.78}$$

et ont donné des expressions quantiques des coefficients A_6 et B_6, obtenues par théorie variationnelle, dans le cas de la paire homonucléaire $(He)_2$. Buckingham et Clarke ont d'autre part donné des expressions simples de A_6, B_6, A_8 et B_8 pour une paire homonucléaire en terme de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité atomique γ et du coefficient de dispersion C_6 de l'énergie potentielle d'interaction au loin [30]. Nous rendrons en partie compte de ces corrections analytiques de Buckingham et al dans le développement multipolaire des modèles semi-empiriques d'invariants que nous proposerons dans le Chapitre 4. En revanche, pour modéliser la partie asymptotique des modèles de chimie quantique testés dans cette thèse (modèles homonucléaires ou hétéronucléaires), ces corrections ne se sont pas avérées nécessaires[6].

2.3.2 Modèle à courte portée

Aux faibles séparations, le recouvrement des nuages électroniques des deux particules impose la prise en compte supplémentaire de nombre d'effets quantiques tels que l'échange et la corrélation électronique, le recouvrement orbitalaire, ou tout autre effet de charges ou contributions de pénétration [31, 32, 33]. La modélisation du tenseur de la polarisabilité induite d'un complexe type van der Waals nécessite alors la mise en oeuvre de calculs de chimie quantique utilisant des approches variationnelles ou perturbatives sophistiquées. Ces calculs sont principalement limités par la vitesse de convergence du résultat avec la taille de la base atomique orbitalaire, qui dépend de la méthode employée et du type de système étudié. Ce paragraphe est l'occasion de passer en revue les bases et méthodes répertoriées dans la littérature des calculs d'interactions induites par des dimères de gaz rares et que nous retrouverons tout au long de ce manuscrit. Nous verrons comment une approximation de la polarisabilité dynamique est proposée dans la littérature.

Les bases

Dans les bases les plus utilisées, la partie radiale de l'orbitale atomique (OA) est représentée par une combinaison linéaire de n gaussiennes, $\sum_{i=1}^{n} d_i e^{-\alpha_i r^2}$. Les OA sont adaptées aux atomes, de symétrie sphérique. Elles deviennent moins adaptées lorsque l'on s'éloigne du noyau et que le système perd peu à peu cette symétrie sphérique. La Figure 2.1 schématise alors les trois zones de l'espace à traiter dans la conception d'une base atomique améliorée. Dans la partie interne, les électrons sont proches d'un seul noyau et le potentiel nucléaire est pratiquement à symétrie sphérique ; les OA sont donc bien adaptées à la

[6] D'ailleurs, les auteurs d'un modèle *ab initio* de polarisabilité induite ne fournissent pas systématiquement les hyperpolarisabilités atomiques issues du même niveau de calcul. Par conséquent, il est impossible de calculer des corrections asymptotiques cohérentes avec chaque modèle d'invariant issu de calculs de chimie quantique. Dans ce cas, la forme asymptotique se limite aux formes DID des équations 2.35-2.76.

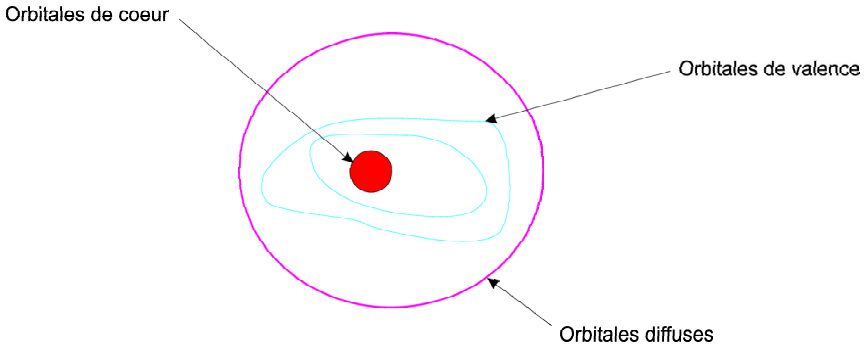

Figure 2.4 : Zones à traiter dans la conception d'une base.

description des orbitales internes, mais l'énergie étant très sensible à la position de l'électron au voisinage proche du noyau il sera préférable de prendre un nombre n élevé de gaussiennes. La zone de valence est la région sensible de la molécule, où la densité électronique est délocalisée entre plusieurs atomes, loin de la symétrie sphérique. Elle doit être décrite par une démultiplication de la couche de valence (ou multiple zêta de valence), au minimum double zêta[7] (VDZ), mais aussi triple (VTZ), quadruple (VQZ), quintuple (V5Z) ou sextuple zêta (V6Z). Pour le calcul de propriétés moléculaires, on doit en plus obligatoirement donner à la densité électronique un maximum de plasticité : on ajoute donc des orbitales de polarisation, de nombre quantique azimutal, l, supérieur à ceux des orbitales de la couche de valence.

Enfin, on peut considérer au delà de la couche de valence une zone diffuse, loin des noyaux, où la symétrie sphérique s'estompe encore davantage. Ces orbitales diffuses sont particulièrement indispensables pour traiter les interactions de dispersion à longue distance d'un complexe van der Waals [34]. Elles sont caractérisées par des exposants α_i faibles. La polarisation de ces OA étant moins importante que dans la zone de valence, un ensemble d'orbitales diffuses s et p est généralement suffisant.

Parmi les bases "standard" accessibles au programme GAUSSIAN très largement employé (GAUSSIAN 92, 94 [35] ou 98 [36]), les bases de Dunning *et al* (*cc-pV-(D,T,Q,5,6)-Z* [37, 38, 39, 40, 41]) sont fortement optimisées pour la corrélation électronique. Pour traiter de nos complexes van der Waals, elles sont la plupart du temps augmentées d'orbitales diffuses : *aug-cc-pV-(D,T,Q,5,6)-Z* pour une simple augmentation, *d-aug-cc-pV-(D,T,Q,5,6)-Z* pour une double augmentation, etc... Alliées à des méthodes sophistiquées dans le traitement de la corrélation électronique, ces bases convenablement étendues ont ces huit dernières années largement prouvé leur adéquation au calcul de surfaces d'énergie potentielle et de propriétés d'interactions induites dans les dimères homonucléaires de gaz rares [42, 43, 44, 45, 46, 47, 48]. Dans la littérature récente des (hyper-)polarisabilités induites dans les dimères de gaz rares, le groupe de Maroulis s'est fait spécialiste dans la conception "manuelle" de bases, optimisées pour le calcul d'une interaction donnée d'un système donné [49, 50, 51, 52, 53]. L'enjeu est de construire une base optimale, ni trop étendue, ni pas assez, pour réaliser des calculs efficaces : modèles d'interaction induite fiables pour un coût computationnel raisonnable.

[7] Pour le néon par exemple, de valence $2s^2 2p^6$, une base double zêta utilisera deux orbitales s de valence (2s et 2s') et six orbitales p de valence (2p et 2p').

Les méthodes

Parmi les différentes approches de calcul de chimie quantique utilisées pour modéliser les polarisabilités induites dans nos complexes van der Waals, on compte :

- les approches *ab initio* (approches de la fonction d'onde) dites "post-Hartree-Fock" (post-HF) du fait qu'elles traitent l'énergie de Hartree-Fock de manière variationnelle et qu'elles sont complétées du traitement de la corrélation électronique par théorie perturbative ;
- de manière plus parcimonieuse, la prometteuse approche perturbative dite à symétrie adaptée (SAPT) ;
- enfin, dans un souci d'économie computationnelle, des méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Méthodes *ab initio* post-HF classiques

Les méthodes variationnelles de Hartree-Fock (HF) pur [54, 55] ou du champ auto-cohérent de Hartree-Fock (SCF) sont connues, du fait qu'elles n'incluent aucun traitement de la corrélation électronique, pour être très déficientes dans la description d'interactions induites dans un complexe van der Waals. Dans ce travail nous testerons la réponse spectrale de polarisabilités induites issues principalement de deux familles de méthodes dites post-HF. La première tente d'inclure le traitement de la corrélation électronique selon l'approche perturbative de Møller-Plesset (MP), la deuxième selon l'approche coupled-cluster (CC).

À partir d'un hamiltonien d'ordre zéro égal à l'opérateur de Fock, fournissant l'énergie non corrélée SCF, les méthodes MPn traitent la corrélation électronique par développement perturbatif à un ordre n supérieur ou égal à 2 ($n = 2, 3, 4$) [56]. En notation schématique, on peut décrire l'évolution du traitement de la corrélation électronique avec n selon [49] :

$$\mathrm{MP2} = \mathrm{SCF} + \mathrm{D2} \tag{2.79}$$

$$\mathrm{MP3} = \mathrm{MP2} + \mathrm{D3} \tag{2.80}$$

$$\mathrm{MP4} = \mathrm{MP3} + \mathrm{S4} + \mathrm{D4} + \mathrm{T4} + \mathrm{Q4} + \mathrm{R4} \tag{2.81}$$

où D2 et D3 symbolisent les contributions de double substitution de la fonction d'onde de référence aux ordres 2 (D2) et 3 (D3) du développement perturbatif. Les termes d'ordre 4 sont les contributions de simple (S4), double (D4), triple (T4) et quadruple (Q4) substitutions de la fonction d'onde de référence et R4 est le terme de renormalisation. Les méthodes MPn donnent lieu à des temps de calculs relativement accessibles : le temps d'un calcul MP2 varie comme la puissance 4 de la taille de la base, MP3 comme la puissance 6 et MP4 comme la puissance 8. Les méthodes MPn présentent l'avantage d'être "size-consistent" quel que soit l'ordre du développement, c'est-à-dire que l'énergie de corrélation croît linéairement avec le nombre de particules du système.

L'approche CC a été développée dans les années 60 suite aux travaux de Sinanoğlu [57, 58] et Čížek et Paldus [59][60][61]. Elle introduit la fonction d'onde $|\Phi_{\mathrm{CC}}\rangle$ sous une forme excitée de l'état de référence $|0\rangle$, soit $|\Phi_{\mathrm{CC}}\rangle = \exp(T)\,|0\rangle$, où T est l'opérateur d'excitation, somme des opérateurs d'excitation d'ordre i, T_i. Ces derniers s'expriment grâce aux opérateurs annihilation a_k d'un électron dans l'orbitale k et

création $a_\mu^\dagger$ d'un électron dans l'orbitale μ :

$$T_1 = \sum_{k,\mu} t_k^\mu a_\mu^\dagger a_k,\ T_2 = \sum_{k,l>k} \sum_{\mu,\nu>\mu} t_{kl}^{\mu\nu} a_\nu^\dagger a_l a_\mu^\dagger a_k,\ ... \tag{2.82}$$

où $t_k^\mu, t_{kl}^{\mu\nu}, ...$ sont des coefficients inconnus. En réalisant un développement de Taylor en T de l'exponentielle d'excitation, la fonction d'onde CC devient :

$$|\Phi_{\mathrm{CC}}\rangle = \left\{1 + (T_1 + T_2 + T_3 + ...) + \frac{1}{2!}(T_1 + T_2 + T_3 + ...)^2 + ...\right\}|0\rangle \tag{2.83}$$

$$= \left\{1 + T_1 + (T_2 + \frac{1}{2!}T_1^2) + (T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{3!}T_1^3) + ...\right\}|0\rangle \tag{2.84}$$

Les méthodes CC sont dites "size-extensive" car elles sont à la fois séparables et "size-consistent", quel que soit l'ordre auquel on tronque l'opérateur d'excitation. L'énergie coupled-cluster E_{CC} s'obtient en projetant l'équation de Schrödinger $H|\Phi_{\mathrm{CC}}\rangle = E_{\mathrm{CC}}|\Phi_{\mathrm{CC}}\rangle$ sur tous les déterminants générés par le calcul [62]. Les équations couplées et non linéaires, d'inconnues $(t_k^\mu, t_{kl}^{\mu\nu}, ..., E_{\mathrm{CC}})$, sont résolues de manière itérative à partir d'un jeu initial de coefficients. La majorité des calculs CC testés dans cette thèse se limite à la déjà très efficace méthode de simples et doubles excitations virtuelles (CCSD), qui correspond à un opérateur d'excitation tronqué tel que $T = T_1 + T_2$ et à une fonction d'onde CC telle que $|\Phi_{\mathrm{CC}}\rangle = (1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2!}T_1^2)|0\rangle$. L'équation de Schrödinger est alors projetée sur l'état de référence $|0\rangle$ ainsi que sur tous les états mono-excités ψ_k^μ et di-excités $\psi_{kl}^{\mu\nu}$ possibles. Le temps d'un calcul CCSD varie comme la puissance 6 de la taille de la base pour chaque itération. L'inclusion d'excitations triples reste pour l'instant trop coûteuse par une méthode CC pure (temps d'un calcul CCSDT proportionnel à la puissance 8 de la taille de la base, par itération), cependant, certaines méthodes tentent de la prendre en compte de manière approchée. Aussi la méthode CCSD(T) traîte-t-elle le problème dans un cadre CCSD, le terme T_3 étant ensuite pris en compte par un calcul perturbatif MP4 :

$$\mathrm{CCSD} = \mathrm{SCF} + \Delta\mathrm{CCSD} \tag{2.85}$$

$$\mathrm{CCSD(T)} = \mathrm{CCSD} + \mathrm{T(MP4)} \tag{2.86}$$

Le temps d'un calcul CCSD(T) varie comme la puissance 7 de la taille de la base.

De manière générale, les ressources informatiques raisonnablement disponibles obligent le calculateur *ab initio* à faire quelques concessions, soit du côté de l'étendue de la base, soit du côté de la complexité de la méthode. D'après l'expérience relatée, plus le système est lourd, plus l'erreur due à l'incomplétude de la base prévaut sur l'erreur imputable à la méthode. Ainsi, à coût égal, mieux vaut par exemple réaliser un calcul MP2 dans une relativement grande base plutôt qu'un calcul CCSD(T) dans une base de taille moyenne. Pour nos systèmes fortement corrélés, les méthodes CCSD sont donc préférentiellement associées à de larges bases du type *aug-cc-pV-(D,T,Q,5,6)-Z* [42, 43, 44, 45, 47, 48].

Approche perturbative SAPT

Comme toute approche perturbative, la théorie de perturbation à symétrie adaptée (SAPT) [63] évalue séparément les contributions physiques fondamentales des interactions intermoléculaires telles que l'électrostatique, l'induction et la dispersion. Dans l'approche SAPT chacun de ces termes inclut en plus une contribution d'échange par effet tunnel des électrons entre les deux sous-systèmes interagissant. Cela est réalisé en imposant l'antisymétrie à la fonction d'onde électronique du complexe formé.
L'approche SAPT appliquée à des systèmes poly-électroniques est en quelque sorte une théorie de double perturbation : les potentiels de corrélation intramoléculaire de Møller-Plesset [56] sont considérés en même temps que l'opérateur d'interaction intermoléculaire.
Notons d'autre part que contrairement à la théorie de London [64, 65, 66], l'approche SAPT n'utilise pas de développement multipolaire de l'opérateur d'interaction. Ce dernier divergeant aux faibles séparations, la théorie de London est réservée à la description asymptotique des interactions intermoléculaires. Sans ce développement multipolaire, toutes les contributions de recouvrement ou pénétration de charges aux faibles séparations sont donc automatiquement incluses (cf. théorie de polarisation [67]).

Méthodes de la DFT

Nous venons de voir que les approches perturbatives efficaces ont généralement un coût computationnel élevé. Lorsque les ressources informatiques disponibles ne permettent pas leur mise en oeuvre, des méthodes plus économiques peuvent être envisagées.
Si dans une méthode *ab initio* l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la fonction d'onde, $E = < \Phi|\hat{H}|\Phi >$, la DFT considère l'énergie d'un système, dans son état fondamental, en tant que fonctionnelle f de la densité électronique $\rho_e(x, y, z)$ totale en tout point, $E = f[\rho_e]$ [68]. Cet état fondamental est tel que $\rho_e(x, y, z)$ minimise l'énergie ; c'est l'équivalent, pour la densité, du théorème des variations pour les fonctions d'ondes. Calculer l'énergie à partir de la densité devient *a priori* intéressant puisque l'on passe d'une fonction à $3n$ variables à une fonction ρ_e à seulement trois variables d'espace ; le problème est que la fonctionnelle f est à peu près totalement inconnue. En particulier, la qualité d'une méthode DFT se mesure à sa capacité à approcher au mieux la fonctionnelle d'échange-corrélation, d'autre part totalement inconnue.
Le principe de la DFT est donné par les équations de Kohn-Sham [69]. En résumé, la DFT pose deux problèmes majeurs : d'abord elle suppose un système hypothétique qui, bien que sans interaction, a la même densité électronique que le système réel ; ensuite, elle passe par la création d'un potentiel monoélectronique à partir d'une fonctionnelle d'échange-corrélation uniquement approchée. Les principales fonctions de corrélation connues en DFT sont optimisées pour des systèmes grossiers, nécessitant peu d'inclusion des effets subtils mis en jeu dans nos complexes van der Waals.
La seule méthode de DFT recensée dans la littérature des (hyper-)polarisabilités induites dans des dimères de gaz rares est notée B3LYP. Elle utilise une fonctionnelle d'échange de Becke à trois paramètres (B3) [70] associée à la corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP) [71].

Approximation des polarisabilités induites dynamiques

La prise en compte simultanée dans les calculs de chimie quantique de la double dépendance des polarisabilités induites, d'une part en séparation r, d'autre part en pulsation excitatrice ω, nécessiterait un effort numérique prohibitif. Aussi les calculateurs *ab initio* préfèrent-ils mettre l'effort numérique sur les dépendances radiales des propriétés induites, donc sur le calcul des propriétés d'interaction "statiques". Certains auteurs prennent en compte *a posteriori* une dépendance approchée en ω via des développements en séries de Cauchy des invariants de la polarisabilité induite dynamique, $\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$, tronqués à l'ordre deux comme suit [42, 43] :

$$\alpha(\omega) = \alpha(0) + \omega^2 \Delta S_\alpha(-4) + O(\omega^4) \tag{2.87}$$

$$\beta(\omega) = \beta(0) + \omega^2 \Delta S_\beta(-4) + O(\omega^4) \tag{2.88}$$

où $\alpha(0)$ et $\beta(0)$ sont respectivement les trace et anisotropie de la polarisabilité induite statique, $\Delta S_\alpha(-4)$ et $\Delta S_\beta(-4)$ les moments de Cauchy induits d'ordre 4, respectivement de la trace et de l'anisotropie. Pour nos calculs spectraux nous prolongeons ces modèles *ab initio* "dynamiques" par les formes DID asymptotiques des équations 2.75 et 2.76. Dans ces expressions, les polarisabilités atomiques dynamiques α_ω des espèces a et b sont également déduites des données *ab initio* statiques relatives aux mêmes méthodes et bases orbitalaires, via le développement suivant :

$$\alpha_\omega = \alpha_0 + \omega^2 S(-4) + O(\omega^4) \tag{2.89}$$

où α_0 est la polarisabilité atomique statique, $S(-4)$ est le moment de Cauchy d'ordre 4 de l'espèce (notons que $S(-2) = \alpha_0$). Une interpolation douce et physique doit être assurée entre les données *ab initio* et le modèle asymptotique. En introduisant ces modèles dynamiques de polarisabilités dans la simulation, on obtient par définition des spectres "dynamiques", directement comparables aux spectres expérimentaux enregistrés pour la pulsation excitatrice ω.

Des données *ab initio* élaborées de moments de Cauchy sont disponibles pour les systèmes $(Ne)_2$ [47], $(Ar)_2$ [43] et $NeAr$ [48]. Pour ces systèmes, les profils simulés à partir des modèles de polarisabilités statiques et dynamiques ne présentent qu'une différence minime (cf. Figure 2.16 pour le $NeAr$, Figures 4.4(d) et 4.10(a) du Chapitre 4 pour $(Ne)_2$ et $(Ar)_2$, respectivement). En l'absence de données sur les moments de Cauchy, les spectres issus d'invariants statiques pourront donc être sereinement comparés aux profils expérimentaux. Dans le Chapitre 4, nous développerons une méthode dite d'inversion spectrale qui permettra de fournir des modèles semi-empiriques d'invariants de la polarisabilité induite, dynamiques par construction.

2.4 Portée de la polarisabilité à température ambiante

L'ensemble de l'information contenue dans les fonctions $\beta(r)$ et $\alpha(r)$ est distribué selon Éq. 2.57 dans deux fonctions spectrales, respectivement $I^{\parallel}(\nu)$ et $I^{iso}(\nu)$, analogues des invariants du tenseur de la polarisabilité induite dans le ν-espace réciproque. Bien que cette expression théorique fasse intervenir des carrés d'éléments matriciels intégrés en énergie, dont le comportement peut difficilement être appréhendé intuitivement (cf. Éqs. 2.56 et 2.57), on comprend cependant qu'une collision très énergétique ne peut rendre compte que d'interactions à très courtes distances interatomiques. Ainsi, plus on va loin dans l'aile spectrale, plus on sonde la polarisabilité induite (et dans une moindre mesure l'énergie potentielle d'interaction) aux faibles séparations r. Les intensités dépendant de la température selon une statistique de Boltzmann, la limite de détection sera repoussée de plus en plus loin dans l'aile à mesure que la température augmente et des r de plus en plus faibles devraient théoriquement pouvoir être sondés. Afin d'illustrer ces propos, il convient d'introduire les notions et expressions des moments spectraux qui seront d'autre part largement discutées et utilisées dans le Chapitre 4.

2.4.1 Moments spectraux : représentations fréquentielle et spatiale

À partir d'un spectre quantique, théorique ou expérimental, on peut calculer une série de *moments* spectraux M_n d'ordre $n = 0, 1, 2, 3....$ Les moments réduits sont indépendants du nombre d'onde de l'excitation ; ils sont en effet strictement définis à partir de la seule section efficace de collision, c'est-à-dire le produit[8] $G(\nu) = V \times P \times P_J$ de Éq. 2.38 :

$$M_n = (2\pi c)^n \int_{-\infty}^{+\infty} G(\nu)\nu^n d\nu \tag{2.90}$$

En utilisant notre spectre $I(\nu)$ obtenu finalement en unité absolue (aussi bien par notre démarche théorique que par notre procédure expérimentale), les expressions des moments d'ordre n deviennent [9] :

$$M_n = \left(\frac{15}{2}\right)^p \frac{1}{k_0}(2\pi c)^n \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{k_s}\right)^3 I(\nu)\nu^n d\nu \tag{2.91}$$

$$= \left(\frac{15}{2}\right)^p \frac{1}{k_0}\frac{(2\pi c)^n}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu)\frac{\nu^n}{(\nu_0 - \nu)^3} d\nu \tag{2.92}$$

où $k_0 = 2\pi/\lambda_0 = 2\pi\nu_0$ est la norme du vecteur d'onde de l'excitation. L'association $p = 0$ et $I = I^{iso}$ conduit au calcul des moments spectraux isotropes, M_n^{iso}, l'association $p = 1$ et $I = I^{\parallel}$ au calcul des moments spectraux anisotropes, $M_n^{\parallel}$. Les moments d'ordres n impairs sont non nuls du fait d'une dissymétrie quantique des intensités spectrales de part et d'autre de la fréquence Rayleigh, $\nu = 0$ (cf. Éq. 2.40). La partie Stokes est définie par des ν positifs, caractérisant des transitions où le photon a cédé de l'énergie à la molécule. La partie anti-Stokes est définie par des ν négatifs, caractérisant des transitions

[8] Où ν désigne le nombre d'onde de diffusion relatif à l'excitation, mais est abusivement appelé "fréquence" Raman.

[9] Expressions rigoureusement exactes lorsque les intensités sont enregistrées par un système de comptage de photons, comme dans notre cas (cf. Éqs. 2.38 et 2.57)

où le photon a pris de l'énergie à la molécule. En pratique, seule la partie Stokes (S, $\nu > 0$) des spectres est calculée (pour un profil théorique) ou enregistrée (pour un profil expérimental), la partie anti-Stokes (AS, $\nu < 0$), moins intense, se déduisant de la partie Stokes par le principe dit du bilan détaillé. De la même manière, ce dernier s'applique strictement à la section efficace $G(\nu)$ selon l'expression :

$$G(-|\nu|) = G(|\nu|) \exp\left(-\frac{hc|\nu|}{k_B T}\right) \tag{2.93}$$

Exprimé en fonction des intensités spectrales absolues, ce bilan détaillé devient :

$$I(-|\nu|) = \left(\frac{\nu_0 + |\nu|}{\nu_0 - |\nu|}\right)^3 I(|\nu|) \exp\left(-\frac{h|c\nu|}{k_B T}\right) \tag{2.94}$$

D'autre part, ces moments spectraux peuvent être comparés à des moments radiaux qui se déduisent directement, pour n'importe quelle température, à partir des modèles de potentiel d'interaction $V(r)$ et d'invariants de la polarisabilité induite $\hat{p}(r)$. Les expressions quantiques de ces moments radiaux étant cependant complexes et lourdes à manier, on leur préfère souvent leurs homologues classiques données pour $n = 0, 2, 4...$ par :

$$M_n = 4\pi \int_0^\infty F_n(r; V, \hat{p}) g(r) r^2 dr \tag{2.95}$$

$\hat{p}$ symbolise soit la trace α soit l'anisotropie β de la polarisabilité induite, suivant que l'on calcule les moments radiaux classiques respectivement isotropes ou anisotropes. La fonction $g(r) = \exp(-V(r)/k_B T)$ est la fonction de distribution radiale classique. Les fonctions radiales $F_n(r; V, \hat{p})$ seront données dans le Chapitre 4 jusqu'à l'ordre $n = 4$ pour les moments isotropes (Éqs. 4.9-4.11) et $n = 6$ pour les moments anisotropes (Éqs. 4.2-4.5). Pour exemple on donne $F_0(r; V, \hat{p}) = \hat{p}^2$.

Les résultats de ces calculs radiaux classiques ne peuvent cependant être comparés qu'à des moments spectraux également classiques. Pour cela, les intensités "classiques" $I_c(\nu)$ qui seront introduites dans les expressions des moments spectraux (Éq. 2.92) sont approchées par une procédure de "symétrisation" appropriée des intensités quantiques $I(\nu)$, soit :

$$I_c(|\nu|) = \frac{k_B T}{hc|\nu|} \times I(|\nu|) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{hc|\nu|}{k_B T}\right)\right] \tag{2.96}$$

$$I_c(-|\nu|) = I_c(|\nu|) \tag{2.97}$$

Le choix de cette procédure d'approximation du profil classique sera discuté dans le paragraphe 4.1.2 du Chapitre 4. Dans ce contexte classique, les intensités étant symétriques de part et d'autre de l'origine des fréquences, seuls des moments d'ordre pair sont non nuls.

D'autre part, dans ce cadre classique des moments, nos tests ont montré qu'une approximation $k_0 k_s^3 = k_0 (2\pi)^3 (\nu_0 - \nu)^3 \sim k_0^4$ dans l'expression 2.92 n'a en réalité aucune influence sur les moments calculés, au moins jusqu'à $n = 6$. Ainsi on observe par exemple une erreur de seulement 0,1% sur le moment M_6 anisotrope du système $NeAr$. En revanche, lors du calcul de moments quantiques, cette approximation engendre sur ce même moment une erreur de l'ordre de 3%. Cependant, notons que cette erreur est de toute façon largement noyée dans l'incertitude expérimentale répercutée sur les moments d'ordre aussi élevé.

2.4.2 Limite spectrale

Afin d'illustrer la corrélation entre la limite supérieure dans le ν-espace et la limite inférieure sondable dans le r-espace en fonction de la température, les fonctions intégrées théoriques des expressions spectrale (Éq. 2.92) et radiale (Éq. 2.95, pour $n = 0$) du moment d'ordre 0 du $NeAr$ ont été tracées Figure 2.5, pour trois températures T : 100 K, 294,5 K (température du laboratoire) et 500 K. Figure 2.5(a), les intensités classiques approchées $I_c(\nu)$ utilisées sont les intensités anisotropes simulées à partir du potentiel d'interaction de Barrow et Aziz [12] et du sophistiqué modèle CCSD d'anisotropie de Cacheiro *et al* [48]. Ces modèles seront explicités respectivement dans les paragraphes 2.5.2 et 2.5.3. Les fonctions intégrées radiales représentées figure 2.5(b) ont été calculées à partir de ces mêmes modèles d'interaction.

Comme attendu, on constate figure 2.5(a) que l'intensité (ici anisotrope et "classique") augmente dans l'aile à mesure que T augmente. Par conséquent, pour un seuil de détection donné qui dépend de la sensibilité du détecteur, on peut augmenter la température pour explorer un domaine fréquentiel plus important. Le moment spectral résultant augmentera de manière corrélée. En parallèle, on observe figure 2.5(b) que l'on peut intégrer la quantité F_0 à partir d'une séparation limite en deçà de laquelle la force de $g(r)$ l'emporte sur l'anisotropie et fait chuter dramatiquement la fonction intégrée à 0. On observe alors un "cut-off" dont la position dépend quasiment uniquement de la force de $\exp(-V/k_BT)$ au niveau du mur

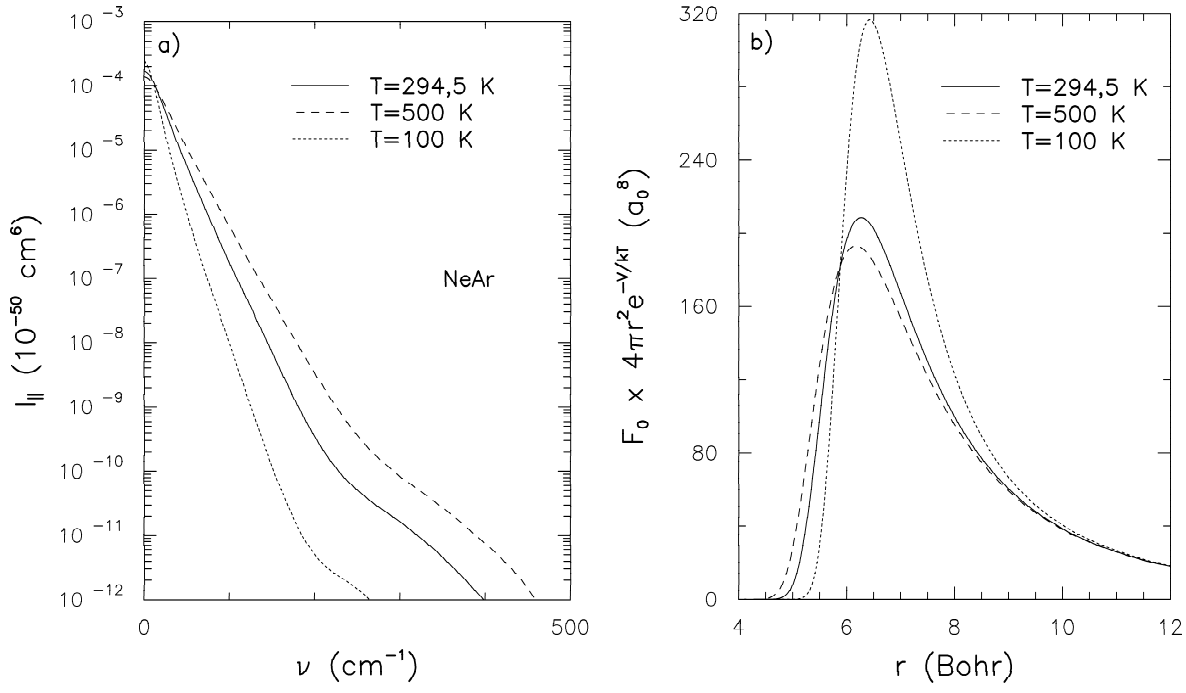

Figure 2.5 : Fonction intégrée lors du calcul du moment anisotrope classique (voir texte) théorique d'ordre 0 du $NeAr$, $M_0^{\parallel}$, pour le modèle de potentiel d'interaction V de la référence [12] et le modèle d'anisotropie β de la référence [48], pour trois températures : $T = 294,5$ K (———), $T = 500$ K (– – – –) et $T = 100$ K (· · · · · ·). (a) : Fonction spectrale $I_c(\nu)$ (cm^6), en fonction de la fréquence ν (cm^{-1}) - (b) : Fonction radiale $F_0(r) \times 4\pi r^2 e^{-V/k_BT}$ (a_0^8), en fonction de la séparation r (Bohr).

de répulsion du potentiel d'interaction. Cette limite radiale est déplacée vers les plus petits r à mesure que la température augmente. On voit ainsi une corrélation entre la limite d'exploration expérimentale des grandes fréquences dans le ν-espace et la limite du sondage des faibles séparations dans le r-espace. On peut réaliser la même étude en température sur les moments d'ordres plus élevés ($M_4^{\parallel}$ voire $M_6^{\parallel}$) susceptibles d'être accessibles à l'expérience, c'est-à-dire convergés sur l'intervalle exploré. Sur la Figure 2.5(bis), les fonctions intégrées théoriques des expressions spectrale (Éq. 2.92) et radiale (Éq. 2.95, pour $n = 4$) du moment d'ordre 4 du $NeAr$ ont été tracées pour les trois températures 100, 294, 5 et 500 K. Sur la Figure 2.5(ter), les fonctions intégrées théoriques des expressions spectrale et radiale (pour $n = 6$) du moment d'ordre 6 du $NeAr$ ont été tracées pour les trois mêmes températures. On note d'abord que plus l'ordre du dernier moment spectral convergé auquel on a accès est élevé, plus on sonde des séparations qui se rapprochent de la limite des atomes unifiés. Ainsi, à température ambiante, un moment $M_4^{\parallel}$ convergé permet de sonder une séparation limite d'environ $4,75$ Bohr pour le $NeAr$ alors qu'un moment $M_6^{\parallel}$ convergé permet de sonder une séparation d'environ $4,5$ Bohr. Cette dernière valeur semble être la limite des séparations sondables par spectroscopie CILS pour le $NeAr$, quels que soient la température et le moment considéré. En effet, on observe sur la figure 2.5(ter)(b) que même une étude à température élevée (500 K) ne permet pas de sonder des séparations inférieures. D'autre part, par analogie avec les études

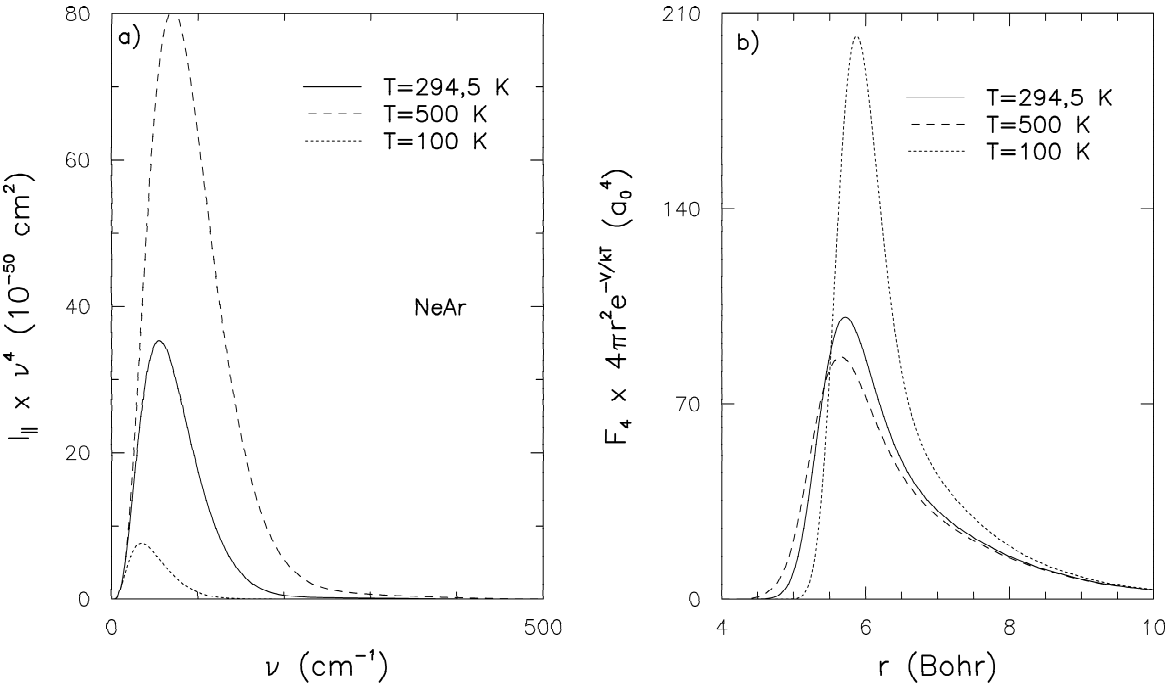

Figure 2.5(bis) : Fonction intégrée dans le calcul du moment anisotrope classique (voir texte) théorique d'ordre 4 du $NeAr$, $M_4^{\parallel}$, pour le modèle de potentiel d'interaction V de la référence [12] et le modèle d'anisotropie β de la référence [48], pour trois températures : $T = 294,5$ K (———), $T = 500$ K (– – –) et $T = 100$ K (· · · · · ·). (a) : Fonction spectrale $I_c(\nu) \times \nu^4$ (cm^2), en fonction de la fréquence ν (cm^{-1}) - (b) : Fonction radiale $F_4(r) \times 4\pi r^2 e^{-V/k_B T}$ (a_0^4), en fonction de la séparation r (Bohr).

expérimentales réalisées sur les systèmes néon pur [5, 6] et argon pur [8] à température ambiante, il semble illusoire de pouvoir accéder à des moments $NeAr$ convergés pour des ordres supérieurs à 6, qui permettraient éventuellement de sonder des séparations inférieures.

Grâce à une étude théorique préliminaire de ce type, on peut *a priori* prévoir, pour n'importe quel système, quelle sera la limite inférieure des séparations sondables par spectroscopie CILS, pour une température donnée. Pour cela, seuls des modèles d'interaction de qualité doivent être connus, en particulier un profil d'énergie potentielle fiable à proximité du mur de répulsion.

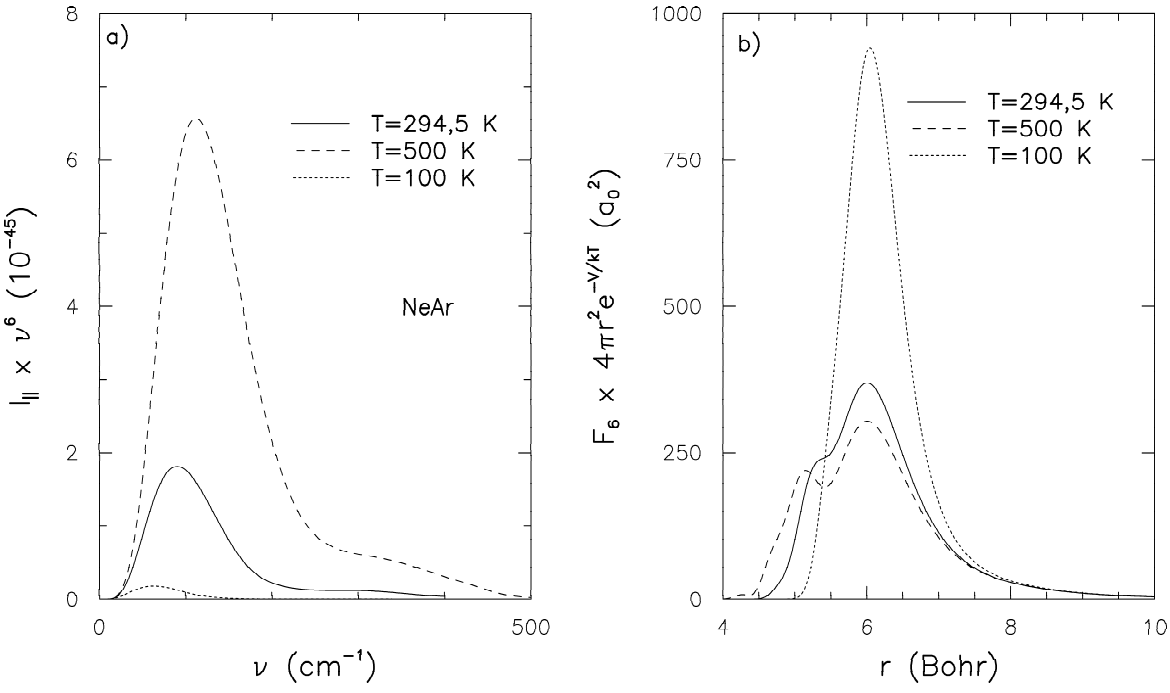

Figure 2.5(ter) : Fonction intégrée lors du calcul du moment anisotrope classique (voir texte) théorique d'ordre 6 du $NeAr$, $M_6^{\parallel}$, pour le modèle de potentiel d'interaction V de la référence [12] et le modèle d'anisotropie β de la référence [18], pour trois températures : $T = 294,5$ K (———), $T = 500$ K (– – –) et $T = 100$ K (· · · · · ·). (a) : Fonction spectrale $I_c(\nu) \times \nu^6$ (cm^2), en fonction de la fréquence ν (cm^{-1}) - (b) : Fonction radiale $F_6(r) \times 4\pi r^2 e^{-V/k_B T}$ (a_0^2), en fonction de la séparation r (Bohr).

2.5 Potentiels et polarisabilités testés

2.5.1 Motivations pour le choix des systèmes $NeAr$ et $KrXe$

Le système $NeAr$ a été l'objet de notre première étude en matière de mélange atomique. Alors que des modèles précis de potentiels d'interaction sont connus depuis les années 80 pour la plupart des paires atomiques, aussi bien homonucléaires qu'hétéronucléaires, une seule source de polarisabilité induite pour une paire hétéronucléaire avait été publiée, en 2002, par Maroulis et Kaskopoulos [51]. Dans cette référence, trois modèles de polarisabilité induite sont proposés pour la paire $NeAr$: deux modèles *ab initio* SCF et CCSD(T), puis un modèle issu de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) nommé B3LYP. En 2004, Cacheiro *et al* ont proposé un nouveau modèle CCSD pour la polarisabilité du $NeAr$ [48]. Moszynski nous a quant à lui communiqué des calculs issus de la théorie de perturbation à adaptation de symétrie (SAPT) [72]. Tous ces modèles ont été testés dans notre étude théorique. En revanche, un seul modèle de potentiel d'interaction $Ne...Ar$ a été testé ; il s'agit du potentiel HFD-B proposé par Barrow et Aziz, satisfaisant à toutes les données alors accessibles de second coefficient du viriel et de transport [12]. D'autre part, les spectres en gaz purs $(Ne)_2$ [5, 6, 7] et $(Ar)_2$ [8, 9] avaient déjà été enregistrés par l'équipe, en unité absolue, sur de larges intervalles Raman (≥ 400 cm^{-1}). Une extraction des intensités hétéronucléaires $NeAr$ s'avérait donc possible rapidement, sur un domaine fréquentiel *a priori* suffisamment étendu pour que les interactions induites de courte portée puisse être sondées.
La motivation à commencer une étude sur le mélange $KrXe$ est née d'un paradoxe attirant. Ce nouveau système, plus lourd, présente l'avantage expérimental d'induire des intensités de diffusion plus intenses que le $NeAr$ et donc détectables plus rapidement et plus précisément. L'extraction du seul signal de mélange (paires hétéronucléaires) s'avérait soumise, *a priori*, à des incertitudes moindres que pour le $NeAr$ dans l'aile lointaine. On espérait aussi pouvoir observer expérimentalement, à proximité de la fréquence Rayleigh, la très riche structure ro-vibrationnelle d'un système aussi lourd que le $KrXe$, structure en général diluée dans la contribution du spectre du continuum pour des systèmes plus légers. À l'inverse, la complexité électronique accrue du $KrXe$ par rapport à celle du $NeAr$ nécessite la prise en compte d'importants effets relativistes dans la corrélation électronique du système, ce qui empêche notamment l'utilisation de méthodes du type coupled-cluster pour décrire numériquement les faibles interactions induites dans la paire. J'ai effectué des calculs B3LYP de la polarisabilité $KrXe$ lors d'un stage réalisé d'août à septembre 2004 dans le cadre d'un Programme de Collaboration Post-gradué (PCP) avec le Professeur H. Sóscun, au laboratoire de Chimie Inorganique Théorique de l'université du Zulia, Maracaïbo, Vénézuéla. Les détails de ce calcul ainsi que ses résultats sur l'anisotropie $KrXe$ sont donnés en Annexe G. Au même moment, Haskopoulos *et al* proposaient deux modèles B3LYP et MP2, seules données publiées à l'heure actuelle [53]. Un seul potentiel $Kr...Xe$ a également été testé ; modèle de forme HFD-C proposé par Aziz *et al* [73].

2.5.2 Les modèles de potentiel d'interaction

Le potentiel d'interaction $Ne...Ar$

Dans ce travail, l'étude théorique des spectres $NeAr$ s'appuie sur le modèle de potentiel d'interaction HFD-B de Barrow et Aziz donné par l'expression suivante [12] :

$$V(r) = \varepsilon V^*(x), \tag{2.98}$$

où V^* est un potentiel réduit de la variable $x = r/r_e$ tel que :

$$V^*(x) = A^* \exp\left(-\alpha^* x + \beta^* x^2\right) - F(x) \sum_{n=0}^{3} \frac{c_{2n+6}}{x^{2n+6}}, \tag{2.99}$$

avec

$$\begin{aligned} F(x) &= \exp\left[-\left(\frac{D}{x} - 1\right)^2\right], \; x < D, \\ &= 1, \; x \geq D, \end{aligned} \tag{2.100}$$

$r_e = 6,5931$ Bohr est la distance d'équilibre pour laquelle l'énergie potentielle d'interaction présente son minimum $-\varepsilon = -46,98$ cm^{-1}. On note $c_{2n+1} = C_{2n+1}/(\varepsilon r_e^{2n+1})$, où les C_{2n+1} sont les coefficients de dispersion du potentiel au loin. β, D, ε, r_e et C_{12} sont les cinq paramètres totalement libres. ε, r_e et l'allure ont été ajustés sur les paramètres "$D0ERM$" de Biesen *et al* [76] et les seconds coefficients d'interaction du viriel à basse température de Shamma et Rigby [77]. Les trois autres coefficients de dispersion ont été ajustés sur le calcul de C_6 de Kumar et Meath [78] puis sur les valeurs des coefficients C_8 et C_{10} de

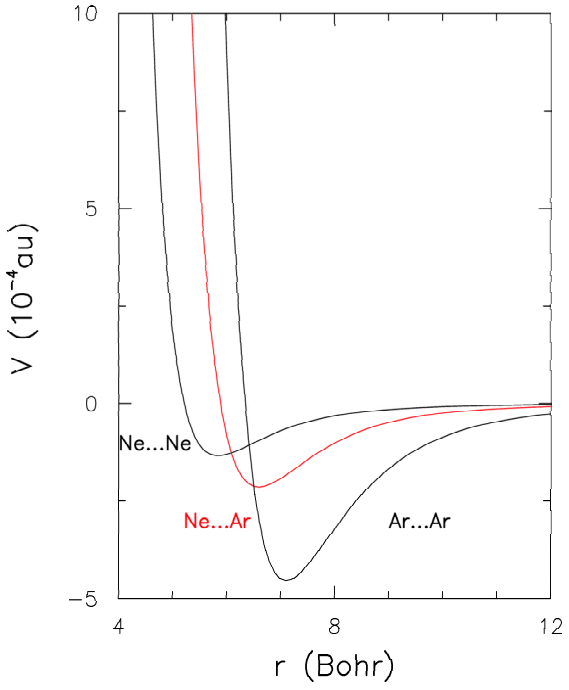

Figure 2.6 : Potentiels modèles d'interaction (ua) $Ne...Ne$ [74], $Ne...Ar$ (en rouge) [12] et $Ar...Ar$ [75], en fonction de la séparation interatomique r (Bohr).

Standard et Certain [79]. La valeur σ telle que $V(\sigma/r_m) = 0$ a été fixée à la limite inférieure déterminée par les mesures de sections efficaces de collision totales par Beneventi *et al* [80]. Le mur de répulsion du potentiel a été ajusté aux basses énergies sur les données de diffusion à température ambiante de Arora *et al* [81] ; la partie des hautes énergies s'accorde sur les données de Rol *et al* [82]. Il a été vérifié *a posteriori* que le potentiel satisfaisait aux données de sections efficaces différentielles de diffusion prédites par le potentiel référence CPV de Candori *et al* [83] et les données de sections efficaces totales de collision de Biesen *et al* [76]. Les valeurs des paramètres ainsi obtenus sont répertoriées dans le Tableau E.1 de l'Annexe E. D'autre part, la qualité de ce potentiel semi-empirique est confirmée par son très bon accord avec le récent modèle *ab initio* CCSD(T)/*aug-cc-pV6Z*-33211 par Cacheiro *et al* [48].

Sur la Figure 2.6, le potentiel d'interaction $Ne...Ar$ est représenté face aux potentiels d'interaction des paires homonucléaires $(Ne)_2$ et $(Ar)_2$ proposés par Aziz et Slaman : potentiel $Ne...Ne$ HFD-B [74] et potentiel $Ar...Ar$ HFDTCS2 [75] (leurs paramètres sont donnés dans les tableaux E.2 et E.3 de l'Annexe E, respectivement). Comme l'intuition le prévoyait en considérant, d'une part, la masse intermédiaire de la quasi-molécule hétéronucléaire par rapport aux paires homonucléaires et, d'autre part, l'étude de son environnement électronique, on observe un potentiel $Ne...Ar$ situé entre les potentiels $Ne...Ne$ et $Ar...Ar$ (r_e et ε intermédiaires). L'étude de ce potentiel indique qu'il abrite 46 états liés ($J \leq 15$) et 6 résonances *de forme* ($14 \leq J \leq 22$). Leurs énergies discrètes sont répertoriées en Annexe F. Elles nous permettront d'analyser finement la structure ro-vibrationnelle du spectre des dimères $NeAr$.

Le potentiel d'interaction $Kr...Xe$

L'étude théorique des spectres $KrXe$ s'appuie sur le modèle de potentiel d'interaction HFDKX1 de Aziz et van Dalen [73]. Son expression réduite s'écrit en fonction de $x = r/r_e$:

$$V^*(x) = A^* x^\gamma \exp(-\alpha^* x) - F(x) \sum_{n=0}^{2} \frac{c_{2n+6}}{x^{2n+6}}, \tag{2.101}$$

où $F(x)$ est la fonction donnée par l'expression 2.100. $r_e = 7,888$ Bohr est la distance d'équilibre pour laquelle l'énergie potentielle d'interaction présente son minimum, $-\varepsilon = -162,276$ cm^{-1} (voir Éq. 2.98). Enfin, $c_{2n+1} = C_{2n+1}/(\varepsilon r_e^{2n+1})$ où les C_{2n+1} sont les coefficients de dispersion du potentiel au loin. Les systèmes lourds tels que $KrXe$ demandant un grande valeur du paramètre γ, le mur de potentiel de ce type de forme tend à se renverser. Afin d'assurer un mur de potentiel strictement décroissant à très courte distance interatomique, malgré la nécessité d'employer une valeur de γ élevée, une fonction de la forme :

$$\frac{B \exp(-\beta x)}{x}, \; x \leq x_0 \tag{2.102}$$

est doucement connectée à $V^*(x)$ en $x_0 = 0,3551$. D'après les auteurs, cette liberté "ne devrait poser aucun problème sérieux puisqu'aucune observable n'est sensible au potentiel pour des séparations réduites de l'ordre de, ou inférieures à x_0".

Les paramètres C_{2n+1}, γ, D, ε et r_m ont été ajustés sur les données de second coefficient du viriel de mélange par Brewer [86], de coefficient de viscosité de mélange par Kestin *et al* [87] et de coefficient de diffusion à basse température par Heijningen *et al* [88], les paramètres C_{2n+1} étant contraints à s'ajuster

dans les limites autorisées par Tang *et al* [89]. Les paramètres A^* et α^* ont été déterminés par les conditions imposées au potentiel à l'équilibre, $V^*(1) = -1$ et $dV^*(x)/dx = 0$. Il a été vérifié *a posteriori* que le potentiel satisfaisait aux données de sections efficaces différentielles de diffusion prédites par les potentiels références de Pack *et al* [90] et les données de sections efficaces totales de collision de Biesen *et al* [76, 91]. Les valeurs des paramètres ainsi obtenus sont répertoriées dans le Tableau E.4 en Annexe E. Sur la Figure 2.7, le potentiel d'interaction $Kr...Xe$ [73] est représenté face aux potentiels d'interaction des paires homonucléaires $(Kr)_2$ et $(Xe)_2$: potentiel $Kr...Kr$ HFD-B2 de Dham *et al* [84] et potentiel $Xe...Xe$ de Koutselos [85]. Comme pour le système $NeAr$, on observe des paramètres r_e et ε du potentiel hétéronucléaire $Kr...Xe$ intermédiaires des paramètres des potentiels $Kr...Kr$ et $Xe...Xe$. L'étude de ce potentiel indique qu'il abrite 888 états liés ($0 \leq J \leq 90$) et 223 résonances fines *de forme* ($19 \leq J \leq 127$). Leurs énergies discrètes sont répertoriées en Annexe F.

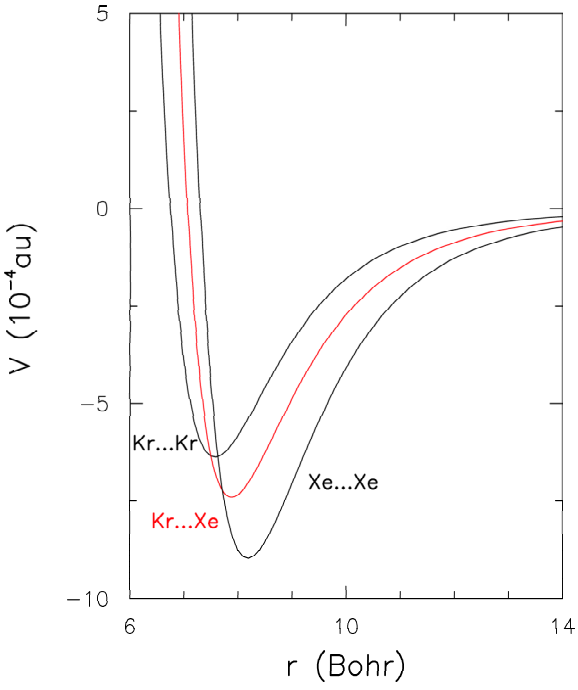

Figure 2.7 : Potentiels modèles d'interaction $Kr...Kr$ [84], $Kr...Xe$ (en rouge) [73] et $Xe...Xe$ [85], en fonction de la séparation interatomique (Bohr).

2.5.3 Les modèles d'invariants de la polarisabilité induite

Polarisabilité induite $NeAr$

Pour le système hétéronucléaire $NeAr$, Maroulis *et al* ont basé leur calcul de polarisabilité dipolaire induite sur les deux combinaisons de bases [base Ne / base Ar] suivantes [51] : A ≡ [7s5p4d1f / 8s6p5d3f] et B ≡ [7s5p5d3f / 8s6p5d4f]. Les bases propres du néon et de l'argon ont été construites lors d'une étude antérieure [50] sur la polarisabilité dipolaire induite des paires homonucléaires $(Ne)_2$ et $(Ar)_2$. Ces deux bases atomiques sont nées d'un substrat atomique initial fiable[10] augmenté de fonctions d'orbitales de type gaussiennes (GTF) diffuses dont les exposants sont optimisés pour la polarisabilité dipolaire (exposants des d-GTF diffuses) et pour la polarisabilité quadripolaire (exposants des f-GTF diffuses). À partir des bases [7s5p4d1f] et [8s6p5d4f] ainsi obtenues respectivement pour les atomes Ne et Ar, une d-GTF et deux f-GTF ont été ajoutées à la base du néon et une f-GTF a été supprimée de la base de l'argon afin de construire les deux combinaisons de bases A et B du $NeAr$. L'intérêt pour Maroulis de créer une combinaison "réduite" de type A, seulement partiellement optimisée pour l'argon, était de pouvoir tester des méthodes *ab initio* type coupled-cluster, incluant un traitement optimal de la corrélation en contrepartie d'un coût computationnel très important, probablement inconcevable à mobiliser pour une combinaison de bases plus étendues. En revanche, une combinaison de bases plus complètes telle que la combinaison B pouvait être employée avec les méthodes les plus économiques, comme la méthode *ab initio* SCF, en contrepartie d'une absence totale de prise en compte de corrélation électronique, ou encore, dans un cadre DFT, la méthode B3LYP. Maroulis *et al* ont testé trois combinaisons méthode/base. Les invariants statiques $\alpha(r)$ et $\beta(r)$ résultants sont reportés dans le Tableau G.1 de l'Annexe G pour les domaines de séparations publiés : $1 \leq r \leq 15$ Bohr pour les modèles SCF/B et B3LYP/B, $1 \leq r \leq 10$ Bohr pour le modèle CCSD(T)/A. Notons que pour les calculs post-HF les six orbitales moléculaires de coeur ont été gelées. La méthode dite de contre-poids (CP ou *counterpoise correction* en anglais) de Boys Bernardi a été employée pour corriger l'erreur de recouvrement des bases [93]. Les valeurs des polarisabilités atomiques statiques α_0 du néon et de l'argon, impliquées dans le calcul des invariants asymptotiques DID statiques (Éqs. 2.75 et 2.76) pour les combinaisons méthode/base correspondantes, sont répertoriées dans le Tableau G.2 de l'Annexe G. Aucune valeur de moments de Cauchy n'étant fournie pour ces mêmes combinaisons, aucune approximation dynamique des invariants ne peut être calculée (cf. Éqs. 2.87 et 2.88).

En 2004, Cacheiro *et al* ont publié un calcul CCSD de la polarisabilité induite du $NeAr$ [48], employant une base unique *d-aug-pVQZ*-33211 pour les deux atomes (base *aug-cc-pVTZ* doublement augmentée d'orbitales diffuses et étendue d'un ensemble 3s3p2d1f1g de fonctions *midbond*), l'adéquation de cette dernière au calcul des propriétés induites par des paires de gaz rares, en terme de précision et d'efficacité, ayant été montrée lors d'études préalables du même groupe sur les paires homonucléaires $(Ar)_2$ [42, 43, 45] et $(Ne)_2$ [47]. Les moments de Cauchy d'ordre 4 de la trace et de l'anisotropie, respectivement $\Delta S_\alpha(-4)$

[10] Base d'orbitales atomiques de type Gaussian (GTF) contractée de valence triple zêta, *TZV* (11s6p)[5s3p], pour le néon, *TZV* (15s9p)[6s4p] pour l'argon [92]. Entre parenthèses figurent les orbitales non contractées et entre crochets les orbitales contractées.

et $\Delta S_\beta(-4)$, sont également donnés pour la même combinaison méthode/base sur le même domaine de séparation $4,5 \leq r \leq 20$ Bohr, permettant le calcul d'une approximation dynamique des invariants. Les données $\alpha(r)$ et $\beta(r)$ sont répertoriées dans le Tableau G.1 de l'Annexe G. Pour ces calculs, les orbitales de coeur 1s du néon et 2s2p de l'argon ont été gelées et la méthode CP de correction de l'erreur de recouvrement des bases a également été employée. Cacheiro *et al* ne fournissent aucune valeur de polarisabilité atomique statique α_0 pour le néon et l'argon, rendant impossible le calcul d'un modèle DID asymptotique cohérent. En revanche ils nous ont communiqué les paramètres des ajustements P_{fit} qu'ils ont réalisés sur leurs données de α, β, $\Delta S_\alpha(-4)$ et $\Delta S_\beta(-4)$. Au vu de la qualité de leurs interpolations précédentes sur leurs calculs néon [47] et argon [43, 46], nous supposerons ces fonctions valables sur tout le domaine radial, y compris asymptotique. Les fonctions d'ajustement ainsi que leurs paramètres sont donnés dans le Tableau G.3 de l'Annexe G.

Enfin, Moszynski nous a communiqué ses résultats non publiés d'un calcul SAPT/*aug-cc-pVQZ* sur le domaine $4 \leq r \leq 10$ Bohr [72].

Notons que, des trois sources d'invariants de la polarisabilité induite citées ci-dessus, les valeurs de Maroulis *et al* [51] sont données avec une précision bien inférieure (seulement deux chiffres significatifs) à celles de Cacheiro *et al* [48] et Moszynski [72] (six chiffres significatifs). Cette imprécision fait donc rapidement chuter les invariants à 0, obligeant l'utilisation de la forme DID asymptotique pour des

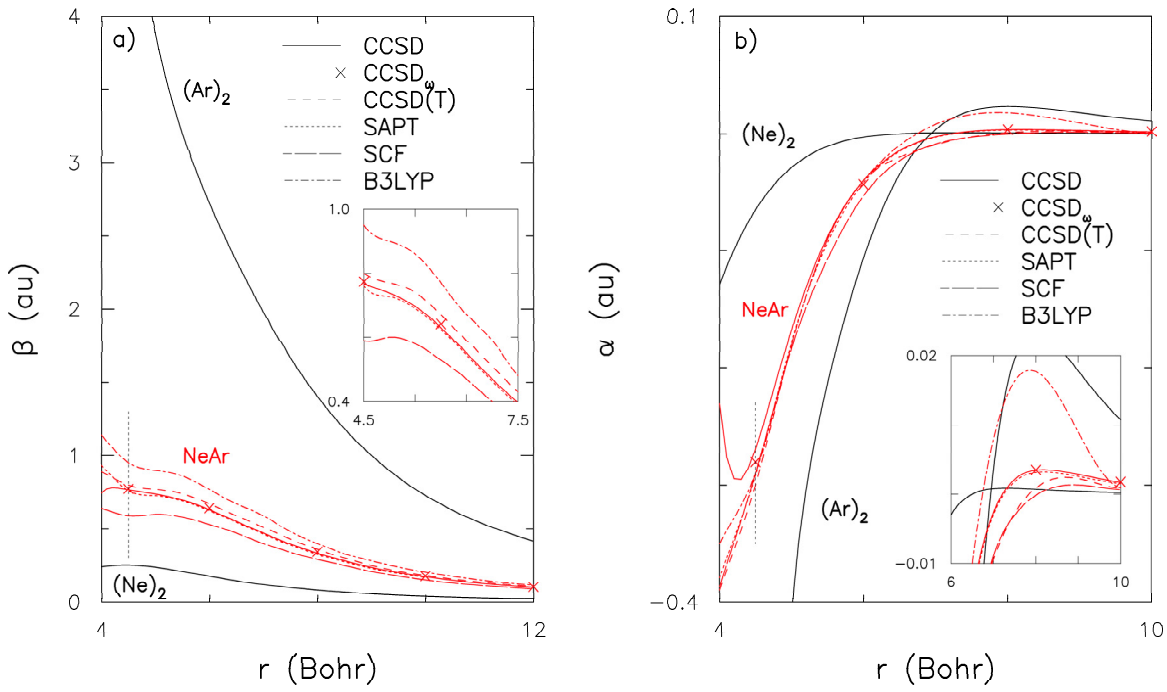

Figure 2.8 : Modèles théoriques d'invariants de la polarisabilité induite des systèmes $(Ne)_2$, $(Ar)_2$ et $NeAr$ (en rouge). Modèles *ab initio* classiques : CCSD (———), CCSD_ω (×), CCSD(T) (– – – –), SCF (— — —) ; modèle SAPT (· · · · ·) ; modèle de DFT B3LYP (— · — · —). (a) : Anisotropie $\beta(r)$ - (b) : Trace $\alpha(r)$.

séparations relativement faibles. Ainsi les données SCF/B, B3LYP/B et CCSD(T)/A [51] de trace induite α n'ont été considérées que jusqu'à $6,5$ Bohr et le DID commencé à 10 Bohr ; les données d'anisotropie induite β jusqu'à 9 Bohr et le DID débuté à 12 Bohr. Un "B-spline" est ensuite utilisé sur l'ensemble du domaine radial $4 \leq r \leq 300$ Bohr. Pour le modèle CCSD/*d-aug-pVQZ*-33211 de Cacheiro *et al* [48], les ajustements réalisés par les auteurs eux-mêmes sont supposés physiques sur l'ensemble du domaine $4,5 \leq r \leq 300$ Bohr.

Sur la Figure 2.8, tous les modèles β (2.8(a)) et α(2.8(b)) du système $NeAr$ sont représentés en fonction de la séparation interatomique, face à l'état de l'art des modèles homonucléaires : CCSD/*d-aug-cc-pVQZ*-33211 du groupe de Hättig *et al* (dont Cacheiro) pour $(Ne)_2$ [47] et $(Ar)_2$ [43].

Différents calculs spectraux, réalisés à partir de modèles de potentiels éprouvés[11] et des modèles d'invariants dont les très faibles séparations ont été tronquées, ont permis de déterminer les limites en r physiquement accessibles par spectroscopie CILS, à température ambiante, pour les trois systèmes concernés. Les modèles ne sont tracés que pour des séparations supérieures à ces limites : $r \geq 4$ Bohr pour $(Ne)_2$ et $r \geq 5$ Bohr pour $(Ar)_2$. Pour le $NeAr$, cette limite à $4,5$ Bohr a été matérialisée par une ligne pointillée verticale (voir aussi le paragraphe 2.4).

Polarisabilités hétéronucléaires et homonucléaires

En remarque générale, on observe que, comme pour les courbes de potentiels d'interaction, les invariants de la paire hétéronucléaire sont situés entre ceux des paires homonucléaires. Suite à l'analyse globale de leurs calculs des propriétés induites dans les paires $NeAr$ et $HeNe$ (polarisabilités, moments de Cauchy d'ordre 4, premières hyper-polarisabilités), Cacheiro *et al* conclurent que le comportement de la polarisabilité des dimères hétéronucléaires est notablement déterminé par le comportement de celle de Ne, sans faire de distinction, ni entre les deux paires hétéronucléaires, ni entre la trace et l'anisotropie [48]. Notons que Cacheiro *et al* ne donnent aucune figure comparative des modèles hétéronucléaires et homonucléaires dans leur article.

Sur la figure 2.8, nous constatons effectivement que pour un r donné les valeurs des invariants $NeAr$ sont plus proches de celles des invariants $(Ne)_2$ que $(Ar)_2$. Cependant, on note que les allures globales de l'anisotropie et de la trace $NeAr$ sont notablement déterminées par les allures de l'anisotropie $(Ne)_2$ et de la trace $(Ar)_2$, respectivement.

Pour l'anisotropie, figure 2.8(a), ces similitudes se manifestent aux très faibles séparations, à proximité de la limite des atomes unifiés. Dans cette zone, toutes deux présentent en effet une barrière tandis que l'anisotropie $(Ar)_2$ conserve un profil continûment décroissant. Pour une meilleure visibilité, nous invitons le lecteur à se reporter à la Figure 4.9 du Chapitre 4 afin de constater la présence effective d'une barrière d'anisotropie pour $(Ne)_2$. Dans le paragraphe 2.7.1 nous conclurons quant à l'impact de ces barrières sur les profils spectraux simulés.

Pour la trace, figure 2.8(b), les similitudes entre les modèles $NeAr$ et $(Ar)_2$ sont visibles à deux endroits :

[11] *Potentiel* HFD-B [74] *pour le* $(Ne)_2$, HFDTCS2 [75] *pour* $(Ar)_2$ *et* HFD-B [12] *pour le* $NeAr$. *Les paramètres de ces trois potentiels sont répertoriés en Annexe E.*

au niveau de la pente aux relativement faibles séparations puis au niveau du maximum de la trace (cf. encart). En effet, la pente $NeAr$ aux faibles séparations est presque aussi accentuée que celle de $(Ar)_2$ lorsque la pente $(Ne)_2$ est beaucoup plus faible. D'autre part, les maxima des traces $NeAr$ et $(Ar)_2$ sont situés à des séparations très proches ($r = 8,2$ Bohr et $r = 8$ Bohr, respectivement) tandis que le maximum de la trace $(Ne)_2$ est situé plus tôt ($r = 7,3$ Bohr).

Comparaison des différents modèles hétéronucléaires entre eux

Comme l'observent Maroulis *et al*, l'effet d'une optimisation des invariants avec un traitement croissant de la corrélation électronique est surtout visible sur l'anisotropie [51]. En effet, on observe bien une optimisation des modèles post-HF d'anisotropie selon l'ordre SCF, CCSD, CCSD(T). Le calcul SAPT/*aug-cc-pVQZ* est quant à lui à peu près équivalent au calcul CCSD/*d-aug-pVQZ*-33211. L'effet de la corrélation semble plus confuse sur la trace. Doit-on conclure de cette observation une meilleure convergence des calculs de trace comparés à ceux de l'anisotropie ? En ce qui nous concerne, seule la comparaison des réponses spectrales de ces différents modèles *ab initio* et de l'expérience nous permettra de faire une critique de cette observation.

Notons cependant que, s'appuyant sur la précision prouvée de leurs précédents calculs CCSD/*d-aug-pVQZ*-33211 sur divers complexes homonucléaires [42, 43, 45, 47], Cacheiro *et al* attribuent préférentiellement les écarts observés entre leur calcul CCSD/*d-aug-pVQZ*-33211 de la (hyper-)polarisabilité $NeAr$ et le calcul CCSD(T)/A de Maroulis *et al* à une incomplétude probable de la base employée par Maroulis plutôt qu'à une déficience de la méthode CCSD par rapport à CCSD(T) dans le traitement de la corrélation. Cette conclusion appuie l'idée générale promue par les calculateurs *ab initio* et que nous avons déjà évoquée dans le paragraphe 2.3.2 : plus le système est lourd, plus l'erreur due à l'incomplétude de la base prévaut sur l'erreur imputable à la méthode et mieux vaut par conséquent, à coût égal, privilégier l'utilisation d'une méthode moins complète en terme du traitement de la corrélation, mais associée à une large base orbitalaire.

D'autre part, on note que les modèles de DFT, B3LYP, sont de loin plus élevés que les invariants post-HF ; ces écarts sont mis en exergue dans les encarts de la figure 2.8, à très faible séparation pour l'anisotropie puis au niveau du maximum des courbes de trace. Ainsi, l'anisotropie B3LYP dépasse l'anisotropie de "référence" CCSD d'environ 30% à $r = 4,5$ Bohr. La trace B3LYP est quant à elle plus de quatre fois plus élevée que la trace CCSD à $r = 8$ Bohr. Devant ces observations, Maroulis *et al* prennent soin de conclure leur article en rappelant que "l'évaluation de la performance des méthodes DFT, comparées aux approches *ab initio* conventionnelles, est une question d'une certaine complexité [94]. Cependant, nos résultats montrent que dans certains cas les méthodes économiques DFT pourraient être employées pour obtenir de raisonnables *estimations* des propriétés électriques d'interaction induites" [51].

Polarisabilité induite $KrXe$

Pour le système hétéronucléaire $KrXe$, Haskopoulos *et al* [53] ont utilisé la combinaison de bases [base Kr / base Xe] notée [8s7p6d5f / 9s8p7d5f]. La base [8s7p6d5f] du Kr, constituée de 94 GTF contractées, a été construite lors d'une étude antérieure sur la polarisabilité dipolaire induite de $(Kr)_2$ [50] à partir d'un substrat *TZV* (17s13p6d) [6s5p2d] par Schäfer *et al* [92] (entre parenthèses figurent les orbitales non contractées et entre crochets les orbitales contractées). La conception et optimisation de la base [9s8p7d5f] du Xe, constituée de 103 GTF contractées, a donné lieu à l'article de la référence [52] dans lequel elle est nommée B3. Le substrat fiable choisi est alors la base contractée [5s4p2d] par Radzio *et al* [95]. Dans une démarche identique à celle décrite ci-dessus pour les bases du néon et de l'argon de Maroulis, ces substrats ont été enrichis d'orbitales diffuses optimisées pour les polarisabiltés dipolaire (d-GTF) et quadripolaire (f-GTF). Pour un système aussi électroniquement complexe que le $KrXe$, nécessitant une combinaison de bases très étendues, Haskopoulos *et al* n'ont pas pu tester des niveaux de théorie supérieurs à MP2 du point de vue de l'inclusion de la corrélation électronique [53]. La méthode de DFT B3LYP est également employée. Les deux modèles d'invariants de la polarisabilité induite statique du $KrXe$ obtenus par Haskopoulos *et al*, $\alpha(r)$ et $\beta(r)$, sont répertoriés dans le Tableau G.4 de l'Annexe G pour les domaines de séparations publiés : $4 \leq r \leq 50$ Bohr pour le modèle MP2/ [8s7p6d5f / 9s8p7d5f] et $4 \leq r \leq 10$ Bohr pour le modèle B3LYP/[8s7p6d5f / 9s8p7d5f]. Notons que, pour le calcul post-HF, les 27 orbitales moléculaires de coeur ont été gelées et que l'erreur de recouvrement des bases a été corrigée par la méthode CP. Aucune valeur de moments de Cauchy n'étant fournie pour les mêmes combinaisons, aucune approximation dynamique des invariants ne peut être calculée. Les valeurs des polarisabilités atomiques statiques α_0 du krypton et du xénon, impliquées dans le calcul des invariants asymptotiques DID statiques (Éqs. 2.75 et 2.76), sont répertoriées dans le Tableau G.5 de l'Annexe G pour les combinaisons méthode/base correspondantes.

Afin de calculer notre propre modèle de polarisabilité induite $KrXe$ [96], la méthode B3LYP a été employée. Bien que son adéquation au calcul de propriétés d'interaction induite dans de petits complexes van der Waals puisse être mise en doute, il nous a semblé intéressant d'étudier son comportement face aux plus lourds des dimères de gaz rares. La combinaison de base employée se compose d'une base de Pople [6-311+G(3df)] pour le krypton [97] et de la base B3 adaptée par Maroulis *et al* au traitement du xénon [52]. Nous présentons notre modèle d'anisotropie calculé sur l'intervalle $6 \leq r \leq 20$ Bohr (cf. Annexe G).

Sur la Figure 2.9, tous les modèles $\beta(r)$ (2.9(a)) et $\alpha(r)$ (2.9(b)) du système $KrXe$ sont représentés face aux modèles les plus élaborés de Maroulis *et al* pour les paires homonucléaires associées : modèles MP2/[8s7p6d5f] pour $(Kr)_2$ [50] et MP2/[9s8p7d5f] pour $(Xe)_2$ [52]. Les modèles sont tracés à partir des séparations limites de signification physique du point de vue de la spectroscopie CILS à température ambiante. Celles-ci ont été déterminées par la méthode explicitée dans le paragraphe 2.4 : $r \geq 5,5$ Bohr pour $(Kr)_2$, $r \geq 6,25$ Bohr pour $(Xe)_2$ et $r \geq 6$ Bohr pour $KrXe$ (pour ce dernier système cette limite a été matérialisée par une ligne pointillée verticale). Nous notons que notre modèle d'anisotropie B3LYP est indiscernable de celui de Haskopoulos.

Polarisabilités hétéronucléaires et homonucléaires

On observe encore une fois que les modèles d'invariants de la paire hétéronucléaire sont situés entre les modèles des paires homonucléaires. Cependant, contrairement à l'observation faite pour le système $NeAr$, on ne constate pas de tendance manifeste des invariants $KrXe$ à suivre l'allure des invariants de l'une ou l'autre des paires homonucléaires. Premièrement, les systèmes $(Kr)_2$ et $(Xe)_2$ présentent des invariants d'allures générales similaires. Leurs anisotropies décroissent régulièrement, à l'image de l'anisotropie $(Ar)_2$; leurs traces respectives ont approximativement la même pente aux faibles séparations. On observe logiquement des invariants $KrXe$ de mêmes allures. D'autre part, pour un r donné, les invariants hétéronucléaires sont situés approximativement à égale distance des modèles $(Kr)_2$ et $(Xe)_2$. Notons particulièrement que l'anisotropie $KrXe$ ne présente pas, aux faibles séparations physiquement significatives, la barrière qui était présente pour les petits systèmes $NeAr$ et $(Ne)_2$. D'autre part, le maximum de la trace $KrXe$ est situé à une séparation intermédiaire de celles des maxima $(Kr)_2$ (à $r = 8,5$ Bohr) et $(Xe)_2$ (à $r = 8,9$ Bohr).

Comparaison des différents modèles hétéronucléaires entre eux

Comme pour le système $NeAr$, les modèles d'anisotropie et de trace B3LYP du $KrXe$ dépassent les modèles post-HF, mais dans une moindre mesure. En effet, on observe un écart de seulement 10% entre

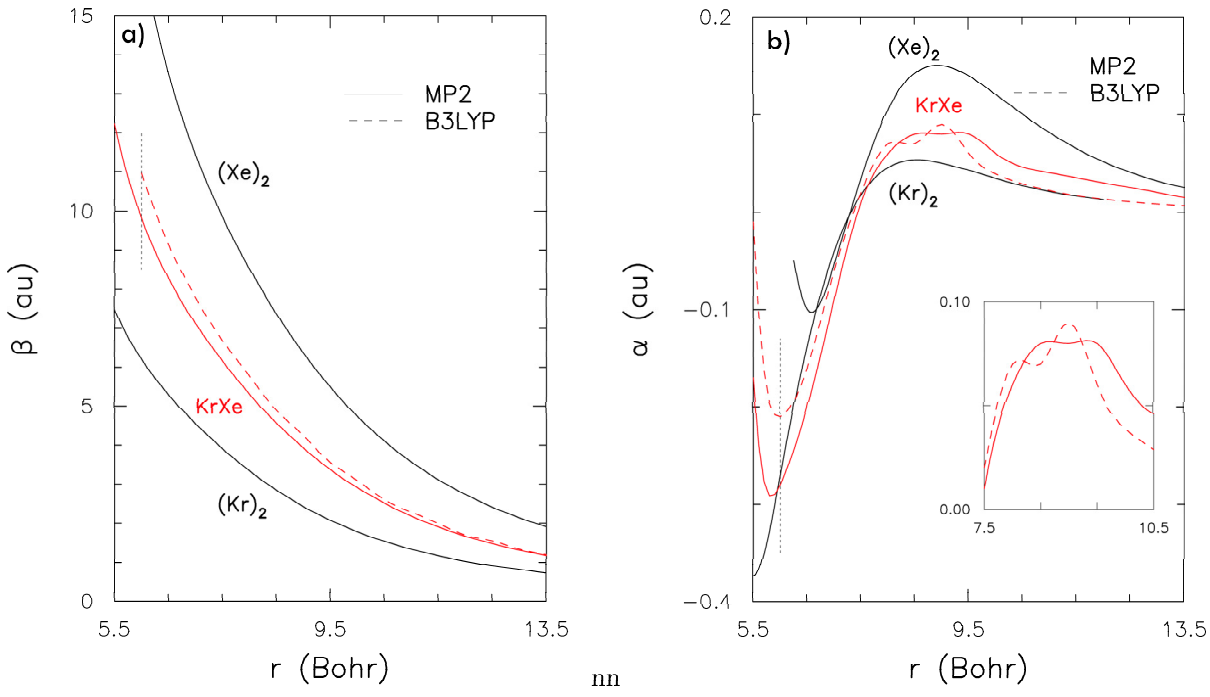

Figure 2.9 : Modèles théoriques d'invariants de la polarisabilité induite des systèmes $(Kr)_2$, $(Xe)_2$ et $KrXe$ (en rouge). Modèle *ab initio* : MP2 (———) ; modèle de DFT B3LYP (— · — · —). (a) : Anisotropie $\beta(r)$ - (b) : Trace $\alpha(r)$. Les modèles d'anisotropie $KrXe$ B3LYP issus du calcul de Haskopoulos *et al* [53] et de notre propre calcul [96] sont superposés.

les anisotropies B3LYP et MP2 à $r = 6$ Bohr. En raison d'irrégularités présentes au sommet des modèles de traces il est impossible de chiffrer précisément l'écart existant entre les deux modèles. Il ne devrait cependant pas excéder 6%. Si l'on rejette l'origine physique de ces irrégularités on peut penser qu'elles sont dues soit à une mauvaise convergence des calculs de Haskopoulos *et al* soit simplement à un manque de chiffres significatifs dans les données publiées. De ces observations on conclut la possibilité que l'augmentation de la masse du système, donc de sa densité électronique, contribue à réduire l'écart entre les deux représentations, post-HF et DFT.

On peut d'autre part craindre que les irrégularités des données de trace $KrXe$, notamment visibles dans l'encart de la figure 2.9(b), portent préjudice à une simulation régulière des intensités spectrales isotropes. L'étude des profils spectraux isotropes et anisotropes simulés à partir des modèles de polarisabilité induite $NeAr$ et $KrXe$ ci-dessus est l'objet des paragraphes 2.6 et 2.7.

2.6 Structure ro-vibrationnelle des spectres des dimères

Pour le calcul des spectres des dimères (méta-)stables et continuum LF (Éq. 2.56), une boîte de dimension $l = 60$ Bohr a été utilisée, discrétisée sur une grille de $N_p = 300$ points pour le système $NeAr$ et $N_p = 400$ points pour le $KrXe$, permettant une convergence des éléments de transitions à mieux que 1%. Rappelons les masses réduites des deux systèmes : $\mu_{NeAr} = 13,409$ uma et $\mu_{KrXe} = 51,153$ uma. Le nombre de J maximal exploré est $J_c = 31$ pour le $NeAr$ et $J_c = 134$ pour le $KrXe$, valeurs limites au delà desquelles les potentiels effectifs ne présentent plus de barrière et ne peuvent donc plus abriter d'état de dimère (méta-)stable ou du continuum LF. Les spectres ont été calculés à la température ambiante du laboratoire dans lequel l'expérience est réalisée, c'est-à-dire 294, 5 K.

Les faibles fréquences Raman étant caractérisées par une dépolarisation quasi totale des gaz atomiques, le spectre isotrope y est expérimentalement inaccessible (cf. paragraphe 3.1.3 du Chapitre 3). L'enregistrement des intensités anisotropes est quant à lui limité par l'extrême luminosité du pic Rayleigh autour de $\nu = 0$ cm^{-1}, susceptible d'endommager les appareils de mesure. Cependant, en adaptant convenablement l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre on accède au spectre anisotrope à partir de quelques cm^{-1} de la fréquence Rayleigh. Le spectre des dimères (méta-)stables et continuum LF étant localisé autour de ces faibles fréquences, seule sa contribution anisotrope est donc susceptible d'être observée expérimentalement. Pour cette raison, elle sera la seule décrite théoriquement dans ce paragraphe.

Par souci pédagogique, le continuum LF est écarté des graphiques. Une analyse complète de tous les types de transitions localisées peut cependant être observée en référence [15] pour l'argon anisotrope.

2.6.1 Spectre anisotrope des dimères $NeAr$

Les 46 états stables du $NeAr$ sont abrités par des J inférieurs ou égaux à 18. Leurs énergies sont répertoriées en Annexe F. Pour des J supérieurs, le puits n'est plus assez profond pour engendrer de tels états. On observe encore des résonances fines, 6 au total, jusqu'à $J = 22$. La Figure 2.10 permet de visualiser les énergies des états stables des deux premiers niveaux vibrationnels, $v = 0$ et $v = 1$. Des exemples de transitions observables en spectroscopie Raman ont été schématisés par des flèches : les flèches vertes caractérisent les transitions de la partie Stokes ($\nu > 0$), les flèches bleues celles de la partie anti-Stokes ($\nu < 0$).

Nous nous proposons d'analyser la structure fine ro-vibrationnelle de chacune des branches Q, O et S. Dans un premier temps, les positions et intensités de leurs raies non convoluées sont analysées sur les Figures 2.11, 2.12 et 2.13, respectivement. Pour ces figures, le modèle d'anisotropie CCSD/*d-aug-pVQZ-33211* de Cacheiro *et al* a été utilisé [48]. En alliant un traitement élaboré de la corrélation électronique à une base étendue optimisée, ce calcul présente en effet tous les ingrédients d'une bonne représentation de la polarisabilité induite $NeAr$. Les intensités des raies spectrales *non convoluées sont chiffrées dans* les Tableaux H.1, H.2 et H.3 de l'Annexe H pour les branches Q, O et S, respectivement. L'analyse en fréquence des raies se comprendra plus facilement en se référant systématiquement à l'Annexe F et/ou à la figure 2.10.

Sur chacun des spectres étudiés, la même structure vibrationnelle générale apparaît. Son analyse globale pour les branches Q restera valable pour les branches O et S.

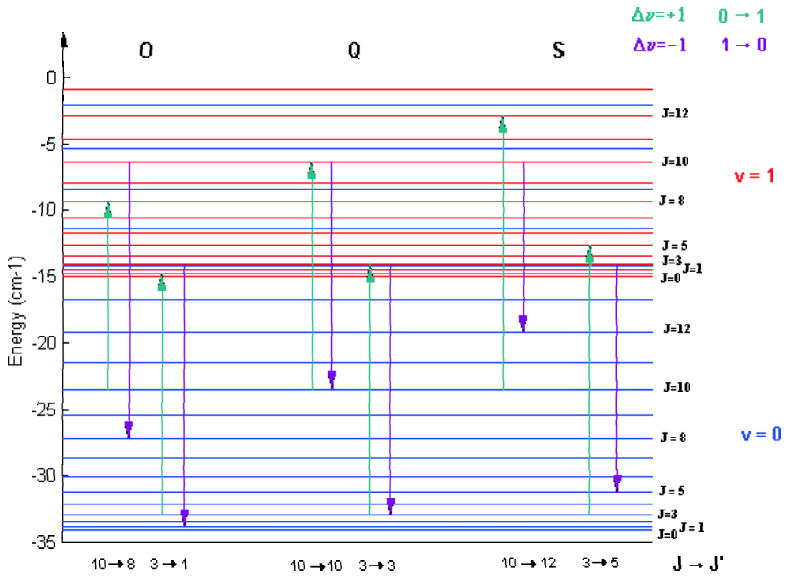

Figure 2.10 : Exemples de transitions Raman des branches O ($\Delta J = -2$), Q ($\Delta J = 0$) et S ($\Delta J = +2$).

Les branches Q ($\Delta J = 0$)

α) Partie Stokes

Les fréquences

Sur la figure 2.11, on observe au centre du spectre la bande vibrationnelle principale $\Delta v = 0$, puis les bandes principales $\Delta v = 1$, $\Delta v = 2$ et $\Delta v = 3$ à mesure que ν augmente. Effectivement, il est évident que plus $|\Delta v|$ est grand, plus les niveaux couplés sont éloignés et plus le décalage en fréquence ν est grand.
Au sein d'une même bande principale Δv, on observe des sous-bandes relatives aux transitions $v \rightarrow v'$. Le nombre de sous-bandes diminue de 4 à 1 par pas de 1 quand Δv augmente de 0 à 3. Cette évolution traduit le fait que chaque J abrite au plus quatre niveaux vibrationnels. Pour un $J = J'$ donné, plus les v et v' sont élevés, plus les niveaux couplés se resserrent et plus le décalage en fréquence ν diminue.
Au sein de chaque sous-bande $v \rightarrow v'$, on observe une structure rotationnelle $J \rightarrow J$ plus fine. Bien qu'étant toujours divergents, les niveaux rotationnels se resserrent légèrement entre deux v successifs. Ainsi les niveaux couplés se resserrent à mesure que J augmente : ν diminue à mesure que J augmente.

Les intensités

Dans la partie Stokes, les intensités des bandes vibrationnelles principales diminuent à mesure que Δv augmente. La forte prédominance de la bande centrale $\Delta v = 0$ s'explique par un recouvrement maximal des fonctions d'ondes couplées ($\Delta v = 0$ et $\Delta J = 0$). Lorsque Δv augmente, on peut expliquer la diminu-

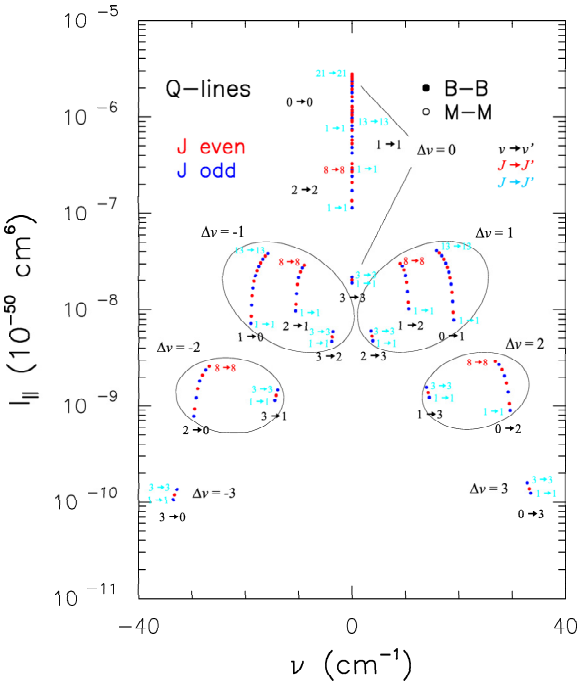

Figure 2.11 : Intensités des lignes spectrales anisotropes théoriques des branches Q ($\Delta J = 0$) pour les dimères $NeAr$ stables (•) et métastables (○), calculées en unité absolue (cm^6) en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}), à partir du modèle d'anisotropie CCSD/*d-aug-cc-pVQZ*-33211 de Cacheiro *et al* [18] : transitions entre états de J pairs (rouge) et entre états de J impairs (bleu).

tion des éléments de matrice par deux aspects. D'une part, les différentes structures nodales des fonctions couplées engendrent des compensations qui abaissent les éléments. D'autre part, lorsqu'un état de grande énergie est impliqué dans le couplage, ce qui est le cas pour un grand Δv, il doit être normalisé sur un plus grand domaine radial. Une fonction d'onde d'amplitude moindre en découle. L'élément matriciel engendré est donc plus faible. On peut conclure que c'est essentiellement le concept de recouvrement des fonctions d'ondes couplées qui régit la structure en intensité générale du spectre vibrationnel.

Au sein de chaque bande principale Δv, l'intensité des sous-bandes $v \rightarrow v'$ est sensée diminuer avec la population du niveau initial, donc à mesure que v augmente. Cet aspect est bien visible au niveau du pic Rayleigh où les transitions vibrationnelles $0 \rightarrow 0$ sont bien plus intenses que $1 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 2$ ou $3 \rightarrow 3$. Mais en réalité, cela est surtout dû au recouvrement maximal des fonctions d'ondes pour $v = 0 \rightarrow v' = 0$. Dans les autres bandes principales, il semble que la différence de population à température ambiante ne devienne appréciable que lorsque l'on compare deux à deux des sous-bandes de v initiaux 0 et 2, ou 1 et 2. Les différences entre les intensités des sous-bandes de v initiaux 0 et 1 doivent s'expliquer principalement par les variations des éléments matriciels. Pour les comparer, il faudrait tracer les fonctions couplées pour chaque transition $J = J'$ des deux sous-bandes à comparer. D'après le spectre, on ne peut que constater que le recouvrement doit être meilleur dans la sous-bande $v = 1 \rightarrow v' = 2$ que dans la sous-bande $v = 0 \rightarrow v' = 1$.

Pour une sous-bande donnée, on observe une croissance des intensités avec J. Elle s'explique par la dépendance monotone des intensités avec J selon le produit $b_J^J(2J+1)$ (cf. Annexe B).

β) Partie anti-Stokes

Pour les branches Q, on observe une quasi symétrie des profils Stokes et anti-Stokes. La symétrie en fréquence est évidente en se référant à la figure 2.10. En réalité, une dissymétrie existe au niveau des intensités. Elle s'explique par la différence de population des états initiaux. Le v initial étant plus élevé dans la partie anti-Stokes, le facteur de population de l'état initial à température ambiante est moins important que dans la partie Stokes, les intensités résultantes sont plus faibles.

Les branches O ($\Delta J = -2$) et S ($\Delta J = +2$)

La figure 2.12 ne représente que les branches O. Nous n'observons plus ici de symétrie par rapport à l'origine. Les structures vibrationnelles principale et secondaire sont cependant les mêmes que pour les branches Q, que ce soit en intensité ou en fréquence. Notons que l'on ne distingue plus aucune contribution au pic Rayleigh propre ($\Delta J = 0$ et $\Delta v = 0$) et que la contribution $\Delta v = 0$ s'étale désormais de -5 à 0 cm^{-1} du côté anti-Stokes. Observons la structure rotationnelle particulière des branches O.

α) Partie Stokes

Les fréquences

Pour les branches O, le diagramme des énergies de la figure 2.10 nous montre bien que, pour un même Δv, le décalage en fréquence diminue à mesure que J augmente. Il varie d'autre part plus rapidement que pour les mêmes transitions $v \rightarrow v'$ dans les branches Q, d'où l'aspect étiré de la structure rotationnelle dans chaque sous-bande vibrationnelle.

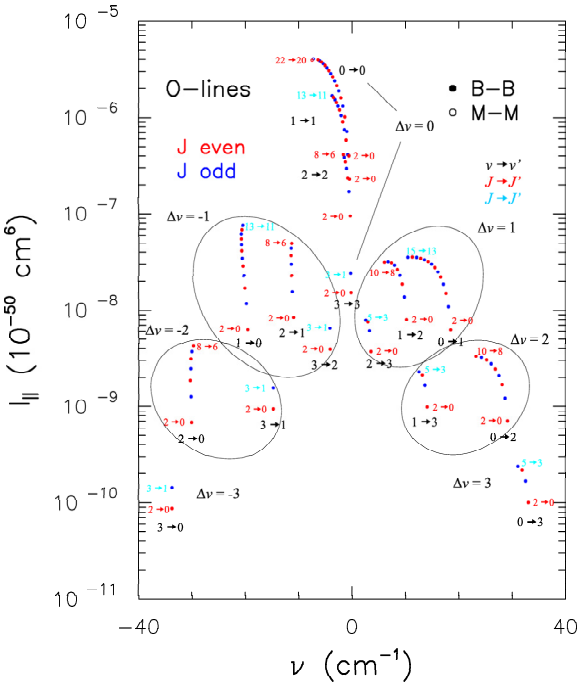

Figure 2.12 : Intensités des lignes spectrales anisotropes théoriques des branches O ($\Delta J = -2$) pour les dimères $NeAr$ (cf. légende figure 2.11).

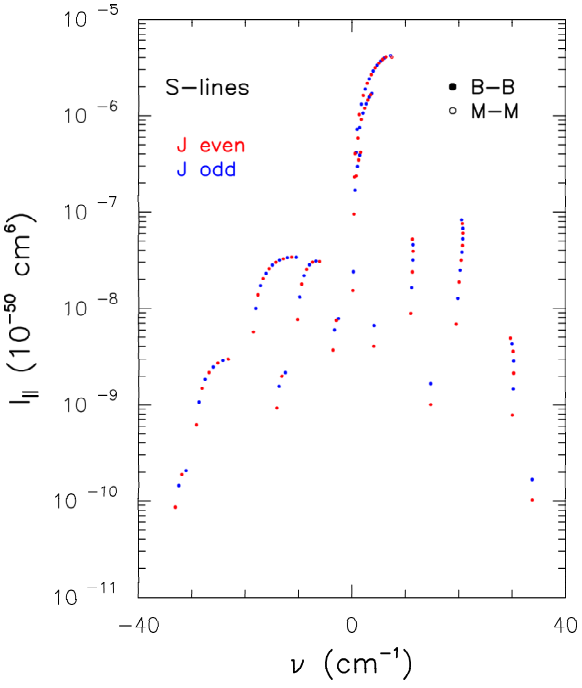

Figure 2.13 : Intensités des lignes spectrales anisotropes théoriques des branches S ($\Delta J = +2$) pour les dimères $NeAr$ (cf. légende figure 2.11).

Les intensités

La différence avec les raies Q réside dans le changement du coefficient de Clebsch-Gordan. Dans une même sous-bande, on observe une évolution plus lente des intensités avec l'augmentation de J dans les branches O que dans les branches Q. Ceci s'explique en partie par le fait que b_J^{J-2} varie moins vite que b_J^J en fonction de J.

β) Partie anti-Stokes

Les fréquences

On observe une véritable asymétrie en fréquence des branches O. On constate toujours sur la figure 2.10 que, pour un même Δv, le ν diminue en valeur absolue quand J augmente. Seulement cette fois il varie plus lentement que dans la partie anti-Stokes des branches Q, d'où l'aspect quasi-vertical de la structure rotationnelle.

Les intensités

Ici on constate que pour un ΔJ donné dans des bandes Δv symétriques, l'intensité anti-Stokes est supérieure à l'intensité Stokes. Puisque l'on considère les mêmes J et J', cet aspect ne peut découler que de la boltzmanienne dans P_J (Éq. 2.37) ou des éléments matriciels de la probabilité de transition P (Éq. 2.35), qui ne sont pas directement fonction de J. Les écarts entre les parties Stokes et anti-Stokes s'accentuent à mesure que J augmente.

Les branches S sont quant à elles symétriques des branches O par rapport à l'origine. Elles sont visibles figure 2.13. Les analyses des figures 2.12 et 2.13 sont donc également quasi-symétriques.

Convolution des raies

Une convolution par une fonction d'appareil triangulaire (cf. Éq. 2.56) de largeur à mi-hauteur 1 cm^{-1} (correspondant à des ouvertures de fentes d'entrée et de sortie du spectromètre de notre montage à 100 μm) nous permet d'obtenir ce que l'on pourrait observer par l'expérience si le pic Rayleigh n'était pas aussi dangereux pour les détecteurs. Le spectre des dimères ainsi obtenu est représenté (Figure 2.14) sur 40 cm^{-1} de part et d'autre du pic Rayleigh. Les intensités superposées puis convoluées des branches Q, O et S sont données dans le Tableau H.4 de l'Annexe H.

On peut associer approximativement chaque bande bien visible à un Δv donné. Lors de la superposition d'intensités issues de transitions Δv différentes, on choisit de donner à la bande le nom de la transition Δv responsable des intensités les plus élevées. Les pics plus intenses à la jonction de deux bandes Δv voisines sont essentiellement dus à la structure des branches S pour la partie Stokes, des branches O pour la partie anti-Stokes. On observe sur l'allure générale du spectre des dimères que le pic central le plus intense est le pic Rayleigh (comme il se doit pour $\Delta J = 0$ et $\Delta v = 0$) et qu'il peut en quelque sorte être étendu pour le spectre Raman à toute la bande $\Delta v = 0$ pour tous les ΔJ. On observe ensuite une décroissance rapide des intensités du centre vers les ailes du spectre à mesure que $|\Delta v|$ augmente. Nous verrons dans le paragraphe 2.7 que les intensités ro-vibrationnelles sont rapidement noyées dans le spectre dû aux transitions du continuum, au bout de 10 cm^{-1} au maximum. Cumulons à cela une intensité démesurée du pic Rayleigh face aux intensités Raman et il devient alors, malheureusement, rare

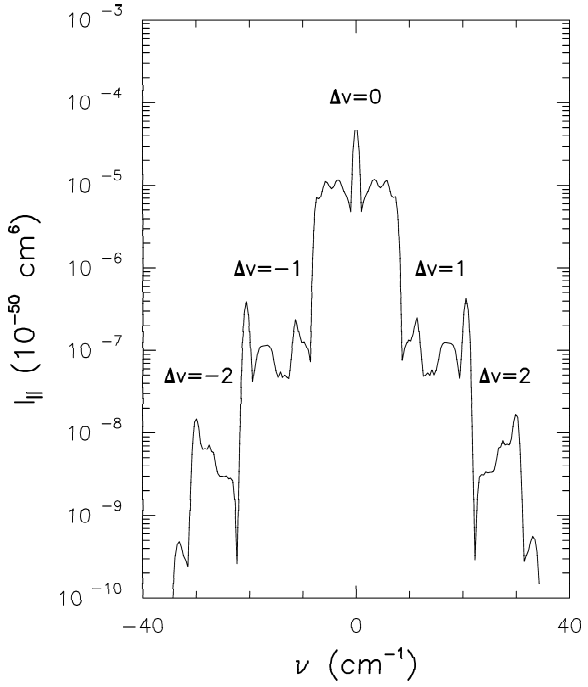

Figure 2.14 : Spectre anisotrope théorique des dimères $NeAr$ (fonction d'appareil triangulaire de largeur à mi-hauteur 1 cm^{-1}) calculé en unité absolue (cm^6) en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}), à partir du modèle d'anisotropie CCSD/*d-aug-cc-pVQZ*-33211 de Cacheiro *et al* [48]. Contribution superposée des J pairs et impairs.

de pouvoir observer expérimentalement des spectres de dimères pour des systèmes peu lourds.

2.6.2 Spectre anisotrope des dimères $KrXe$

Les énergies des 888 états stables du $KrXe$ pour chaque J allant de 0 à 90 sont répertoriées en Annexe F. Des résonances fines *de forme* sont encore présentes jusqu'à $J = 127$.

Nous présentons Figure 2.15 le spectre simulé des dimères (méta-)stables après convolution des lignes spectrales par la fonction d'appareil triangulaire de largeur à mi-hauteur 1 cm^{-1} (correspondant à des ouvertures de fentes d'entrée et de sortie du spectromètre de notre montage à 100 μm). Le modèle d'anisotropie utilisé est le modèle MP2/[8s7p6d5f / 9s8p7d5f] de Haskopoulos *et al* [53]. Ces intensités convoluées sont données dans le Tableau H.5 de l'Annexe H.

Le spectre des dimères $KrXe$ étant beaucoup plus dense que le spectre des dimères $NeAr$ vu au paragraphe précédent, il est impossible d'observer sa structure rotationnelle pour une fonction d'appareil de largeur à mi-hauteur 1 cm^{-1}. Notons d'autre part que les dimères métastables contribuent cette fois de manière significative au spectre des dimères. On peut supposer que ce spectre des dimères contribuera substantiellement aux intensités spectrales totales (ro-vibrationnelles + roto-translationnelles).

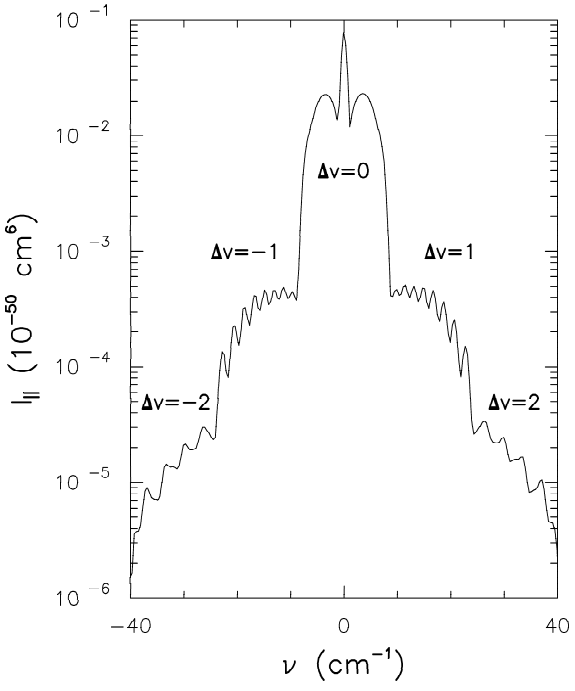

Figure 2.15 : Spectre anisotrope théorique des dimères $KrXe$ stables (fonction d'appareil triangulaire de largeur à mi-hauteur 1 cm^{-1}) calculé en unité absolue (cm^6) en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}), à partir du modèle d'anisotropie MP2/[8s7p6d5f / 9s8p7d5f] de Haskopoulos *et al* [53]. Contribution superposée des J pairs et impairs.

2.7 Spectres roto-translationnels

Les intensités roto-translationnelles sont calculées selon l'expression 2.57. Les fonctions d'ondes du continuum sont propagées sur une grille radiale de $N_p = 7600$ points pour le système $NeAr$ et $N_p = 14800$ points pour le $KrXe$, assurant la convergence des éléments matriciels au carré à mieux de 1% [12]. Trois cents énergies sont explorées par pas $dE = 15$ cm^{-1}, donc une énergie maximale $E_{max} = 4500$ cm^{-1} $= 2,050\,10^{-2}$ ua. Ainsi, le mur d'énergie potentielle $NeAr$ [12] est sondé jusqu'à $r_{\min} \sim 4,2$ Bohr, celui du $KrXe$ [73] jusqu'à $r_{\min} \sim 5,75$ Bohr. Les murs de répulsion des potentiels d'interaction des deux systèmes sont donc sondés sur l'ensemble des séparations physiquement significatives, c'est-à-dire $r \geq 4,5$ Bohr pour le $NeAr$ et $r \geq 6$ Bohr pour le $KrXe$. Les spectres sont calculés pour la température ambiante du laboratoire, 294,5 K.

2.7.1 Spectres $NeAr$, anisotrope et isotrope

Figure 2.16, les intensités théoriques absolues $NeAr$ (cm^6) sont représentées sur le domaine $0 - 400$ cm^{-1}, en échelle semi-logarithmique, face aux spectres des systèmes homonucléaires $(Ne)_2$ et $(Ar)_2$. La fréquence maximale calculée correspond à la dernière fréquence sondée au laboratoire lors des études expérimentales en gaz purs néon [5, 6] et argon [8, 9]. Les spectres anisotropes, $I^{\|}$, et isotropes, I^{iso}, représentés respectivement figure 2.16(a) et figure 2.16(b), sont issus des modèles d'anisotropie et de trace homonymes présentés respectivement sur les figures 2.8(a) et 2.8(b) : modèles SCF/B, B3LYP/B et CCSD(T)/A de Maroulis *et al* [51], CCSD/*d-aug-pVQZ*-33211de Cacheiro *et al* [48] et SAPT/*aug-cc-pVQZ* de Moszynski *et al* [72] pour le $NeAr$; modèles élaborés CCSD/*d-aug-cc-pVQZ*-33211 du groupe de Hättig pour $(Ne)_2$ [47] et $(Ar)_2$ [43]. Les intensités spectrales simulées pour le système $NeAr$ sont données dans les Tableaux I.1 (anisotropes) et I.2 (isotropes) de l'Annexe I. À partir de ces intensités, on peut calculer le rapport de dépolarisation théorique de l'espèce, $\eta(\nu)$ (cf. introduction du paragraphe 3.3 du Chapitre 3) :

$$\eta(\nu) = \frac{I^{\|}(\nu)}{I^{iso}(\nu) + \frac{7}{6} I^{\|}(\nu)} \tag{2.103}$$

$\eta(\nu)$, sans dimension, est donné dans le Tableau I.3 de l'Annexe I pour chacun des modèles proposés. Il est représenté sur la Figure 2.17.

De manière générale, on constate sur la figure 2.16 que, par opposition au spectre ro-vibrationnel, le spectre roto-translationnel ne présente aucune structure. Ses intensités décroissent continûment à mesure que ν augmente, pour atteindre de très faibles valeurs dans l'aile lointaine. Sur le domaine représenté, la dynamique des spectres est systématiquement beaucoup plus importante pour les valeurs anisotropes que pour les valeurs isotropes : les intensités $NeAr$ isotropes décroissent par exemple, en moyenne, de seulement quatre ordres de grandeur entre 0 à 400 cm^{-1}, lorsque les intensités anisotropes chutent, suivant les modèles d'anisotropie testés, de six à huit ordres de grandeur sur le même intervalle Raman.

[12] Le rapport de ces deux N_p est directement lié au rapport des vitesses d'oscillation des fonctions d'ondes asymptotiques des deux systèmes (Éq. 2.33), donc au rapport de leurs vecteurs d'ondes respectifs, $k = \sqrt{2\mu E/\hbar^2}$. Pour une même énergie E, on obtient le rapport des racines des masses réduites $\sqrt{\mu_{KrXe}}/\sqrt{\mu_{NeAr}} = \sqrt{51,15}/\sqrt{13,41} = 1,95$.

Cependant, les signaux isotropes et anisotropes sont équivalents dans l'aile lointaine. On confirme par là, pour le $NeAr$, le caractère totalement dépolarisé de la diffusion Raman par les gaz rares à faible fréquence, qui disparaît à mesure que ν augmente. On observe ainsi dans l'aile lointaine une diffusion Raman par les gaz rares fortement voire totalement polarisée [2]. Cette observation se traduit sur la figure 2.17 par un rapport de dépolarisation égal à 6/7 à proximité de la fréquence Rayleigh, puis une décroissance de η à mesure que l'on s'éloigne dans l'aile.

On confirme également la propriété bien connue des spectres isotropes : ils sont caractérisés par un profil quasiment purement exponentiel dans l'aile. Le profil anisotrope peut présenter quant à lui des singularités. Nous essaierons de relier ces singularités spectrales à celles des polarisabilités observées sur la figure 2.8.

Spectres hétéronucléaire et homonucléaires

Dans le paragraphe 2.5.3, nous avons observé des invariants de la polarisabilité induite $NeAr$ situés entre les invariants des paires homonucléaires $(Ne)_2$ et $(Ar)_2$. Cette observation se traduit, sur les profils simulés, par des intensités $NeAr$ qui se situent globalement entre les intensités des systèmes $(Ar)_2$ et $(Ne)_2$. Notons cependant des particularités propres aux spectres anisotropes et isotropes.

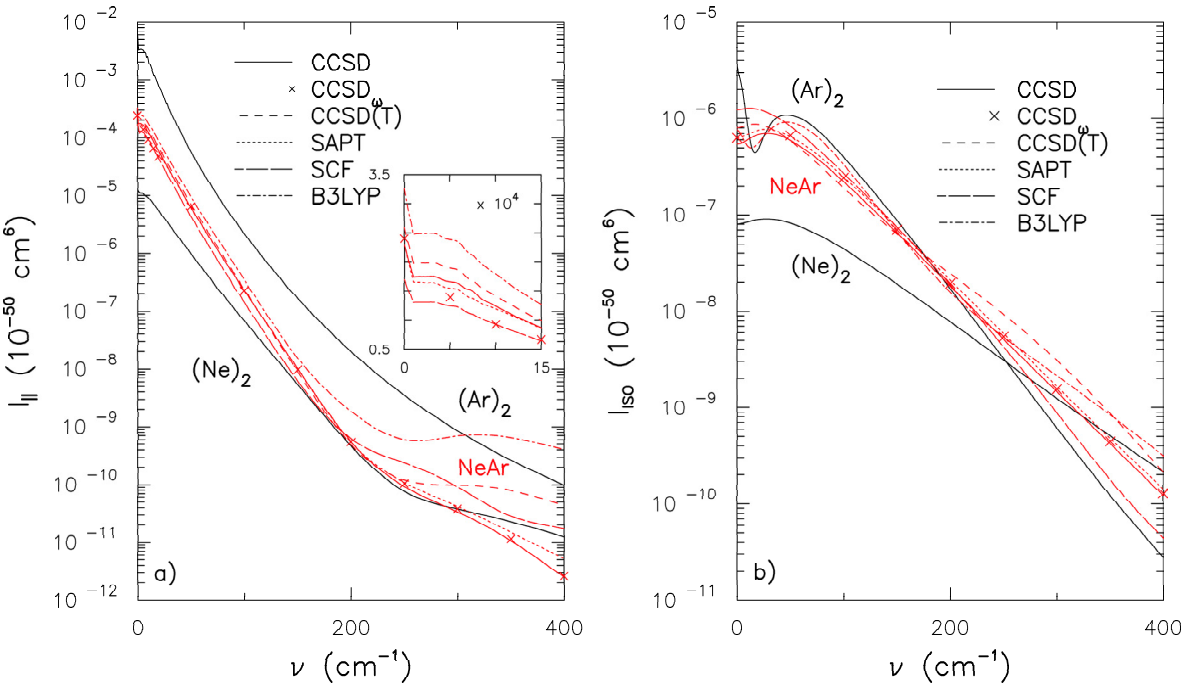

Figure 2.16 : Intensités spectrales théoriques des systèmes $NeAr$, $(Ne)_2$ et $(Ar)_2$, en unité absolue (cm^6), en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}), issus des modèles de polarisabilité induite existants. Modèles *ab initio* classiques : CCSD (———), CCSD$_\omega$ (×), CCSD(T) (– – – –), SCF (— — —) ; modèle SAPT (· · · · · ·) ; modèle de DFT B3LYP (– · – · –). (a) : Intensités anisotropes $I^{\|}$ (incluant la contribution des dimères) - (b) : Intensités isotropes I^{iso}.

Alors que les intensités anisotropes croissent avec la masse du système, sur l'ensemble du domaine représenté, on observe en revanche un croisement des intensités isotropes $(Ne)_2$ et $(Ar)_2$ vers 250 cm^{-1}. Ainsi, les intensités isotropes de l'argon présentent-elles une dynamique beaucoup plus importante que celle du néon. Ces observations sur les rapports des intensités des trois systèmes en fonction de la fréquence nous sera indispensable à la préparation de l'étude expérimentale du mélange $Ne : Ar$ (Chapitre 3), en particulier pour choisir, suivant chaque domaine spectral exploré, la bonne proportion d'argon et de néon à mettre en présence afin d'optimiser l'extraction la plus précise possible du signal de mélange.

Sur la figure 2.16(a), on remarque que le spectre $NeAr$ anisotrope présente dans l'aile la même allure que le spectre $(Ne)_2$, à savoir une rupture de pente (en échelle semi-logarithmique) autour de 250 cm^{-1}. Pour les modèles les plus élaborés, les intensités $NeAr$ et $(Ne)_2$ sont même équivalentes à l'endroit de cette singularité. Nous verrons plus en détail dans le Chapitre 4 et le paragraphe consacré à l'étude du néon anisotrope que cette rupture de pente est directement liée à la présence de la barrière d'anisotropie observée pour les deux systèmes aux faibles séparations. Ainsi, les similitudes observées entre les allures des anisotropies $NeAr$ et $(Ne)_2$ sur la figure 2.8(a) se traduisent directement par une similitude des profils spectraux anisotropes qui en découlent.

Sur la figure 2.16(b) on observe cette fois que le spectre $NeAr$ isotrope suit manifestement l'allure du spectre $(Ar)_2$. Plus particulièrement, les spectres $NeAr$ et $(Ar)_2$ présentent quasiment la même dynamique sur le domaine Raman représenté, tandis que le profil $(Ne)_2$ varie sur une amplitude plus

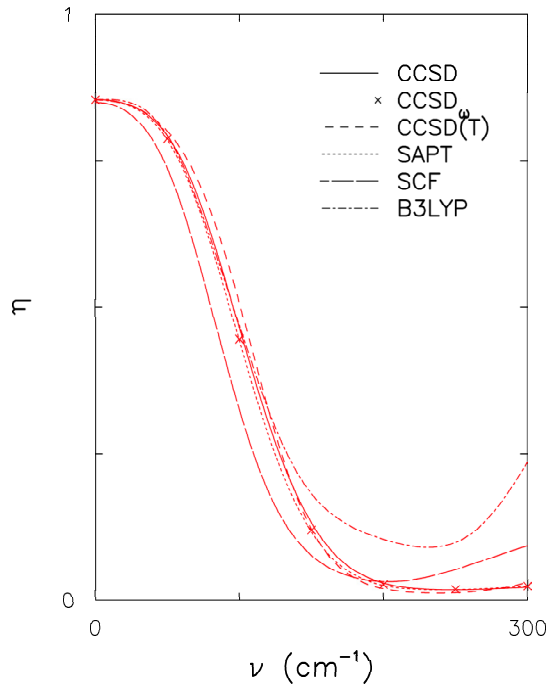

Figure 2.17 : Rapport de dépolarisation théorique, η, du système $NeAr$ en fonction de la fréquence Raman , ν (cm^{-1}), à partir des modèles de polarisabilité induite existants. Modèles *ab initio* classiques : CCSD (———), CCSD$_\omega$ (×), CCSD(T) (– – – –), SCF (— — —) ; modèle SAPT (· · · · · ·) ; modèle de DFT B3LYP (– · – · –).

faible de deux ordres de grandeur environ. Cette proximité constatée entre les profils $NeAr$ et $(Ar)_2$ est la traduction spectrale de la similitude observée entre les traces de ces deux systèmes sur la figure 2.8(b). Notons cependant qu'on observe une différence entre les profils $NeAr$ et $(Ar)_2$ à proximité de la fréquence Rayleigh : seul le profil $(Ar)_2$ présente un "puits" d'intensité, situé à environ 20 cm^{-1}. Pour les deux autres systèmes, plus légers, le profil isotrope est régulier dans ce domaine des faibles fréquences.

Comparaison des différents spectres hétéronucléaires entre eux

On remarque une grande différence entre les intensités résultant des différents modèles de polarisabilité $NeAr$ testés, qui s'accentue à mesure que ν augmente. On confirme notamment l'extrême sensibilité du profil spectral à l'allure de la polarisabilité induite à proximité de la limite des atomes unifiés. Intéressons-nous en premier lieu aux méthodes post-HF. Sur la figure 2.16(a), on observe aux fréquences faibles et intermédiaires une augmentation des intensités anisotropes corrélée à une optimisation du traitement de la corrélation électronique par la méthode de calcul utilisée. Cette optimisation observée au niveau des intensités est la traduction directe de l'optimisation observée au niveau des modèles d'anisotropie figure 2.8(a). En revanche, l'évolution des intensités isotropes avec la méthode, figure 2.16(b), est beaucoup plus erratique, tout comme l'évolution des modèles de traces était confuse sur la figure 2.8(b).
Comme on le prévoyait, les spectres B3LYP sont quantitativement très éloignés des spectres issus des modèles post-HF ou SAPT. Par exemple, le spectre anisotrope B3LYP est supérieur au spectre de "référence" CCSD de 40% à la fréquence Rayleigh. Il devient 150 fois plus intense à 400 cm^{-1}. L'anisotropie B3LYP est ainsi le seul modèle proposant des intensités $NeAr$ anisotropes supérieures aux intensités $(Ar)_2$ dans l'aile lointaine. L'allure du profil anisotrope B3LYP est cependant "similaire" à celle des profils issus des modèles post-HF les plus élaborés, notamment dans l'aile où la rupture de pente vers 250 cm^{-1} est bien prévue, mais de manière beaucoup plus accentuée. On peut donc, *a priori*, confirmer la conclusion faite par Maroulis *et al* quant à la représentation qualitativement raisonnable de leur modèle de DFT, du moins sur l'anisotropie [51].
Notons que l'équivalence remarquée entre les modèles de polarisabilité SAPT et CCSD se traduit par une équivalence des profils spectraux qui en découlent, isotropes et anisotropes. D'autre part, l'approximation dynamique de la polarisabilité, telle qu'elle est proposée par les expressions 2.87 et 2.88, conduit à un spectre "dynamique" très proche du spectre "statique", quelle que soit la fréquence ; ainsi considérerons-nous dans ce qui suit que les modèles statiques sont tout à fait aptes à simuler des profils expérimentaux.
L'encart de la figure 2.16(a) est un agrandissement en échelle linéaire des intensités anisotropes du système $NeAr$ entre 0 et 15 cm^{-1}, où la contribution des dimères peut être visible. Ainsi, on met en exergue le fait que le spectre dû aux dimères (méta-)stables $NeAr$ contribue peu au spectre total : sa contribution est visible en échelle linéaire mais est quasiment entièrement noyée dans le spectre du continuum en échelle semi-logarithmique. Notons cependant qu'il est *a priori* possible de réduire à volonté la contribution relative du spectre roto-translationnel, voire de la supprimer, en diminuant la température du gaz à l'aide d'un cryostat ou, pour le cas extrême, d'un jet moléculaire afin d'éviter la liquéfaction du gaz.
Sur la figure 2.17, on observe logiquement, par construction, des rapports de dépolarisation théoriques qui

débutent par un plateau à exactement 6/7 autour de $\nu = 0$, puis décroissent à mesure que ν augmente, atteignent un point d'inflexion vers 100 cm^{-1} pour venir stagner au loin à une valeur très proche de 0. Pour les modèles de polarisabilité les plus élaborés, CCSD(T) [51], CCSD [48] et SAPT [72], la valeur minimale atteinte est de l'ordre de $0,03$. Les modèles issus des méthodes les moins élaborées du point de vue de la prise en compte de la corrélation électronique, SCF et B3LYP [51], produisent quant à eux des rapports de dépolarisation théoriques qui, au lieu de stagner au loin, se mettent à croître de nouveau. Ce comportement peut laisser supposer une représentation insuffisante de la polarisabilité par ces méthodes, en particulier aux faibles séparations. Notons cependant que le rapport de dépolarisation est un test extrêmement sévère des modèles théoriques puisqu'un bon rapport de dépolarisation présuppose une bonne connaissance simultanée des intensités anisotropes et isotropes, donc une description parfaite et simultanée de la trace et de l'anisotropie. Or, pour un même calcul du tenseur de la polarisabilité induite, les procédures mêmes d'extraction des deux invariants à partir des composantes $\alpha_{\parallel}$ et $\alpha_{\perp}$ n'assurent pas forcément le même niveau de convergence à la trace et à l'anisotropie.

À condition d'assurer une faible dispersion, nos profils expérimentaux devraient nous permettre de départager les cinq modèles de polarisabilité $NeAr$ existants.

2.7.2 Spectres $KrXe$, anisotrope et isotrope

Figure 2.18, les intensités théoriques absolues $KrXe$ (cm^6) sont représentées sur le domaine $0 - 400$ cm^{-1}, en échelle semi-logarithmique, face aux spectres des systèmes homonucléaires $(Kr)_2$ et $(Xe)_2$. Les spectres anisotropes et isotropes représentés respectivement figures 2.18(a) et 2.18(b) sont issus des modèles d'anisotropie et de trace homonymes représentés figures 2.9(a) et 2.9(b), respectivement : modèles $KrXe$ MP2/[8s7p6d5f / 9s8p7d5f] et B3LYP/[8s7p6d5f / 9s8p7d5f] de Haskopoulos *et al* [53], modèle B3LYP/[6-311+G(3df) / 9s8p7d5f] de Dixneuf *et al* [96] ; modèles MP2/[8s7p6d5f] pour $(Kr)_2$ [50] et MP2/[9s8p7d5f] pour $(Xe)_2$ [52]. Les intensités spectrales simulées pour le système $KrXe$ ainsi que les rapports de dépolarisation théoriques qui en découlent sont donnés dans le Tableau I.4 de l'Annexe I.

Spectres hétéronucléaire et homonucléaires

En se limitant à la comparaison des modèles MP2, on observe, tout comme pour le $NeAr$, que les intensités anisotropes et isotropes du $KrXe$ se situent entre les intensités des systèmes homonucléaires $(Kr)_2$ et $(Xe)_2$. Notons cependant des particularités propres aux spectres anisotropes et isotropes.

Sur la figure 2.18(a), on observe des spectres anisotropes $KrXe$, $(Kr)_2$ et $(Xe)_2$ très peu éloignés les uns des autres sur l'ensemble du domaine spectral représenté. En se limitant à la comparaison des modèles MP2, les trois spectres sont effectivement quasiment les mêmes à une faible constante multiplicative près. Ces similitudes spectrales entre les trois profils étaient prévues par la similitude des anisotropies correspondantes sur la figure 2.9(a). Cette observation nous incitera notamment à étudier expérimentalement un mélange $Kr : Xe$ dans une proportion 50/50 sur l'ensemble du domaine sondé afin d'optimiser une extraction précise des seules intensités de mélange.

En observant la figure 2.18(b) on remarque immédiatement que les profils isotropes présentés sont beau-

coup trop irréguliers dans l'aile pour rendre compte d'un comportement physique. Cette observation est encore une fois la traduction spectrale de la forte irrégularité des profils de trace observée sur la figure 2.9(b). On peut conclure raisonnablement à un problème de convergence des calculs de trace de Maroulis, aussi bien pour le $KrXe$ que pour les systèmes homonucléaires. En revanche, tout comme pour le spectre isotrope $(Ar)_2$, on observe à faible fréquence la présence d'un "puits" d'intensité pour les trois systèmes présents, puits qui était absent pour les systèmes les plus légers, jusqu'au $NeAr$ inclus.
Notons également la vertigineuse décroissance des intensités anisotropes des trois systèmes représentés. En effet, les intensités chutent de dix ordres de grandeur sur l'intervalle $0-400$ cm^{-1}. En se souvenant de la dynamique des profils spectraux relatifs aux systèmes $NeAr$, $(Ne)_2$ et $(Ar)_2$, on conclut à une accélération de la chute des intensités, isotropes et anisotropes, à mesure que la masse du système augmente.

Comparaison des différents spectres hétéronucléaires entre eux

Notons d'abord que les spectres $KrXe$ B3LYP simulés à partir de notre modèle et de celui de Haskopoulos sont indiscernables. Les deux modèles B3LYP et MP2 produisent d'autre part des spectres qui s'écartent l'un de l'autre à mesure que ν augmente. L'écart de 10% observé aux faibles fréquences sur le spectre anisotrope atteint un facteur 250 à 400 cm^{-1}. Le spectre B3LYP est encore une fois supérieur au spectre

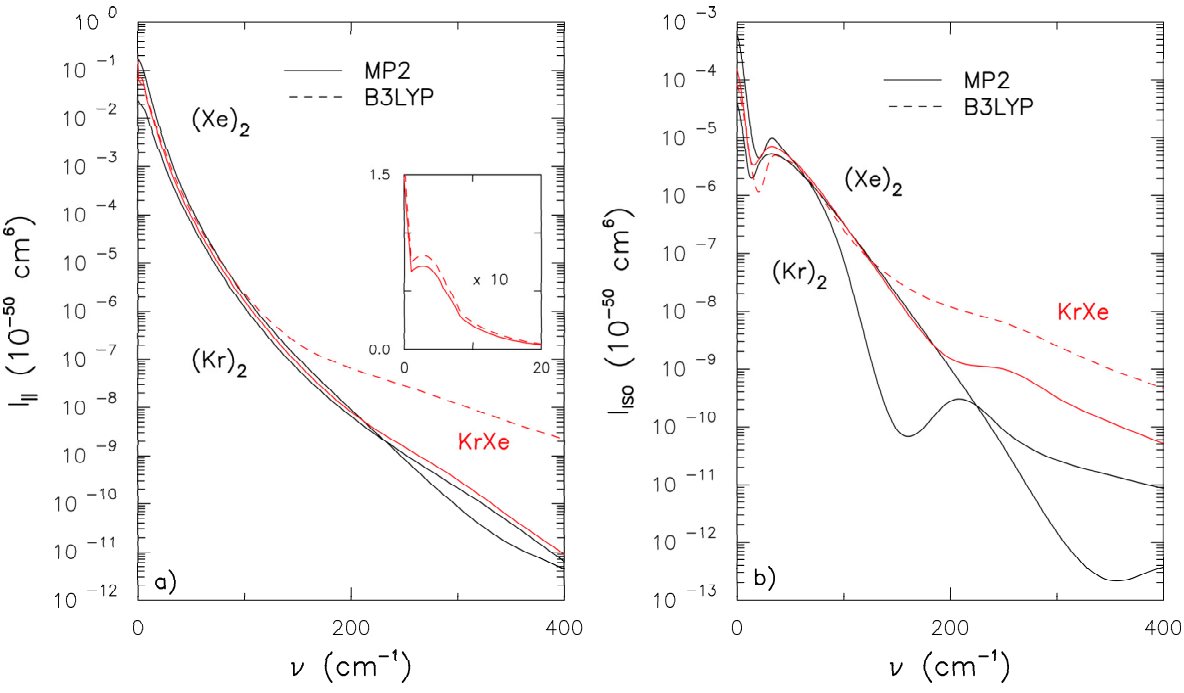

Figure 2.18 : Intensités spectrales théoriques des systèmes $KrXe$, $(Kr)_2$ et $(Xe)_2$, en unité absolue (cm^6), en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}), issus des modèles de polarisabilité induite existants. Modèle *ab initio* MP2 (———) ; modèle de DFT B3LYP (– – – –). (a) : Intensités anisotropes $I^{\parallel}$ (incluant la contribution des dimères) - (b) : Intensités isotropes I^{iso}. Les spectres anisotropes $KrXe$ issus des modèles B3LYP de Haskopoulos *et al* [53] et de Dixneuf *et al* [96] sont indiscernables.

post-HF. Notons également la contribution substantielle du spectre anisotrope des dimères (méta-)stables, visible en agrandi dans l'encart de la figure 2.18(b). Comme nous l'espérons, cette contribution devrait être facilement visible sur les spectres expérimentaux.

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit de quelle manière modéliser des profils quantiques de diffusion de la lumière induits par collisions binaires par des gaz atomiques, en particulier par des mélanges de gaz rares. Après une discussion fondamentale relative aux détails des calculs (des éléments de transitions, du poids statistique nucléaire, de la fonction de partition, etc...), nous avons passé en revue les différents modèles théoriques de polarisabilité induite existants dans la littérature "*ab initio*" pour les systèmes hétéronucléaires $NeAr$ et $KrXe$. Nous avons enfin discuté l'allure des profils spectraux, isotropes et anisotropes, issus de ces différents modèles, en comparaison également avec les spectres relatifs aux paires homonucléaires $(Ne)_2$ et $(Ar)_2$ pour le $NeAr$, puis $(Kr)_2$ et $(Xe)_2$ pour le $KrXe$. Des observations faites on peut extraire quelques conclusions principales.

1. De manière générale, on observe sur un même domaine spectral une dynamique plus importante des profils spectraux anisotropes comparée à celle des profils isotropes. D'autre part, on constate une accélération systématique de la chute des intensités, aussi bien isotropes qu'anisotropes, à mesure que la masse du système augmente. On peut se référer aux études antérieures du laboratoire sur le plus léger des systèmes diatomiques de gaz rares, $(He)_2$, afin d'observer que ses spectres présentent effectivement la plus faible dynamique comparée à toutes celles observées sur les systèmes qui nous concernent dans cette thèse [2, 3]. On constatera également, de ce fait, une restriction du domaine spectral exploré à mesure de l'augmentation de la masse du système : 700 cm^{-1} pour $(He)_2$ anisotrope [3], 400 cm^{-1} pour $(Ne)_2$ [5, 6] et $(Ar)_2$ [8], 130 cm^{-1} pour $(Kr)_2$ et $(Xe)_2$ (cf. paragraphe 3.3.2 du Chapitre 3 pour ces deux derniers systèmes). En contrepartie, la contribution du spectre des dimères au spectre total anisotrope sera de plus en plus observable expérimentalement à mesure que la masse augmente.

2. Nous observons également une évolution des allures des spectres isotropes à mesure que la masse de la paire atomique augmente. En effet, un "puits" d'intensité apparaît aux faibles fréquences à partir du système $(Ar)_2$ inclus. Ce "puits" est absent des profils des systèmes plus légers tels que $(He)_2$, $(Ne)_2$, $NeAr$. En comparant directement les traces, nous n'avons pu localiser l'apparition d'une singularité avec l'augmentation de la masse du système, qui pourrait être responsable de l'apparition de ce "puits" sur les profils spectraux.

   En comparant les allures des anisotropies et des spectres anisotropes correspondants, on observe des allures régulières, continûment décroissantes pour tous les systèmes étudiés, exceptés $(Ne)_2$ et $NeAr$. Les anisotropies de ces derniers présentent aux faibles séparations une barrière directement responsable d'une rupture de pente spectrale sur les profils anisotropes simulés (cf. paragraphe 4.2.3 du Chapitre 4). Cette singularité est absente pour le système $(Ar)_2$ anisotrope. Par cette observation

on peut qualifier le néon d'espèce "à part".

3. Nous avons constaté une tendance de la trace $NeAr$ à suivre l'allure de la trace $(Ar)_2$, donc celle de la paire homonucléaire constituée de l'espèce la plus lourde parmi les atomes Ne et Ar. À l'inverse, nous avons observé une tendance de l'anisotropie $NeAr$ à suivre l'allure de l'anisotropie $(Ne)_2$, donc celle de la paire homonucléaire constituée de l'espèce la plus légère parmi les atomes Ne et Ar. Ces tendances relevées sur la polarisabilité ont logiquement été relevées sur les profils spectraux. En revanche, ces observations n'ont pu être étendues à un système plus lourd tel que le $KrXe$, les écarts entre les allures des modèles de polarisabilités $(Kr)_2$ et $(Xe)_2$, puis entre les allures des profils spectraux qui en découlent, étant de toute manière inexistants.

4. Enfin, de manière générale, nous avons observé une optimisation des modèles de polarisabilité, corrélée à une optimisation des profils spectraux, à mesure de l'augmentation du traitement de la corrélation électronique par la méthode de calcul. En dehors des modèles post-HF classiques, la méthode SAPT s'est révélée équivalente à un traitement CCSD dans une large base. Enfin, la méthode de DFT testée, B3LYP, a systématiquement montré des profils, de polarisabilités et de spectres, éloignés des profils post-HF. Cet effet semble cependant s'atténuer avec l'augmentation de la masse du système et de sa densité électronique.

Seule une comparaison directe entre ces profils théoriques et les intensités enregistrées précisément par l'équipe nous permettra de départager les différents modèles de polarisabilité induites hétéronucléaires testés.

Chapitre 3

Expériences CILS par les mélanges de gaz rares

La diffusion anisotrope de la lumière induite par collisions dans les gaz rares a été démontrée à la fin des années 60 par McTague et Birnbaum à l'aide d'un montage expérimental conventionnel de diffusion Raman à angle droit [98, 99] et de densités de divers gaz rares variant de 10 à 150 amagats. À la fin des années 70, Proffitt et Frommhold furent les premiers à publier les faibles et délicats profils isotropes et proposèrent une méthode de calibration des intensités en unité absolue [100, 101, 102]. Dans ce chapitre, nous décrirons le dispositif expérimental mis en place au laboratoire au milieu des années 80 sous l'impulsion de Le Duff. Notre installation, de base similaire à celle de McTague et Birnbaum, a été la première du domaine à profiter des progrès en matière de détection multicanale. Ainsi optimisé pour la détection de très faibles flux photoniques, de l'ordre de quelques photons par semaine, notre dispositif a permis l'exploration des ailes spectrales lointaines de l'argon [8, 9], de l'hélium [2, 3, 103] et du néon en phase gazeuse [5, 6, 7]. Ces ailes lointaines fournissent de précieuses informations sur les interactions à courte portée entre les constituants de l'échantillon. Précisons que les spectres de diffusion de la lumière fournissent aussi des informations sur des propriétés électro-optiques macroscopiques du milieu : son indice de réfraction, sa constante de Kerr, sa constante diélectrique ou sa viscosité. La succincte description faite ci-après, du matériel et de ses tests, pourra être complétée en détail en se référant aux dernières thèses expérimentales de l'équipe, plus particulièrement à la thèse de Guillot-Noël consacrée à l'étude de l'hélium [104]. Lors de l'étude d'un mélange de gaz rares, le protocole expérimental gagne en rigueur. Nous détaillerons particulièrement la délicate procédure d'extraction des seules intensités binaires hétéronucléaires, en unité absolue. Les profils expérimentaux des systèmes $NeAr$ et $KrXe$ seront enfin présentés et utilisés comme arbitres entre les différents modèles de polarisabilités induites présentés dans le Chapitre 2.

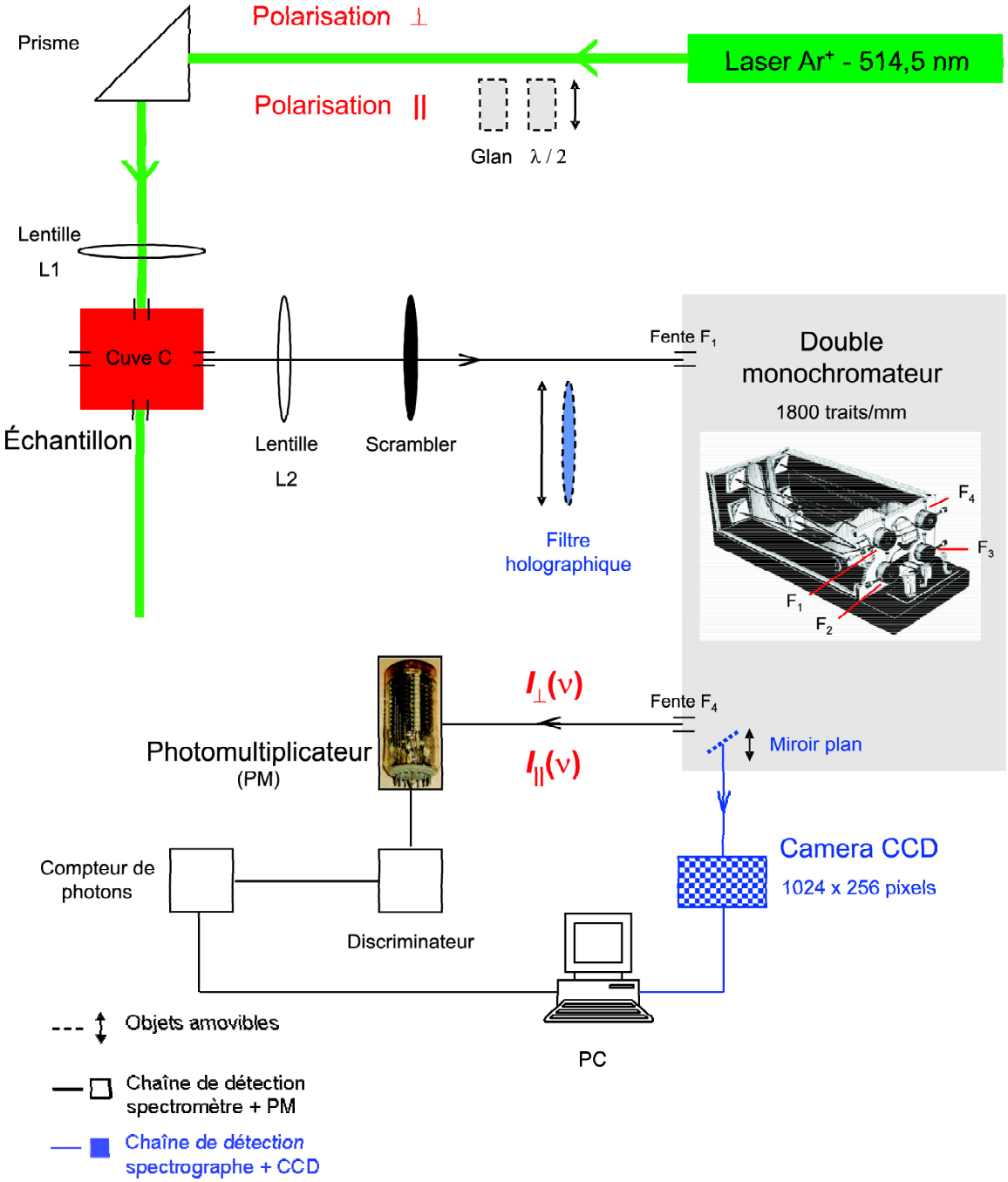

Figure 3.1 : Dispositif expérimental Raman du POMA, représenté dans le plan de diffusion formé par le faisceau incident et le faisceau diffusé à 90°.

3.1 Dispositif expérimental

Expérimentalement, nous étudions précisément la composition spectrale de la lumière diffusée à 90° par rapport à l'axe du faisceau incident. Entre autres avantages, cette direction d'observation permet déjà de s'affranchir de la progression du faisceau incident dans le cône de diffusion. Le dispositif expérimental utilisé au laboratoire POMA est représenté Figure 3.1 dans le plan de diffusion, défini par deux axes : celui du faisceau incident et celui du faisceau diffusé à angle droit. Chaque élément du montage est décrit ci-après dans le sens de parcours de la lumière.

3.1.1 Matériel

Source laser et montage optique

L'excitation électromagnétique monochromatique est fournie par la raie verte d'un laser continu multimode à argon ionisé (Spectra-Physics 2030) de nombre d'onde $\nu_0 = 19436$ cm^{-1}. Elle constituera dans ce qui suit la référence de l'échelle des "fréquences Raman" ν, tel que $\nu = \nu_0 - \nu_s$ où ν_s est le nombre d'onde de la lumière diffusée. Le choix de cette raie verte plutôt que de la raie bleue émise à 20492 cm^{-1}, pourtant plus efficace pour le phénomène de diffusion, permet de limiter les fluorescences parasites. Bien que la puissance accessible de la raie verte soit de $7,75$ W, nous nous limitons à la puissance utile de 2 W, stabilisée à $\pm 0,5\%$ par un système d'asservissement interne, garantissant que l'échantillon ne sera pas excité électroniquement. De profil d'intensité proche de celui d'une gaussienne, cette raie a une largeur spectrale à mi-hauteur d'environ $0,2$ cm^{-1}. À la sortie du laser, une lame demi-onde suivie d'un polariseur de Glan, tous deux amovibles, permettent d'alterner à volonté la polarisation du faisceau laser incident : polarisation perpendiculaire ($\perp$) au plan de diffusion sans ensemble lame $\lambda/2$ et Glan, polarisation parallèle ($\parallel$) au plan de diffusion avec l'ensemble lame $\lambda/2$ et Glan. L'enregistrement des intensités diffusées physiquement significatives, isotrope et anisotrope, nécessite la mesure des intensités diffusées selon ces deux polarisations incidentes, soit $I^{\perp}$ et $I^{\parallel}$ (cf. paragraphe 3.1.3). La réflexion du faisceau sur un prisme, monté sur un système de réglage fin à trois points, permet un alignement précis sur l'axe du dispositif diffusant. Ce dernier est défini par le centre de la lentille convergente L1 et le centre de l'échantillon (contenu dans la cuve C) sur lequel L1 focalise la lumière incidente. Une lentille (objectif) L2 est ensuite placée à 90° de L1 afin de focaliser le flux émergeant à angle droit sur la fente d'entrée F_1 du spectromètre. Un mélangeur de polarisations, ou "scrambler", s'intercale entre L2 et F_1 pour que l'on s'affranchisse de l'effet de la polarisation sur l'efficacité des réseaux du spectromètre (cf. paragraphe intitulé *Séparation spectrale de la lumière*). Notons qu'une substitution du scrambler par un analyseur peut s'avérer utile dans des dispositifs dédiés notamment à l'étude de diffusion non linéaire hyper-Raman [105, 106].

Cuves haute pression

Pour les enregistrements à température ambiante effectués lors de cette thèse, deux cuves de gaz haute pression ont été utilisées. Toutes deux sont réalisées dans des matériaux conducteurs de chaleur afin que

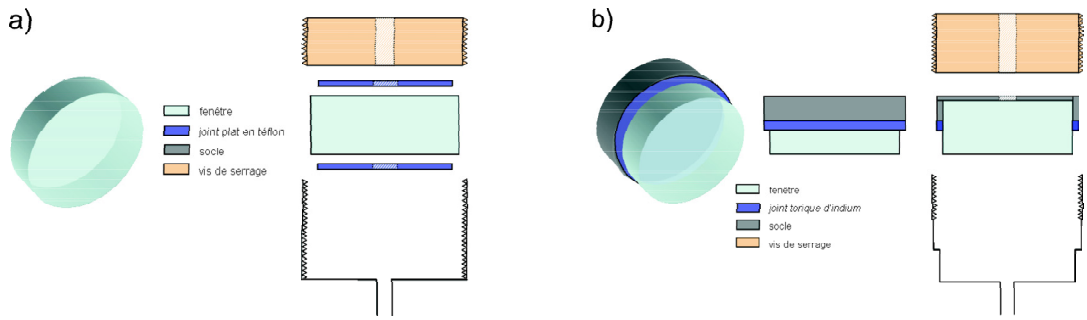

Figure 3.2 : Mode d'étanchéité des cuves Raman utilisées. (a) : Cuve C1 - (b) : Cuve C2.

la température de l'échantillon gazeux qu'elles contiennent soit régulée, au même titre que celle de la pièce d'expérimentation, à $294,5 \pm 1$ K.

La cuve C1 a été utilisée pour une partie de l'étude du mélange $Ne : Ar$. En acier inoxydable, elle résiste à des pressions inférieures ou égales à 1000 bars. Elle est munie de quatre fenêtres en saphir ou en silice fondue traitées anti-reflet, disposées en croix. Le principe de leur étanchéité, garantie par des joints plats en téflon, est schématisé Figure 3.2(a). Le volume de l'échantillon est d'environ 1 cm^3. Un grand soin est accordé à l'élimination de toutes les impuretés atmosphériques potentiellement résiduelles dans la cuve. Pour cela, on réalise de nombreux balayages avec un gaz rare, dont un à une pression supérieure à celle à laquelle l'étude va commencer. Ainsi, on libère les éventuelles molécules d'air piégées sous les joints lors du serrage des fenêtres. Ces dernières sont serrées grâce à une clé dynamométrique avec un couple variant de 7 à 9 N.m suivant le domaine de pression étudié. L'intérieur de la cuve est anodisé et fileté avec un pas irrégulier de sorte à réduire les réflexions parasites. La deuxième cuve, C2, a été utilisée pour l'étude du krypton pur, du xénon pur et du mélange $Kr : Xe$. Fabriquée en cuivre-béryllium, elle peut supporter des pressions d'au moins 200 bars. L'étanchéité des quatre fenêtres en saphir, traitées anti-reflet, est assurée par des joints torriques en indium de 0, 5 mm de diamètre, qui s'appuient sur la tranche des fenêtres (cf. Figure 3.2(b)). Le volume de l'échantillon est d'environ 1 cm^3.

Afin d'écarter les éventuels risques d'effets sur la polarisation du faisceau dus à des biréfringences induites par une mauvaise compression des fenêtres en saphir, on vérifie le rapport de dépolarisation d'une raie totalement polarisée. Pour cela, on utilise typiquement la raie $Q_1(1)$ de l'hydrogène située à $\nu = 4155$ cm^{-1}. Le vide est réalisé dans la cuve (ainsi que dans le bâti d'accès de la bouteille de gaz d'origine jusqu'à la cuve) à l'aide d'une pompe à palette biétagée qui permet d'atteindre des vides de quelques 10^{-3} mbar.

Séparation spectrale de la lumière

Le schéma de principe du double monochromateur Ramanor U1000 de la société Jobin-Yvon est donné Figure 3.3(a). Son montage optique est dans une configuration Czerny-Turner asymétrique à dispersion additive. Il est muni de deux réseaux plans holographiques R_1 et R_2 de 1800 traits/mm dont les traits horizontaux sont parallèles à l'axe de rotation X des réseaux. Situés sur le même axe, dont la rotation est

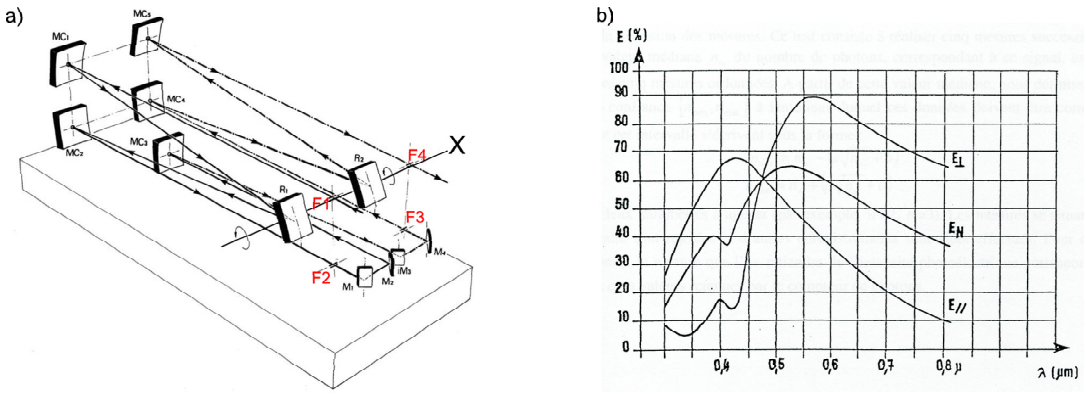

Figure 3.3 : Caractéristiques de la séparation spectrale. (a) Schéma optique du double monochromateur à réseaux Ramanor U1000 de la société Jobin Yvon - (b) Efficacité E (en %) d'un réseau holographique en fonction de la longueur d'onde λ (en μm) pour une lumière, soit polarisée parallèlement au plan de diffusion $E_{\parallel}$, soit polarisée perpendiculairement au plan de diffusion $E_{\perp}$, soit non polarisée E_N.

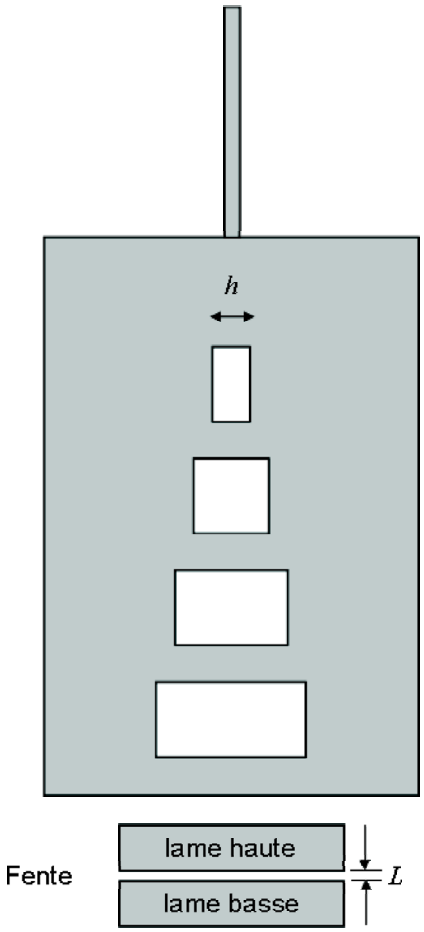

Figure 3.4 : Caractéristiques des fentes du spectromètre : hauteur h et largeur L.

commandée par le logiciel Spectralink de la société Jobin-Yvon, leur mouvement est toujours strictement symétrique par rapport au plan de séparation virtuel des deux monochromateurs.
Le premier monochromateur permet de séparer spectralement la lumière diffusée et de réduire la contribution de la diffusion Rayleigh parasite ; le deuxième accentue encore cette épuration. Comme le montre la Figure 3.3(b), l'efficacité d'un réseau en fonction de la longueur d'onde varie selon que la lumière incidente est non polarisée ou polarisée rectilignement. L'utilisation systématique d'un scrambler à l'entrée du spectromètre conduit à prendre en compte la courbe d'efficacité d'une lumière non polarisée, présentant son maximum aux alentours des longueurs d'ondes qui nous concernent. Chaque monochromateur comprend également deux miroirs sphériques MC_i : $i = (1, 2)$ pour le premier monochromateur et $i = (4, 5)$ pour le deuxième. Le couplage entre les deux monochromateurs s'effectue grâce à un ensemble comprenant un miroir parabolique MC_3 et quatre miroirs plans M_i, $i = (1, 2, 3, 4)$. D'autre part, ce spectromètre est équipé de quatre fentes parfaitement rectangulaires F_i, $i = (1, 2, 3, 4)$, placées horizontalement sur le trajet de la lumière aux endroits mentionnés figure 3.3(a). Leurs caractéristiques sont données Figure 3.4. Leur hauteur (dans le plan horizontal) peut se régler sur cinq positions grâce à un système de cinq diaphragmes rectangulaires larges de hauteurs respectives $h = (0, 5, 10, 15, 20)$ mm. Pour une hauteur h désirée, il suffit de faire coïncider le centre du diaphragme adéquat avec le centre de la fente. La largeur L des fentes définit quant à elle la résolution spectrale et nécessite de ce fait de pouvoir être plus finement réglée : son ouverture, commandée par moteur à pas micrométrique, peut varier entre 0 et 10 mm.

Détection

L'acquisition des données est réalisée suivant deux chaînes de détection au choix. Le faisceau émerge naturellement de la fente de sortie F_4 du double monochromateur pour être recueilli dans l'enceinte du détecteur monocanal. Lorsque la détection multicanale est choisie, un miroir plan, monté sur un axe colinéaire à l'axe X et incliné de 45° par rapport au plan de diffusion, vient s'intercaler sur le trajet de la lumière avant F_4 pour basculer le faisceau vers la matrice du détecteur CCD.

Détection monocanale

Le photomultiplicateur (PM) à photocathode bialkali EMI 9789 est suivi d'un amplificateur-discriminateur et d'un compteur de photons qui fournit un nombre de coups (proportionnel au nombre de photons) reçus par seconde. Pour des ouvertures larges des fentes intermédiaires F_2 et F_3, donc non limitantes, la fonction d'appareil observée en sortie dépend des caractéristiques des fentes d'entrée et de sortie, respectivement F_1 et F_4. Elle est représentée approximativement par une forme trapézoïdale de hauteur h et de largeurs $\sim (L_{F_1} + L_{F_4})$ à la base et $\sim |L_{F_1} - L_{F_4}|$ au sommet, soit une largeur à mi-hauteur $\sim [L_{F_1} + L_{F_4} + |L_{F_1} - L_{F_4}|]/2$. Le PM est placé dans une enceinte refroidie par effet Peltier à 5°C, permettant de réduire le bruit thermique à la valeur faible de 0,1 cps/s. Afin d'augmenter la précision des mesures, un test statistique est réalisé [107, 108]. Ce dernier, intégré au programme d'acquisition des données, consiste à répéter cinq fois une mesure et à déterminer à partir de la valeur médiane, n_m, un intervalle de confiance de bornes $n_{\min} = n_m - (a\sqrt{n_m} + b)$ et $n_{\max} = n_m + (a\sqrt{n_m} + b)$, où $a = 2$ et $b = 3$.

Si une des cinq mesures sort de cet intervalle, elle est rejetée et remplacée par une nouvelle. La mesure finale correspond à la moyenne des cinq mesures retenues.

Détection multicanale

La caméra CCD (société Jobin Yvon) est composée d'une matrice rectangulaire en silicium de 1024×256 pixels. La longueur de la matrice est orientée suivant la direction de dispersion du spectrographe et chacun de ses pixels, de 27 μm de large, correspond à une largeur spectrale d'environ $0,2$ cm^{-1} vers ν_0. Chaque pixel est un détecteur MOS ("Metal Oxide Semiconductor") qui génère des électrons par effet photoélectrique. Les photoélectrons arrachés au semi-conducteur pendant la durée d'exposition sont accumulés sur la CCD. À l'issue d'une mesure, les photoélectrons collectés par les 256 lignes (toutes éclairées) sont additionnés par colonne. Le résultat par colonne est amplifié en sortie avant d'être lu. Ce procédé permet d'augmenter considérablement le rapport signal sur bruit. La caméra CCD est d'autre part surmontée d'une enceinte cryogénisée refroidie à l'azote liquide, à une température d'environ 140 K. Le bruit thermique est ainsi réduit à seulement un ou deux photoélectrons par colonne de pixels pour un temps de comptage de 1000 secondes.

Notons les quelques particularités majeures de ce dispositif de détection. Les 1024 colonnes de la matrice n'étant pas toutes éclairées, les parties "aveugles", étalées sur 140 colonnes à chaque extrémité de la matrice, peuvent être directement utilisées pour définir en temps réel la ligne de base, c'est-à-dire le bruit du détecteur. Les colonnes centrales éclairées permettent en revanche d'accéder, en un seul enregistrement, à un domaine spectral d'environ 160 cm^{-1}. En conditions normales d'utilisation, les fentes intermédiaires F_2 et F_3 sont largement ouvertes (10 mm) et seule la largeur de la fente d'entrée F_1 définit la résolution spectrale. Le choix des paramètres d'enregistrement (fréquence centrale du spectre, temps de comptage, etc...) se fait par l'intermédiaire du logiciel Spectramax de la société Jobin-Yvon. Un traitement statistique des données a été mis au point au laboratoire [109, 110] afin d'accentuer la précision des mesures de faibles intensités et d'éliminer les pics cosmiques parasites. Ce traitement statistique est similaire à celui évoqué précédemment pour le PM, le nombre impair de mesures effectuées variant entre 7 et 11. À l'issue de ce test, chaque colonne de pixels est convertie en une "fréquence Raman" ν, en cm^{-1}, c'est-à-dire en nombre d'onde relatif au nombre d'onde de l'excitation.

Notons également l'utilisation systématique d'un filtre holographique à l'entrée du spectrographe, avant F_1, lorsque la CCD est employée. Ce dernier a pour but d'éliminer les réminiscences parasites du pic de diffusion Rayleigh, centré sur $\nu = 0$ cm^{-1}, engendrés par les imperfections des réseaux du spectrographe. Ces parasites Rayleigh peuvent se propager sur plusieurs centaines de cm^{-1} autour du pic central. Le filtre Super-Notch de la société Kaiser Optical System a été choisi pour ses caractéristiques optimales dans la réjection de la diffusion Rayleigh : il présente en effet un excellent taux d'absorption au niveau du maximum de la bande de réjection qui, d'autre part, reste suffisamment étroite pour que l'on puisse débuter des enregistrements de diffusion Raman à une fréquence assez "proche" de la raie Rayleigh [111, 112]. Cette limite de détection Raman peut être "rapprochée" de la référence en jouant sur l'inclinaison du filtre par rapport au plan de diffusion. Suite aux études effectuées par Guillot-Noël [104], nous avons

systématiquement utilisé une inclinaison du filtre de 10°, ce qui permet d'utiliser la CCD dès 240 cm^{-1}.

Facteur de transmission

Afin de prendre en compte l'influence de la réponse spectrale de chaque chaîne de détection, les intensités mesurées sont systématiquement corrigées du facteur de transmission de la chaîne à la fréquence Raman ν concernée. Afin d'obtenir les courbes de transmission des deux chaînes de détection, on enregistre le signal transmis à travers le dispositif après émission par une lampe blanche (OSRAM Wi14) étalonnée par le Laboratoire National d'Essai. Les détails du montage électronique et des réglages optiques sont décrits en Réf. [104]. Quelle que soit la chaîne de détection étudiée, le facteur de transmission normalisé $F(\nu)$ se calcule selon la relation :

$$F(\nu) = \frac{\tau(\nu)}{\tau(\nu_r)} = \frac{S(\nu)}{L_v(\nu)} \frac{L_v(\nu_r)}{S(\nu_r)} \tag{3.1}$$

où $\tau(\nu)$ et $\tau(\nu_r)$ sont respectivement les facteurs de transmission à la fréquence Raman ν étudiée et à la fréquence de référence ν_r choisie. $S(\nu)$ et $S(\nu_r)$ sont les signaux bruts enregistrés à travers la chaîne de détection aux fréquences respectives ν et ν_r, tandis que $L_v(\nu)$ et $L_v(\nu_r)$ sont les luminances de la lampe étalon aux fréquences respectives ν et ν_r.

Les courbes $F(\nu)$ enregistrées au début de ma thèse pour les deux chaînes de détection (spectromètre + PM et spectrographe + CCD) sont représentées Figure 3.5 pour la fréquence Raman de référence $\nu_r = 500$ cm^{-1}.

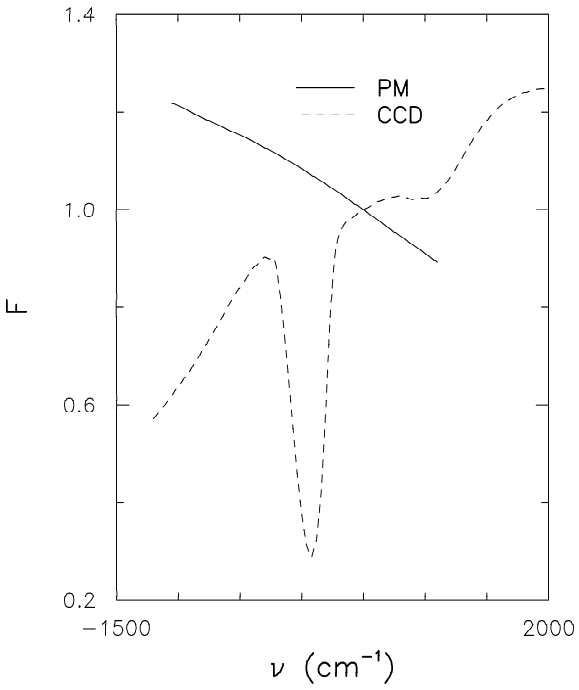

Figure 3.5 : Facteur de transmission normalisé F (sans unité) des deux chaînes de détection, en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}) : (———) chaîne spectromètre + PM, (– – – –) chaîne spectrographe + CCD associée au filtre holographique incliné de 10°.

3.1.2 Précautions de manipulation

Afin de limiter au maximum une éventuelle diffusion permise extrêmement parasite liée à la présence résiduelle de molécules dans la cuve, notamment atmosphériques (O_2, N_2, H_2O et CO_2 pour l'essentiel), on réalise de nombreux balayages avec un gaz atomique. Lors de l'utilisation de la cuve C1, un balayage est effectué à une pression un peu plus élevée que celle à laquelle l'étude doit débuter. Ainsi, on libère les éventuelles molécules d'air piégées sous les joints en téflon lors du serrage des fenêtres. Le principe d'étanchéité par joints d'indium de la cuve C2 ne nécessite pas ce balayage particulier à pression élevée. Les joints d'indium doivent simplement être d'épaisseur régulière, notamment à la soudure où les deux extrémités qui se recouvrent sont taillées en biseau. D'autre part, la grande pureté des échantillons gazeux, purs ou en mélanges, est garantie par le fournisseur Air Liquide qui spécifie des taux d'impuretés résiduelles, atmosphériques ou autres, inférieurs à 10 ppm.

L'homogénéité des mélanges binaires $a : b$, confectionnés sur mesure par la compagnie, est assurée par un long brassage des atomes, à grande échelle, avant le remplissage des bouteilles. Cette précaution a prévalu sur tout autre argument pour nous faire préférer l'utilisation de ces mélanges industriels à l'utilisation de nos mélanges artisanaux, pour lesquels une homogénéité pouvait seulement être espérée après un repos du gaz de durée très conséquente. D'autre part, Air Liquide affirme la constance de cette homogénéité depuis la bouteille haute pression de départ jusqu'à la fin de la détente dans notre bâti. La valeur du rapport C du mélange est assurée avec une précision de 1%. Sa constance au cours de la détente a pu être vérifiée lors d'études systématiques de l'intensité binaire diffusée sur typiquement cinq ou six densités de mélanges atteintes, de la plus élevée à la plus faible, par dégazages successifs d'une partie du gaz contenu dans la cuve vers l'extérieur du bâti (cf. paragraphe 3.2.2).

Pour à la fois limiter l'agitation moléculaire, stabiliser l'homogénéité des mélanges et laisser redéposer les éventuelles particules de poussières présentes dans l'échantillon, un temps de repos d'une nuit a été instauré entre le remplissage de la cuve avec l'échantillon gazeux et le début des enregistrements sur la plus haute densité de l'étude. Lors de l'étude en densité, on a veillé à ce que la fuite de gaz vers l'extérieur se fasse le plus lentement possible et avons respecté avant chaque nouvelle acquisition des temps de repos proportionnels aux valeurs des densités.

3.1.3 Mesure des intensités de diffusion anisotrope et isotrope

Un des principaux avantages de la spectroscopie de diffusion Raman est qu'elle permet d'accéder à deux informations spectrales complémentaires via une sélection de la polarisation du faisceau incident. L'utilisation d'un montage de diffusion à angle droit facilite l'extraction des deux seules informations physiques que sont les intensités anisotrope et isotrope.

En effet, dans un gaz infiniment dilué, les dipôles atomiques isolés s'orientent parallèlement au champ électromagnétique incident, $\vec{F_0}$, et rayonnent perpendiculairement à leur axe. La lumière diffusée dans ce plan est alors totalement isotrope. En revanche, dans un gaz non dilué, l'apparition d'interactions atomiques dans les quasi-molécules formées va créer une composante du moment dipolaire non parallèle

au champ incident. Il existe alors toujours une composante isotrope dans la lumière diffusée, orientée perpendiculairement au champ incident, mais il apparaît en plus une composante anisotrope. Cette dernière peut être directement récupérée en choisissant une direction d'observation qui rend la diffusion isotrope nulle. Si l'on se place dans un montage de diffusion Raman à angle droit (cf. figure 3.1), l'utilisation d'une polarisation incidente parallèle ($\|$) au plan de diffusion permet justement de ne pas récupérer à 90° la composante isotrope diffusée uniquement perpendiculairement au champ $\vec{F}_0$ incident, soit à angle droit de la direction d'observation. Ainsi on ne détecte en théorie que la composante anisotrope, $I^{\|}$. L'obtention de l'intensité isotrope, I^{iso}, nécessite quant à elle une combinaison linéaire des quantités $I^{\|}$ et $I^{\perp}$ diffusées à 90° pour une polarisation incidente parallèle ($\|$) et perpendiculaire ($\perp$), respectivement : $I^{iso} = I^{\perp} - \frac{7}{6} I^{\|}$.

En pratique, la lumière étant diffusée dans un certain angle solide non nul, une petite composante isotrope intervient dans le spectre anisotrope. Pour le calcul réel des intensités $I^{\|}$ et I^{iso}, les expressions théoriques ci-dessus nécessitent une légère correction de l'ouverture angulaire du faisceau diffusé, soit $I^{\|} = AI^{\|} + BI^{\perp}$ et $I^{iso} = CI^{\|} + DI^{\perp}$ [113]. L'ouverture angulaire de notre montage a été mesurée approximativement lors de la thèse de Guillot-Noël pour les cuves C1 et C2, par simple mesure au PM des signaux diffusés pour des ouvertures croissantes d'un diaphragme circulaire accolé à l'objectif L2 [104]. L'ouverture angulaire est repérée à partir du moment où le diamètre d'ouverture du diaphragme Φ_d ne limite plus l'intensité mesurée. Le demi-angle d'ouverture $\Phi = \tan^{-1}(\Phi_d/2z)$, où z est la distance séparant le centre de la cuve et l'objectif L2, a ainsi été mesuré égal à $8,1°$, quelle que soit la cuve. Selon les expressions $A(\Phi)$, $B(\Phi)$, $C(\Phi)$ et $D(\Phi)$ données par Proffit *et al* [113], les intensités anisotrope et isotrope corrigées de notre Φ expérimental se déduisent des quantités mesurées $I^{\|}$ et $I^{\perp}$ grâce aux combinaisons linéaires suivantes :

$$I^{\|} = 1,010 I^{\|} - 0,01009 I^{\perp} \tag{3.2}$$

$$I^{iso} = 1,017 I^{\perp} - 1,184 I^{\|} \tag{3.3}$$

Notons que l'extraction des intensités isotropes aux faibles fréquences, caractérisées par une dépolarisation quasi totale des gaz atomiques ($I^{\perp} \approx 7/6 I^{\|}$), est soumise à de fortes incertitudes. Aussi les données sur les spectres isotropes induits par collisions dans les gaz rares sont-elles généralement inaccessibles sur les premières dizaines de cm^{-1} : 100 cm^{-1} pour le spectre isotrope $(He)_2$ [4], 125 cm^{-1} pour $(Ne)_2$ [7] et 60 cm^{-1} pour $(Ar)_2$ [9].

3.2 Extraction de l'intensité de mélange en unité absolue

Sur le plan expérimental, l'obtention de l'intensité physique de mélange qui permet de sonder réellement les faibles interactions entre un atome d'espèce a et un atome d'espèce b (dans un mélange binaire $a:b$), se décompose en plusieurs étapes.

Le signal total S diffusé de manière brute par un échantillon atomique quelconque s'écrit :

$$S = S_{(0)} + S_{(1)} + S_{(2)} + S_{(3)} + ... \tag{3.4}$$

Dans cette expression, $S_{(0)}$ est le faible bruit du détecteur. $S_{(1)}$ est le signal diffusé par les monomères du milieu ; ce terme, qui rend principalement compte des raies rotationnelles manifestant la présence d'impuretés (résidus atmosphériques pour l'essentiel) est négligeable pour les fréquences élevées. Il est d'autre part réduit au maximum grâce au grand soin que nous accordons à lutter contre toute pollution moléculaire de notre échantillon atomique, comme décrit dans le paragraphe 3.1.2. Le terme $S_{(2)}$ est quant à lui le signal binaire qui rend compte des interactions à deux corps que nous étudions. $S_{(3)}$ et les termes d'ordres supérieurs correspondent enfin aux interactions à trois corps et plus qui restent négligeables pour des densités pas trop élevées.

Suivant que l'on considère, à gauche, le cas d'un gaz atomique pur a ou, à droite, le cas d'un mélange binaire $a:b$, le signal binaire $S_{(2)}$ se développe comme suit, respectivement en fonction de la densité ρ_a du gaz a ou des densités ρ_a et ρ_b des deux espèces du mélange :

Gaz pur a

$$S_{(2)} = I_{aa}\frac{\rho_a^2}{2!} \tag{3.5}$$

Mélange $a:b$

$$S_{(2)} = I_{aa}\frac{\rho_a^2}{2!} + I_{ab}\rho_a\rho_b + I_{bb}\frac{\rho_b^2}{2!} \tag{3.6}$$

Ainsi pour le gaz pur a nous observons logiquement que $S_{(2)}$ est proportionnel à la densité des paires atomiques du milieu, c'est-à-dire[1] $\rho_a^2/2$. Pour un mélange $a:b$, on retrouve ces signaux relatifs aux paires homonucléaires aa et bb, mais en plus apparaît un signal relatif aux paires hétéronucléaires ab du milieu. Il est cette fois proportionnel à la densité des paires hétéronucléaires ab du milieu, qui s'écrit simplement $\rho_a\rho_b$, sans 2 au dénominateur[2].

Dans les deux cas, gaz pur ou mélange, la première étape consiste à isoler de S le seul signal binaire $S_{(2)}$. Pour cela, l'on doit s'assurer que pour la fréquence sondée, la densité étudiée ne fait pas apparaître d'interactions à trois corps. Une fois le signal binaire isolé, la deuxième étape consiste à en extraire l'intensité physique, c'est-à-dire indépendante de la densité, qui nous intéresse. Dans le cas de l'étude du gaz pur a cette intensité est I_{aa} ; dans le cas de l'étude d'un gaz pur b elle serait I_{bb} ; l'étude en mélange $a:b$ n'a quant à elle d'intérêt que pour sonder les interactions ab, c'est donc l'intensité I_{ab} qui devra être convenablement extraite de $S_{(2)}$. Enfin, ces intensités physiques doivent être ramenées sur une échelle

[1] Pour un échantillon pur contenant N_a atomes d'espèce a, le nombre de paires aa s'écrit $N_a(N_a-1)/2$, qui devient $N_a^2/2 \propto \rho_a^2/2$ lorsque N_a est grand.

[2] Pour un mélange binaire contenant N_a atomes d'espèce a et N_b atomes d'espèce b, le nombre de paires hétéronucléaires s'écrit simplement $N_aN_b \propto \rho_a\rho_b$

absolue afin d'être comparées aux intensités théoriques que nous calculons en unité absolue (cf. calcul théorique au Chapitre 2).

3.2.1 Extraction du signal binaire

Afin d'extraire le signal binaire d'une manière sure et précise, on réalise, pour chaque fréquence sondée, des mesures de diffusion S pour plusieurs densités de gaz. J'introduis ici une densité générique ρ afin de parler simplement en terme de dimension. On peut ainsi étudier la quantité $\left(S - S_{(0)}\right)/\rho$ en fonction de ρ. On limite alors l'exploitation des résultats à un intervalle de densités sur lequel cette courbe est une droite. L'éventuelle ordonnée à l'origine manifeste la présence de polluants moléculaires, que l'on peut ainsi facilement détecter. La présence d'éventuels effets ternaires pour les densités les plus élevées de l'étude se manifeste quant à elle par une incurvation de la courbe dans le sens d'une contribution négative des effets ternaires. Sur le domaine de binarité pure, on note le coefficient directeur de la droite $I_{(2)} = S_{(2)}/\rho^2$.

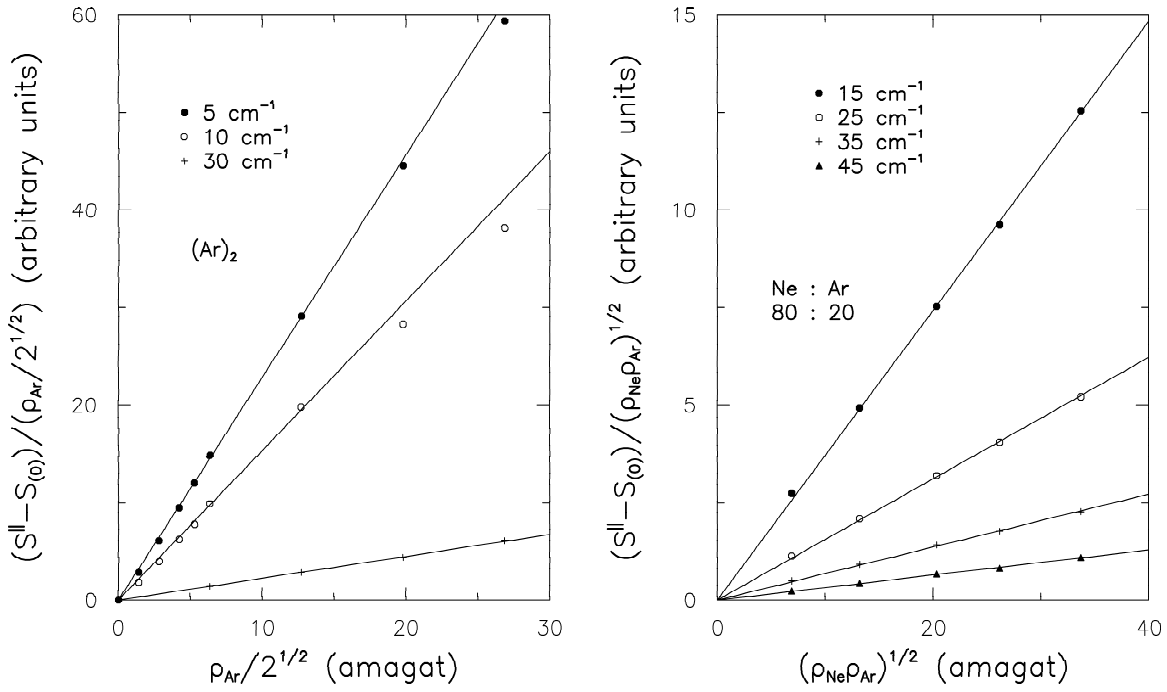

Figure 3.6 : Exemples d'études en densité.

(a) : Étude en argon pur du signal brut anisotrope [8] $(S^{\parallel} - S_{(0)})/(\rho_{Ar}/\sqrt{2})$ (en unité arbitraire) en fonction de $\rho_{Ar}/\sqrt{2}$ (en amagat). Trois études en densité sont montrées, correspondant aux sondages expérimentaux des fréquences $\nu = 5$ (•), 10 (○) et 30 (+) cm^{-1}.

(b) : Étude en mélange Ne : Ar dans le rapport $C = 80/20$, du signal brut total anisotrope $(S^{\parallel} - S_{(0)})/(\sqrt{\rho_{Ne}\rho_{Ar}})$ (en unité arbitraire) en fonction de $\sqrt{\rho_{Ne}\rho_{Ar}}$ (en amagat). Quatre études en densité sont montrées, correspondant aux sondages expérimentaux des fréquences $\nu = 15$ (•), 25 (○), 35 (+) et 45 (▲) cm^{-1}.

Plus précisément, dans le cas du gaz pur a, la quantité générique ρ^2 est égale à $\rho_a^2/2$. Ainsi, le coefficient directeur $I_{(2)} = S_{(2)}/\rho^2$ de la partie rectiligne de la courbe étudiée (Figure 3.6(a)) correspond directement à l'intensité physique I_{aa}, indépendante de la densité (Éq. 3.8). Pour le mélange $a : b$, on peut utiliser pour l'étude une densité générique ρ telle que $\rho^2 = \rho_a \rho_b$. Dans ce cas, le coefficient directeur $I_{(2)} = S_{(2)}/\rho^2$ de la droite (Figure 3.6(b)) correspond en théorie à l'entité donnée ci-dessous (Éq. 3.10) :

Gaz pur a			Mélange $a : b$		
$I_{(2)}$	$= \dfrac{S_{(2)}}{\rho_a^2/2}$	(3.7)	$I_{(2)}$	$= \dfrac{S_{(2)}}{\rho_a \rho_b}$	(3.9)
	$= I_{aa}$	(3.8)		$= \dfrac{C}{2} \times I_{aa} + I_{ab} + \dfrac{1}{2C} \times I_{bb}$	(3.10)

Dans Éq. 3.10, la quantité $I_{(2)}$ n'est pas cette fois indépendante de la densité ; elle est précisément fonction du rapport $C = \rho_a/\rho_b$. En revanche, on sait que C est un paramètre constant de l'étude : le rapport des deux espèces en présence ne varie pas pendant l'étude en densité.

Remarque 3.2.1 *Pour un mélange dont on connaît précisément le rapport $C = \rho_a/\rho_b$, on accède au produit $\rho_a \rho_b$ nécessaire pour l'étude en densité (cf. figure 3.6(b) ou Éq. 3.9) à partir de la mesure de la densité totale ρ_{mix} du mélange selon l'opération :*

$$\rho_a \rho_b = \rho_{mix}^2 \times \frac{C}{(1+C)^2} \tag{3.11}$$

3.2.2 Calibration en unité absolue

Nous présentons systématiquement nos intensités sur une échelle absolue, ce qui est rarement le cas en spectroscopie Raman. Or, obtenir des profils absolus constitue une plus-value précieuse pour la compréhension des phénomènes.

Afin d'obtenir une intensité binaire finale sur une échelle absolue, la quantité $I_{(2)}$ est calibrée par référence à l'intensité intégrée d'une raie rotationnelle Raman pure d'un gaz diatomique étalon, tel que l'hydrogène ou le deutérium. Ces deux gaz présentent l'avantage, par rapport à un gaz atmosphérique du type N_2, que leurs raies purement rotationnelles sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que l'on puisse s'affranchir complètement d'un éventuel recouvrement d'ailes entre raies voisines. Le domaine fréquentiel sondé par notre expérience en mélange ne devant pas dépasser 400 cm^{-1}, correspondant à la fréquence limite explorée précédemment pour les gaz purs impliqués [6, 7, 8, 9], nous avons choisi d'utiliser uniquement la première raie Stokes $S_0(0)$ de l'hydrogène, centrée sur la fréquence Raman $\nu_{H_2} = 354,381$ cm^{-1} [114] (relative à la fréquence excitatrice $\nu_0 = 19436$ cm^{-1}). D'une part, cette intensité intégrée est mesurée, dans les conditions expérimentales (réglages optiques, ouverture des fentes du spectroscope) de l'enregistrement (en gaz atomique) du $I_{(2)}$ que l'on cherche à calibrer. On note cette intensité intégrée expérimentale $I_{H_2}^{\text{int}}$. Elle correspond cette fois au coefficient linéaire du développement du viriel de la diffusion $S_{H_2}^{\text{int}}$ en fonction de la densité d'hydrogène ρ_{H_2}, soit $I_{H_2}^{\text{int}} = S_{H_2}^{\text{int}}/\rho_{H_2}$. D'autre part, cette intensité intégrée est calculable théoriquement, en unité absolue, grâce à des données moléculaires précises de la littérature. On note cette intensité intégrée théorique $I_{H_2}^{\text{abs,int}}$.

Après correction des intensités expérimentales $I_{(2)}$ et $I_{H_2}^{\text{int}}$ par le facteur de transmission de la chaîne de détection (Éq. 3.1), on obtient les intensités binaires $I_{(2)}^{\parallel,\text{abs}}$ et $I_{(2)}^{\perp,\text{abs}}$ absolues pour les configurations de polarisation incidente respectivement $\parallel$ et $\perp$ au plan de diffusion, selon les relations suivantes [1, 13, 22] :

$$I_{(2)}^{\parallel,\text{abs}} = K \times \frac{I_{H_2}^{\parallel,\text{abs,int}}}{I_{H_2}^{\parallel,\text{int}}} \times I_{(2)}^{\parallel} \tag{3.12}$$

$$I_{(2)}^{\perp,\text{abs}} = K \times \frac{I_{H_2}^{\perp,\text{abs,int}}}{I_{H_2}^{\perp,\text{int}}} \times I_{(2)}^{\perp} \tag{3.13}$$

où

$$I_{H_2}^{\parallel,\text{abs,int}} = \frac{2}{15} k_{H_2}^4 \beta_0^2 P_J \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+1)(2J+3)} \tag{3.14}$$

$$I_{H_2}^{\perp,\text{abs,int}} = \frac{7}{6} \times I_{H_2}^{\parallel,\text{abs,int}} \tag{3.15}$$

- Le facteur 7/6 qui distingue ces deux relations apparaît du fait qu'une raie de rotation pure d'une molécule est une raie complètement anisotrope, autrement dit dépolarisée. J est le nombre quantique rotationnel initial de la transition de l'hydrogène que l'on considère, en l'occurrence $J = 0$ puisque nous utilisons ici la raie $S_0(0)$ comme référence. $k_{H_2} = 2\pi(\nu_0 - \nu_{H_2})$ est la norme du vecteur d'onde absolu au centre de la raie de l'hydrogène[3]. β_0 est l'anisotropie de l'hydrogène à la longueur d'onde λ_0 du laser. Pour $J = 0$ et $\lambda_0 = 514,5$ nm, $\beta_0 = 0,6002$ a_0^3 [115, 116]. Le terme $3/2\,[(J+1)(J+2)/(2J+1)(2J+3)]$ est le coefficient de Clebsch-Gordan $b_{J\to J+2}$ relatif à une raie S caractérisée par un $\Delta J = +2$ (cf. Annexe B). Enfin, P_J rend compte de la probabilité de trouver peuplé un état de l'hydrogène de nombre quantique rotationnel J et d'énergie $E_0(J)$. Celle-ci est décrite par la probabilité de Maxwell-Boltzmann :

$$P_J = \frac{2J+1}{Q_R^J} g(J) \exp\left(-\frac{E_0(J)}{k_B T}\right). \tag{3.16}$$

où Q_R^J est la fonction de partition de l'hydrogène telle que :

$$Q_R^J = \sum_J (2J+1) g(J) \exp\left(-\frac{E_0(J)}{k_B T}\right) \tag{3.17}$$

$g(J)$ est la dégénérescence de spin nucléaire de l'hydrogène, relative à la parité du nombre J, soit $g(J_{pair}) = 1$ et $g(J_{impair}) = 3$ (cf. Annexe C et Tableau 2.3 du Chapitre 2). L'énergie $E_0(J)$ est considérée dans l'approximation du rotateur rigide, soit $E_0(J)/hc = B_0 J(J+1) - D_0 J^2(J+1)^2 + H_0 J^3(J+1)^3$, où les constantes moléculaires de H_2 sont : $B_0 = 59,3392$ cm^{-1}, $D_0 = 0,04599$ cm^{-1} et $H_0 = 5,2\,10^{-5}$ cm^{-1} [114].
- D'autre part, pour obtenir les intensités binaires absolues de Éqs 3.12 et 3.13 en cm^6, les densités ρ_a, ρ_b et ρ_{H_2} qui interviennent dans le calcul des quantités $I_{(2)}$ (de Éqs. 3.7 ou 3.9) et de l'intensité intégrée de référence $I_{H_2}^{\text{int}} = S_{H_2}^{\text{int}}/\rho_{H_2}$ doivent correspondre à des densités particulaires, et être exprimées en nombre

[3]Notons que dans l'expression 3.14 de l'intensité intégrée théorique et absolue de la raie de l'hydrogène, on observe une simple dépendance en $k_{H_2}^4$; le nombre d'onde de l'excitation n'apparaît pas, contrairement aux expressions des intensités collisionnelles des gaz rares calculées dans le Chapitre 2. Cette différence résulte du fait qu'une intensité intégrée est considérée comme un flux lumineux (mesure de puissance et non comptage de photon).

de particules par cm^3. Si ces densités ont été manipulées jusqu'ici en amagat, il convient de rajouter un coefficient multiplicatif K aux membres de droite des expressions 3.12 et 3.13, correspondant à la conversion d'unité des densités. Suivant que l'on étudie le gaz pur a ou le mélange $a : b$, K prend l'expression :

Gaz pur a

$$K = \frac{\widetilde{V}_{0a}^2}{N_A^2} \times \frac{N_A}{\widetilde{V}_{0H_2}} \qquad (3.18)$$

Mélange $a : b$

$$K = \frac{\widetilde{V}_{0a}\widetilde{V}_{0b}}{N_A^2} \times \frac{N_A}{\widetilde{V}_{0H_2}} \qquad (3.19)$$

où N_A symbolise le nombre d'Avogadro exprimé en nombre de particules par mole, et $\widetilde{V}_{0a}$, $\widetilde{V}_{0b}$ et $\widetilde{V}_{0H_2}$ sont les volumes molaires normaux (dans les conditions normales de température et de pression) respectifs des gaz a, b et H_2.

Toujours dans le cas du gaz pur a à gauche ou du mélange $a : b$ à droite, on obtient ainsi après calibration les intensités binaires "absolues" suivantes, exprimées en cm^6 :

Gaz pur a

$$I_{(2)}^{\text{abs}} = I_{aa}^{\text{abs}} \qquad (3.20)$$

Mélange $a : b$

$$I_{(2)}^{\text{abs}} = \frac{C}{2} \times I_{aa}^{\text{abs}} + I_{ab}^{\text{abs}} + \frac{1}{2C} \times I_{bb}^{\text{abs}} \qquad (3.21)$$

Dans le cas d'un enregistrement en mélange, l'intensité binaire ainsi obtenue, notée "$I_{(2)}^{\text{abs}}$", ne permet pas en réalité de sonder en l'état une interaction interatomique précise, c'est-à-dire entre deux atomes nommés. Cependant, il découle naturellement de notre raisonnement que cette quantité s'exprime simplement, selon Éq. 3.21, en fonction du paramètre constant C et des différentes intensités physiques I_{aa}^{abs}, I_{ab}^{abs} et I_{bb}^{abs}, cette fois réellement absolues, qui sondent respectivement les faibles interactions aa, ab et bb.

L'expression 3.21 peut être traitée de deux manières. En effet, en la multipliant par $2C$ les quantités I_{aa}^{abs}, $2I_{ab}^{\text{abs}}$ et I_{bb}^{abs} peuvent être vues respectivement comme les trois coefficients δ, ε et γ d'une parabole d'équation $2C \times I_{(2)}^{\text{abs}} = \delta C^2 + \varepsilon C + \gamma$. Ainsi, des enregistrements de $I_{(2)}^{\text{abs}}$ pour un suffisamment grand nombre de rapports C de mélange pourraient permettre d'extraire simultanément, pour chaque fréquence sondée, les deux intensités homonucléaires et l'intensité hétéronucléaire, directement en unité absolue, par simple identification de $2C \times I_{(2)}^{\text{abs}}$ et d'une parabole en C. Cependant, le fait de tester pour chaque fréquence sondée un nombre de rapports C au moins supérieur à trois supposerait finalement un trop lourd investissement en terme de temps d'enregistrement, de coût (achat de mélanges de divers rapport C), pour une précision sans doute limitée (procédure d'ajustement). D'autre part, cette procédure s'avère inutile lorsque les études sur les gaz purs a et b ont été réalisées au préalable au sein du laboratoire, comme c'est le cas pour le néon [5, 6, 7] et l'argon [8, 9] sur de larges domaines fréquentiels. Dans ce cas, l'étude d'un seul mélange de C donné permet d'extraire directement l'intensité de mélange absolue I_{ab}^{abs} selon le calcul :

$$I_{ab}^{\text{abs}} = I_{(2)}^{\text{abs}} - \frac{C}{2} \times I_{aa}^{\text{abs}} - \frac{1}{2C} \times I_{bb}^{\text{abs}} \qquad (3.22)$$

L'utilisation de deux C pour une même fréquence, pour l'exemple du mélange $Ne : Ar$, nous a cependant permis de nous assurer de la bonne reproductibilité des intensités extraites, donc de la validité

de notre procédure expérimentale d'extraction en mélange. Le krypton et le xénon n'ayant en revanche pas été étudiés au préalable au sein du laboratoire, l'extraction de l'intensité de mélange a nécessité les enregistrements supplémentaires des spectres de diffusion des gaz purs.

3.2.3 Les rapports de densités étudiés en mélange

Pour un système donné, le choix du rapport C étudié peut être variable suivant le domaine fréquentiel sondé. Il convient d'observer les rapports des intensités des gaz purs précédemment étudiés, qui peut varier considérablement des basses vers les hautes fréquences Raman (cf. le cas du néon et de l'argon). L'espèce la moins diffusante, la plus légère, doit être bien sûr favorisée dans le mélange afin que les termes $C/2 \times I_{aa}^{\text{abs}}$ et $1/2C \times I_{bb}^{\text{abs}}$, à retrancher de l'intensité diffusée totale $I_{(2)}^{\text{abs}}$ suivant Éq. 3.22, soient du même ordre de grandeur sur chaque domaine fréquentiel afin de limiter les incertitudes sur cette soustraction. Alors que le néon doit être largement favorisé par rapport à l'argon aux basses fréquences (ex : $I_{ArAr}^{\text{abs}} \approx 300 \times I_{NcNc}^{\text{abs}}$ à 5 cm^{-1} sur les spectres anisotropes) pour revenir à des proportions équivalentes aux hautes fréquences (ex : $I_{ArAr}^{\text{abs}} \approx 1,5 \times I_{NeNe}^{\text{abs}}$ à 400 cm^{-1} sur les spectres anisotropes), les proportions de krypton et de xénon peuvent rester équivalentes sur tout le domaine spectral (car $I_{XeXe}^{\text{abs}} \approx I_{KrKr}^{\text{abs}}\ \forall\ \nu$). Les rapport retenus comme optimaux sont donc $C = (90/10, 80/20, 65/35)$ pour le mélange $Ne : Ar$ et $C = 50/50$ pour le mélange $Kr : Xe$. Pour le $NeAr$, le rapport $C = 90/10$ a été utilisé spécifiquement pour la diffusion aux faibles fréquences ; $C = 65/35$ pour les enregistrements aux fréquences élevées ; $C = 80/20$ sur l'ensemble du domaine spectral sondé.

3.2.4 Conversion pression-densité

La pression régnant à l'intérieur de la cuve est lue grâce à trois capteurs digitaux Sedeme : un capteur $0 - 16$ bars, un capteur $0 - 100$ bars et un capteur $0 - 600$ bars, tous précis à mieux que $0,25\%$. Reste à convertir la pression lue en bar en une densité en amagat ou, inversement, convertir la densité désirée en une pression de gaz à introduire dans la cuve. Pour cela, nous utilisons les développements du viriel suivants, équations d'état des gaz réels [117] :

$$P\,\widetilde{V} = A\left(1 + \frac{B}{\widetilde{V}} + \frac{C}{\widetilde{V}^2} + \frac{D}{\widetilde{V}^3} + ...\right) \tag{3.23}$$

$$P\,\widetilde{V} = A^* + B^*P + C^*P^2 + D^*P^3 + ... \tag{3.24}$$

où $A^* = A$, $B^* = B$, $C^* = (C - B^2)/A$, ainsi que la définition de la densité :

$$\rho = \frac{\widetilde{V}_0}{\widetilde{V}} \tag{3.25}$$

P et P_0 sont respectivement la pression du milieu et la pression atmosphérique en atmosphère, $\widetilde{V}$ et $\widetilde{V}_0$ les volumes molaires en cm^3.mol^{-1}, respectivement dans les conditions expérimentales et dans les conditions normales de température et de pression. Ainsi, à partir de Éqs. 3.23 et 3.25 on obtient le développement du viriel de la pression en fonction de la densité et, à partir de Éqs. 3.24 et 3.25, celui de la densité en

Tableau 3.1 : Coefficients du développement du viriel de la pression P en fonction de la densité ρ du gaz (Éq. 3.26) à $T = 294,5$ K.

gaz	domaine de validité en P (atm)	B (cm^3mol^{-1})	C (cm^6mol^{-2})	B_{ab} (cm^3mol^{-1})
Ne [118]	$0-2900$	11,346	221,1	
Ar [119]	$0-2900$	-16,2705	989,25	
$NeAr$ [120]				10,479
Kr [121]	$0-80$	-51,8434	2265,57	
Xe [122]	$0-80$	-133,455	5771,71	
$KrXe$ [123][124][a]				-80,4167
H_2 [125]	$0-50$	13,78	634,95	

[a] Ces deux sources ont été combinées avant de réaliser l'interpolation à T ambiante.

fonction de la pression :

$$P = A\left(\frac{1}{\tilde{V}_0}\rho + \frac{B}{\tilde{V}_0^2}\rho^2 + \frac{C}{\tilde{V}_0^3}\rho^3 + \frac{D}{\tilde{V}_0^4}\rho^4 + ...\right) \tag{3.26}$$

$$\rho = \frac{P/P_0}{A' + B'P + C'P^2 + ...} \tag{3.27}$$

où $A' = A/\tilde{V}_0$, $B' = B/\tilde{V}_0$, $C' = (C - B^2)/A\tilde{V}_0$.

Pour les gaz purs, les coefficients $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$, ... sont issus d'expériences réalisées depuis de nombreuses années. Ils sont validés par les auteurs pour un domaine de pression donné, généralement très large. Ces données ont été compilées par Dymond et Smith en 1980 [117]. Reste à isoler les sources coïncidant avec les domaines de pression qui nous concernent et à interpoler les valeurs à la température de l'expérience, $T = 294,5$ K. Pour l'argon par exemple, un développement 3.26 jusqu'à à l'ordre 3 en ρ suffit pour obtenir convergence de la pression à mieux que $0,5\%$ pour $P = 200$ bars. Pour le xénon, la même troncature fait converger la pression à mieux que 1% pour $P = 100$ bars.

Contrairement à l'étude d'un gaz pur dans lequel un seul type de quasi-molécule diatomique peut se former, dans un mélange à deux constituants, a et b, il en existe trois : $(a)_2$, $(b)_2$ et ab. Les coefficients du viriel A, B et C dépendent alors de x_a et x_b, fractions molaires respectives des espèces a et b du mélange :

$$A = RT \tag{3.28}$$

$$B = B_{aa}x_a^2 + 2B_{ab}x_ax_b + B_{bb}x_b^2 \tag{3.29}$$

$$C = C_{aaa}x_a^3 + 3C_{aab}x_a^2x_b + 3C_{abb}x_ax_b^2 + C_{bbb}x_b^3 \tag{3.30}$$

où $T = 294,5$ K, $RT_0 = 22414$ $cm^3.atm.mol^{-1}$ avec $T_0 = 273,15$ K.

Le coefficient d'interaction binaire de mélange B_{NeAr} a été mesuré en fonction de la température par Schmiedel *et al* [120] pour un domaine de pression de mélange très restreint, de l'ordre de quelques bars. Nous nous contenterons cependant de ces mesures après avoir vérifié la faible influence de B_{ab} sur les

développements 3.26 et 3.27 (par exemple 2% sur P pour $\rho = 150$ amagats, limite de densité atteinte en mélange 80/20). B_{KrXe} a quant à lui été mesuré par Pollard *et al* [123] et Schramm *et al* [124] sur des plages de températures comprenant chacune la température ambiante, mais toujours pour un domaine de pression restreint. Nous avons finalement utilisé une combinaison de ces deux résultats, très compatibles entre eux, avant de réaliser l'interpolation.

Les coefficients de mélange C_{aab} et C_{abb}, qui rendent compte respectivement des interactions à trois corps aab et abb, sont quant à eux calculés comme une moyenne géométrique de leurs homologues en gaz purs, C_{aaa} et C_{bbb} [126] :

$$C_{aab} = (C_{aaa}^2 C_{bbb})^{1/3} \tag{3.31}$$

$$C_{abb} = (C_{aaa} C_{bbb}^2)^{1/3} \tag{3.32}$$

Le Tableau 3.1 récapitule les valeurs des coefficients B et C en gaz purs et les coefficients de mélange B_{ab} que nous avons employés.

Notons que le volume molaire du mélange dans les conditions normales de température et de pression s'écrit $\widetilde{V}_0 = x_a \widetilde{V}_{0a} + x_b \widetilde{V}_{0b}$, où $\widetilde{V}_{0a}$ est le volume molaire normal de l'espèce a et $\widetilde{V}_{0b}$ le volume molaire normal de l'espèce b.

3.3 Résultats : comparaison expérience et théorie

Dans la partie expérimentale de cette thèse, nous nous sommes limités à l'enregistrement de la partie Stokes du spectre pour laquelle le photon incident cède de l'énergie aux quasi-molécules du mélange, d'où $\nu > 0$. Ce choix est relatif à la plus faible intensité de la partie anti-Stokes, qui rend la détection de ses intensités plus difficile, notamment dans les ailes lointaines. Cependant, les intensités anti-Stokes ($\nu < 0$) se déduisent des intensités Stokes mesurées ($\nu > 0$) grâce au principe de la balance détaillée suivant[4] (cf. Éqs. 2.93 et 2.94 du Chapitre 2 et leur commentaire) :

$$I(-|\nu|) = \left(\frac{\nu_0 + |\nu|}{\nu_0 - |\nu|}\right)^3 I(|\nu|) \exp\left(-\frac{hc|\nu|}{k_B T}\right) \tag{3.33}$$

où T est la température de l'expérience, h la constante de Planck et k_B la constante de Boltzmann.

Calcul des propriétés macroscopiques

Les moments expérimentaux (donc quantiques) d'ordre $n = 0, 1, 2, ...$ sont notés $M_n^{\parallel}$ et M_n^{iso} pour les moments respectivement anisotrope et isotrope. Ils se calculent respectivement via les intégrales, sur l'ensemble du domaine de fréquence Raman ν de $-\infty$ à $+\infty$, des intensités anisotrope $I^{\parallel}$ et isotrope I^{iso} tel que (cf. Éq. 2.92 du Chapitre 2 et la discussion associée) :

$$M_n^{\parallel} = \frac{15}{2} \frac{1}{k_0} \frac{(2\pi c)^n}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} I^{\parallel}(\nu) \frac{\nu^n}{(\nu_0 - \nu)^3} d\nu \tag{3.34}$$

[4] Où ν désigne le nombre d'onde de diffusion relatif à l'excitation, mais est abusivement appelé "fréquence" Raman.

$$M_n^{iso} = \frac{1}{k_0}\frac{(2\pi c)^n}{(2\pi)^3}\int_{-\infty}^{+\infty} I^{iso}(\nu)\frac{\nu^n}{(\nu_0-\nu)^3}d\nu \tag{3.35}$$

où $k_0 = 2\pi\nu_0$ avec $\nu_0 = 19436$ cm^{-1} le nombre d'onde de la source laser ; $c = 299792458$ m.s^{-1} est la célérité de la lumière dans le vide.

La comparaison des moments expérimentaux et théoriques est un outil complémentaire de la comparaison directe des profils. Les profils théoriques sont calculés quantiquement à partir d'un modèle de potentiel d'interaction et des diverses sources de polarisabilité induite existantes, comme exposé dans le Chapitre 2. Cette comparaison permet d'asseoir des conclusions quant à la validité des modèles d'interaction testés. Notons que le moment anisotrope d'ordre 0 est directement relié à une constante macroscopique de l'échantillon, B_k, nommée second coefficient du viriel de l'effet Kerr, selon la relation de proportionnalité suivante [127, 128] :

$$B_k = \frac{2\pi N_A^2}{405 k_B T} \times M_0^{\parallel} \tag{3.36}$$

Les unités courantes des moments M_n ($n = 0, 1, 2, ...$) et du coefficient B_k sont respectivement le Å^9.s^{-n} et le cm^9.erg^{-1}.mol^{-2}.

Calcul du rapport de dépolarisation de mélange

Le rapport de dépolarisation de mélange $\eta_{ab}(\nu)$ est défini comme le rapport des intensités de diffusion binaires absolues mesurées en polarisations incidentes parallèle, $I_{ab}^{\parallel}$, et perpendiculaire au plan de diffusion, $I_{ab}^{\perp}$. Soit :

$$\eta_{ab}(\nu) = \frac{I_{ab}^{\parallel}}{I_{ab}^{\perp}} \tag{3.37}$$

La zone fréquentielle proche du pic Rayleigh est le lieu d'une dépolarisation complète de la diffusion Raman par les gaz rares, qui se traduit par un rapport de dépolarisation égal à 6/7. Plus on s'éloigne dans l'aile, plus la composante perpendiculaire devient dominante par rapport à son homologue parallèle et plus le rapport de dépolarisation décroît.

Sur le plan théorique, la composante perpendiculaire $I_{ab}^{\perp}$ s'obtient à partir des intensités spectrales isotrope, I_{ab}^{iso}, et anisotrope, $I_{ab}^{\parallel}$, calculées en unité absolue selon la procédure décrite dans le Chapitre 2 (cf. Éqs. 2.56 et 2.57), en inversant simplement la combinaison linéaire théorique donnée au paragraphe 3.1.3. Soit $I_{ab}^{\perp} = I_{ab}^{iso} + \frac{7}{6}I_{ab}^{\parallel}$. Ainsi, le rapport de dépolarisation théorique η_{ab}^{th} s'obtient directement à partir des intensités I_{ab}^{iso} et $I_{ab}^{\parallel}$ simulées, selon la relation :

$$\eta_{ab}^{th} = \frac{I_{ab}^{\parallel}}{I_{ab}^{iso} + \frac{7}{6}I_{ab}^{\parallel}} \tag{3.38}$$

Sur le plan expérimental, le rapport de dépolarisation η_{ab}^{exp} peut s'obtenir selon deux procédures. La première consiste à utiliser les composantes $I_{ab}^{\parallel}$ et $I_{ab}^{\perp}$ extraites en unité absolue selon l'expression 3.22, dans laquelle les intensités homonucléaires retranchées sont tour à tour les composantes absolues parallèle ($I_{aa}^{\parallel}$ et $I_{bb}^{\parallel}$) et perpendiculaire ($I_{aa}^{\perp}$ et $I_{bb}^{\perp}$) enregistrées en gaz purs. Lorsque ces dernières n'ont pas été publiées ou communiquées, on peut les retrouver à partir de deux quantités physiques publiées :

– soit les intensités isotrope et anisotrope en gaz pur, en inversant simplement les relations 3.2 et 3.3 :

$$I_{aa}^{\parallel} = \frac{1,017 I_{aa}^{\parallel} + 0,01009 I_{aa}^{iso}}{1,0152} \tag{3.39}$$

$$I_{aa}^{\perp} = \frac{1,184 I_{aa}^{\parallel} + 1,01 I_{aa}^{iso}}{1,0152} \tag{3.40}$$

pour les intensités $(a)_2$, mais idem pour $(b)_2$,

– soit l'intensité anisotrope et le rapport de dépolarisation en gaz pur (utilisés aux faibles fréquences pour lesquels le spectre isotrope en gaz pur n'a pu être extrait, cf. paragraphe 3.1.3) :

$$I_{aa}^{\parallel} = \frac{\eta_{aa}}{1,010\eta_{aa} - 0,01009} I_{aa}^{\parallel} \tag{3.41}$$

$$I_{aa}^{\perp} = \frac{1}{1,010\eta_{aa} - 0,01009} I_{aa}^{\parallel} \tag{3.42}$$

pour les intensités $(a)_2$, mais idem pour $(b)_2$.

D'autre part, pour le domaine Raman sur lequel les intensités absolues isotropes (I_{aa}^{iso} et I_{bb}^{iso}) et anisotropes ($I_{aa}^{\parallel}$ et $I_{bb}^{\parallel}$) des gaz purs sont accessibles, les intensités isotropes I_{ab}^{iso} et anisotropes $I_{ab}^{\parallel}$ de mélange peuvent être extraites selon Éq. 3.22. Ainsi, le rapport de dépolarisation de mélange peut directement être calculé en s'appuyant sur la définition 3.37 et les expressions 3.39 et 3.40 adaptées aux intensités de mélange. On obtient le rapport de dépolarisation expérimental de mélange suivant :

$$\eta_{ab}^{exp} = \frac{1,017 I_{ab}^{\parallel} + 0,01009 I_{ab}^{iso}}{1,184 I_{ab}^{\parallel} + 1,01 I_{ab}^{iso}} \tag{3.43}$$

3.3.1 Spectres $NeAr$

Les enregistrements des spectres en mélange $Ne : Ar$ ont été réalisés pour trois rapports $C = \rho_{Ne}/\rho_{Ar} = x_{Ne}/x_{Ar}$, chacun adapté à un domaine fréquentiel particulier. Les domaines de fréquences Raman et de densités étudiés pour chaque C sont regroupés dans le Tableau 3.2. Aucun effet ternaire n'a été observé dans les conditions mentionnées. On note également le détecteur employé, les caractéristiques des fentes du spectroscope et le domaine des temps de comptage utilisé.

Spectre $NeAr$ anisotrope

Spectre total en mélange $Ne : Ar$

La Figure 3.7 présente les intensités expérimentales binaires totales, $I^{\parallel}_{(2)}$, calibrées en cm^6. Ces intensités sont la superposition des signaux diffusés par les trois types de paires atomiques co-existants dans l'échantillon (cf. Éq. 3.21). Ces intensités sont donc relatives au rapport C du mélange $Ne : Ar$. Pour comparaison, on calcule l'intensité théorique totale en fonction de C selon la relation suivante :

$$I^{\parallel}_{(2)} = I^{\parallel}_{NeAr} + \frac{C}{2} \times I^{\parallel}_{NeNe} + \frac{1}{2C} \times I^{\parallel}_{ArAr} \tag{3.44}$$

Afin de calculer une intensité totale théorique cohérente, les intensités $I^{\parallel}_{NeAr}$, $I^{\parallel}_{NeNe}$ et $I^{\parallel}_{ArAr}$ doivent être calculées à partir de modèles d'anisotropies homonucléaires et hétéronucléaire d'élaborations parfaitement comparables (même méthode et même base de calcul). Cette condition est assurée pour les anisotropies $NeAr$ [48], $(Ne)_2$ [47] et $(Ar)_2$ [43] du groupe de Hättig *et al*, issues de calculs CCSD/*d-aug-cc-pVQZ*-33211. Comme nous le verrons dans le Chapitre 4, dans les paragraphes 4.2.3 pour le néon anisotrope et 4.2.1 pour l'argon anisotrope, ces modèles homonucléaires constituent l'état de l'art des diverses tentatives *ab initio*, tant sur le plan de l'élaboration de la méthode que de la complétude de la base orbitalaire

Tableau 3.2 : Domaines de fréquences Raman sondées, de densités étudiées, détecteur et temps de comptage employés suivant le rapport $C = \rho_{Ne}/\rho_{Ar}$ du mélange $Ne : Ar$.

rapport C	fréquence ν (cm^{-1})	densité[a] ρ (amagat)	détecteur et ouverture des fentes[b] (μm)	domaine de temps de comptage (s)
90/10	$5-15$	$15-100$	PM $(100, 110, 110, 100)$	$120-240$
80/20	$5-15$	$15-45$	PM $(100, 110, 110, 100)$	$120-240$
	$15-45$	$15-85$	PM $(200, 400, 400, 400)$	$30-240$
	$75-125$	$100-140$	PM $(250, 500, 500, 1000)$	$60-960$
	$150-175$	140	PM $(250, 500, 500, 1000)$	2×960
	$250-300$	140	CCD $(250, 10000, 10000)$	7×1500
65/35	$250-300$	140	CCD $(250, 10000, 10000)$	7×1500

[a] ρ est la densité du mélange telle que $\rho = \rho_{Ne} + \rho_{Ar}$.

[b] notation : PM(F_1,F_2,F_3,F_4), CCD(F_1,F_2,F_3).

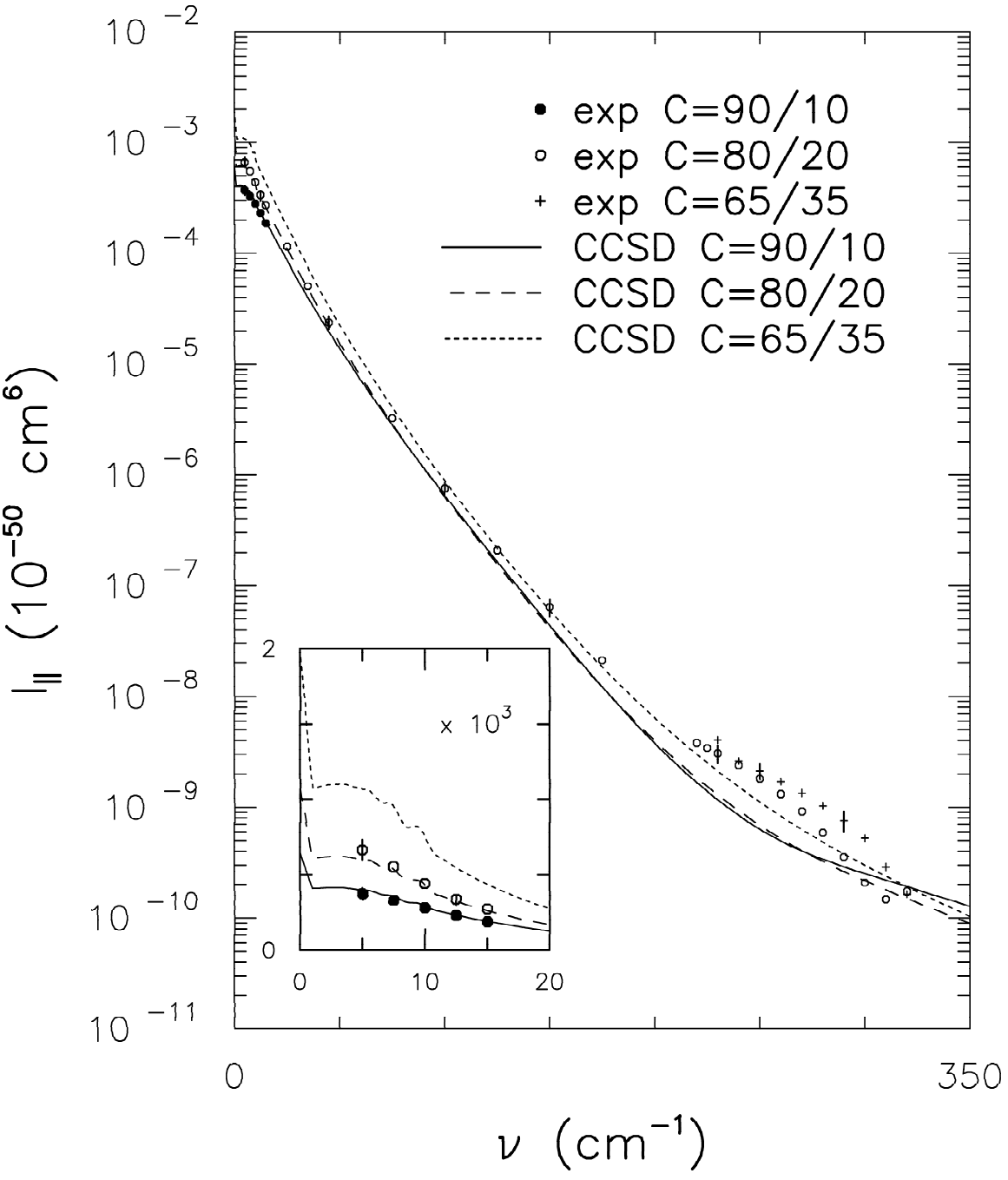

Figure 3.7 : Spectre anisotrope total $I^{\parallel}_{(2)}$ (cm^6) du mélange Ne : Ar, en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}). L'expérience (symboles) est réalisée à température ambiante pour trois rapports $C = \rho_{Ne}/\rho_{Ar}$: 90/10, 80/20 et 65/35. Elle est comparée aux profils totaux théoriques (lignes) calculés à partir des modèles CCSD/*d-aug-cc-pVQZ*-33211 pour $(Ne)_2$ [47], $(Ar)_2$ [43] et $NeAr$ [48]. Le domaine $0 - 20$ cm^{-1} est agrandi afin de mettre en relief la contribution du spectre des dimères.

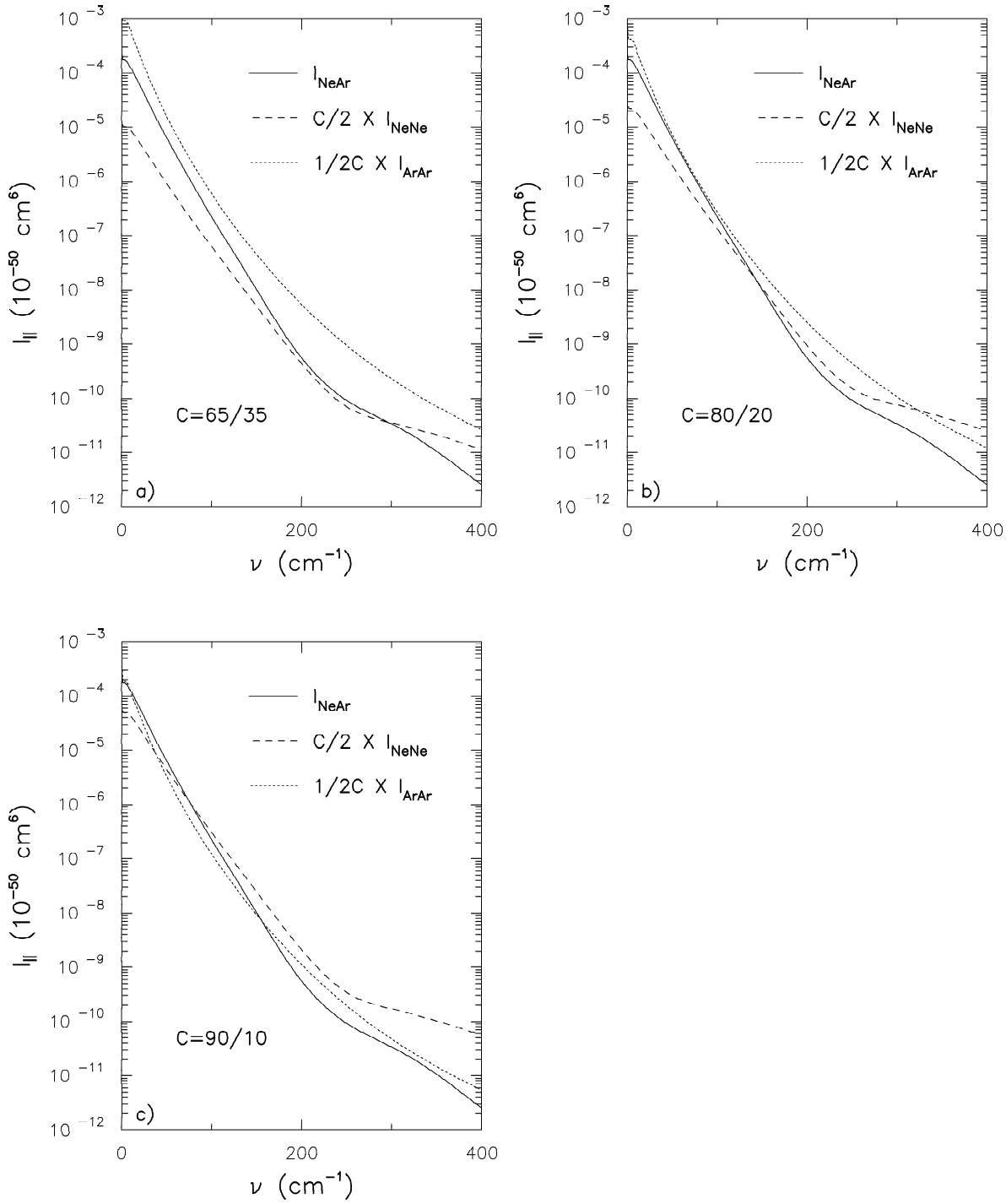

Figure 3.8 : Quantités théoriques (10^{-50} cm^6) $I^{\parallel}_{NeAr}$ (———), $C/2 \times I^{\parallel}_{NeNe}$ (– – – –) et $1/2C \times I^{\parallel}_{ArAr}$ (· · · · · ·), intervenant dans le membre de droite de Éq. 3.44, en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}). Les intensités sont simulées à partir des modèles d'anisotropies CCSD/*d-aug-cc-pVQZ*-33211 pour $(Ne)_2$ [17], $(Ar)_2$ [13] et $NeAr$ [18].

(a) : $C = 65/35$ - (b) : $C = 80/20$ - (c) : $C = 90/10$.

employées. Pour l'argon, la réponse spectrale est parfaitement compatible avec le profil expérimental [8] sur l'ensemble du domaine précédemment exploré au laboratoire, soit sur 400 cm^{-1} dans la partie Stokes [46]. Pour le néon, nous observerons un excellent accord de la théorie CCSD avec l'expérience [5] jusqu'à 200 cm^{-1}, puis une sous-estimation des intensités vraies jusqu'à 400 cm^{-1}, dans une zone où l'expérience révèle une tendance stagnante marquée [6]. Afin de juger de la contribution respective des termes $I^{\parallel}_{NeAr}$, $C/2 \times I^{\parallel}_{NeNe}$ et $1/2C \times I^{\parallel}_{ArAr}$ dans Éq. 3.44, les quantités théoriques ont été tracées sur la Figure 3.8, pour les trois rapports testés expérimentalement : $C = 65/35$ figure 3.8(a), $C = 80/20$ figure 3.8(b) et $C = 90/10$ figure 3.8(c).

Le spectre total expérimental a été enregistré de 5 à 320 cm^{-1}. Sur cet intervalle, les intensités totales décroissent de plus de 6 ordres de grandeur, quel que soit C. En comparant l'expérience et la théorie, on observe une réponse globalement satisfaisante de la théorie CCSD. Cependant, un accord parfait n'est obtenu que jusqu'à 100 cm^{-1}. Le domaine fréquentiel $0-20$ cm^{-1} a été agrandi dans l'encart de la figure 3.7. On montre ainsi l'exceptionnel accord, pour les deux rapports testés, dans cette zone où les spectres des dimères des trois systèmes contribuent substantiellement. Au delà de 100 cm^{-1}, la théorie sous-estime l'expérience pour les deux rapports testés : à 250 cm^{-1} on observe un écart maximal de 38% en mélange 80/20 et 52% en mélange 65/35.

Spectre $NeAr$ anisotrope extrait

La Figure 3.9 présente les intensités expérimentales absolues $I^{\parallel}_{NeAr}$ relatives aux seules paires hétéronucléaires. Ces intensités sont les véritables grandeurs physiques qui nous intéressent dans le cadre de l'étude de l'interaction induite $NeAr$. Elles sont cette fois indépendantes des densités ρ_{Ne} et ρ_{Ar} et de leur rapport C. Pour les extraire du signal total selon la procédure 3.22, les intensités absolues en gaz purs utilisées sont issues des références [5, 6] pour le néon et [8] pour l'argon anisotropes. Ces données ne débutant qu'à $\nu = 5$ cm^{-1}, le spectre anisotrope $NeAr$ n'a pu être extrait avant cette fréquence limite. Au delà de 300 cm^{-1}, la fiabilité de l'extraction a été compromise par le cumul des incertitudes élevées sur chaque entité de l'expression 3.22. Le spectre a été affiné entre 5 et 15 cm^{-1} afin d'observer éventuellement la structure fine ro-vibrationnelle du spectre des dimères. Les intensités expérimentales du néon [5, 6], de l'argon [8], interpolées aux fréquences Raman exactes sondées en mélange, ainsi que les intensités $NeAr$ extraites sont données avec leurs incertitudes respectives dans le Tableau J.1 de l'Annexe **J**.

Pour comparaison, les profils spectraux simulés à partir des cinq modèles d'anisotropie $NeAr$ comparés dans le Chapitre 2 (paragraphe 2.5.2 pour les anisotropies, 2.7.1 pour les profils quantiques qu'elles engendrent) sont également représentés : SCF/B, B3LYP/B et CCSD(T)/A de Maroulis *et al* [51], CCSD/*d-aug-pVQZ*-33211 de Cacheiro *et al* [48] et SAPT/*aug-cc-pVQZ* de Moszynski et al [72].

Sur l'intervalle $5-300$ cm^{-1} sondé, les intensités $NeAr$ anisotropes décroissent de 6 ordres de grandeurs. En première remarque, notons la régularité satisfaisante des points expérimentaux sur l'ensemble du domaine car il ne faut pas perdre de vue que chacun d'entre eux est issu d'une délicate procédure d'extraction dont les tenants ont été largement discutés au paragraphe 3.2.2. D'autre part, la bonne

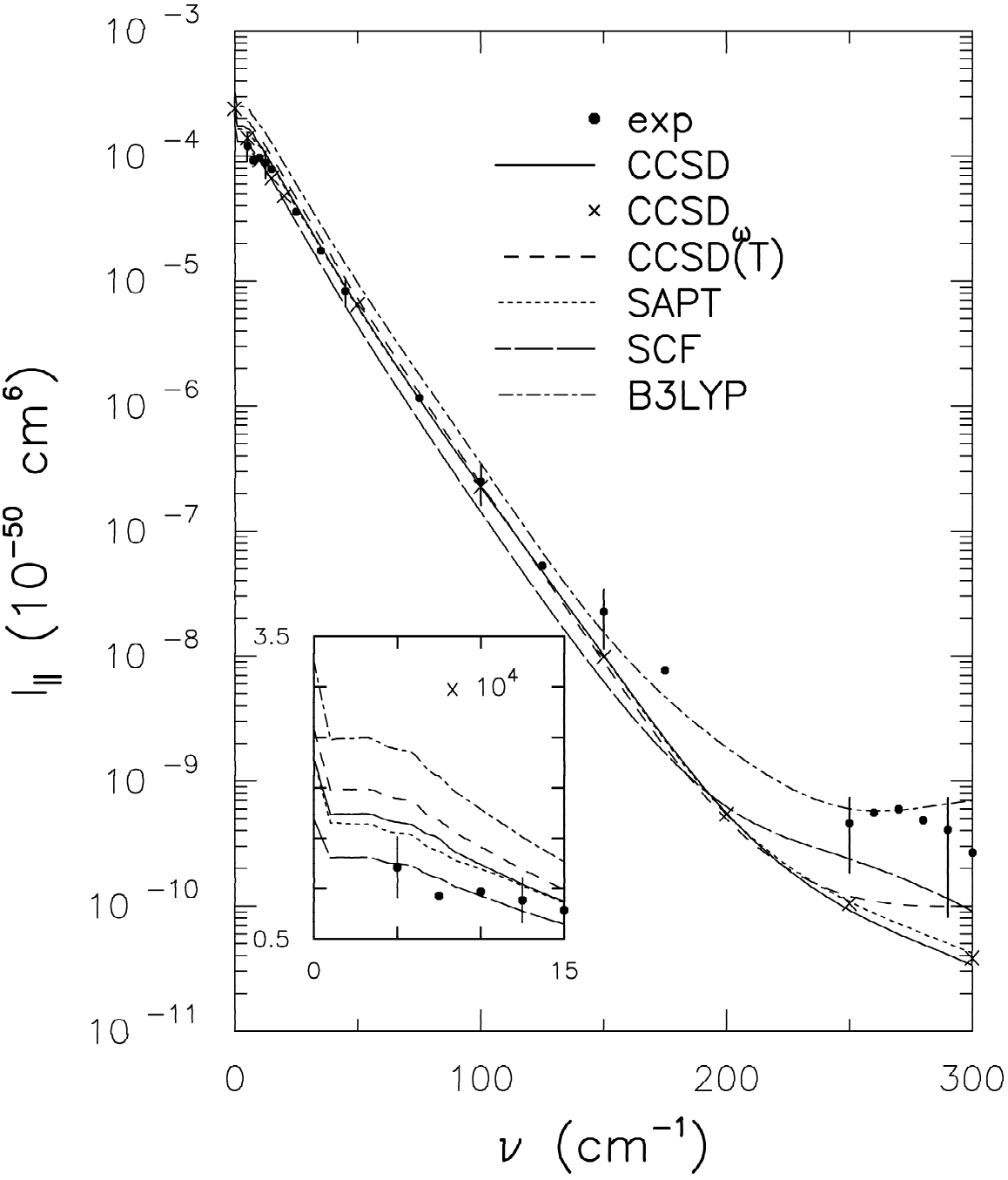

Figure 3.9 : Spectre anisotrope $I^{\parallel}_{NeAr}$ (cm^6) du système $NeAr$, en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}). L'expérience (•) à température ambiante est comparée aux profils théoriques calculés à partir de tous les modèles de polarisabilité induite existants pour le système $NeAr$: modèles *ab initio* post-HF CCSD (———) [48], CCSD$_\omega$ (×) [48], CCSD(T) (– – – –) [51], SCF (— — —) [51] ; modèle SAPT (· · · · · ·) [72] ; modèle de DFT B3LYP (– · – · –) [51]. Le domaine $0 - 15$ cm^{-1} est agrandi afin de mettre en relief la contribution du spectre des dimères.

reproductibilité des intensités extraites d'enregistrements en mélanges de différents C, qui se traduit sur la figure 3.9 par une bonne régularité des données sur l'ensemble du domaine sondé, nous permet d'entériner définitivement nos procédure et raisonnement expérimentals en mélange.

En comparant l'expérience et la théorie, on observe une réponse globalement satisfaisante des modèles d'anisotropie testés, mais aucun d'entre eux ne permet de reproduire les intensités vraies sur l'ensemble du domaine sondé. En effet, on distingue trois zones spectrales caractéristiques. La première, $5 - 10$ cm^{-1}, rend compte d'une bonne représentation par le modèle SCF. Les autres modèles se situent tous au dessus de l'expérience. Le spectre B3LYP constitue la pire représentation des intensités dans cette zone en s'écartant de l'expérience d'un facteur $1,8$. La deuxième zone, $15 - 125$ cm^{-1}, montre un excellent accord théorie/expérience avec les spectres CCSD, CCSD(T) et SAPT, quasi-équivalents entre eux. Les profils SCF et B3LYP passent respectivement largement sous (-57% à 100 cm^{-1}) et au dessus ($+39\%$ à 100 cm^{-1}) de l'expérience, de manière quasi parallèle. Enfin la troisième zone, $150 - 250$ cm^{-1}, montre un accord surprenant entre l'expérience et la théorie B3LYP. Les autres modèles passent tous de loin sous l'expérience. Cependant, les spectres SCF et CCSD(T) passent dans nos barres d'erreur expérimentales, évidemment très importantes dans cette zone limite d'exploitation.

Notons que dans le prochain chapitre, en considérant cette fois le spectre anisotrope $(Ne)_2$ (cf. paragraphe 4.2.3 du Chapitre 4), nous observerons que les spectres expérimentaux anisotropes $(Ne)_2$ et $NeAr$ présentent tous les deux une rupture de pente peu avant 250 cm^{-1}. On pourrait penser que cette singularité reproduite sur l'expérience $NeAr$ n'est qu'un artefact de l'opération d'extraction 3.22 : une soustraction entre deux termes de force équivalente mais d'allures différentes fait "ressortir" sur le résultat l'allure de la forme la plus singulière (la moins monotone). Cependant, cette hypothèse est invalidée du fait que la théorie elle-même prédit cette tendance stagnante dans l'aile du $NeAr$, tout comme elle le prédit pour le $(Ne)_2$, quel que soit le niveau de calcul. L'expérience corrobore donc la forte influence du néon dans le comportement de l'anisotropie $NeAr$.

Le fait que la théorie B3LYP parvienne à représenter l'aile "lointaine" de manière satisfaisante pourrait nous amener à la conclusion d'une bonne représentation de l'anisotropie dans la région des faibles séparations. En revanche, sa grande distance à l'expérience aux faibles fréquences, soumises à de faibles incertitudes expérimentales, montre que la théorie DFT échoue totalement dans la détermination des polarisabilités atomiques, ces dernières contrôlant directement la force de la forme asymptotique DID de l'anisotropie (dont l'influence spectrale doit se mesurer prioritairement à $\nu = 0$ cm^{-1}). On ne peut donc conclure à une représentation quantitative satisfaisante de l'anisotropie $NeAr$ par la théorie B3LYP, comme nous l'avions supposé. En revanche, pour reprendre le terme même employé par Maroulis *et al* pour qualifier leur modèle [51], on peut concéder à ce calcul une valeur *qualitative* indéniable : un simple facteur $0,5$ appliqué sur la totalité du spectre simulé suffirait en effet à abaisser la théorie sur l'expérience, presque parfaitement, sur l'ensemble du domaine spectral représenté. Cette observation nous amène à faire un parallèle amusant entre les théories B3LYP et SCF. En effet, on se souvient que cette procédure de renormalisation avait été suggérée par Dacre et Frommhold afin de faire parfaitement coïncider leurs modèles SCF sur toutes leurs expériences en gaz purs [129]. Il s'agissait alors de faire systématiquement

remonter les intensités simulées d'un facteur $(\alpha_\omega/\alpha_{SCF})^2$ pour tenir compte d'un modèle dynamique. Cette procédure a fourni d'excellents modèles quantitatifs (voir par exemple Réf. [15] pour l'argon aux basses fréquences) mais la théorie SCF ne pouvait pas être vue comme le dernier mot dans le domaine *ab initio* des interactions van der Waals. Notons qu'en appliquant un facteur à peu près égal à 2 au spectre SCF $NeAr$, l'accord avec l'expérience serait excellent sur une grande partie du domaine représenté, au delà de 100 cm^{-1}, mais les faibles fréquences seraient dramatiquement détériorées.

En conclusion, on peut dire que les calculs les plus élaborés du point de vue du traitement de la corrélation électronique (CCSD, CCSD(T), SAPT) sont ceux qui rendent le mieux compte du comportement spectral du $NeAr$ sur la première moitié du domaine sondé (comme nous l'observerons pour les systèmes $(Ne)_2$ et $(Ar)_2$). Au delà, aucun de ces modèles pourtant sophistiqués ne suffit à représenter l'expérience. Des efforts supplémentaires du côté du traitement de la corrélation par la méthode ou de l'extension de la base, si cela est techniquement possible, pourraient éventuellement améliorer la représentation dans l'aile. Qu'en serait-il en revanche de la représentation aux faibles fréquences ? Une théorie plus sophistiquée pourrait-elle en même temps faire remonter les intensités dans l'aile lointaine et les abaisser à proximité de la fréquence Rayleigh ? Quoi qu'il en soit, le problème $NeAr$ ne peut être résolu avant que le problème $(Ne)_2$ ne soit parfaitement maîtrisé.

Comparaison du spectre total et du spectre extrait

En ne considérant que le calcul CCSD/*d-aug-pVQZ*-33211 et en comparant les figures 3.7 et 3.9, on conclut que juger de la valeur d'un modèle $NeAr$ en comparant les intensités totales n'est absolument pas probant. Ce faisant, on réalise même des erreurs d'interprétation en omettant que l'intensité totale n'est en réalité que le reflet du terme dominant dans le membre de droite de 3.44. Les intensités des gaz purs ne gardant pas un écart constant à mesure que ν augmente, l'utilisation d'un même C sur l'ensemble du domaine Raman sondé ne peut fournir des termes équivalents partout.

Ainsi, comme nous l'observons sur la figure 3.8, le terme $(Ar)_2$ domine à faibles fréquences, quel que soit le rapport C étudié. L'accord des intensités totales expérimentales avec celles issues de la théorie CCSD aux faibles fréquences n'est donc en réalité que le reflet de l'accord existant dans cette zone entre l'expérience et la théorie CCSD pour l'argon pur. Pour preuve, le fait que théorie et l'expérience ont tendance à s'écarter lorsque l'on augmente la proportion d'argon dans le mélange, soit quand l'on passe de $C = 90/10$ à $C = 80/20$. Ce faisant, on fait prendre plus d'importance au terme $(Ar)_2$ de la somme 3.44 et l'on fait apparaître sur le signal total le reflet d'une légère sous-estimation des intensités de l'argon pur par la théorie CCSD (cf. paragraphe 4.2.1 du Chapitre 4).

En revanche, aux plus hautes fréquences, on observe une nette domination du terme $(Ne)_2$ pour $C = 90/10$. Pour $C = 80/20$ le signal $(Ar)_2$ reprend le dessus et pour $C = 65/35$ il devient clairement dominant. Pour ces deux derniers rapports C testés dans l'aile, la sous-estimation des intensités totales expérimentales par la théorie CCSD n'est que le reflet de la sous-estimation de l'expérience en gaz pur dominant par la théorie CCSD qui lui est associée. L'étude de l'argon pur a en effet montré que la théorie CCSD sous-estime très légèrement l'expérience entre 100 et 250 cm^{-1} (cf. paragraphe 4.2.1 du Chapitre 4).

Comparativement, l'étude du néon pur a montré que la théorie CCSD sous-estime de manière beaucoup plus importante et croissante les intensités anisotropes $(Ne)_2$ vraies au delà de 125 cm^{-1}, comme nous le verrons dans le paragraphe 4.2.3 du Chapitre 4. Ainsi observe-t-on sur l'intensité totale une augmentation de l'écart théorie/expérience lorsqu'on favorise davantage le néon dans le mélange, soit quand l'on passe de $C = 65/35$ à $C = 80/20$.

Moments spectraux $NeAr$ anisotropes

Sur la Figure 3.10, les quantités $I^{\parallel}(\nu) \times \nu^n$ intégrées dans le calcul des moments anisotropes expérimentaux, donc quantiques, d'ordre $n = 0, 2, 4$ et 6 sont représentés sur l'ensemble du domaine Stokes sondé ainsi que sur le domaine anti-Stokes déduit par principe du bilan détaillé (Éq. 3.33). On observe que les quantités représentées tombent parfaitement à zéro sur le domaine Raman sondé pour $n = 0$ et 2, assurant une parfaite convergence des moments $NeAr$ correspondants. En revanche, l'effet de la rupture de pente spectrale au delà de 220 cm^{-1}, similaire à celle observée sur le spectre $(Ne)_2$ (en échelle semi-logarithmique), se ressent de manière dramatique sur les quantités intégrées dans le calcul des moments d'ordres 4 et 6. Pour $n = 4$, un plateau est observé, rendant la convergence du moment ineffective à 300 cm^{-1}. Il ne peut être qu'estimé graphiquement de manière très approximative en extrapolant l'allure de la quantité $I^{\parallel}(\nu) \times \nu^4$ jusqu'à une fréquence très élevée, soit 600 cm^{-1}. Pour $n = 6$, l'effet est largement amplifié et une estimation du moment d'ordre 6 est impossible. Les moments $M_n^{\parallel}$ expérimentaux sont répertoriés dans le Tableau 3.3 et comparés aux moments calculés à partir des profils quantiques théoriques. Notons que le moment d'ordre 0 est également soumis à une importante incertitude du fait de l'impossibilité expérimentale de s'approcher très près du pic Rayleigh. L'interpolation des données expérimentales est donc réalisée entre les données Stokes et anti-Stokes, sans appui physique entre -5 et 5 cm^{-1}. Le passage à 0 cm^{-1} s'effectue alors à pente nulle, ce qui représente mal le véritable comportement du spectre des dimères. D'autre part, les moments quantiques d'ordres n impairs, bien que non nuls, ne sont pas donnés. Leurs valeurs étant très faibles, ils sont en effet peu utilisés en tant qu'outils d'interprétation macroscopiques.

On sait que l'influence des très faibles fréquences se fait essentiellement sentir sur la valeur du $M_0^{\parallel}$. Au vu de la figure 3.10(b) on estime que $M_2^{\parallel}$ rend plutôt compte de l'information spectrale contenue sur les 125 premiers cm^{-1}, puis $M_4^{\parallel}$ sur l'intervalle $20 - 300$ cm^{-1}. En comparant les moments théoriques et expérimentaux, on observe que le modèle SCF reproduit le mieux le moment d'ordre 0, les modèles CCSD et SAPT le moment d'ordre 2, enfin le modèle CCSD(T) le moment d'ordre 4. On confirme ainsi les observations faites sur la comparaison des spectres : une bonne représentation de la théorie SCF aux faibles fréquences, de CCSD et SAPT aux fréquences faibles et intermédiaires. Enfin, la tendance très stagnante des intensités CCSD(T) après la rupture de pente (vers 220 cm^{-1}) fait gonfler le moment $M_4^{\parallel}$ dans le sens voulu par l'expérience.

On confirme d'autre part la domination de tous les moments par la théorie B3LYP et leur sous-estimation par la théorie SCF.

Tableau 3.3 : Moments quantiques anisotropes du système $NeAr$, $M_n^{\parallel}$, en $\text{Å}^9\text{s}^{-n}$, pour $n = 0, 2, 4$ (cf. Éq. 3.34). Notre expérience est comparée à la théorie qui comprend la contribution des dimères.

n	0	2	4
exp	$1,79 \pm 25\%^a$	$2,70\,10^{25} \pm 30\%$	$2,93\,10^{51} \pm 40\%^b$
CCSD^c [48]	2,16	$2,87\,10^{25}$	$2,46\,10^{51}$
CCSD(T)^c [51]	2,46	$3,26\,10^{25}$	$> 2,74\,10^{51}$
SAPT^c [72]	2,07	$2,81\,10^{25}$	$2,42\,10^{51}$
SCF^c [51]	1,60	$2,04\,10^{25}$	$> 1,70\,10^{51}$
B3LYP^c [51]	3,13	$4,34\,10^{25}$	$\gg 4,38\,10^{51}$

^{a}Attention : en raison de l'impossibilité technique de détecter le signal à proximité de la fréquence Rayleigh, le moment expérimental d'ordre 0 calculé ne peut tenir compte de la totalité du spectre des dimères, notamment entre -5 et 5 cm^{-1}, contrairement aux moments théoriques.

^{b}Le moment $M_4^{\parallel}$ expérimental n'étant pas convergé à 300 cm^{-1}, il n'a pu être qu'estimé grâce à une extrapolation graphique des intensités consistant à introduire un point fictif à 600 cm^{-1} : $I^{\parallel}(600) = 10^{-62}$ cm^6.

^{c}Les moments théoriques ont été obtenus par intégration des quantités $I^{\parallel} \times \nu^n$ jusqu'à 400 cm^{-1}. Lorsque le moment $M_4^{\parallel}$ n'est pas parfaitement convergé sur cet intervalle, on emploie la notation "$>$" si la valeur indiquée du moment est jugée proche de la convergence parfaite, "$\gg$" si elle en est très éloignée.

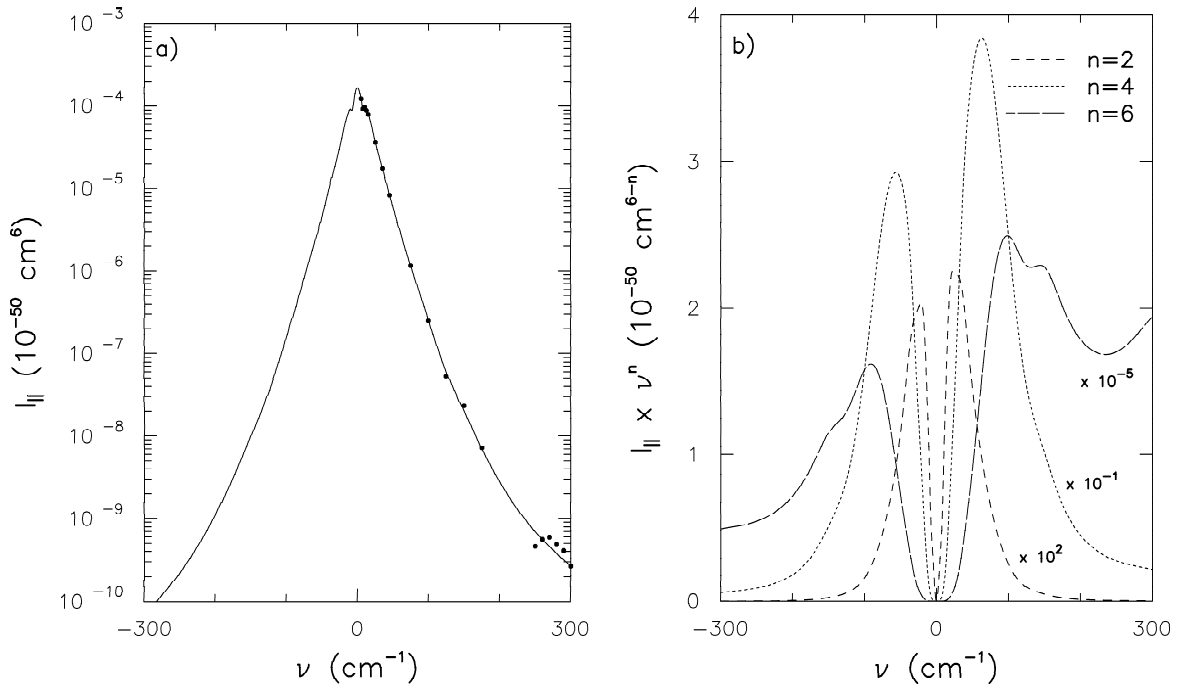

Figure 3.10 : Quantités $I^{\parallel}_{NeAr}(\nu) \times \nu^n$ (cm^{6-n}) intégrées dans les calculs des différents moments spectraux expérimentaux (donc quantiques) anisotropes du système $NeAr$, donnés par Éq. 3.34.
(a) : $n = 0$ (———) - (b) : $n = 2$ (– – – –), $n = 4$ (· · · · · ·) et $n = 6$ (— — —).

Spectre $NeAr$ isotrope

Profil $NeAr$ isotrope

Sur la Figure 3.11, on compare les intensités $NeAr$ isotropes expérimentales et théoriques. Le spectre $NeAr$ expérimental a pu être extrait de 75 à 300 cm^{-1}. La limite inférieure a été imposée par la limite inférieure du spectre $(Ne)_2$ isotrope précédemment enregistré au POMA [7] et utilisé dans la procédure d'extraction. Les intensités expérimentales du néon pur [7] et de l'argon pur [9], interpolées aux fréquences Raman exactes sondées en mélange, ainsi que les intensités $NeAr$ extraites sont données avec leurs incertitudes respectives dans le Tableau J.2 de l'Annexe J.

Sur le plan théorique, les modèles de trace testés sont les cinq modèles déjà longuement présentés, soit les modèles SCF/B, B3LYP/B et CCSD(T)/A [51], CCSD [48] et SAPT [72].

Sur la figure 3.11 on remarque d'abord la régularité satisfaisante du spectre expérimental quand on sait qu'une double difficulté apparaît pour les obtenir : l'extraction du signal isotrope total (à partir des intensités totales enregistrées en configurations de polarisation incidente parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion) puis l'extraction du seul signal isotrope hétéronucléaire à partir de ce signal isotrope total enregistré pour deux rapports de mélange, $C = 80/20$ et $C = 65/35$. Cependant, les intensités isotropes sont tout de même un peu plus dispersées que les données anisotropes.

D'une vision globale des profils on conclut à une surestimation des intensités par la théorie. Cependant, excepté le profil B3LYP qui dépasse de loin l'expérience à 75 cm^{-1}, tous les autres profils sont compris dans nos incertitudes expérimentales sur l'ensemble du domaine sondé. Il est en revanche difficile de choisir un modèle en particulier pour représenter au mieux l'expérience. Sur $75 - 150$ cm^{-1} ce rôle peut être tenu par le modèle CCSD(T) en premier, CCSD en deuxième. Au delà de 250 cm^{-1}, l'expérience est intermédiaire des profils CCSD et SCF. Le spectre CCSD serait donc globalement le plus représentatif de notre expérience. D'ailleurs, notons que ce calcul CCSD fournit d'autre part une excellente représentation des traces homonucléaires $(Ne)_2$ et $(Ar)_2$, comme nous le verrons dans les paragraphes 4.2.4 et 4.2.2 du Chapitre 4, respectivement.

Remarquons une allure étrange du profil B3LYP. Contrairement aux profils isotropes classiques, qui suivent généralement une allure exponentielle dans l'aile, le profil B3LYP présente un point d'inflexion autour de 200 cm^{-1}. Son origine est-elle directement liée à la théorie B3LYP ou bien est-elle un artefact numérique relatif à des données d'anisotropies peut-être mal convergées ou données avec une précision insuffisante par Maroulis *et al* ? Quoi qu'il en soit, hasard ou non, le profil résultant donne l'impression de suivre les irrégularités de l'expérience sur l'ensemble du domaine, mais à une intensité plus élevée. Ainsi, comme nous l'avons observé pour le spectre anisotrope, abaisser le profil B3LYP à l'aide d'un facteur constant, de l'ordre de $0,75$, ferait coïncider la théorie et l'expérience. Alors, à condition de pouvoir considérer comme physique ce point d'inflexion spectrale peu avant 200 cm^{-1}, nous pourrions conclure à la très bonne représentation *qualitative* de la trace $NeAr$ par la théorie B3LYP, comme nous l'avons fait pour l'anisotropie. Pour le savoir il faudrait pouvoir accéder à des données dans la zone aveugle de notre expérience, entre 175 et 250 cm^{-1}.

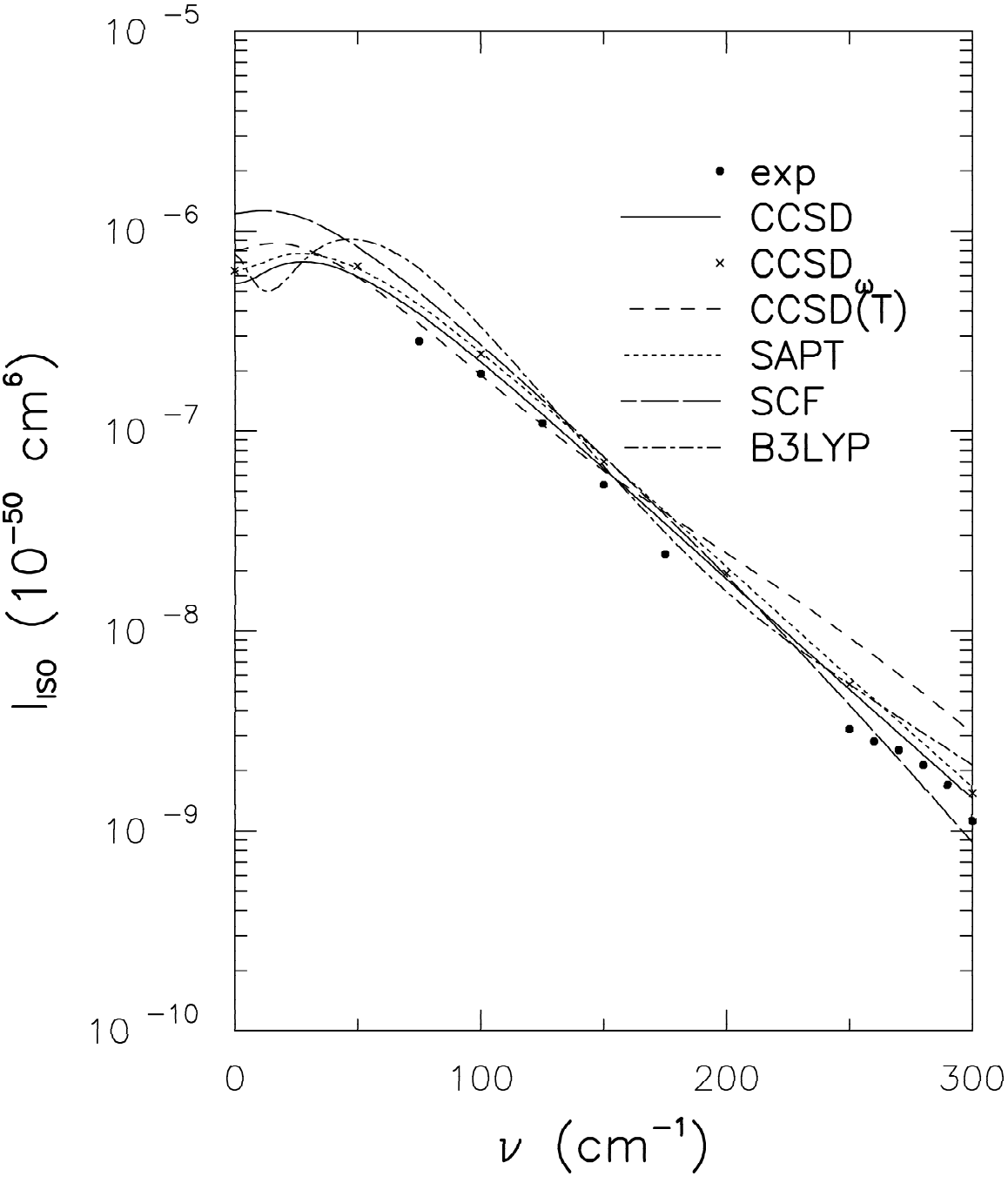

Figure 3.11 : Spectre isotrope I^{iso}_{NeAr} (cm^6) du système $NeAr$, en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}). L'expérience (•) à température ambiante est comparée aux profils théoriques calculés à partir de tous les modèles de polarisabilité induite existants pour le système $NeAr$: modèles *ab initio* post-HF CCSD (———) [48], $CCSD_\omega$ (×) [48], CCSD(T) (– – – –) [51], SCF (— — —) [51] ; modèle SAPT (· · · · · ·) [72] ; modèle de DFT B3LYP (– · – · –) [51].

Moments spectraux $NeAr$ isotropes

Sur la Figure 3.12 ont été tracés les quantités $I^{iso}(\nu) \times \nu^n$ intégrées dans le calcul des moments isotropes expérimentaux, donc quantiques, d'ordre $n = 0, 2, 4$ et 6. Compte tenu de la dynamique moindre des intensités isotropes comparée à celle des intensités anisotropes, les moments isotropes convergent à proportion moins vite sur un même intervalle sondé. Ainsi on observe une convergence parfaite du moment d'ordre 0 mais seulement partielle pour les moments d'ordres plus élevés. Une estimation des moments d'ordres 2 et 4 peut être faite en extrapolant graphiquement les intensités expérimentales jusqu'à 600 cm^{-1}. Les moments d'ordres pairs obtenus après intégration de ces quantités sur l'ensemble du domaine Raman sont répertoriés dans le Tableau 3.4 et comparés aux moments calculés à partir des profils théoriques simulés. Notons la grande incertitude du moment expérimental d'ordre 0, liée à l'inaccessibilité des intensités isotropes sur un large domaine des basses fréquences. Notre interpolation entre les parties Stokes et anti-Stokes n'a en effet aucun support physique entre -75 et 75 cm^{-1}. Les intensités théoriques étant quant à elles accessibles dans cette zone des faibles fréquences, on comprend l'écart observé entre le M_0^{iso} expérimental et les valeurs théoriques.

La comparaison des moments expérimentaux et théoriques nous amène à confirmer nos interprétations spectrales. D'abord on observe des moments théoriques systématiquement plus élevés que l'expérience, quel que soit le modèle ; ensuite le modèle CCSD fournit les moments les plus proches des moments expérimentaux, quel que soit l'ordre. On conclut donc que le modèle CCSD est bien le plus représentatif de la trace $NeAr$ sur l'ensemble du domaine sondé.

Rapport de dépolarisation $NeAr$

Le rapport de dépolarisation expérimental de mélange $NeAr$, obtenu selon le cheminement exposé dans les relations 3.37 et 3.39-3.42, est représenté Figure 3.13, en fonction de la fréquence, face aux rapports théoriques (cf. Éq. 3.38) obtenus grâce aux cinq modèles de polarisabilité induite $NeAr$ (trace et anisotropie) déjà recensés ci-dessus. Les valeurs expérimentales sont données dans le Tableau J.3 de l'Annexe **J**.

De manière générale, on observe un rapport de dépolarisation expérimental supérieur à toutes les théories. Les écarts sont très marqués sur les intervalles extrêmes $0 - 50$ cm^{-1} et $150 - 300$ cm^{-1}. Aux faibles fréquences, la théorie est cependant contenue dans les barres d'erreur (de l'ordre de 20%). Dans l'aile en revanche, l'expérience montre un plateau à environ 0,25, soit 8 fois supérieur aux théories *ab initio* les plus sophistiquées : CCSD, CCSD(T), SAPT. Seul le modèle de DFT B3LYP rentre dans la barre d'erreur représentée à 290 cm^{-1} (de l'ordre de 60%). On retrouve donc pour η_{NeAr} un comportement stagnant dans l'aile, supérieur à la théorie, comme il le sera observé pour η_{NeNe}. Dans la zone intermédiaire $75 - 125$ cm^{-1}, l'expérience est très bien représentée par le modèle CCSD(T). Les rapports CCSD, SAPT et B3LYP, quasi-équivalents, arrivent cependant en deuxième lieu pour représenter l'expérience de manière très satisfaisante.

Tableau 3.4 : Moments quantiques isotropes du système $NeAr$, M_n^{iso}, en $\text{Å}^9\text{s}^{-n}$, pour $n = 0, 2, 4$ (cf. Éq. 3.35). Notre expérience est comparée à la théorie pour laquelle la contribution des dimères n'a pas été prise en compte.

n	0	2	4
exp	$3,30\,10^{-3}(\pm 95\%)$	$6,27\,10^{23}(\pm 70\%)$	$4,30\,10^{50}(\pm 80\%)^a$
CCSD^b [48]	$4,89\,10^{-3}$	$8,14\,10^{23}$	$> 5,37\,10^{50}$
CCSD(T)^b [51]	$5,37\,10^{-3}$	$8,49\,10^{23}$	$> 7,03\,10^{50}$
SAPT^b [72]	$5,45\,10^{-3}$	$9,12\,10^{23}$	$\gg 5,99\,10^{50}$
SCF^b [51]	$7,55\,10^{-3}$	$9,79\,10^{23}$	$> 5,40\,10^{50}$
B3LYP^b [51]	$6,25\,10^{-3}$	$1,08\,10^{24}$	$> 6,65\,10^{50}$

^{a}Le moment M_4^{iso} expérimental n'étant pas convergé à 300 cm^{-1}, il n'a pu être qu'estimé grâce à une extrapolation graphique des intensités consistant à introduire un point fictif à 600 cm^{-1} : $I^{iso}(600) = 2\,10^{-62}$ cm^6.

^{b}Les moments théoriques ont été obtenus par intégration des quantités $I^{iso} \times \nu^n$ jusqu'à 500 cm^{-1}, excepté pour le modèle SAPT dont les intensités n'ont été calculées que jusqu'à 400 cm^{-1}. Lorsque le moment M_4^{iso} n'est pas parfaitement convergé sur l'intervalle exploré, on emploie la notation "$>$" si la valeur indiquée du moment est jugée proche de la convergence parfaite, "$\gg$" si elle en est très éloignée.

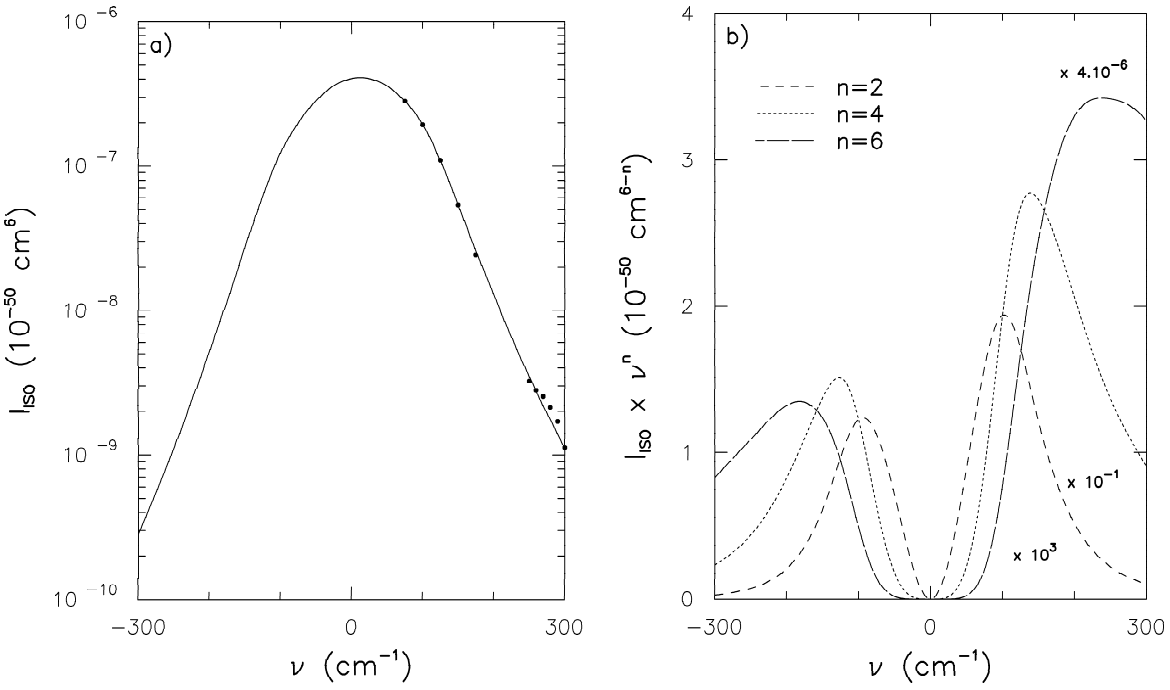

Figure 3.12 : Quantités $I_{NeAr}^{iso}(\nu) \times \nu^n$ (cm^{6-n}) intégrées dans les calculs des différents moments spectraux expérimentaux (donc quantiques) isotropes du $NeAr$, donnés par Éq. 3.35. (a) : $n = 0$ (———) - (b) : $n = 2$ (– – – –), $n = 4$ (· · · · · ·) et $n = 6$ (— — —).

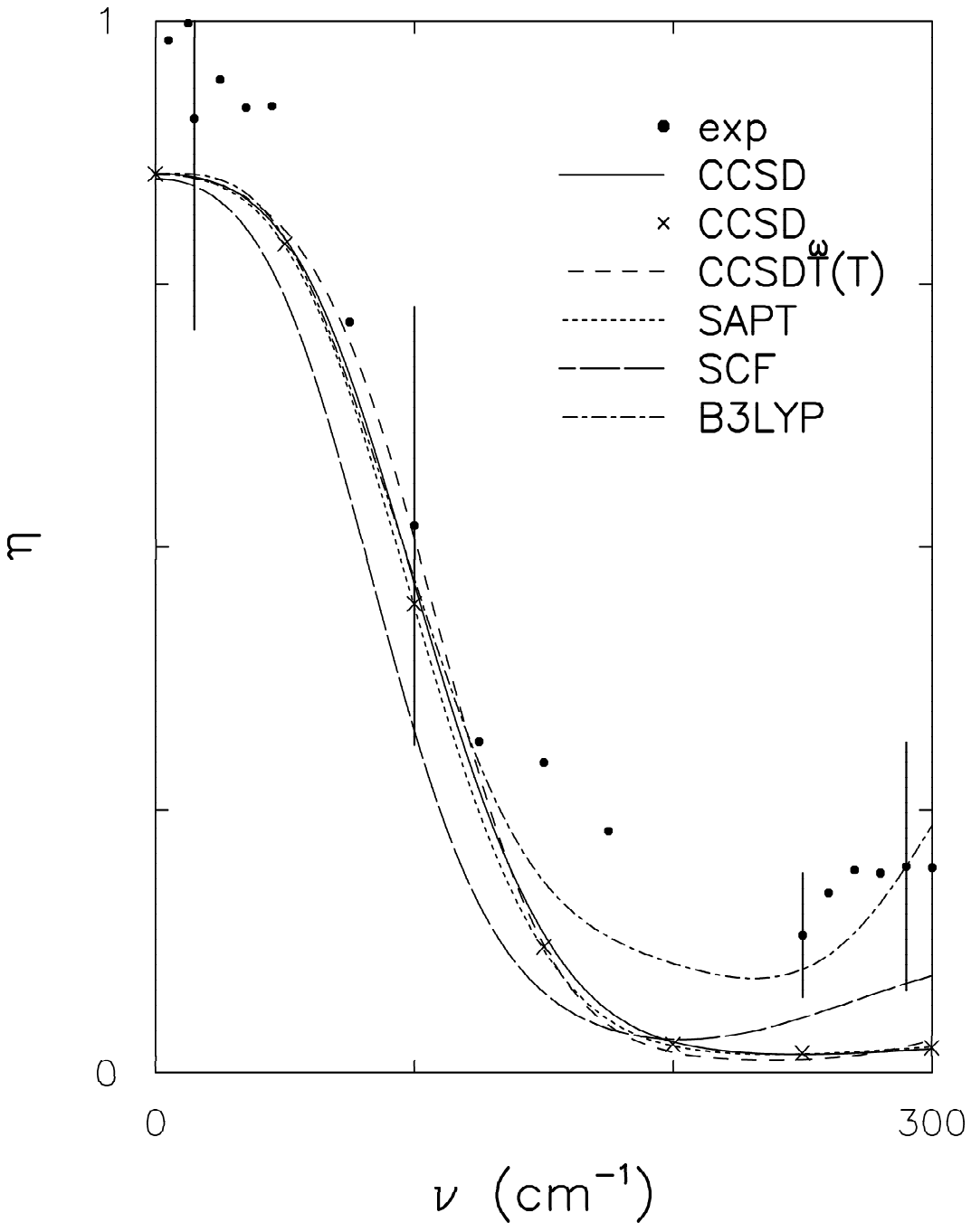

Figure 3.13 : Rapport de dépolarisation η_{NeAr} du système $NeAr$, en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}). L'expérience (•) à température ambiante est comparée aux profils théoriques calculés à partir de tous les modèles de polarisabilité induite existants pour le système $NeAr$: modèles *ab initio* post-HF CCSD (———) [48], $CCSD_\omega$ (×) [48], CCSD(T) (– – – –) [51], SCF (— — —) [51] ; modèle SAPT (· · · · · ·) [72] ; modèle de DFT B3LYP (– · – · –) [51].

3.3.2 Spectres anisotropes $(Kr)_2$, $(Xe)_2$ et $KrXe$

Lors de l'étude expérimentale en mélange Kr : Xe, seul le spectre anisotrope a pu être extrait. Cette extraction a été réalisée selon la procédure 3.22 à partir de nos intensités de diffusion totales enregistrées en mélange, $I^{\parallel}_{(2)}$, et de nos propres enregistrements en gaz purs krypton, $I^{\parallel}_{KrKr}$, et xénon, $I^{\parallel}_{XcXc}$. Le krypton et le xénon, comme tous les gaz atomiques purs, ont déjà fait l'objet d'études CILS expérimentales et théoriques par d'autres équipes [10, 14, 113, 130, 131]. Afin de vérifier ces données et d'éventuellement étendre un peu le domaine spectral sondé, nous avons enregistré ces spectres pour la première fois au POMA puis les avons comparés aux réponses spectrales de récents modèles *ab initio* de polarisabilité induite. Nos données expérimentales sur le krypton et le xénon anisotropes se sont avérées très compatibles avec les données accessibles [10, 130, 131].

Spectres anisotropes en gaz purs krypton et xénon

Dans ce paragraphe, nous présentons les spectres enregistrés en krypton et xénon purs lors de cette thèse. Cependant, l'étude des gaz purs n'étant pas notre principal objet, nous ne réalisons pas une étude

Tableau 3.5 : Domaines de fréquences Raman sondées, de densités étudiées, détecteur et temps de comptage employés pour les enregistrements en krypton pur.

intervalle Raman ν (cm^{-1})	domaine de densité[a] ρ_{Kr} (amagat)	détecteur et ouverture des fentes[c] (μ m)	domaine de temps de comptage (s)
$4-16$	$2-30$	PM $(100, 110, 110, 100)$	$7-120$
$20-40$	$2-30$	PM $(250, 500, 500, 500)$	$7-480$
$50-70$	$5-30$	PM $(250, 500, 500, 1000)$	$60-480$
$80-100$	$15-40$	PM $(250, 500, 500, 1000)$	$120-960$
$110-135$	40	PM $(250, 500, 500, 1000)$	1440

Tableau 3.6 : Domaines de fréquences Raman sondées, de densités étudiées, détecteur et temps de comptage employés pour les enregistrements en xénon pur.

intervalle Raman ν (cm^{-1})	domaine de densité[b] ρ_{Xe} (amagat)	détecteur et ouverture des fentes[c] (μ m)	domaine de temps de comptage (s)
$4-16$	$2-23$	PM $(100, 110, 110, 100)$	$3-120$
$20-40$	$2-23$	PM $(250, 500, 500, 500)$	$7-480$
$50-70$	$5-30$	PM $(250, 500, 500, 1000)$	$60-480$
$80-100$	$15-30$	PM $(250, 500, 500, 1000)$	960
$110-135$	30	PM $(250, 500, 500, 1000)$	1440

[a] ρ_{Kr} est la densité du krypton.

[b] ρ_{Xe} est la densité du xénon.

[c] notation : PM(F_1,F_2,F_3,F_4).

théorique exhaustive de ces systèmes homonucléaires. Une seule référence de polarisabilité, la plus récente et la plus élaborée recensée, est testée spectralement pour chacun d'eux.

Les tableaux 3.5 et 3.6 récapitulent, respectivement pour le krypton et pour le xénon, les conditions expérimentales de densité et d'ouverture des fentes du spectromètre employées pour chaque domaine fréquentiel sondé.

Les spectres anisotropes ont été enregistrés de 4 à 135 cm^{-1} pour le krypton et de 4 à 130 cm^{-1} pour le xénon. L'expérience représentée Figures 3.14 et 3.15, respectivement pour le krypton et pour le xénon, est comparée aux profils simulés à partir des modèles publiés par Maroulis *et al* : SCF/[8s7p6d5f] et MP2/[8s7p6d5f] pour le krypton [50], B3LYP/[9s8p7d5f] et MP2/[9s8p7d5f] pour le xénon [52]. L'expérience et ses barres d'erreur expérimentale ainsi que les intensités anisotropes théoriques sont données dans le Tableau J.4 de l'Annexe J pour le krypton et dans le Tableau J.5 pour le xénon. Les expériences antérieures de Frommhold *et al* [10, 130] et Zoppi *et al* [131] sont également données pour comparaison. En premier lieu, on observe une excellente concordance entre nos résultats expérimentaux et ceux des travaux antérieurs. L'écart maximal observé est de 9% à 6 cm^{-1} pour le krypton et de 15% à 20 cm^{-1} pour le xénon. Ces écarts sont compris dans nos incertitudes expérimentales. Nous confirmons ainsi leurs données et étendons légèrement le domaine spectral exploré : $4 - 135$ cm^{-1} pour le krypton et $4 - 130$ cm^{-1} pour le xénon, à comparer respectivement aux domaines $5 - 110$ et $8 - 116$ cm^{-1} publiés par Frommhold *et al* (voir aussi le domaine $4 - 100$ cm^{-1} exploré par Zoppi *et al* pour le krypton [131]).

Sur la figure 3.14, le modèle MP2 apparaît comme le plus représentatif des intensités $(Kr)_2$ bien que le spectre MP2 soit inférieur à l'expérience sur l'ensemble du domaine sondé, les écarts théorie/expérience s'accentuant à mesure que ν augmente (on passe d'un écart de 10% aux fréquences intermédiaires à un écart de 36% à 135 cm^{-1}) ; la théorie sort ainsi des incertitudes expérimentales au delà de 100 cm^{-1}. Cependant, ces écarts sont plus élevés si l'on considère la théorie SCF : en moyenne 20% aux fréquences intermédiaires et 43% à 135 cm^{-1}. Par là on observe bien, pour ce système lourd, une nette optimisation de la représentation théorique sur l'ensemble du domaine spectral avec l'augmentation du traitement de la corrélation par la méthode *ab initio* employée. L'utilisation d'une théorie plus sophistiquée et déjà très éprouvée du type CCSD devrait fournir une parfaite représentation de l'anisotropie $(Kr)_2$ en faisant remonter les intensités simulées, particulièrement dans l'aile.

Sur la figure 3.15, un excellent accord théorie/expérience est observé entre l'expérience et le spectre MP2 du système $(Xe)_2$. La théorie est en effet comprise dans les incertitudes expérimentales sur l'ensemble du domaine sondé. En revanche, la théorie B3LYP surestime les intensités anisotropes, comme nous sommes désormais habitués à le constater (écart maximal de 43% à 80 cm^{-1}).

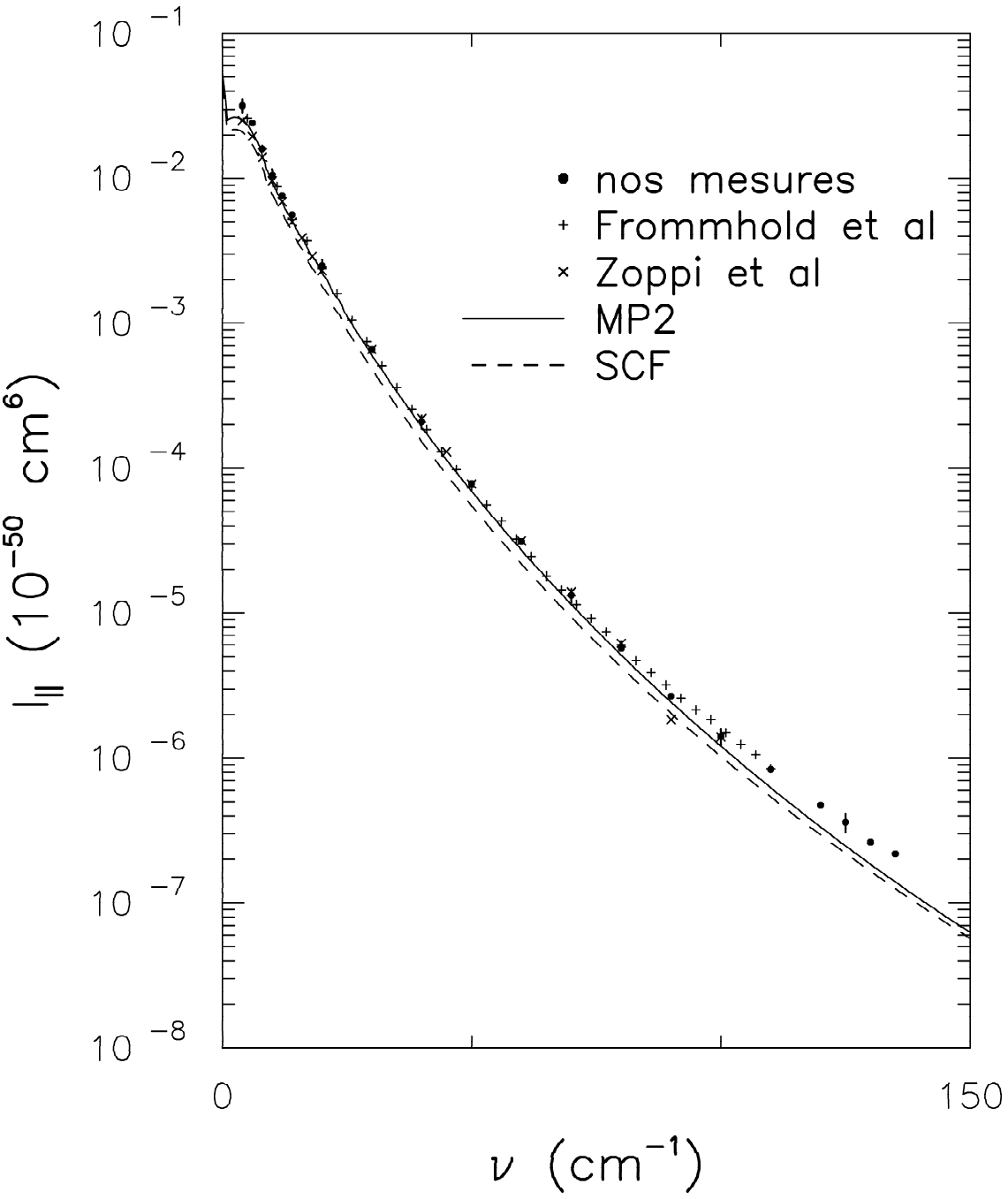

Figure 3.14 : Spectre anisotrope $I^{\parallel}_{KrKr}$ (cm^6) du système $(Kr)_2$, en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}). Nos mesures (•) à température ambiante sont comparées aux données expérimentales de la littérature, (+) [130] et (×) [131], ainsi qu'aux profils théoriques calculés à partir des plus récents modèles de polarisabilité induite existants [50] : MP2 (———), SCF (– – – –).

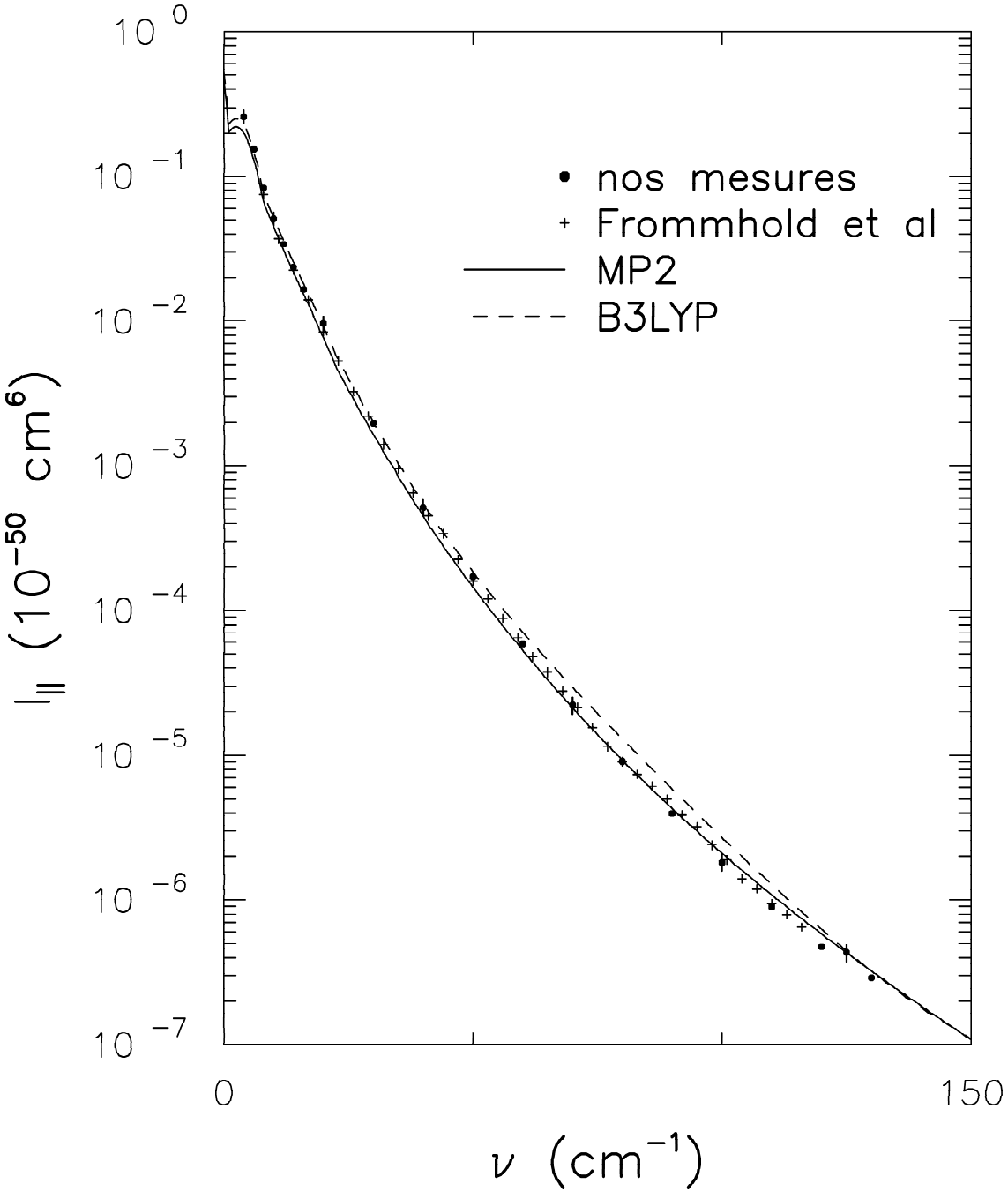

Figure 3.15 : Spectre anisotrope $I^{\parallel}_{XeXe}$ (cm^6) du système $(Xe)_2$, en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}). Nos mesures (•) à température ambiante sont comparées aux données expérimentales de la littérature (+) [130] et aux profils théoriques calculés à partir des plus récents modèles de polarisabilité induite existants [52] : modèle *ab initio* MP2 (———) ; modèle de DFT B3LYP (– – –).

Spectre anisotrope $KrXe$

Les enregistrements des spectres en mélange Kr : Xe ont été réalisés pour seulement un rapport $C = \rho_{Kr}/\rho_{Xe} = x_{Kr}/x_{Xe}$, soit $C = 50/50$. Le Tableau 3.7 récapitule pour chaque domaine fréquentiel sondé les domaines de densités étudiés, le détecteur employé, les caractéristiques des fentes du spectromètre ainsi que les domaines de temps de comptage utilisés.
Les intensités $KrXe$ anisotropes ont pu être extraites sur le domaine $4 - 130$ cm^{-1}. Sur la Figure 3.16 elles sont comparées aux intensités théoriques simulées à partir de deux modèles d'anisotropie $KrXe$: MP2/[8s7p6d5f / 9s8p7d5f] de Haskopoulos *et al* [53] et B3LYP/[6-311+G(3df) / 9s8p7d5f] de Dixneuf *et al* [96]. Les intensités expérimentales sont données dans le Tableau J.6 de l'Annexe J.

Spectre $KrXe$ anisotrope extrait

Tout comme pour les spectres de mélange $NeAr$, on observe sur la figure 3.16 une régularité très satisfaisante des intensités $KrXe$ extraites. On note également que, comme nous l'espérions, la contribution spectrale très importante des dimères a pu être clairement observée expérimentalement, jusqu'à 8 cm^{-1} environ (cf. l'agrandissement de l'intervalle $0 - 20$ cm^{-1} dans l'encart). Lorsque l'on compare l'expérience et la théorie, on constate que les intensités expérimentales sont parfaitement représentées par la théorie MP2 jusqu'à 25 cm^{-1}. Au delà, il semble que la théorie B3LYP simule mieux l'expérience. Cependant, le spectre MP2 reste contenu dans les barres d'erreur expérimentale jusqu'à 100 cm^{-1} (environ 30% d'erreur). On peut là encore supposer qu'un calcul *ab initio* du type CCSD permettrait de faire remonter l'aile spectrale par un traitement plus poussé de la corrélation électronique.

Tableau 3.7 : Domaines de fréquences Raman sondées, de densités étudiées, détecteur et temps de comptage employés pour les enregistrements en mélange Kr : Xe.

intervalle Raman ν (cm^{-1})	domaine de densité[a] ρ (amagat)	détecteur et ouverture des fentes[b] (μm)	domaine de temps de comptage (s)
$4 - 16$	$5 - 30$	PM $(100, 110, 110, 100)$	$1 - 30$
$20 - 50$	$7 - 40$	PM $(250, 500, 500, 500)$	$30 - 240$
$50 - 70$	$15 - 50$	PM $(250, 500, 500, 1000)$	$30 - 240$
$80 - 100$	$20 - 60$	PM $(250, 500, 500, 1000)$	$240 - 480$
$100 - 130$	40	PM $(250, 500, 500, 1000)$	480

[a] ρ est la densité du mélange telle que $\rho = \rho_{Kr} + \rho_{Xe}$, soit $\sim 2\rho_{Kr}$ pour $C \sim 50/50$.

[b] notation : PM(F_1,F_2,F_3,F_4).

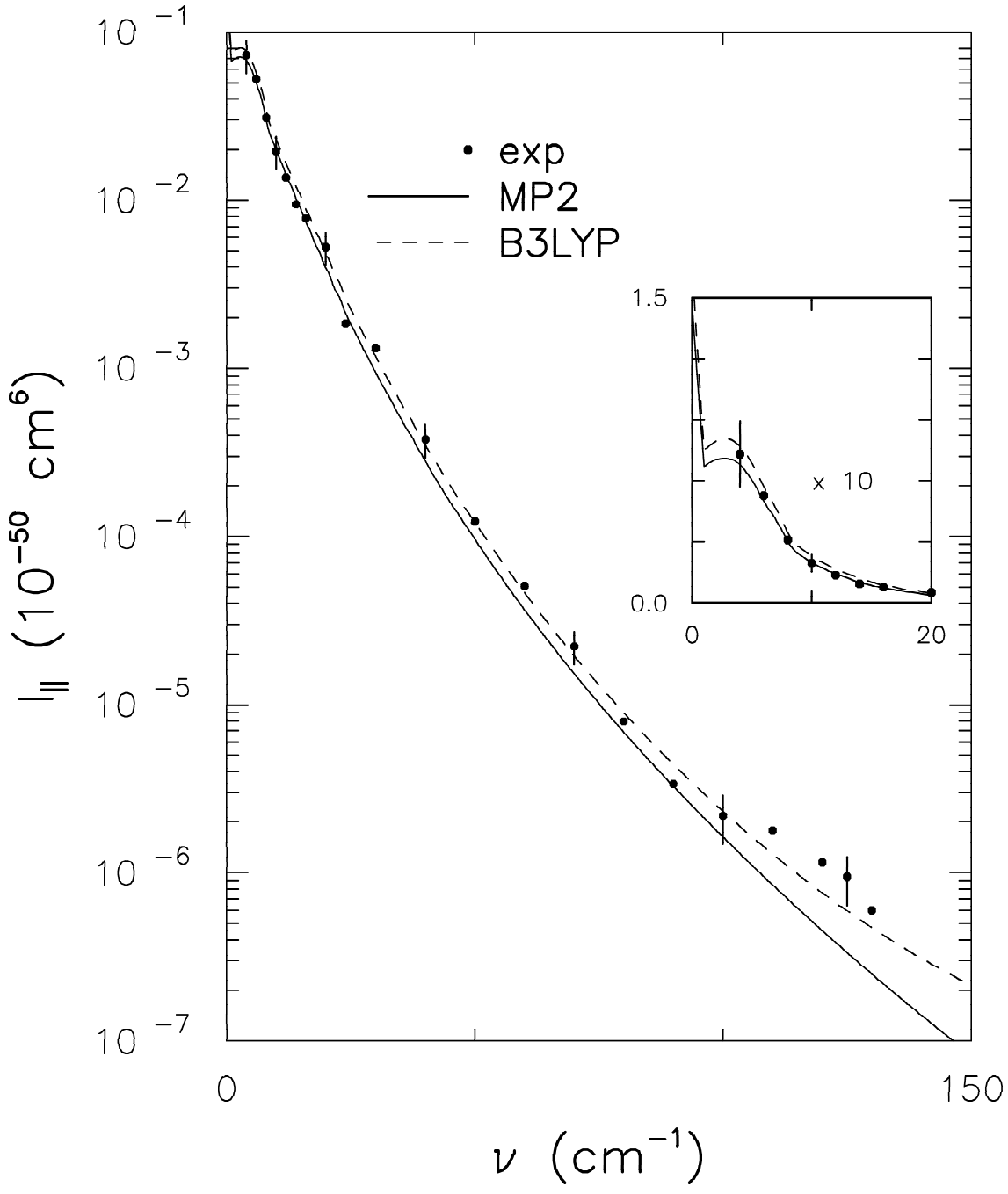

Figure 3.16 : Spectre anisotrope $I^{\parallel}_{KrXe}$ (cm^6) du système $KrXe$, en fonction de la fréquence Raman ν (cm^{-1}). L'expérience (•) à température ambiante est comparée aux profils théoriques calculés à partir de tous les modèles de polarisabilité induite existants pour le système $KrXe$: modèle *ab initio* MP2 (———) [53] ; modèle de DFT B3LYP (– – – –) [96]. Le domaine $0 - 20$ cm^{-1} est agrandi afin de mettre en relief la contribution du spectre des dimères.

Tableau 3.8 : Moments expérimentaux anisotropes du système $KrXe$, $M_n^{\|}$, en $\text{Å}^9\text{s}^{-n}$, pour $n = 0, 2, 4$ (cf. Éq. 3.34). Notre expérience est comparée à la théorie qui comprend la contribution des dimères.

n	0	2	4
exp	$4,87\,10^2 \pm 20\%^a$	$1,48\,10^{27} \pm 20\%$	$4,95\,10^{52} \pm 30\%^b$
MP2^c [53]	$4,60\,10^2$	$1,30\,10^{27}$	$3,77\,10^{52}$
B3LYP^c [96]	$5,26\,10^2$	$1,57\,10^{27}$	$\gg 6,04\,10^{52}$

^{a}Attention : en raison de l'impossibilité technique de détecter le signal à proximité de la fréquence Rayleigh, le moment expérimental d'ordre 0 calculé ne peut tenir compte de la totalité du spectre des dimères, notamment entre -4 et 4 cm^{-1}, contrairement aux moments théoriques.

^{b}Le moment $M_4^{\|}$ expérimental n'étant pas convergé à 125 cm^{-1}, il n'a pu être qu'estimé grâce à une extrapolation graphique des intensités consistant à introduire un point fictif à 250 cm^{-1} : $I^{\|}(250) = 10^{-59}$ cm^6.

^{c}Les moments théoriques ont été obtenus par intégration des quantités $I^{\|} \times \nu^n$ jusqu'à 400 cm^{-1}. Lorsque le moment $M_4^{\|}$ n'est pas parfaitement convergé sur cet intervalle, on emploie la notation "$>$" si la valeur indiquée du moment est jugée proche de la convergence parfaite, "$\gg$" si elle en est très éloignée.

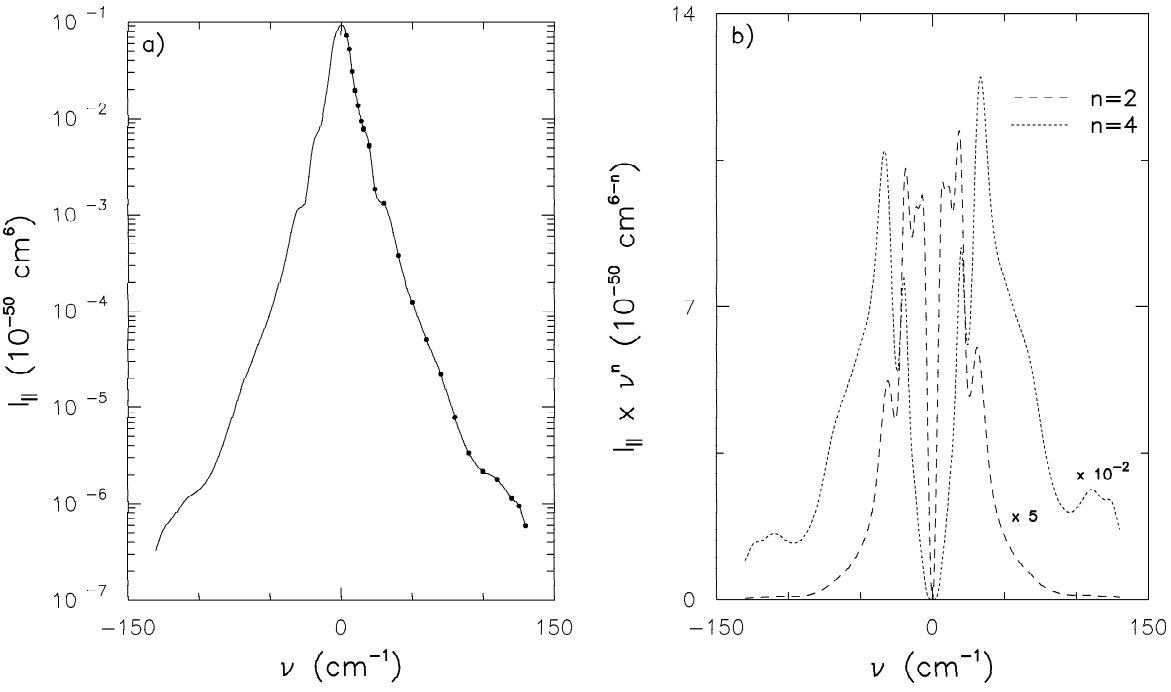

Figure 3.17 : Quantités $I^{\|}(\nu) \times \nu^n$ (cm^{6-n}) intégrées dans les calculs des différents moments spectraux expérimentaux (donc quantiques) anisotropes du système $KrXe$, donnés par Éq. 3.34.

(a) : $n = 0$ (———) - (b) : $n = 2$ (– – – –) et $n = 4$ (· · · · · ·).

Moments spectraux $KrXe$ anisotropes

Les quantités $I^{\parallel}(\nu) \times \nu^n$ impliquées dans le calcul des moments anisotropes expérimentaux, donc quantiques, d'ordre $n = 0, 2$ et 4 sont tracées en fonction de la fréquence sur la Figure 3.17. On constate une convergence parfaite des moments d'ordre 0 et 2 puis une convergence incomplète du moment d'ordre 4. Ce dernier est donc estimé en extrapolant graphiquement les intensités expérimentales jusqu'à 250 cm^{-1}. Les moments d'ordres pairs obtenus après intégration de ces quantités sur l'ensemble du domaine Raman sont répertoriés dans le Tableau 3.8 et comparés aux moments calculés à partir des profils théoriques. Pour les théories MP2 et B3LYP, on mesure des écarts théorie/exprérience respectifs de 6 et 8% sur $M_0^{\parallel}$, 12 et 6% sur $M_2^{\parallel}$ et 24 et $\gg$ 21% sur $M_4^{\parallel}$. La théorie MP2 est donc la plus représentative du moment d'ordre 0, la théorie B3LYP du moment d'ordre 2. La valeur indicative du moment d'ordre 4 relatif à la théorie B3LYP n'étant pas une valeur convergée, il est difficile de conclure quant à la meilleure représentation du moment d'ordre 4 par l'une ou l'autre des théories. Cependant, l'étude seule des moments d'ordre 0 et 2 suffit à confirmer la tendance que nous avons observée directement sur les spectres : les basses fréquences anisotropes $KrXe$ sont mieux représentées par la théorie MP2, l'aile spectrale par la théorie B3LYP.

3.4 Conclusion

Lors de cette thèse, les profils de diffusion de la lumière induits par collisions $NeAr$ et $KrXe$ ont été enregistrés. Grâce à une démarche expérimentale délicate et rigoureuse ils ont pu être convenablement extraits du signal total diffusé par l'échantillon de mélange, en unité absolue. Les profils résultants ont montré une régularité très satisfaisante sur l'ensemble du domaine sondé, malgré la présence d'un intervalle insondable entre les limites de fin et de début d'utilisation des deux modes de détection, respectivement du PM et de la caméra CCD.

Pour les systèmes hétéronucléaires étudiés, aucun modèle de polarisabilité d'interaction induite recensé n'est satisfaisant sur l'ensemble du domaine Raman sondé.

Pour le $NeAr$ on observe cependant de manière générale que la meilleure approche est obtenue par les méthodes *ab initio* les plus complètes du point de vue du traitement de la corrélation électronique : CCSD, CCSD(T) ou encore SAPT. La même observation sera logiquement faite sur les spectres des gaz purs néon et argon (cf. Chapitre 4). Bien que surévaluant systématiquement l'expérience, la théorie B3LYP s'est révélée être un bon outil pour une description qualitative de la polarisabilité induite $NeAr$.

Le $KrXe$, beaucoup plus complexe électroniquement, n'a pu être (techniquement) traité par les calculateurs *ab initio* qu'à un niveau de théorie maximal MP2. Un traitement relativiste de la corrélation électronique serait nécessaire afin de faire parfaitement coïncider la théorie et l'expérience dans l'aile.

De ces compatibilités partielles théorie/expérience naît naturellement l'idée de proposer nos propres modèles de polarisabilité semi-empiriques, parfaitement compatibles avec nos spectres expérimentaux. Ce besoin se fait surtout sentir pour le système $NeAr$ dont notre étude CILS a montré les écarts théorie/expérience les plus importants. Dans ce but, nous avons développé une nouvelle technique d'inversion spectrale multi-paramétrée qui va être décrite dans le chapitre suivant. Avant d'envisager d'appliquer

cette procédure au système hétéronucléaire $NeAr$, l'étude du comportement de notre inversion pour le traitement des polarisabilités homonucléaires $(Ne)_2$ et $(Ar)_2$ est une étape incontournable.

Chapitre 4

Inversion spectrale

Contrairement à la polarisabilité d'une molécule diatomique stable, qui est une constante, celle d'une paire atomique en interaction faible est fonction de la distance interatomique r. Pour une paire atomique (et *a fortiori* pour tout système poly-atomique fait d'espèces en faibles interactions) un calcul fiable des invariants du tenseur de la polarisabilité induite β et α, respectivement appelés anisotropie et trace de la polarisabilité induite, implique une prise en compte appropriée des polarisation, dispersion, induction, échange et corrélation électronique, recouvrement orbitalaire, ou tout autre effet de charges ou contributions de pénétration, aussi bien au niveau de l'intra-système qu'au niveau de l'inter-système [31, 32, 33]. De surcroît, aux courtes séparations pour lesquelles les orbitales se mélangent fortement et les effets quantiques deviennent prépondérants, cette tâche devient délicate et nécessite des calculs de chimie quantique fastidieux et des approches variationnelles ou perturbatives élaborées [5, 42, 43, 56, 60, 63, 93, 132, 133]. Même pour des paires atomiques modérément complexes telles que $(Ne)_2$ et $(Ar)_2$, le nombre d'électrons impliqués est déjà trop élevé pour qu'un calcul fiable d'invariant soit obtenu lorsque l'on approche de la limite des atomes unifiés. Des moyens numériques lourds doivent donc être mobilisés pour leur traitement [42, 43, 47].

D'autre part, l'ensemble de l'information contenue dans les fonctions β et α se voit distribué dans deux fonctions spectrales, respectivement $I^{\|}(\nu)$ et $I^{iso}(\nu)$ – les analogues des invariants du tenseur de la polarisabilité induite dans le ν-espace réciproque. Bien que cette conversion nécessite des transformations de Fourier appropriées ou des calculs d'éléments matriciels au carré intégrés sur l'énergie et correctement pondérés (selon qu'un cadre classique ou quantique est adopté), ce passage peut être plus simplement compris à travers les relations symboliques suivantes :

$$I^{\|} \propto \frac{2}{15}\beta^2 \; ; \; I^{iso} \propto \alpha^2 \tag{4.1}$$

Les fonctions $I^{\|}(\nu)$ et $I^{iso}(\nu)$ sont communément appelées profils anisotrope et isotrope. Elles sont mesurées en cm^6 ; on met ainsi en exergue l'équivalence entre les profils spectraux et les polarisabilités au carré. Étant donné que les spectres de diffusion de la lumière induite par collisions sont les signatures des propriétés d'interaction de l'échantillon, la spectroscopie CILS est un moyen efficace de déduire des modèles de propriétés induites par collisions pour des fluides van der Waals denses ou dilués. De tels

modèles sont qualifiés ci-après de modèles *semi-empiriques*, par opposition aux propriétés dérivant de calculs de chimie quantique.

Durant les dix dernières années, notre équipe a étudié les spectres CILS d'une grande variété de gaz atomiques. L'impressionnante étendue des domaines de fréquence Raman ν sondés, la fine précision des intensités enregistrées et leur calibration en unité absolue sont les tenants de notre savoir-faire et constituent les principaux avantages du dispositif expérimental que le groupe a conçu, développé, utilisé, et récemment amélioré [2, 103, 134, 135]. Cette performance répond à la principale exigence de notre procédure d'inversion [46] : les profils précis doivent être connus sur un large domaine spectral afin d'extraire des moments spectraux convenablement convergés qui viendront nourrir la procédure. Deux autres conditions doivent être remplies afin d'optimiser la qualité de l'inversion : un modèle de potentiel d'interaction fiable $V(r)$ doit être disponible pour le gaz considéré et une fonction de la séparation r, simple mais représentative du système, doit être employée pour imiter l'invariant de la polarisabilité induite, $\beta(r)$ ou $\alpha(r)$.

Dans ce chapitre, nous détaillerons le principe de notre inversion basée sur une procédure itérative Newton-Raphson généralisée à $n = 4$ paramètres libres. Au fur et à mesure des itérations, on converge vers les paramètres optimaux qui feront coïncider simultanément les n moments radiaux, fonctionnelles de l'invariant, sur les n moments expérimentaux. Enfin, nous exposerons les modèles *semi-empiriques* dynamiques ainsi obtenus pour les systèmes $(Ar)_2$ et $(Ne)_2$, anisotropes et isotropes. Nous discuterons leur comparaison avec les modèles *ab initio* de la littérature. Parmi ces derniers, nous conclurons que seuls les calculs de chimie quantique les plus sophistiqués, utilisant des niveaux de théorie type coupled-cluster de simples et doubles excitations (CCSD), parviennent à approcher la description exacte des propriétés d'interaction induite pour les deux systèmes. D'autre part, l'étude de ces polarisabilités homonucléaires via notre inversion constitue une étape indispensable dans le but d'employer cette dernière pour décrire la polarisabilité hétéronucléaire $NeAr$. L'étude unique de ce système par spectroscopie CILS, qui a constitué la majeure partie de ce travail de thèse (présentée dans les Chapitres 2 et 3), a en effet révélé une incapacité des divers modèles de chimie quantique existants à rendre parfaitement compte de l'expérience sur l'ensemble du domaine sondé.

4.1 Principe de l'inversion

4.1.1 Moments radiaux classiques

Pour des fonctions de potentiel d'interaction et d'anisotropie de la polarisabilité induite données, les expressions radiales des quatre premiers moments classiques anisotropes non nuls $M_{2n}^{\parallel}$ $(n = 0, 1, 2, 3)$ s'écrivent [136, 137] :

$$M_0^{\parallel} = 4\pi \int_0^{\infty} \beta^2 g(r) r^2 dr \tag{4.2}$$

$$M_2^{\parallel} = \frac{4\pi k_B T}{\mu} \int_0^{\infty} \left[\beta'^2 + 6 \left(\frac{\beta}{r} \right)^2 \right] g(r) r^2 dr \tag{4.3}$$

$$\begin{aligned} M_4^{\parallel} = 4\pi \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \int_0^{\infty} \Bigg[& 3\beta''^2 + \left(\frac{32}{r^2} - \frac{4U'}{r} + U'^2 \right) \beta'^2 + \frac{120}{r^4} \beta^2 \\ & + \left(\frac{4}{r} - 2U' \right) \beta' \beta'' - \frac{12}{r^2} \beta \beta'' + \left(\frac{12U'}{r^2} - \frac{96}{r^3} \right) \beta \beta' \Bigg] g(r) r^2 dr \end{aligned} \tag{4.4}$$

$$\begin{aligned} M_6^{\parallel} = 4\pi \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^3 \int_0^{\infty} \Bigg[& 15\beta'''^2 + \left(\frac{234}{r^2} - \frac{36}{r} U' + 9U'^2 \right) \beta''^2 \\ & + \left(\frac{2448}{r^4} - \frac{216}{r^3} U' + \frac{24}{r^2} U'' + \frac{54}{r^2} U'^2 + U''^2 \right) \beta'^2 \\ & + \left(\frac{7560}{r^6} - \frac{432}{r^5} U' + \frac{24}{r^4} U'^2 \right) \beta^2 \\ & + \left(\frac{36}{r} - 18U' - 3U'' \right) \beta''' \beta'' - \frac{144}{r^2} \beta''' \beta' \\ & + \frac{216}{r^3} \beta''' \beta + \left(-\frac{792}{r^3} + \frac{36}{r^2} U' - \frac{6}{r} U'' + 6U'U'' \right) \beta'' \beta' \\ & + \left(\frac{648}{r^4} - \frac{144}{r^3} U' \right) \beta'' \beta \\ & + \left(-\frac{8208}{r^5} + \frac{792}{r^4} U' - \frac{36}{r^3} U'' - \frac{72}{r^3} U'^2 \right) \beta' \beta \Bigg] g(r) r^2 dr \end{aligned} \tag{4.5}$$

où $g(r) = \exp(-U)$ est la fonction de distribution radiale classique et $U = V(r)/k_B T$ est un potentiel d'interaction sans dimension. Les quantités k_B, μ et T représentent respectivement la constante de Boltzmann, la masse réduite de la paire atomique et la température de l'échantillon.

Pour des fonctions de potentiel d'interaction et de trace de la polarisabilité induite données, seules les expressions radiales des trois premiers moments classiques isotropes non nuls M_{2n}^{iso} $(n = 0, 1, 2)$ ont été trouvées dans la littérature [137]. Afin de converger vers un modèle de trace suffisamment élaboré, une quatrième donnée macroscopique a été exploitée ; il s'agit du second coefficient du viriel de réfractivité, B_R. Ce faisant, le challenge de notre inversion isotrope consiste à produire un modèle de trace qui concilie les données CILS du groupe avec les données de réfractivité d'autres équipes. De nombreuses expériences de réfractivité sont en effet recensées dans la littérature pour l'ensemble des gaz rares purs. Malheureusement, leur compilation révèle souvent une grande dispersion expérimentale du B_R, compromettant l'établissement de modèles de traces *semi-empiriques* universels. Ici, la démonstration sera faite qu'un modèle satisfaisant à nos exigences spectrales et à un B_R raisonnablement représentatif des données de réfractivité compilées peut naître de l'inversion. Pour une température donnée, la dépendance de B_R avec

la pulsation du champ excitateur ω s'écrit [42] :

$$B_R(\omega) = B_\varepsilon + \omega^2 B_R^{(2)} + ... \tag{4.6}$$

Dans cette expression, le second coefficient du viriel diélectrique B_ε est le terme du développement non corrigé en fréquence et $B_R^{(2)}$ est la contribution de dispersion. Leurs valeurs théoriques pour une température donnée se calculent de la manière suivante :

$$B_\varepsilon = \frac{8\pi^2 N_A^2}{3} \int_0^\infty \alpha(0) g(r) r^2 dr \tag{4.7}$$

$$B_R^{(2)} = \frac{8\pi^2 N_A^2}{3} \int_0^\infty \Delta S_\alpha(-4) g(r) r^2 dr \tag{4.8}$$

où $\alpha(0)$ et $\Delta S_\alpha(-4)$ sont respectivement la trace statique et le moment de Cauchy d'ordre 4 de la trace de la polarisabilité induite, fonctions de la séparation r.

Pour des fonctions données de potentiel d'interaction et de trace dynamique de la polarisabilité induite, les expressions radiales des trois premiers moments classiques isotropes non nuls M_{2n}^{iso} $(n = 0, 1, 2)$ et du second coefficient du viriel de réfractivité B_R s'écrivent respectivement [137] :

$$M_0^{iso} = 4\pi \int_0^\infty \alpha^2 g(r) r^2 dr \tag{4.9}$$

$$M_2^{iso} = \frac{4\pi k_B T}{\mu} \int_0^\infty \alpha'^2 g(r) r^2 dr \tag{4.10}$$

$$M_4^{iso} = 4\pi \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 \int_0^\infty \left[3\alpha''^2 + \left(\frac{8}{r^2} - \frac{4U'}{r} + U'^2\right)\alpha'^2 + \left(\frac{4}{r} - 2U'\right)\alpha'\alpha''\right] g(r) r^2 dr \tag{4.11}$$

$$B_R = \frac{8\pi^2 N_A^2}{3} \int_0^\infty \alpha g(r) r^2 dr \tag{4.12}$$

Les formules classiques des moments $M_{2n}^{\parallel}$ et M_{2n}^{iso} ci-dessus sont beaucoup plus simples que les formules semi-classiques ou encore purement quantiques correspondantes. Cependant, elles sont formellement incorrectes et pour les n les plus élevés elles engendrent des écarts importants aux valeurs exactes, soit aux valeurs quantiques. Du fait de l'équivalence entre les représentations "en coordonnée" et "en fréquence", les moments radiaux de chaque ordre calculés grâce aux formules exactes (donc quantiques, non données ici) et grâce aux vrais invariants et surfaces de potentiels doivent être identiques aux moments extraits des spectres expérimentaux anisotropes et isotropes, respectivement $I_{\text{exp}}^{\parallel}(\nu)$ et $I_{\text{exp}}^{iso}(\nu)$. Ces *moments* s'écrivent à l'ordre n :

$$M_{n,\text{exp}}^{\parallel} = \frac{15}{2} \frac{1}{k_0} \frac{(2\pi c)^n}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} I^{\parallel}(\nu) \frac{\nu^n}{(\nu_0 - \nu)^3} d\nu \tag{4.13}$$

$$M_{n,\text{exp}}^{iso} = \frac{1}{k_0} \frac{(2\pi c)^n}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} I^{iso}(\nu) \frac{\nu^n}{(\nu_0 - \nu)^3} d\nu \tag{4.14}$$

où $k_0 = 2\pi\nu 0$ et $k_s = 2\pi(\nu_0 - \nu)$ sont respectivement les normes des vecteurs d'ondes absolus de la lumière excitatrice ($\nu_0 = 19436$ cm^{-1}) et de la lumière diffusée et c la célérité de la lumière dans le vide[1].

[1] ν désigne le nombre d'onde de diffusion relatif à l'excitation, mais il est abusivement appelé "fréquence" Raman.

Les moments anisotropes et isotropes calculés respectivement à partir des expressions classiques 4.2-4.5 et 4.9-4.11 doivent aussi rester conformes aux moments extraits d'un profil spectral simulé de manière classique et utilisant les mêmes modèles de potentiels et d'invariants. Grâce à cette propriété (dont la validité sera confirmée *a posteriori*), nous sommes capables de traiter le problème dans le cadre d'une théorie classique des moments, simplifiant ainsi largement sa mise en place mathématique et numérique[2].

4.1.2 Approximation des profils spectraux "classiques"

Par opposition aux spectres exacts, donc quantiques, les spectres collisionnels classiques sont symétriques par rapport à l'origine des fréquences (fréquence excitatrice). En théorie, il existe une infinité de procédures de "symétrisation" spectrale et donc une infinité de profils classiques approchés résultants, mais un seul profil classique vrai [138]. Parmi les procédures d'approximation du profil classique les plus simples et les plus répandues on trouve les options suivantes :

$$I_c(|\nu|) = \frac{k_B T}{hc|\nu|} \times I_{\exp}(|\nu|) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{hc|\nu|}{k_B T}\right)\right] \tag{4.15}$$

$$I_c(|\nu|) = I_{\exp}(|\nu|) \times \exp\left(-\frac{hc|\nu|}{2k_B T}\right) \tag{4.16}$$

$$I_c(|\nu|) = \frac{1}{2} I_{\exp}(|\nu|) \times \left[1 + \exp\left(-\frac{hc|\nu|}{k_B T}\right)\right] \tag{4.17}$$

où $I_{\exp}(|\nu|)$ est le profil quantique expérimental (enregistré uniquement dans la partie Stokes) et $I_c(|\nu|)$ l'approximation du spectre classique que l'on veut obtenir. Dans un cadre classique, la partie anti-Stokes du profil est le parfait symétrique de la partie Stokes. Elle s'obtient simplement selon $I_c(-|\nu|) = I_c(|\nu|)$. En pratique, pour des valeurs de ν pas trop élevées, les profils "classiques" construits artificiellement grâce à chacune des trois procédures 4.15, 4.16 et 4.17 peuvent difficilement être distingués du véritable profil classique. Une étude comparée relative à l'utilisation de ces trois procédures dans le cadre de notre inversion a été menée pour le premier système étudié, l'argon anisotrope. Comme nous le verrons ci-après, aucun écart significatif n'a été observé entre les trois modèles d'anisotropie résultants, ce malgré l'étendue conséquente du domaine fréquentiel sondé par l'expérience [8]. Finalement, la procédure 4.15 a été préférée car elle constitue une des meilleures approximations du profil classique. En effet, à température ambiante cette procédure fournit un I_c qui surestime le véritable profil classique de seulement 5% à la fréquence Raman maximale sondée par notre groupe, soit 400 cm^{-1}. D'autre part, la procédure 4.16 constitue une limite inférieure utile à notre approximation en ne s'écartant jamais de plus de 10% du véritable profil classique. Enfin, la procédure 4.17 produit par construction des moments "classiques" qui sont égaux aux moments quantiques correspondants. Cette propriété ne pouvant être, par définition, une propriété d'un profil classique, la procédure 4.17 ne peut en aucun cas constituer une bonne approximation du profil classique. De surcroît, la procédure 4.17 détériore rapidement les intensités qui s'écartent de plus de 10%

[2]Comme discuté dans le paragraphe 2.4.1 du Chapitre 2, l'approximation $k_0 k_s^3 = k_0(2\pi)^3(\nu_0 - \nu)^3 \sim k_0^4$ n'a en réalité qu'une infime influence sur les moments calculés lorsqu'on se place dans le cadre d'une théorie classique des moments, ce au moins jusqu'à l'ordre $n = 6$. Notre procédure d'inversion se situant dans un cadre classique, cette approximation est parfaitement justifiée. Les résultats numériques publiés dans cette thèse ont été obtenus à partir de cette approximation.

du profil classique vrai à 200 cm^{-1} et de plus de 40% à 400 cm^{-1}. Selon Frommhold [138], comparée aux deux autres procédures, la procédure 4.17 est de loin la moins désirable pour analyser des mesures réalisées sur un large domaine fréquentiel.

Pour le succès de la procédure, la fiabilité des entrées est indispensable. Afin d'assurer que les moments spectraux ont convenablement convergé sur l'intervalle fréquentiel sondé par l'expérience nous traçons systématiquement les quantités $I_c \times \nu^{2n}$, fonctions intégrées lors du calcul des moments spectraux "classiques" d'ordre $2n$, où $n = 0, 1, 2$ voire 3. Ce n'est qu'une fois l'évanouissement de ces quantités constaté sur l'intervalle sondé que la convergence des moments peut être assurée et ces derniers introduits comme entrées dans l'inversion.

4.1.3 Les fonctions des invariants de la polarisabilité induite

Les fonctions paramétrées $\beta(r)$ et $\alpha(r)$ se sont avérées inhérentes au système étudié. Nous verrons par exemple que le profil anisotrope du néon, caractérisé par une inflexion marquée des intensités autour de 250 cm^{-1} [6], nécessite la prise en compte dans $\beta(r)$ d'un terme d'interaction d'échange plus complexe que ceux des autres gaz atomiques. Cependant, tous les modèles *semi-empiriques* présentés dans ce chapitre découlent d'une base commune, indépendante des paramètres à ajuster. Pour un gaz pur elle s'écrit :

$$\beta(r) = \beta_{DID} + \frac{\gamma C_6}{3\alpha_\omega r^6} + \frac{24\alpha_\omega^2 C_q}{r^8} + h(\mathbf{X}; r) \tag{4.18}$$

$$\alpha(r) = \alpha_{DID} + \frac{5\gamma C_6}{9\alpha_\omega r^6} + \frac{20\alpha_\omega^2 C_q}{r^8} + k(\mathbf{X}; r) \tag{4.19}$$

où α_ω est la polarisabilité atomique dynamique de l'espèce à la longueur d'onde expérimentale (514,5 nm), γ est la seconde hyper-polarisabilité atomique, C_q est la polarisabilité quadripolaire et C_6 est le premier coefficient du développement de l'énergie d'interaction de dispersion à longue portée. β_{DID} et α_{DID} représentent les classiques composantes dipôle-induit dipôle (DID) qui dominent la polarisabilité aux grandes séparations. Notons que C_6 doit être introduit en valeur absolue afin que les corrections au développement multipolaire en r^{-6}, représentant les changements dans la polarisabilité intrinsèque de chaque atome liés à la présence de l'autre, soient prises en compte positivement telles que Buckingham les a introduites [127]. Seules les contributions classiques aux termes en r^{-8} ont ici été utilisées. Ces dernières sont dues au champ à l'endroit du premier atome, résultant du moment quadripolaire induit à l'endroit du second par le gradient de champ résultant lui-même du dipôle induit dans le premier atome [127]. Les fonctions h et k contiennent enfin les quatre paramètres à ajuster sur les données expérimentales. Ils sont regroupés dans le vecteur $\mathbf{X}$. h et k incluent systématiquement une exponentielle évanescente qui mime le célèbre terme d'interaction d'échange. Ce dernier est sensé décrire efficacement les effets d'échange électronique et de recouvrement orbitalaire aux faibles séparations et est supposé inclure, de manière effective, une partie de la corrélation électronique omise par les méthodes *ab initio* les plus basiques. Afin de limiter les effets d'approximation dus aux développements limités de Taylor, les composantes DID des invariants ont été introduites dans leur forme compacte et non dans leur forme asymptotique. Pour les

gaz purs traités ci-après elles s'écrivent [1] :

$$\beta_{DID} = \frac{6\alpha_\omega^2}{r^3} \times \frac{1}{1 - \frac{\alpha_\omega}{r^3} - \frac{2\alpha_\omega^2}{r^6}} \tag{4.20}$$

$$\alpha_{DID} = \frac{4\alpha_\omega^3}{r^6} \times \frac{1}{1 - \frac{\alpha_\omega}{r^3} - \frac{2\alpha_\omega^2}{r^6}} \tag{4.21}$$

Notons que dans le cas particulier d'un système hétéroatomique ab, les formes compactes des composantes DID des invariants sont données par :

$$\beta_{DID} = \frac{6\alpha_a\alpha_b}{r^3} \times \frac{1 + \frac{\alpha_a+\alpha_b}{2r^3} - \frac{2\alpha_a\alpha_b}{r^6}}{1 - \frac{5\alpha_a\alpha_b}{r^6} + \frac{4(\alpha_a\alpha_b)^2}{r^{12}}} \tag{4.22}$$

$$\alpha_{DID} = \frac{2\alpha_a\alpha_b(\alpha_a + \alpha_b)}{r^6} \times \frac{1 + \frac{2\alpha_a\alpha_b}{(\alpha_a+\alpha_b)r^3} - \frac{2\alpha_a\alpha_b}{r^6}}{1 - \frac{5\alpha_a\alpha_b}{r^6} + \frac{4(\alpha_a\alpha_b)^2}{r^{12}}} \tag{4.23}$$

où α_a et α_b sont les polarisabilités atomiques dynamiques respectives des espèces a et b, à la longueur d'onde expérimentale.

Notons que pour les résultats en gaz purs qui vont suivre, les γ et C_6 sont issus de références théoriques "statiques". Il serait cependant plus convenable d'utiliser des grandeurs dynamiques. D'après Hohm, une approximation dynamique apparemment satisfaisante du coefficient global $A_6 = 6\alpha_\omega^3 + \frac{\gamma_\omega C_6}{3\alpha_\omega}$ peut justement être calculée via l'expression [139, 140] :

$$A_6 \approx 6\alpha(\omega)\left[\alpha^2(\omega) + 1,14S(-4)\right] \tag{4.24}$$

où

$$\alpha(\omega) = \sum_k S(-2k)\omega^{2k-2} \tag{4.25}$$

les moments de Cauchy $S(-2k)$ étant cette fois des grandeurs physiques bien connues.

4.1.4 Algorithme

L'impulsion pour cette étude est née de la nécessité d'obtenir des modèles d'invariants de la polarisabilité induite de grande qualité, capables de reproduire avec la meilleure précision possible les données expérimentales enregistrées sur de larges domaines spectraux. Pour cela, les quatre paramètres inconnus A, B, C et D sont déterminés grâce à la résolution simultanée d'un système d'équation Newton-Raphson à quatre paramètres qui optimise la fonction d'invariant considérée, propre au système étudié. Contrairement à ce que de précédentes méthodes d'optimisation à deux paramètres libres [141] voire encore plus simple mais parfaitement inadaptée à un seul paramètre [142] sont capables de faire, notre approche converge simultanément vers les valeurs exactes de tous les paramètres inconnus, traitant, via une itération matricielle, toutes les données d'entrée sur un pied d'égalité. Pour son développement, son exécution et son application à notre problème, nous introduisons le système d'équation via les matrices jacobiennes[3]

[3] $\mathbf{D}$ a pour éléments les premières dérivées partielles des fonctions impliquées. Évidemment, si les équations sont toutes linéaires, les éléments de la matrice jacobienne sont réduits aux paramètres constants des équations.

$\mathbf{D}^{\parallel}(\mathbf{X})$ et $\mathbf{D}^{iso}(\mathbf{X})$, relatives aux procédures d'inversion spectrale respectivement anisotrope et isotrope :

$$\mathbf{D}^{\parallel}(\mathbf{X}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial M_0^{\parallel}}{\partial A} & \frac{\partial M_0^{\parallel}}{\partial B} & \frac{\partial M_0^{\parallel}}{\partial C} & \frac{\partial M_0^{\parallel}}{\partial D} \\ \frac{\partial M_2^{\parallel}}{\partial A} & \frac{\partial M_2^{\parallel}}{\partial B} & \frac{\partial M_2^{\parallel}}{\partial C} & \frac{\partial M_2^{\parallel}}{\partial D} \\ \frac{\partial M_4^{\parallel}}{\partial A} & \frac{\partial M_4^{\parallel}}{\partial B} & \frac{\partial M_4^{\parallel}}{\partial C} & \frac{\partial M_4^{\parallel}}{\partial D} \\ \frac{\partial M_6^{\parallel}}{\partial A} & \frac{\partial M_6^{\parallel}}{\partial B} & \frac{\partial M_6^{\parallel}}{\partial C} & \frac{\partial M_6^{\parallel}}{\partial D} \end{pmatrix} ; \mathbf{D}^{iso}(\mathbf{X}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial M_0^{iso}}{\partial A} & \frac{\partial M_0^{iso}}{\partial B} & \frac{\partial M_0^{iso}}{\partial C} & \frac{\partial M_0^{iso}}{\partial D} \\ \frac{\partial M_2^{iso}}{\partial A} & \frac{\partial M_2^{iso}}{\partial B} & \frac{\partial M_2^{iso}}{\partial C} & \frac{\partial M_2^{iso}}{\partial D} \\ \frac{\partial M_4^{iso}}{\partial A} & \frac{\partial M_4^{iso}}{\partial B} & \frac{\partial M_4^{iso}}{\partial C} & \frac{\partial M_4^{iso}}{\partial D} \\ \frac{\partial B_R}{\partial A} & \frac{\partial B_R}{\partial B} & \frac{\partial B_R}{\partial C} & \frac{\partial B_R}{\partial D} \end{pmatrix} \tag{4.26}$$

et les vecteurs colonnes $\mathbf{X}$, $\mathbf{F}^{\parallel}(\mathbf{X})$ et $\mathbf{F}^{iso}(\mathbf{X})$ définis comme suit :

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} \tag{4.27}$$

$$\mathbf{F}^{\parallel}(\mathbf{X}) = \begin{pmatrix} \Delta M_0^{\parallel} \\ \Delta M_2^{\parallel} \\ \Delta M_4^{\parallel} \\ \Delta M_6^{\parallel} \end{pmatrix} ; \mathbf{F}^{iso}(\mathbf{X}) = \begin{pmatrix} \Delta M_0^{iso} \\ \Delta M_2^{iso} \\ \Delta M_4^{iso} \\ \Delta B_R \end{pmatrix} \tag{4.28}$$

où $\Delta M_{2n}^{\parallel} \equiv M_{2n}^{\parallel} - M_{2n,exp}^{\parallel}$ $(n = 0, 1, 2, 3)$ et $\Delta M_{2n}^{iso} \equiv M_{2n}^{iso} - M_{2n,exp}^{iso}$ $(n = 0, 1, 2)$. $M_{2n}^{\parallel}$ et M_{2n}^{iso} sont donnés respectivement par les expressions radiales 4.2-4.5 et 4.9-4.11. $M_{2n,exp}^{\parallel}$ et $M_{2n,exp}^{iso}$ sont donnés respectivement par les expressions spectrales 4.13 et 4.14 dans lesquelles $I_{\exp}^{\parallel}$ et $I_{\exp}^{iso}$ sont remplacés par leurs approximations classiques, respectivement $I_c^{\parallel}$ et I_c^{iso}, résultant de l'utilisation de la procédure 4.15. Enfin, $\Delta B_R = B_R - B_{R,exp}$, où B_R est donné par Éq. 4.12 et $B_{R,exp}$ est issu de la littérature des expériences de réfractivité.

Nous parvenons ainsi à poser mathématiquement le problème et à l'exécuter numériquement sous une forme matricielle compacte, trouvant notre inspiration dans la simplicité formelle de l'algorithme conventionnel de Newton-Raphson à un paramètre [143]. Ainsi, l'algorithme s'écrit par analogie :

$$\mathbf{X}_{i+1} = \mathbf{X}_i - \mathbf{D}^{-1}\big|_{\mathbf{X}_i} \mathbf{F}(\mathbf{X}_i) \tag{4.29}$$

à chaque pas i de la procédure itérative, $\mathbf{D}$ et $\mathbf{F}$ symbolisant tour à tour les grandeurs soit anisotropes soit isotropes définies par Éqs. 4.26 et 4.28. Une fois la convergence atteinte, le vecteur colonne $\bar{\mathbf{X}}$ satisfait à la condition $\mathbf{F}(\bar{\mathbf{X}}) = \mathbf{0}$. Chaque élément de la matrice $\mathbf{D}$ s'écrit :

$$\mathbf{D}_{pq}^{\parallel} = 4\pi \int_0^{\infty} a_{pq}^{\parallel}(\mathbf{X})\, g(r) r^2 dr \,;\, \mathbf{D}_{pq}^{iso} = 4\pi \int_0^{\infty} a_{pq}^{iso}(\mathbf{X})\, g(r) r^2 dr \tag{4.30}$$

où $p, q = 1, 2, 3, 4$ sont respectivement les numéros des lignes et colonnes de la matrice $\mathbf{D}$. Les 16 fonctions $a_{pq}^{\parallel}(\mathbf{X})$ et les 16 fonctions $a_{pq}^{iso}(\mathbf{X})$ sont données en Annexe K pour les fonctions d'anisotropie β et de trace α spécifiques à chaque système étudié.

4.2 Résultats

Les Tableaux 4.1 et 4.2 répertorient toutes les données atomiques ou relatives aux paires d'atomes que nous avons utilisées.

Tableau 4.1 : Données atomiques. Polarisabilité dipolaire statique α_0, polarisabilité dipolaire dynamique α_ω, seconde hyper-polarisabilité dipolaire γ, polarisabilité quadripolaire C_q, masse atomique m.

	α_0 [129] (a_0^3)	α_ω [129] (a_0^3)	γ (a_0^6)	C_q [144] (a_0^5)	m (uma)
Ne	2,669[a]	2,693[a]	109,4 [145]	3,76	20,183
Ar	11,08[a]	11,337[a]	1167 [146]	26,13	39,948

[a] Valeurs expérimentales.

Tableau 4.2 : Données relatives aux paires d'atomes homo- et hétéro-nucléaires. Premier (C_6) et deuxième (C_8) coefficients du développement de l'énergie d'interaction de dispersion à longue portée, séparation interatomique r_e au minimum de van der Waals, masse réduite μ.

	C_6 (a_0^6/hartree)	C_8 (a_0^8/hartree)	r_e a_0	μ (uma)
$Ne...Ne$ [74]	6,447	96,5	5,841	10,092
$Ar...Ar$ [75]	64,3		7,107	19,974
$Ne...Ar$ [12]	19,30	262,0	6,593	13,409

Tableau 4.3 : Polarisabilités atomiques statiques théoriques α_0 de l'argon impliquées dans le calcul des formes DID asymptotiques des modèles *ab initio* testés (cf. Éqs. 2.75-2.76 pour $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_0$).

Notation (dans le texte) et référence du modèle de polarisabilité induite	α_0 (a_0^3)
SCF^{dacre} [147]	10,38
$SCF^{dacrefrom}$ [129]	
HF^{jos} [137]	10,69
$MP2^{jos}$ [137]	11,04
SCF^{mar} [50]	10,6556[a]
$MP2^{mar}$ [50]	11,1919[a]
$CCSD^{hat}$ [43]	cf. P_{fit}

[a] Valeurs cohérentes avec le modèle de polarisabilité induite concerné (base [8s6p5d4f] employée à la fois pour le modèle d'interaction et pour la polarisabilité atomique) publiées par Maroulis *et al* dans la référence [51].

4.2.1 Anisotropie de l'argon

L'argon est un système prototype, d'une part pour la complexité modérée de sa structure électronique qui lui confère un rôle de repère pour les calculs *ab initio*, ainsi que pour son rôle de perturbateur dans les interactions van der Waals impliquant des composants atmosphériques [148]. Il a été l'objet d'une pléthore d'études numériques [42, 43, 50, 137, 147] et son anisotropie a été calculée à divers niveaux de théorie et d'optimisation des bases orbitalaires.

L'argon a été le premier gaz atomique étudié expérimentalement par notre équipe. Son spectre anisotrope à température ambiante a été enregistré en unité absolue sur l'intervalle $2-400$ cm^{-1} [8]. Cette première inversion a donné lieu à un test complet de l'emploi des différentes procédures d'approximation du profil classique, Éqs. 4.15 , 4.16 et 4.17. Le modèle de potentiel d'interaction $V(r)$ utilisé est le modèle *semi-empirique* HFDTCS2 dont il a été démontré qu'il satisfaisait à toutes les exigences de précisions requises [75]. Sa qualité a encore été récemment confirmée par un calcul sophistiqué à un niveau de théorie coupled-cluster à simples, doubles et triples excitations connectées (CCSD(T)) [149]. Ses paramètres sont répertoriés dans le Tableau E.3 de l'Annexe E.

Modèles d'anisotropie

L'anisotropie de l'argon a été optimisée sur la fonction à quatre paramètres libres suivante :

$$\beta = \beta_{DID} + \frac{\gamma C_6}{3\alpha_\omega r^6} + \frac{24\alpha_\omega^2 C_q}{r^8} + \frac{C}{r^{10}} + \frac{D}{r^{12}} - A\exp(-Br) \tag{4.31}$$

où A et B sont les seuls paramètres définis positifs tout au long de la procédure. Notons qu'Hättig *et al* effectuent en Réf. [43] un ajustement par moindres carrés P_{fit} à six paramètres libres de leur plus récent calcul CCSD d'anisotropie, tel que $P_{fit} = A_3/r^3 + A_6/r^6 + A_8/r^8 + A_{10}/r^{10} - \exp(-(r-\sigma)/\rho)$, où $\sigma = 6,8654\,\mathrm{a_0}$, $\rho = 0,7635\,\mathrm{a_0}$, $A_3 = 724,35\,\mathrm{a_0^6}$, $A_6 = -56735\,\mathrm{a_0^9}$, $A_8 = 8,5664\,10^6\ \mathrm{a_0^{11}}$ et $A_{10} = -8,4989\,10^7\ \mathrm{a_0^{13}}$. Notre parti pris a été de donner un maximum de sens physique à notre modèle, par opposition à un ajustement purement mathématique du type P_{fit} donnant, pour l'exemple de l'anisotropie de l'argon [43], une contribution en r^{-6} négative non physique. Pour cela, nous avons choisi de fixer les coefficients du développement multipolaire de l'anisotropie jusqu'au terme en r^{-8} par les formes DID classiques, enrichies des corrections classiques de Buckingham. Un terme paramétré en r^{-12} (absent dans P_{fit}) complète la description de l'anisotropie à la limite des séparations sondées par l'expérience à température ambiante, $r \gtrsim 5$ Bohr. Les 16 fonctions $a_{pq}^{\parallel}(\mathbf{X})$ (Éq. 4.30) relatives à cette fonction d'anisotropie sont données en Annexe K.

Deux autres modèles *semi-empiriques* sont disponibles dans la littérature. Ils découlent de procédures d'optimisation respectivement à double-paramètres [141] et à simple-paramètre [142] afin d'expliquer les expériences CILS menées pas d'autres groupes [150, 151]. La réponse spectrale de ces modèles ainsi que les principaux ingrédients des méthodes correspondantes seront ici résumés.

D'autre part, des calculs *ab initio* à différents niveaux de sophistication ont été publiés par de nombreux auteurs, par ordre chronologique : calcul SCF de Dacre [147] employant une base [5s4p3d] d'orbitales

de type gaussienne[4] et sa variante par Dacre et Frommhold [129] consistant en une multiplication du modèle initial par le facteur $(\alpha_\omega/\alpha_{SCF})^2$; calculs HF et MP2 de Joslin *et al* [137] pour une base étendue [18s14p6d][5] ; calculs CCSD pour les bases *d-aug-cc-pVTZ*-33211 par Fernández *et al* [42] et *d-aug-cc-pVQZ*-33211 par Hättig *et al* [43] ; calculs SCF et MP2 de Maroulis [50] pour la base [8s6p5d4f][6]. Cependant, du fait qu'elles ne tiennent aucun compte du traitement de la corrélation électronique, les méthodes SCF et HF sont connues pour être insuffisantes dans la description d'interactions induites dans nos complexes d'interaction faible. La méthode MP2, plus élaborée, peut fournir un modèle d'interaction satisfaisant à coût computationnel raisonnable, à condition qu'une base orbitalaire suffisamment large soit employée, qualité que la base utilisée par Joslin *et al* [137] ne permet pas d'assurer. Étant donné le caractère très approximatif de chacun de ces calculs *ab initio*, qui omettent soit toute soit une partie substantielle du traitement de la corrélation électronique, aucun des modèles d'anisotropie correspondant ne peut être considéré comme le dernier mot sur le sujet. En fait il est bien connu que les propriétés induites par collisions sont obtenues comme de relativement faibles corrections des propriétés optiques correspondantes des monomères isolés. Pour les obtenir précisément, il est nécessaire de conjuguer l'utilisation de bases orbitalaires suffisamment étendues et de méthodes tenant très bien compte du traitement de la corrélation électronique. Parmi l'ensemble des descriptions existantes, seules les approches CCSD de Hättig *et al* [43] (voir aussi Réf. [42], travail antérieur du même groupe) et MP2 de Maroulis [50] allient au mieux ces deux conditions. En effet, la première approche parvient à conjuguer l'utilisation d'une méthode coupled-cluster très complète, couvrant des excitations simples et doubles jusqu'à un ordre infini ainsi que certaines des excitations quadruple et hexatuple, et d'une large base standard adaptée à la corrélation électronique et fortement complétée d'orbitales diffuses. La deuxième méthode réalise quant à elle un compromis sans doute nécessaire entre qualité et coût de calcul, compensant l'utilisation d'une méthode de complexité moindre par l'utilisation d'une base spécifique, particulièrement adaptée par Maroulis à l'étude de l'argon. Ainsi, les calculs notés ci-après CCSD^{hat} [43] et MP2^{mar} [50] ont retenu particulièrement notre attention car ils se présentent comme les meilleurs candidats *ab initio* à une description efficace de l'anisotropie de l'argon.

Les notations adoptées pour nommer les différents modèles *ab initio* testés spectralement sont données dans le Tableau 4.3 ainsi que les polarisabilités atomiques statiques théoriques α_0 de l'argon impliquées dans le calcul des formes DID asymptotiques de chacun d'entre eux (cf. Éq. 2.76 pour $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_0$).

Résultat : comparaison et discussion

Sur la Figure 4.1, les quantités $I_c \times \nu^{2n}$ $(n = 0, 1, 2, 3)$ sont représentées en fonction de la fréquence Raman, après utilisation des trois procédures d'approximation du profil classique à partir du profil expérimental : Éqs. 4.15 ("procedure 1"), 4.16 ("procedure 2") et 4.17 ("procedure 3"). Sur la figure 4.1(a), les intensités

[4] consiste en une base 4s4p contractée de Huzinaga [152] complétée d'un ensemble sp3d d'orbitales diffuses non contractées, soit 32 fonctions

[5] version de la base [15s11p3d] non contractée de Dacre complétée d'un ensemble 3s3p3d d'orbitales diffuses, soit une base de 90 fonctions

[6] explicitée dans le paragraphe 2.5.3

expérimentales "exp" sont aussi montrées pour comparaison [8]. Des observations on confirme d'abord que les plus gros écarts entre les différentes procédures d'approximation du profil classique sont naturellement visibles pour les n les plus élevés. La procédure supposée approcher au mieux le spectre classique véritable, "procedure 1", tient d'autre part une place intermédiaire entre "procedure 2" et "procedure 3". On vérifie aussi que les quantités tracées pour $n \leq 2$ s'évanouissent avant la plus grande fréquence sondée par l'expérience, 400 cm^{-1}, donc que la convergence des trois premiers moments d'entrée est parfaitement assurée.

Sur la quantité intégrée pour $n = 3$, l'aire manquante au delà de 400 cm^{-1} afin d'assurer une parfaite convergence du moment d'ordre 6 a été estimée à environ $2,4\%$ de l'aire totale.

Une interpolation des intensités entre -2 et 2 cm^{-1} a permis de raccorder les profils Stokes et anti-Stokes. La forme de cette interpolation à fréquence nulle n'influe véritablement que sur la valeur du moment d'ordre 0. Elle est représentée en trait plein dans l'encart de la figure 4.1(a) entre -10 et 10 cm^{-1}, pour l'approximation "procedure 1" uniquement. Elle bafoue la physique du système en traversant l'origine avec une pente nulle et en omettant la contribution substantielle des dimères à 0. Pour comparaison, un spectre théorique (simulé à partir de l'anisotropie $SCF^{dacrefrom}$ [129]) incluant la contribution totale

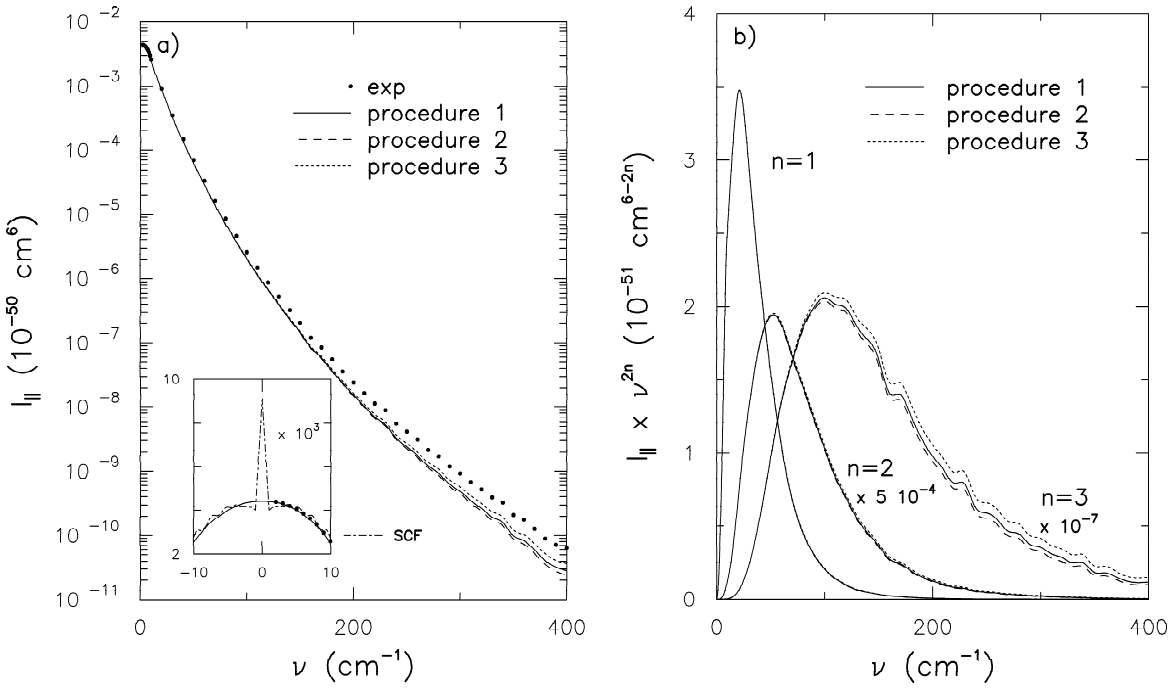

Figure 4.1 : Argon anisotrope. Quantités $I_c \times \nu^{2n}$ (en cm^{6-2n}), déduites des procédures d'approximation classique "1" (———), "2" (– – – –) et "3" (· · · · · ·), en fonction de la fréquence Raman ν (en cm^{-1}). (a) $n = 0$, le profil expérimental est aussi montré pour comparaison "exp" (•) [8] ; l'intervalle des fréquences Raman -10$\leq \nu \leq$10 cm^{-1} est agrandi et le profil théorique issu du modèle $SCF^{dacrefrom}$ (– · – · –) [129] est représenté afin d'aider à clarifier la prise en compte des intensités Rayleigh dans l'intégrale du moment d'ordre 0 - (b) $n = 1$, $n = 2$ ($\times 5\ 10^{-4}$) et $n = 3$ ($\times 10^{-7}$).

exacte des dimères [15] a également été représenté. Le défaut d'intensité intégrée engendré par notre interpolation a été estimé à $2,3\%$ de l'intensité intégrée totale. Ce défaut a été pris en compte dans le $M^{\parallel}_{0,\mathrm{exp}}$ donné comme entrée à l'inversion. Notons que ces $2,3\%$ rentrent de toute façon largement dans l'incertitude expérimentale du moment d'ordre 0 qui est d'environ $\pm 10\%$.

Après seulement quelques itérations, de parfaits plateaux de stabilité ont été obtenus[7] pour $A = 8738,02711$ a_0^3, $B = 1,36772\,\mathrm{a}_0^{-1}$, $C = 1,56356\ 10^8\ \mathrm{a}_0^{13}$ et $D = -2,42780\,10^9\,\mathrm{a}_0^{15}$ en atteignant des erreurs relatives sur les moments de l'ordre de 10^{-14}. La Figure 4.2 illustre l'excellente convergence des paramètres A, B, C, D en fonction du pas d'itération i.

Le Tableau 4.4 regroupe les valeurs des grandeurs essentielles impliquées dans notre inversion "this work : procedure 1" et permet une comparaison avec celles des procédures d'optimisation antérieures, "BMBZF" [141] et "MTZ" [142] (nombre de paramètres libres, valeurs des moments d'entrée, valeurs des paramètres optimisés). Notons que dans ces dernières le modèle d'anisotropie de l'argon a été optimisé sur la fonction $\beta = 6\alpha_\omega^2/r^3 + E/r^6 - A\exp(-Br)$ et que soit un soit deux paramètres parmi B et E ont été fixés en dehors de la procédure. Afin de mesurer l'impact de la forme fonctionnelle choisie (nombre de paramètres libres, prise en compte ou non du moment d'ordre 6 comme entrée) nous avons réalisé une autre inversion, toujours à partir de notre expérience CILS, mais pour une fonction d'anisotropie à seulement trois paramètres ajustables, identique à celle employée dans les références [141] et [142]. Les valeurs des paramètres libres convergés A, B et E ainsi obtenus sont données dans la deuxième ligne du Tableau 4.4 sous le sigle

[7] valeurs obtenues avec des moments d'entrée issus de l'approximation classique "procedure 1"

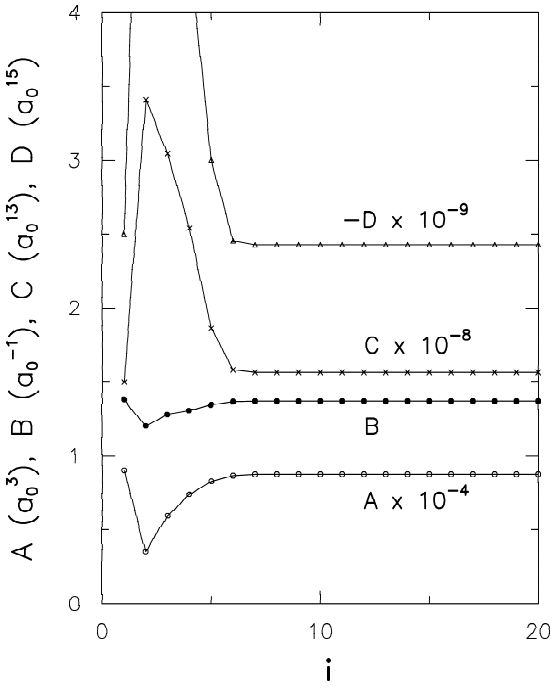

Figure 4.2 : Argon anisotrope. Convergence des paramètres A ($\times 10^{-4}$; $\circ$), B ($\bullet$), C ($\times 10^{-8}$; $\times$) et D ($\times -10^{-9}$; $\triangle$) de l'anisotropie (en a_0^3, a_0^{-1}, a_0^{13} et a_0^{15}, respectivement), en fonction du pas d'itération i.

"3-parameters".

La Figure 4.3 montre les fonctions d'anisotropie résultantes β en fonction de la séparation interatomique r. Le Tableau 4.5 récapitule les valeurs des grandeurs essentielles impliquées dans notre inversion spectrale à quatre paramètres, suivant que la procédure d'approximation du profil classique "procedure 1", "2" ou "3" est employée. On observe sur la figure 4.3(a) que les trois approximations fournissent des modèles *semi-empiriques* quasi-indiscernables. Le modèle "this work : procedure 1" retenu (noté ci-après "this work" pour alléger la notation) tient logiquement une place intermédiaire entre les modèles "procedure 2" et "procedure 3", comme le laissait supposer la figure 4.1(a). Pour comparaison, notre modèle à quatre paramètres libres "this work" est représenté face aux autres modèles de la littérature cités ci-dessus et face à notre modèle test à trois paramètres libres "3-parameters". Pour une meilleure visibilité, les modèles *semi-empiriques* "3-parameters", "BMBZF" et "MTZ" sont montrés sur la figure 4.3(b), les modèles *ab initio* $\mathrm{HF}^{\mathrm{jos}}$, $\mathrm{MP2}^{\mathrm{jos}}$ [137], $\mathrm{SCF}^{\mathrm{mar}}$ [50] sur la figure 4.3(c) et les meilleurs modèles *ab initio* $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$ [43] (dans ses versions statique "CCSD" et dynamique "CCSD_ω") et $\mathrm{MP2}^{\mathrm{mar}}$ [50] sur la figure 4.3(d).

En remarque générale, on peut dire que toutes les fonctions présentent un comportement qualitativement similaire et que les écarts les plus importants apparaissent pour $r < 6$ Bohr. Sur la figure 4.3(b) on observe que nos modèles *semi-empiriques* "3-parameters" et "this work" ne sont discernables qu'en deçà de 6 Bohr : le modèle à trois paramètres libres décroît quasi-linéairement entre 5 et 6 Bohr tandis que le modèle à quatre paramètres est légèrement incurvé. Comme on peut le constater sur les figures 4.3(c) et 4.3(d), cette courbure de "this work" particularise également notre modèle *semi-empirique* vis-à-vis de tous les modèles *ab initio* testés. En s'intéressant plus particulièrement à ces derniers dans le domaine $5 - 6$ Bohr (voir encarts), on observe de manière générale une évolution des modèles *ab initio*, tous quasi-parallèles, vers des anisotropies de plus en plus élevées à mesure que la complexité de la méthode augmente et ajoute donc de la plus-value au modèle, comme il se doit. Notre modèle constitue la limite supérieure à tous les modèles représentés et pourrait être considéré comme une limite d'optimisation à atteindre de manière *ab initio* par des calculs encore plus élaborés, tant au niveau de la méthode que de la base orbitalaire employées. À méthode égale, c'est la qualité de la base qui ajoute la plus-value au calcul, comme le montre la supériorité du modèle $\mathrm{MP2}^{\mathrm{mar}}$ sur le modèle $\mathrm{MP2}^{\mathrm{jos}}$.

Notons cependant la domination, plus surprenante, du modèle $\mathrm{MP2}^{\mathrm{mar}}$ sur le modèle $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$, malgré la supériorité des méthodes coupled-cluster sur toutes les autres méthodes ici compilées. On peut donc *a priori* supposer la supériorité de la base spécifique de Maroulis sur la base standard augmentée de Hättig *et al*, qui parvient à compenser une prise en compte de la corrélation électronique moindre par la méthode MP2 comparée à la méthode CCSD. Dans ce domaine radial où les effets quantiques sont prépondérants on observe donc pour l'argon par ordre d'optimisation *ab initio* croissante les modèles $\mathrm{HF}^{\mathrm{jos}}$, $\mathrm{SCF}^{\mathrm{mar}}$, $\mathrm{MP2}^{\mathrm{jos}}$, $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$ et $\mathrm{MP2}^{\mathrm{mar}}$.

Signalons que dans ces calculs *ab initio* la dépendance avec la fréquence excitatrice n'a pas été prise en compte. Le modèle "CCSD_ω" est cependant une approximation dynamique du modèle $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$, via un développement de Taylor faisant intervenir le moment de Cauchy d'ordre 4 de l'anisotropie, $\Delta S_\beta(-4)$ (cf. Éq. 2.88). Seul ce modèle est véritablement comparable à notre modèle *semi-empirique* optimisé,

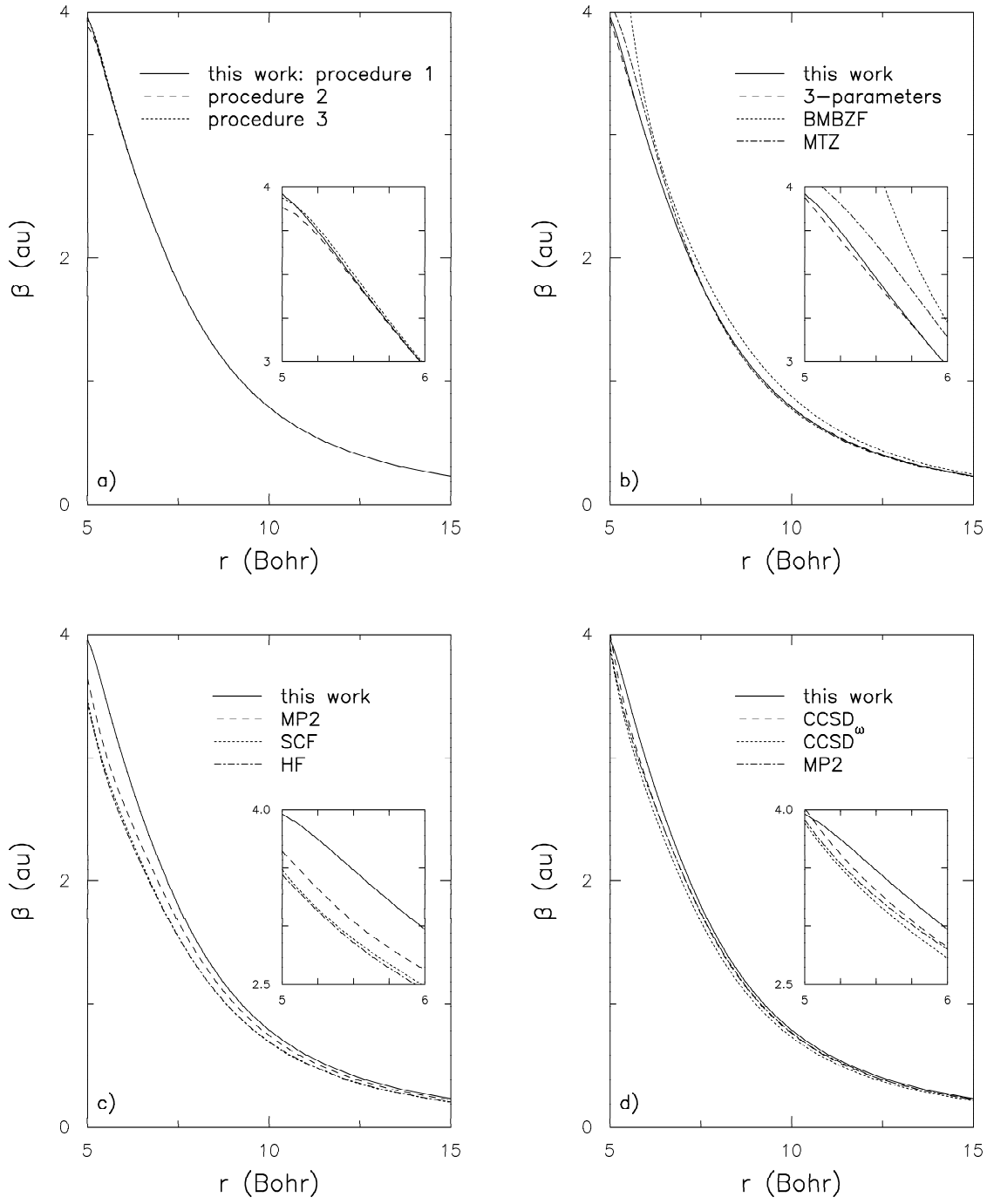

Figure 4.3 : Argon anisotrope. Fonctions d'anisotropie β (en unités atomiques, au), en fonction de la séparation interatomique r (en Bohr). L'intervalle sensible des séparations $5-6$ Bohr est agrandi.

(a) β optimisées par notre inversion à quatre paramètres libres, résultant de l'utilisation des approximations classiques du profil "this work : procedure 1" (———), "procedure 2" (– – – –) et "procedure 3" (· · · · · ·).

(b,c,d) β optimisée à quatre paramètres libres résultant de l'approximation classique 4.15 (modèle retenu) "this work" (———) comparée aux modèles existants :

(b) modèles *semi-empiriques* $\beta = 6\alpha_\omega^2/r^3 + E/r^6 - A\exp(-Br)$ obtenus par une optimisation fictive à trois paramètres libres "3–parameters" (– – – –), par l'optimisation à deux paramètres libres de Bafile *et al* "BMBZF" (· · · · · ·) [141] et par l'optimisation à un seul paramètre libre de Meinander et al "MTZ" (– · – · –) [142] ;

(c) modèles *ab initio* $MP2^{jos}$ (– – – –) [137], SCF^{mar} (· · · · · ·) [50] et HF^{jos} (– · – · –) [137] ;

(d) modèles *ab initio* coupled-cluster $CCSD^{hat}$ dans ses versions dynamique "$CCSD_\omega$" (– – – –) et statique "CCSD" (· · · · · ·) [43], modèle $MP2^{mar}$ (– · – · –) [50].

dynamique par construction : il est d'abord obtenu par inversion à partir d'intensités expérimentales, donc dépendantes de la fréquence excitatrice ; ensuite il est basé sur un modèle paramétré qui fait intervenir de manière cohérente la polarisabilité atomique dynamique expérimentale de l'argon, α_ω. La plus-value ultime ainsi prise en compte place le modèle dynamique "$CCSD_\omega$" non loin de notre modèle sur l'ensemble de l'intervalle des séparations physiquement significatives. Cet accord, concordant avec la grande fiabilité attendue d'un calcul *ab initio* aussi élaboré que celui de Hättig *et al*, ajoute de la crédibilité à la fois à notre inversion spectrale et à nos données expérimentales [8].

Comme test ultime de validité de notre modèle, sa réponse spectrale quantique doit être comparée à notre expérience [8] ; c'est l'objet de la Figure 4.4. Les spectres anisotropes correspondant aux modèles représentés figures 4.3(a), 4.3(b), 4.3(c) et 4.3(d) ont ainsi été calculés sur le domaine $0-400$ cm^{-1} et sont respectivement tracés sur les figures 4.4(a), 4.4(b), 4.4(c) et 4.4(d), puis comparés à l'expérience "exp". On observe sur la figure 4.4(a) que les réponses spectrales de nos modèles *semi-empiriques* à quatre paramètres sont très peu différentes en fonction de la procédure d'approximation du profil classique employée, les plus grands écarts apparaissant dans l'aile lointaine où l'influence des moments d'ordres 4 et 6 est prédominant. On vérifie également que la réponse spectrale du modèle retenu "this work : procedure 1" est située logiquement, au vu de la position des modèles correspondants, entre les spectres "procedure 2" et "procedure 3". "This work : procedure 1" est de surcroît la simulation qui moyenne au mieux la légère dispersion expérimentale dans l'aile très lointaine ($350 - 400$ cm^{-1}). Sur la figure 4.4(b), on observe que nos modèles "this work" et "3-parameters" fournissent des réponses spectrales identiques jusqu'à 200 cm^{-1}, fréquence correspondant effectivement à peu près à la limite d'influence du moment d'ordre 4 (comme on peut le voir figure 4.1(b) sur la quantité intégrée $I_c \times \nu^4$), dernier moment commun aux procédures à trois et quatre paramètres. Au delà de 200 cm^{-1}, "3-parameters" chute sous l'expérience pour atteindre une erreur de 36% à 400 cm^{-1} alors que le spectre "this work", issu du modèle ajusté sur le moment d'ordre 6, imite parfaitement l'expérience sur l'ensemble du domaine spectral sondé. Comparée à une inversion à trois paramètres, la procédure à quatre paramètres est plus apte à fournir des modèles qui décrivent quantitativement les ailes spectrales lointaines.

D'autre part, notons que les spectres "BMBZF" et "MTZ" (figure 4.4(b)) dévient très rapidement de l'expérience de notre groupe, bien qu'ils reproduisent (par construction) les données CILS expérimentales des groupes de Florence et Austin [150, 151]. Cependant, ces derniers spectres ont été enregistrés sur des domaines plus restreints et leurs intensités sont sensiblement supérieures à celles enregistrées par notre

groupe il y a dix ans [8]. Ces deux arguments suffisent à mettre en doute la bonne convergence et donc la précision des moments d'ordres élevés découlant de ces profils, tels que M_4 et *a fortiori* M_6. La pertinence de l'emploi par Meinander *et al* [142] du moment M_6 comme critère de test de leur solution est donc discutable.

Sur la figure 4.4(c), la réponse spectrale de notre modèle *semi-empirique* "this work" est comparée à la réponse spectrale des modèles *ab initio* HF^{jos}, SCF^{mar} et $MP2^{jos}$. On observe des réponses spectrales des modèles HF^{jos} et SCF^{mar} quasi-indiscernables, sous-estimant très largement les intensités expérimentales du groupe sur presque l'ensemble du domaine sondé expérimentalement. Notons par exemple une erreur maximale de plus de 40% à 200 cm^{-1} pour HF^{jos}. L'approche $MP2^{jos}$ n'apporte qu'une très légère plus-value aux intensités spectrales aux basses fréquences. Quoi qu'il en soit, le parfait accord entre notre spectre "this work" et notre expérience sur l'ensemble du domaine Raman sondé est frappant. Il persiste encore dans l'intervalle des faibles fréquences où les dimères de l'argon contribuent substantiellement. Aucun des trois modèles *ab initio* testés n'est donc de qualité comparable à celle de notre modèle "this work".

Sur la figure 4.4(d), la réponse spectrale de notre modèle est comparée à la réponse spectrale des meilleurs modèles *ab initio* : l'approche $CCSD^{hat}$ [43] dans ses versions statique "CCSD" et dynamique "$CCSD_\omega$"[8] et le modèle $MP2^{mar}$ [50]. On observe rapidement une déviation du spectre $MP2^{mar}$ de l'expérience alors que le modèle d'anisotropie correspondant paraissait prometteur. Notons que les spectres $CCSD^{hat}$ statique et dynamique sont très peu discernables l'un de l'autre. Bien qu'ils s'ajustent moins parfaitement sur nos points expérimentaux que notre modèle optimisé "this work", ils offrent cependant des réponses très satisfaisantes, très proches de notre spectre.

En comparaison avec les précédentes tentatives *ab initio* de calculs de l'anisotropie de l'argon, ces observations démontrent la supériorité de l'approche CCSD, spécialement celle de Hättig *et al* pour laquelle une base améliorée *d-aug-cc-pVQZ*-33211 a été employée afin de mieux prendre en compte les interactions à courtes séparations. Étant donné le faible impact de l'approximation du "frozen core" sur les propriétés d'interaction CCSD [153], l'écart observé entre les profils $CCSD^{hat}$ simulés et l'expérience doit être en partie dû au fait que l'approche CCSD ne prend pas en compte les triples excitations (CCSD(T)). La supériorité de l'approche coupled-cluster sur les autres méthodes post-HF pour modéliser des polarisabiliés induites sera confirmée dans les paragraphes suivants pour un autre invariant, la trace, puis pour un autre système, le néon.

[8] Les modèles CCSD issus des Refs. [42] et [43] ont fourni des réponses spectrales indiscernables (l'écart maximal, atteignant ~1%, a été trouvé dans l'aile très lointaine).

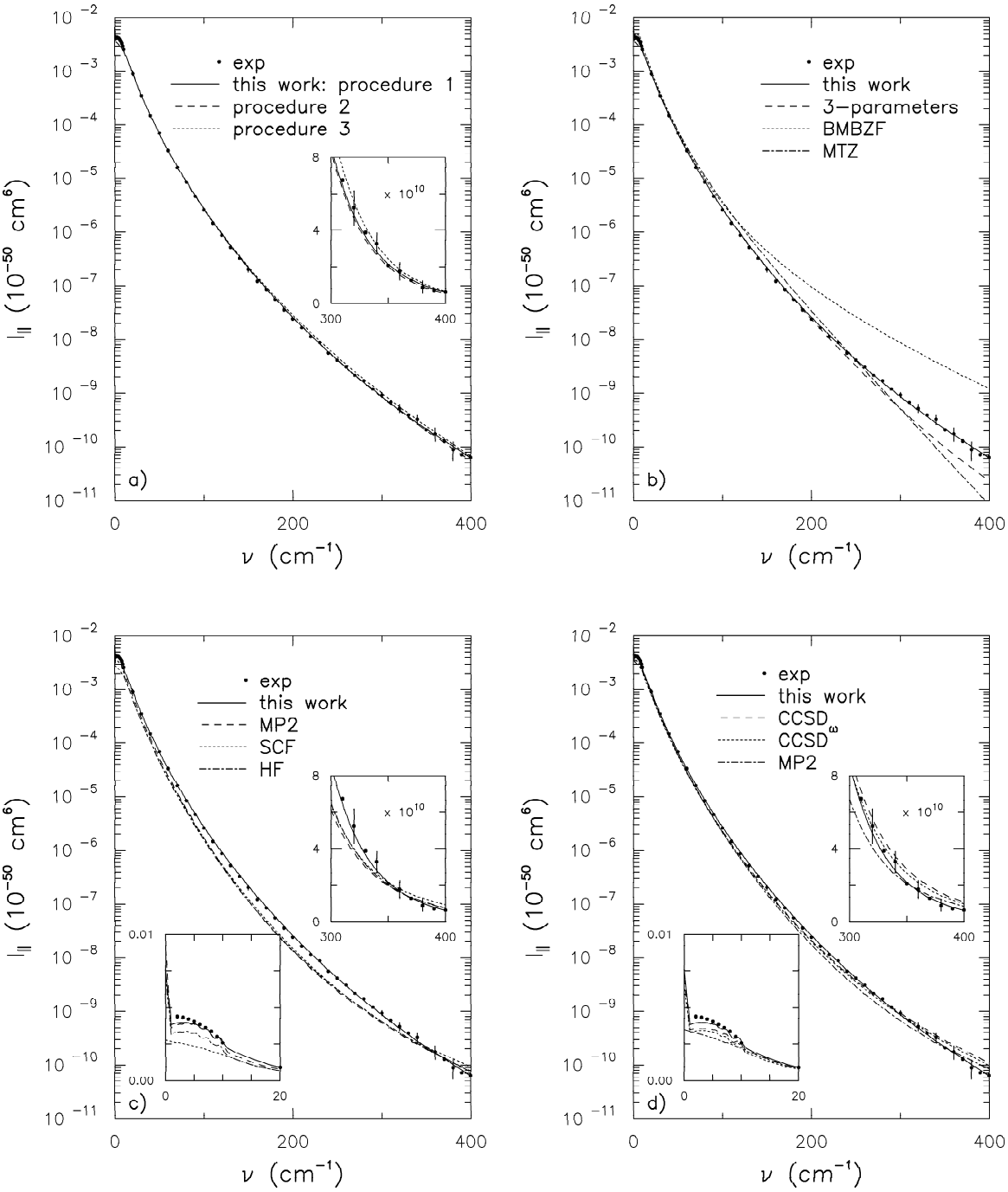

Figure 4.4 : Argon anisotrope. Profils quantiques absolus $I^{\parallel}$ (en cm^6), en échelle semi-logarithmique, en fonction de la fréquence Raman ν (en cm^{-1}). La comparaison est faite entre l'expérience "exp" (•) [8] et les profils calculés à partir des modèles d'anisotropie de la Figure 3. L'intervalle des faibles fréquences Raman où les dimères stables et métastables contribuent substantiellement est aussi représenté (une fonction de convolution triangulaire de largeur 1 cm^{-1} à mi-hauteur a été utilisée pour imiter la fonction d'appareil dans les conditions d'ouverture utilisées). L'intervalle très lointain $300 - 400$ cm^{-1}, où la correction apportée par notre inversion (par rapport aux calculs *ab initio* les plus fiables existants) est la plus significative, a également été agrandi.

(a) Spectres dérivés de nos modèles optimisés à quatre paramètres libres résultant de l'utilisation des trois procédures d'approximation du profil classique : "this work : procedure 1" (———), "2" (– – – –) et "3" (· · · · · ·) -

(b,c,d) spectre dérivé de notre modèle optimisé à quatre paramètres libres résultant de l'utilisation de l'approximation du profil classique 4.15 (modèle retenu) "this work" (———) comparé aux spectres dérivés des modèles existants :

(b) spectres dérivés des modèles *semi-empiriques* $\beta = 6\alpha_\omega^2/r^3 + E/r^6 - A\exp(-Br)$ obtenus par une optimisation fictive à trois paramètres libres "3–parameters" (– – – –), par l'optimisation à deux paramètres libres de Bafile *et al* "BMBZF" (· · · · · ·) [141] et par l'optimisation à un seul paramètre libre de Meinander *et al* "MTZ" (— · — · —) [142] ;

(c) spectres dérivés des modèles *ab initio* $\mathrm{MP2^{jos}}$ (– – – –) [137], $\mathrm{SCF^{mar}}$ (· · · · · ·) [50] et $\mathrm{HF^{jos}}$ (— · — · —) [137] ;

(d) spectres dérivés des modèles *ab initio* $\mathrm{CCSD^{hat}}$ dans ses versions dynamique "CCSD_ω" (– – – –) et statique "CCSD" (· · · · · ·) [43], du modèle $\mathrm{MP2^{mar}}$ (— · — · —) [50].

Tableau 4.4 : Comparaison des nombres de paramètres libres N_{pl}, valeurs des moments expérimentaux "classiques" d'entrée $M^{\|}_{2n,\mathrm{exp}}$ $(n = 0, 1, 2, 3)$ et valeurs convergées des inconnues (A, B, C, D, E) de l'anisotropie de l'argon pour notre inversion spectrale et pour les deux autres procédures d'optimisation existantes.

Référence	N^a_{pl}	$M^{\|}_{0,\mathrm{exp}}$	$M^{\|}_{2.\mathrm{exp}}$	$M^{\|}_{4.\mathrm{exp}}$	$M^{\|}_{6,\mathrm{exp}}$	A	B	C	D	E
		Å^9	$\text{Å}^9\text{ps}^{-2}$	$10^4\text{Å}^9\text{ps}^{-4}$	$10^7\text{Å}^9\text{ps}^{-6}$	a_0^3	a_0^{-1}	a_0^{13}	a_0^{15}	a_0^9
"this work : procedure 1"[b]	4	43,20	377	2,97	1,045	8738,02711	1,36772	1,56356 10^8	-2,42780 10^9	[f]
"3-parameters"[b]	3	43,20	377	2,97	non utilisé	1720,12142	1,21353	[e]	[e]	27404,18068
"BMBZF" [141][b]	2	48,89 [151]	422 [151]	4,20 [151]	non utilisé	1822,91831	1,01903[d]	[e]	[e]	171924,7873
"MTZ" [142][c]	1	43 [150]	403 [150]	3,82 [150]	2,0	4386	2,78956[d]	[e]	[e]	11029,69[d]

[a] N_{pl} : nombre de paramètres libres qui varient simultanément dans la procédure.

[b] $\alpha_\omega = 11,337\ \mathrm{a}_0^3$ [129].

[c] $\alpha_\omega = 11,270\ \mathrm{a}_0^3$.

[d] Paramètre dont la valeur a été fixée en dehors de la procédure.

[e] Paramètre inexistant dans la fonction d'anisotropie β.

[f] Paramètre caché dans la forme β_{DID} compacte de Éq. 4.20 inaltérée au cours de la procédure.

Tableau 4.5 : Comparaison des valeurs des moments expérimentaux "classiques" d'entrée $M^{\parallel}_{2n,\mathrm{exp}}$ $(n = 0, 1, 2, 3)$ et valeurs convergées des inconnues (A, B, C, D) de l'anisotropie de l'argon obtenues par notre inversion à partir des trois procédures d'approximation du profil classique testées.

Procédure d'approximation du profil classique	$M^{\parallel}_{0,\mathrm{exp}}$ $\mathrm{\AA}^9$	$M^{\parallel}_{2,\mathrm{exp}}$ $\mathrm{\AA}^9\mathrm{ps}^{-2}$	$M^{\parallel}_{4,\mathrm{exp}}$ $10^4\mathrm{\AA}^9\mathrm{ps}^{-4}$	$M^{\parallel}_{6,\mathrm{exp}}$ $10^7\mathrm{\AA}^9\mathrm{ps}^{-6}$	A a_0^3	B a_0^{-1}	C a_0^{13}	D a_0^{15}
"this work : procedure 1"[a]	43,20	377	2,97	1,045	8738,02711	1,36772	1,56356 10^8	-2,42780 10^9
"procedure 2"[a]	43,20	376	2,95	1,016	9095,98309	1,36241	1,78105 10^8	-2,83282 10^9
"procedure 3"[a]	43,20	378	3,03	1,105	8523,27056	1,35371	1,77701 10^8	-2,86164 10^9

[a] $\alpha_\omega = 11,337\ \mathrm{a}_0^3$ [129].

4.2.2 Trace de l'argon

Le spectre isotrope de l'argon à température ambiante a été enregistré en unité absolue dans le cadre de la thèse de Victor Teboul [154]. Rappelons que les intensités isotropes I^{iso} diffusées à angle droit s'obtiennent en combinant comme suit les quantités $I^{\parallel}$ et $I^{\perp}$ enregistrées lorsque le faisceau incident est polarisé respectivement parallèlement ou perpendiculairement au plan de diffusion (cf. paragraphe 3.1.3 du Chapitre 3) :

$$I^{iso} = I^{\perp} - \frac{7}{6} I^{\parallel} \tag{4.32}$$

Cette opération, effectuée après calibration et ajout d'un facteur multiplicatif approprié aux intensités mesurées, a permis d'obtenir un spectre en unité absolue, précis et régulier sur l'intervalle $100 - 400$ cm^{-1}. En revanche, l'opération 4.32 effectuée aux faibles fréquences caractérisées par une dépolarisation quasi totale des gaz atomiques ($I^{\perp} \approx 7/6 I^{\parallel}$) engendre des imprécisions très importantes sur I^{iso}. Ainsi, les intensités isotropes de l'argon, enregistrées sur l'intervalle $0 - 50$ cm^{-1}, ont dû être rejetées pour cause de barres d'erreur dépassant les 100%. D'autre part, une irrégularité du profil expérimental sur l'intervalle $50 - 100$ cm^{-1} a été obtenue [9]. Par précaution nous considérerons l'expérience aveugle sur le domaine $0 - 100$ cm^{-1}. Cette lacune spectrale aux basses fréquences a un impact principalement sur la méconnaissance du moment d'ordre 0.

Comme nous le verrons par la suite, le récent modèle *ab initio* publié par Hättig *et al* [43], basé sur une méthode CCSD développée sur une très large base orbitalaire (optimisation du modèle précédent de Fernández [42]), conduit à un profil spectral théorique de très bonne qualité, reproduisant parfaitement les intensités sources sur l'ensemble du domaine connu par l'expérience. Étant données, d'une part, l'extrême fiabilité que semble présenter le modèle de trace $CCSD^{hat}$ [43], alliant une méthode et une base orbitalaire qui ont de surcroît déjà fait leur preuve pour modéliser l'anisotropie de l'argon, d'autre part, la qualité de la procédure de calcul des intensités spectrales théoriques développée par Chrysos [46], le profil spectral issu de ce modèle dans sa version dynamique "$CCSD_{\omega}$" a été choisi pour simuler les intensités vraies sur l'intervalle Raman $0 - 100$ cm^{-1}. On permet ainsi le calcul des trois moments d'entrée de l'inversion.

Les données compilées en matière de second coefficient du viriel de réfractivité étant très dispersées (cf. Tableau 4.6), le modèle "$CCSD_{\omega}$" de Hättig *et al* a également été utilisé pour calculer un B_R à température ambiante (suivant Éq. 4.12) raisonnablement représentatif de la moyenne des données de la littérature.

Le modèle de potentiel d'interaction $V(r)$ utilisé pour l'inversion spectrale isotrope de l'argon est toujours le modèle HFDTCS2 [75].

Modèles de trace

S'inspirant de l'ajustement par moindres carrés P_{fit} à six paramètres libres réalisé par Hättig *et al* sur leur plus récent calcul CCSD de trace pour l'argon [43], tel que $P_{fit} = A_6/r^6 + A_8/r^8 + A_{10}/r^{10} + A_{12}/r^{12} - \exp(-(r-\sigma)/\rho)$, où $\sigma = 6,1589\,a_0$, $\rho = 0,7028\,a_0$, $A_6 = 8876,3\,a_0^9$, $A_8 = -450859\,a_0^{11}$, $A_{10} = 1,2318\,10^8\ a_0^{13}$ et $A_{12} = -1,7660\,10^9\ a_0^{15}$, nous avons optimisé la trace de l'argon par notre inversion sur la fonction à quatre paramètres libres suivante :

$$\alpha = \alpha_{DID} + \frac{5\gamma C_6}{9\alpha_\omega r^6} + \frac{20\alpha_\omega^2 C_q}{r^8} + \frac{C}{r^{10}} + \frac{D}{r^{12}} - A\exp(-Br) \tag{4.33}$$

où A et B sont les seuls paramètres définis positifs tout au long de la procédure. Un développement multipolaire jusqu'à r^{-12} a été indispensable afin de représenter au mieux la trace de l'argon sur l'ensemble du domaine de séparation interatomique accessible par l'expérience, c'est-à-dire $r \geq 5$ Bohr. Les 16 fonctions $a_{pq}^{iso}(\mathbf{X})$ relatives à cette fonction de trace sont données en Annexe K.

Parmi les nombreux modèles *ab initio* de trace disponibles pour l'argon, nous ne garderons pour comparaison que ceux correspondant aux mêmes références et niveaux de sophistication que les modèles d'anisotropie répertoriés dans le paragraphe 4.2.1 intitulé "Anisotropie de l'argon". Par ordre chronologique de publication nous les noterons donc de la même manière : soit HF^{jos} et MP2^{jos} de Joslin *et al* [137], CCSD^{hat} de Hättig *et al* [43] (voir aussi le précédent calcul CCSD du même groupe en Réf. [42]) et

Tableau 4.6 : Mesures des seconds coefficients du viriel diélectrique B_ε ou de réfractivité B_R de l'argon.

Référence	Type d'expérience[a]	T (K)	λ (nm)	$B_R(\lambda,T)$ (cm^6mol^{-2})		$B_\varepsilon(T)$ (cm^6mol^{-2})	$B_R^{(2)}(T)$[c] ($cm^6mol^{-2}s^2$)
[155]	R	296,83	543,516	1,73(34)			
[155]	R	296,83	325,530	1,81(34)			
[156]	R	323	632,99	1,76±0,05			
[157]	ε	242,95	514,5	1,88±0,11	$\leftarrow$[b]	1,84±0,07	5,49
[157]	ε	303,15	514,5	1,26±0,13	$\leftarrow$	1,22±0,09	5,17
[158]	ε	303,15	514,5	1,27±0,09	$\leftarrow$	1,23±0,05	5,17
[159]	R	298,2	632,8	1,57±0,58			
[159]	R	298,2	514,5	1,55±0,74			
[159]	R	298,2	457,9	1,53±0,32			
[160]	R	298,2	632,8	1,49±0,15			

[a] R ≡ valeur issue d'une mesure de réfractivité à température et longueur d'onde données / ε ≡ valeur issue d'une mesure directe de constante diélectrique à température donnée.

[b] B_R est estimée à partir d'une mesure de B_ε et du développement de Taylor Éq. 4.6.

[c] Contribution de dispersion théorique, $B_R^{(2)}(T)$, calculée selon l'expression 4.8 pour les moments de Cauchy de la trace du néon, $\Delta S_{trace}(-4)$, issus du calcul CCSD^{hat} [43]. La pulsation $\omega = 2\pi c/\lambda$ doit être introduite en ua de pulsation (1 ua de pulsation $= \hbar/a_0 m_e = 4,13414\,10^{16}\ s^{-1}$).

SCF^{mar} et $MP2^{mar}$ de Maroulis [50]. De même, l'attention sera particulièrement portée sur les plus récents calculs $CCSD^{hat}$ et $MP2^{mar}$ qui possèdent les ingrédients pour être les calculs de polarisabilité induite de l'argon les plus complets jamais réalisés au niveau *ab initio*.

Rappelons que les polarisabilités atomiques statiques théoriques α_0 de l'argon impliquées dans le calcul des formes DID asymptotiques (cf. Éq. 2.75 pour $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_0$) des modèles *ab initio* testés sont données dans le Tableau 4.3.

Comparaison et discussion

Sur la Figure 4.5, les quantités $I_c \times \nu^{2n}$ $(n = 1, 2)$ sont représentées en fonction de la fréquence Raman, après utilisation de la procédure 4.15 choisie pour approcher au mieux le profil classique à partir du profil expérimental $I_{\rm exp}$. La partie spectrale non expérimentale sinon modélisée par le profil issu de la version dynamique "$CCSD_\omega$" de la trace $CCSD^{hat}$ [43] est représentée en ligne pointillée. On vérifie ainsi que les quantités illustrées s'évanouissent avant la plus grande fréquence sondée expérimentalement, 400 cm^{-1}, donc que la convergence des moments isotropes d'ordres 2 et 4 est parfaitement assurée. Le moment d'ordre 0 l'est *a fortiori*. De parfaits plateaux de stabilité ont été obtenus pour $A = 3738,20459\,a_0^3$,

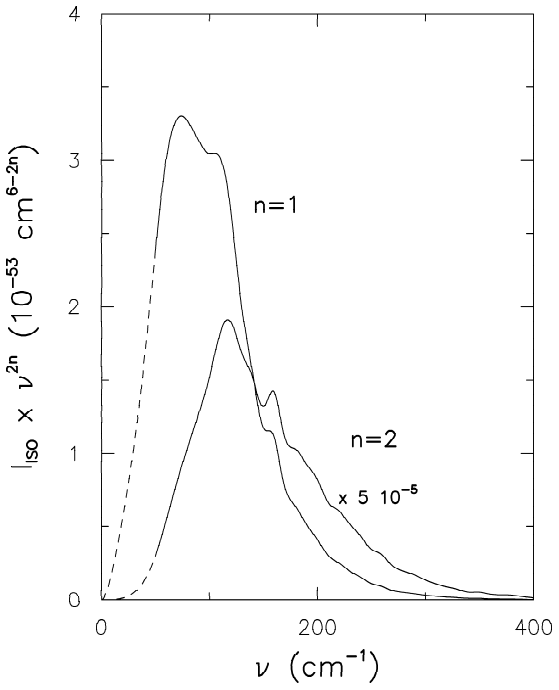

Figure 4.5 : Argon isotrope. Quantités $I_c \times \nu^{2n}$ (en cm^{6-2n}), déduites de la procédure d'approximation classique 4.15, en fonction de la fréquence Raman ν (en cm^{-1}) pour $n = 1$ et $n = 2$ ($\times 5\ 10^{-5}$). Dans la partie des fréquences Raman inaccessible à l'expérience, soit sur l'intervalle $0 - 100\ cm^{-1}$, I_c a été modélisée par le profil théorique calculé à partir de la version dynamique "$CCSD_\omega$" du modèle coupled-cluster de simples et doubles excitations par Hättig *et al* [43] (– – – –), toujours rendu "classique" par la procédure 4.15.

$B = 1,35575\,a_0^{-1}$, $C = 7,7096610^7\,a_0^{13}$ et $D = -1,1909610^9\,a_0^{15}$. Le Tableau 4.7 regroupe les valeurs des grandeurs essentielles impliquées dans notre inversion spectrale.

La Figure 4.6 montre les fonctions de trace α citées ci-dessus en fonction de la séparation interatomique r. Pour comparaison, notre modèle à quatre paramètres libres "this work" est représenté face aux modèles *ab initio* de la littérature. Pour une meilleure visibilité, les modèles HF^{jos}, $MP2^{jos}$ [137] et SCF^{mar} [50] sont représentés sur la figure 4.6(a) et les meilleurs modèles *ab initio* $CCSD^{hat}$ (dans ses versions statique "CCSD" et dynamique "$CCSD_\omega$") [43] et $MP2^{mar}$ [50] sur la figure 4.6(b). En s'intéressant au maximum des fonctions de trace (mis en exergue dans les encarts), on observe une évolution des modèles vers des traces de plus en plus élevées à mesure que la complexité de la méthode augmente et ajoute donc de la plus-value au modèle. Remarquons cependant que, contrairement à l'observation faite sur l'anisotropie de l'argon, notre modèle de trace optimisée ne constitue plus la limite supérieure à tous les modèles représentés : notre modèle "this work" est situé à une position intermédiaire entre les modèles $MP2^{mar}$ et $CCSD^{hat}$. D'autre part, on observe que le lieu du maximum de la trace se déplace d'un modèle à un autre : l'inclusion croissante du traitement de la corrélation au niveau *ab initio* semble faire se décaler ce

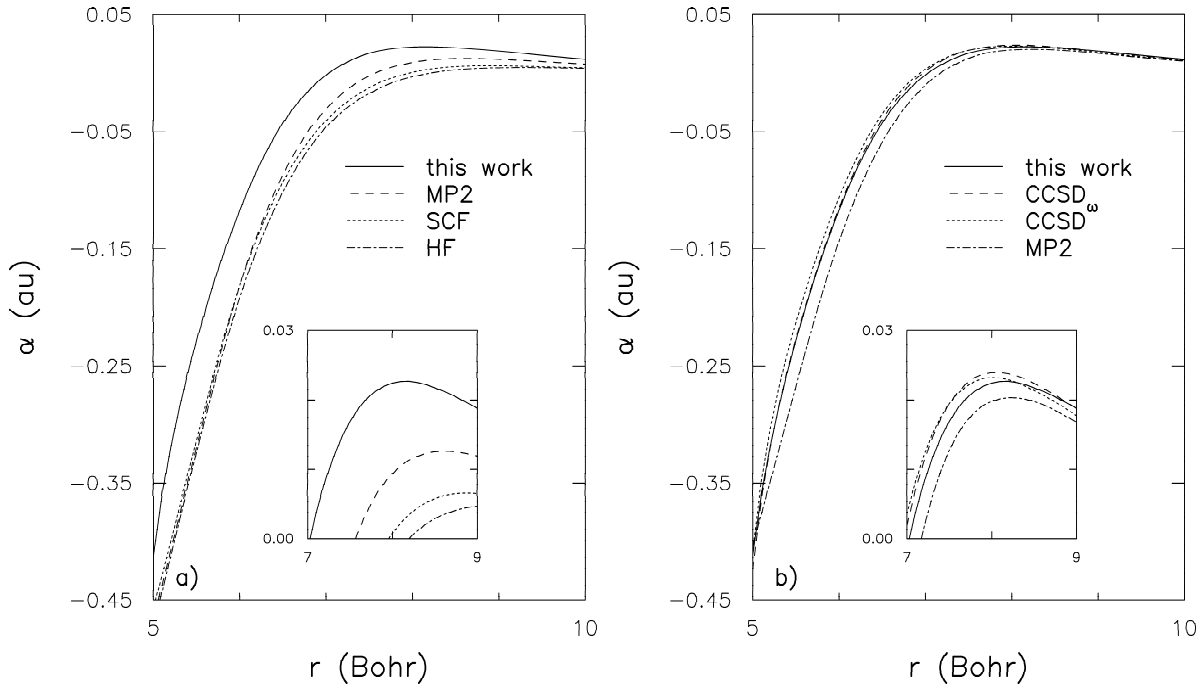

Figure 4.6 : Argon isotrope. Fonctions de trace α (en unités atomiques, au), en fonction de la séparation interatomique r (en Bohr). Notre modèle optimisé à quatre paramètres libres "this work" (———) est comparé aux modèles *ab initio* existants. L'intervalle des séparations $7 - 9$ Bohr est agrandi afin de mettre en relief l'effet de l'inclusion croissante de la corrélation électronique sur le maximum de la trace. (a) Modèles $MP2^{jos}$ (– – – –) [137], SCF^{mar} (· · · · · ·) [50] et HF^{jos} (— · — · —) [137] - (b) modèles coupled-cluster $CCSD^{hat}$ dans ses versions dynamique "$CCSD_\omega$" (– – – –) et statique "CCSD" (· · · · · ·) [43] et modèle $MP2^{mar}$ (— · — · —) [50].

maximum vers des séparations plus faibles. Le maximum de notre modèle est quant à lui situé à la même séparation que celui du modèle $MP2^{mar}$.

Les spectres isotropes correspondant aux modèles de traces représentés figure 4.6 ont été simulés sur le domaine $0-400$ cm^{-1} et sont tracés sur la Figure 4.7 puis comparés à l'expérience "exp" [9]. Les intensités relatives aux dimères n'ont pas été représentées, la zone spectrale dans laquelle elles contribuent essentiellement n'étant pas accessible par l'expérience. Pour comparaison, le spectre simulé à partir de notre modèle optimisé "this work" est représenté face aux spectres simulés à partir des modèles HF^{jos}, $MP2^{jos}$ et SCF^{mar} sur la figure 4.7(a) et face aux spectres dérivés des meilleurs modèles *ab initio* $CCSD^{hat}$ (dans ses versions statique "CCSD" et dynamique "$CCSD_\omega$") et $MP2^{mar}$ sur la figure 4.7(b). De manière générale, on observe que les réponses spectrales (exceptée la réponse SCF^{mar}) ont une allure quasi purement exponentielle au delà de 100 cm^{-1}, ce comportement étant bien connu comme une spécificité des profils CILS isotropes. Aux faibles fréquences, on voit apparaître pour les méthodes les plus élaborées (excluant

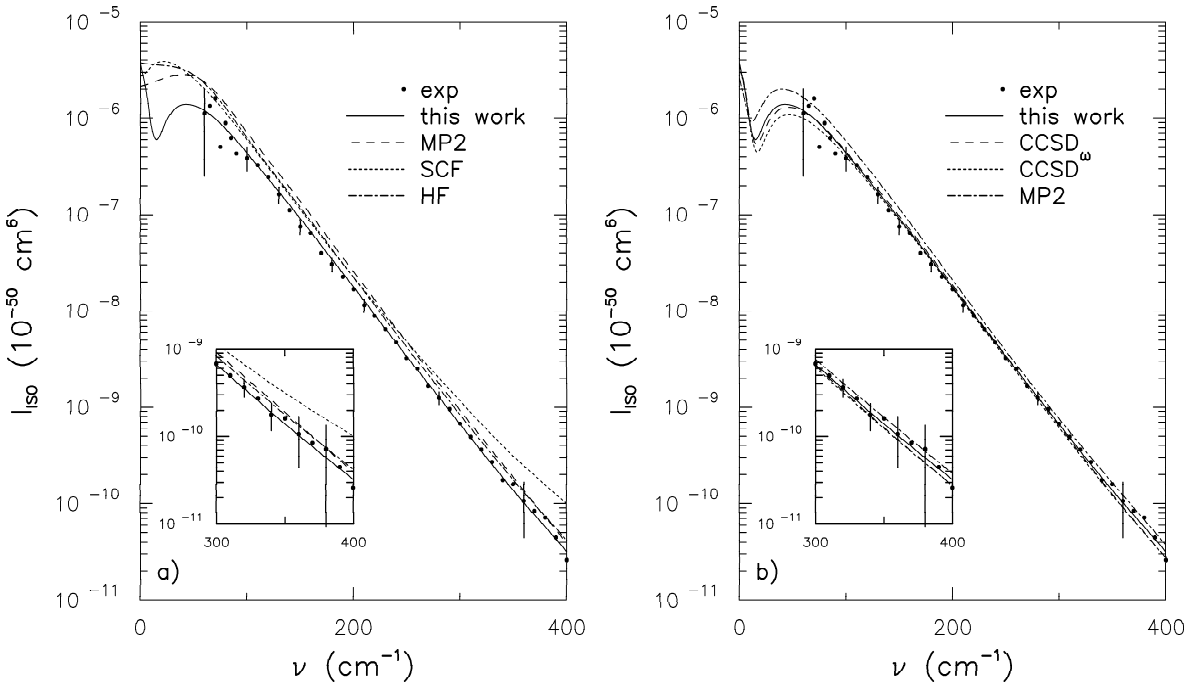

Figure 4.7 : Argon isotrope. Profils quantiques absolus I^{iso} (en cm^6), en échelle semi-logarithmique, en fonction de la fréquence Raman ν (en cm^{-1}). Le profil calculé à partir de notre modèle optimisé à quatre paramètres libres "this work" (———) est comparé à l'expérience "exp" (•) [9] et aux profils calculés à partir des différents modèles de trace de la Figure 6. L'intervalle $300-400$ cm^{-1} où la correction apportée par notre inversion (par rapport aux calculs *ab initio* les plus fiables existants) est la plus grande a également été agrandi (a) Spectres dérivés des modèles $MP2^{jos}$ (– – – –) [137], SCF^{mar} (· · · · · ·) [50] et HF^{jos} (— · — · —) [137] - (b) spectres dérivés des modèles coupled-cluster $CCSD^{hat}$ dans ses versions dynamique "$CCSD_\omega$" (– – – –) et statique "CCSD" (· · · · · ·) [43] et du modèle $MP2^{mar}$ (— · — · —) [50].

les modèles HF^{jos}, $MP2^{jos}$ et SCF^{mar}) un "puits" dont la profondeur s'accentue et la position se déplace vers des ν croissants à mesure que la méthode inclut de plus en plus de corrélation électronique. Sur la figure 4.7(a) on constate une nette surestimation des intensités spectrales par les modèles *ab initio* testés (largement hors des barres d'erreur expérimentale), amenant à la conclusion de la nette insuffisance de ces modèles à correctement représenter la trace de l'argon, soit par absence totale d'inclusion électronique dans la méthode employée (HF^{jos} et SCF^{mar}), soit par l'utilisation d'une base incomplète ($MP2^{jos}$). Le spectre "this work" est quant à lui en parfait accord avec l'expérience sur l'ensemble du domaine sondé. Sur la figure 4.7(b) on observe une surestimation des intensités par le modèle $MP2^{mar}$ alors que les spectres $CCSD^{hat}$ (statique et dynamique) sont très proches de l'expérience et de notre spectre "this work". Cependant, on observe dans l'encart que l'aile très lointaine, bien que soumise à de grandes incertitudes, est légèrement mieux représentée (ou moyennée) par notre modèle que par les modèles $CCSD^{hat}$. On corrobore au demeurant pour la trace la conclusion faite pour l'anisotropie de l'argon à propos de la supériorité des méthodes coupled-cluster (associées à des bases correctement étendues) à modéliser les invariants de la polarisabilité induite des paires de gaz rares.

Tableau 4.7 : Valeurs des moments expérimentaux "classiques" d'entrée, $M^{iso}_{2n,\mathrm{exp}}$ $(n = 0, 1, 2)$, et valeurs convergées des inconnues (A, B, C, D) de la trace de l'argon.

Référence	$M^{iso}_{0,\mathrm{exp}}$	$M^{iso}_{2,\mathrm{exp}}$	$M^{iso}_{4,\mathrm{exp}}$	B_R	A	B	C	D
	10^{-2}Å^9	Å^{9}ps^{-2}	10^2Å^{9}ps^{-4}	cm^{6}mol^{-2}	a_0^3	a_0^{-1}	a_0^{13}	a_0^{15}
"this work"[a]	1,047[b]	1,318[c]	5,719[c]	1,418[d]	3738,20459	1,35575	7,70966 10^7	-1,19096 10^9

[a] $\alpha_\omega = 11,337$ a_0^3 [129].

[b] Afin de pallier au manque de connaissance exacte du profil spectral aux très basses fréquences, même théorique (le spectre des dimères n'ayant pas été précisément calculé pour le modèle CCSD$^{\mathrm{hat}}$ dynamique [43], "CCSD$_\omega$"), une valeur de moment d'ordre 0 "classique" radial a été préférée pour venir nourrir notre inversion spectrale (cf. Éq. 4.9). Ce moment a ensuite été gonflé artificiellement de 2 % afin d'ajuster au mieux l'aile lointaine de sa réponse spectrale sur l'expérience [9].

[c] Alors que le spectre des dimères (spectre ro-vibrationnel) contribue substantiellement au moment spectral d'ordre 0, les moments d'ordres 2 et 4 sont quant à eux peu sensibles au profil spectral exact à très basses fréquences. Ainsi les moments $M^{iso}_{2,\mathrm{exp}}$ et $M^{iso}_{4,\mathrm{exp}}$ introduits comme entrées dans notre procédure d'inversion ont pu, contrairement au moment d'ordre 0, être calculés suffisamment précisément directement à partir de la formule spectrale Éq. 4.14 (pour $n = 2, 4$, respectivement), le domaine $0 - 100$ cm^{-1} inaccessible à l'expérience ayant été comblé approximativement par les intensités théoriques purement roto-translationnelles déduites du modèle de trace CCSD$^{\mathrm{hat}}$ dynamique.

[d] Valeur théorique du second coefficient du viriel de réfractivité, calculée à $294,5$ K par la relation 4.12 à partir du modèle de trace dynamique CCSD$^{\mathrm{hat}}$ dynamique.

4.2.3 Anisotropie du néon

Le néon, bien que de structure électronique moins complexe que l'argon, présente des caractéristiques marquées du point de vue de la diffusion Raman induite par collisions, notamment anisotrope, transcrites sur l'allure de son anisotropie induite $\beta(r)$ à proximité de la limite de l'unification des atomes. Ces singularités font du néon un excellent système pour tester et motiver des calculs de chimie quantique de plus en plus élaborés et éprouver notre inversion spectrale par des profils plus complexes.

Le spectre anisotrope du néon à température ambiante a été enregistré en unité absolue sur l'intervalle $5 - 450$ cm^{-1} par Rachet [5, 6]. Comme le montre la Figure 4.8(a), cette expérience a révélé une rupture de la pente spectrale $(Ne)_2$ aux alentours de 250 cm^{-1}. Pour les systèmes précédemment étudiés (argon [8], hélium [3]), aucun comportement similaire n'a été observé sur les domaines sondés. Cette singularité spectrale à cette fréquence est, comme nous le verrons par la suite, parfaitement prédite par les modèles d'anisotropie *ab initio* les plus élaborés récemment publiés [47, 50], présentant tous la même allure générale et en particulier un maximum local à environ $4,5$ bohr. Par différentes manipulations consistant à déplacer artificiellement cette barrière d'anisotropie de part et d'autre de sa position originelle et à comparer systématiquement la réponse spectrale des modèles ainsi obtenus avec les intensités expérimentales, la présence de cette barrière a pu être jugée comme responsable de la présence d'une rupture de pente spectrale, sa position déterminant ensuite précisément la position de cette rupture sur le spectre. Ces modèles et notamment la présence et position exacte de leur barrière, permettant la production d'une rupture de pente spectrale théorique à la position exacte de la rupture de pente expérimentale, ont donc constitué une base essentielle au choix d'une fonction adaptée à l'optimisation de l'anisotropie du néon par notre inversion.

Le modèle de potentiel d'interaction $Ne...Ne$ utilisé est le modèle HFD-B de Aziz et Slaman, revisité par ses auteurs [74] afin d'ajuster le mur de potentiel sur les dernières données de viscosité alors disponibles. Ses paramètres sont répertoriés dans le Tableau E.2 de l'Annexe E.

Modèles d'anisotropie

En se basant sur l'ajustement par moindres carrés P_{fit} à sept paramètres libres réalisé par Hättig *et al* sur leur plus récent calcul CCSD d'anisotropie pour le néon [47], tel que $P_{fit} = A_3/r^3 + A_6/r^6 + A_8/r^8 + A_{10}/r^{10} - \exp(-(br^3 + r - s)/\rho)$, où $b = 8,00900\,10^{-3}\,\mathrm{a_0^{-2}}$, $s = 3,80920\,\mathrm{a_0}$, $\rho = 0,986526\,\mathrm{a_0}$, $A_3 = 40,9336\,\mathrm{a_0^6}$, $A_6 = 105,888\,\mathrm{a_0^9}$, $A_8 = 6125,93\,\mathrm{a_0^{11}}$ et $A_{10} = -28987,1\ \mathrm{a_0^{13}}$, nous avons optimisé l'anisotropie du néon par notre inversion sur la fonction à cinq paramètres A, B, C, D et E suivante :

$$\beta = \beta_{DID} + \frac{\gamma C_6}{3\alpha_0 r^6} + \frac{24\alpha_0^2 C_q}{r^8} + \frac{C}{r^{10}} - A\exp(-Br + Dr^3)\exp(-Er^5) \tag{4.34}$$

où A, B, D et E sont des paramètres définis positifs tout au long de la procédure. Dans cette fonction, seul le terme paramétré C/r^{10} a été conservé du développement multipolaire de l'anisotropie du néon comparé à celui de l'argon. La suppression du terme paramétré en $1/r^{12}$ permet l'introduction d'un paramètre supplémentaire dans le terme d'échange de l'anisotropie du néon, indispensable à la production d'un profil adéquat. Ainsi, une exponentielle cubique a été introduite en facteur de l'échange, communé-

ment représenté par une exponentielle purement linéaire, afin de permettre la production d'une barrière similaire à celle apparaissant dans les modèles *ab initio* $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$ [47] et $\mathrm{CCSD(T)}^{\mathrm{mar}}$ [50] peu après la limite des séparations sondables par notre expérience, soit $r = 4$ bohr. Cependant, alors que l'échange de ces derniers modèles est ajusté sur une forme exponentielle d'argument strictement négatif (cf. $(-b) < 0$ dans P_{fit}), la convergence de la procédure vers nos moments expérimentaux plus élevés que les moments $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$ et $\mathrm{CCSD(T)}^{\mathrm{mar}}$, particulièrement le moment $M^{\parallel}_{6,\mathrm{exp}}$, a nécessité la transformation du signe négatif de l'argument de l'exponentielle cubique en un signe positif, d'où l'écriture 4.34. Un cinquième paramètre strictement positif, E, a dû être ensuite introduit artificiellement afin de contrecarrer la domination aberrante du terme d'échange, plus particulièrement du facteur $\exp(Dr^3)$ de l'échange, face au développement multipolaire lorsque r augmente. Sans la compensation "manuelle" par le facteur $\exp(-Er^5)$ dans l'échange, on observe une chute catastrophique de l'anisotropie vers des valeurs négatives non physiques dès que r devient supérieur à environ 12 bohr. E est fixé approximativement en dehors de la procédure d'optimisation pour obtenir un comportement régulier de l'anisotropie à ces distances. Les 16 fonctions $a^{\parallel}_{pq}(\mathbf{X})$ relatives à cette forme fonctionnelle d'anisotropie sont données en Annexe K.

Parmi les derniers calculs *ab initio* publiés à différents niveaux de sophistication on compte, par ordre chronologique : les calculs $\mathrm{SCF}^{\mathrm{mar}}$ et $\mathrm{CCSD(T)}^{\mathrm{mar}}$ de Maroulis [50] sur la base [7s5p4d1f] décrite dans le paragraphe 2.5.3 du Chapitre 2, le calcul $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$ de Hättig *et al* [47] avec bases optimisées pour la corrélation électronique notées *d-aug-cc-pVQZ*-33211 (base *aug-cc-pVQZ* doublement augmentée d'orbitales diffuses et étendue d'un ensemble 3s3p2d1f1g de fonctions "midbond"). D'autre part, des calculs encore non publiés basés sur la théorie de perturbation à adaptation de symétrie nous ont été communiqués par Moszynski *et al*, après l'utilisation d'une première base d'orbitales incomplète [6s5p4d3f1g] (soit 142 fonctions de base) aboutissant au premier modèle $\mathrm{SAPT}^{\mathrm{mos}}$, puis de cette dernière base complétée d'un ensemble 3s3p3d2f de fonctions "bond" (soit une base complète de 178 fonctions) aboutissant au modèle $\mathrm{SAPT}^{\mathrm{mos}}_{\text{larger basis}}$. Les réponses spectrales de ces deux derniers modèles ont déjà été confrontées à une expérience préliminaire de notre équipe couvrant un domaine de 300 cm^{-1} [5].

Les polarisabilités atomiques statiques théoriques α_0 du néon pour les différents modèles *ab initio* testés spectralement sont données dans le Tableau 4.8. Elles sont utilisées pour calculer les anisotropies DID asymptotiques selon l'expression 2.76 pour $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_0$.

Comparaison et discussion

Sur la Figure 4.8, les quantités $I_c \times \nu^{2n}$ $(n = 0, 1, 2, 3)$ sont représentées en fonction de la fréquence Raman, après utilisation de la procédure d'approximation classique 4.15. Sur la figure 4.8(a), les intensités expérimentales "exp" sont aussi montrées pour comparaison [5, 6]. On vérifie ainsi que les quantités tracées pour $n \leq 1$ s'évanouissent avant la plus grande fréquence Raman sondée expérimentalement, soit 450 cm^{-1}, donc que la convergence des deux premiers moments d'entrée est assurée. En revanche, on observe que le changement de pente aux alentours de 250 cm^{-1} a pour conséquence une tendance stagnante des intensités et donc une difficulté de convergence des moments qui s'accentue à mesure que l'ordre augmente depuis $n = 2$.

Tableau 4.8 : Polarisabilités atomiques statiques théoriques α_0 du néon impliquées dans le calcul des formes DID asymptotiques des modèles *ab initio* testés (cf. Éqs. 2.75-2.76 pour $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_0$).

Notation (dans le texte) et référence du modèle de polarisabilité induite	α_0 (a_0^3)
SCF^{mar} [50]	2,3719[a]
$CCSD^{mar}$ [50]	2,6721[a]
$CCSD(T)^{mar}$ [50]	2,7149[a]
$CCSD^{hat}$ [47]	cf. P_{fit}

[a]Valeurs cohérentes avec le modèle de polarisabilité induite concerné (base [7s5p4d1f] employée à la fois pour le modèle d'interaction et pour la polarisabilité atomique) publiées par Maroulis *et al* dans la référence [51].

Si l'aire manquante au delà de 450 cm^{-1} sur la quantité $I_c \times \nu^4$ afin d'assurer une parfaite convergence du moment d'entrée d'ordre 4 peut être négligée, l'importante aire manquante sur la quantité $I_c \times \nu^6$, afin d'assurer une parfaite convergence du moment d'entrée d'ordre 6, ne peut raisonnablement être ni négligée ni estimée graphiquement. Ce dernier moment a donc été fixé à une valeur telle que la réponse spectrale de notre modèle *semi-empirique* se rapproche le plus possible de l'expérience dans l'aile lointaine. Notre

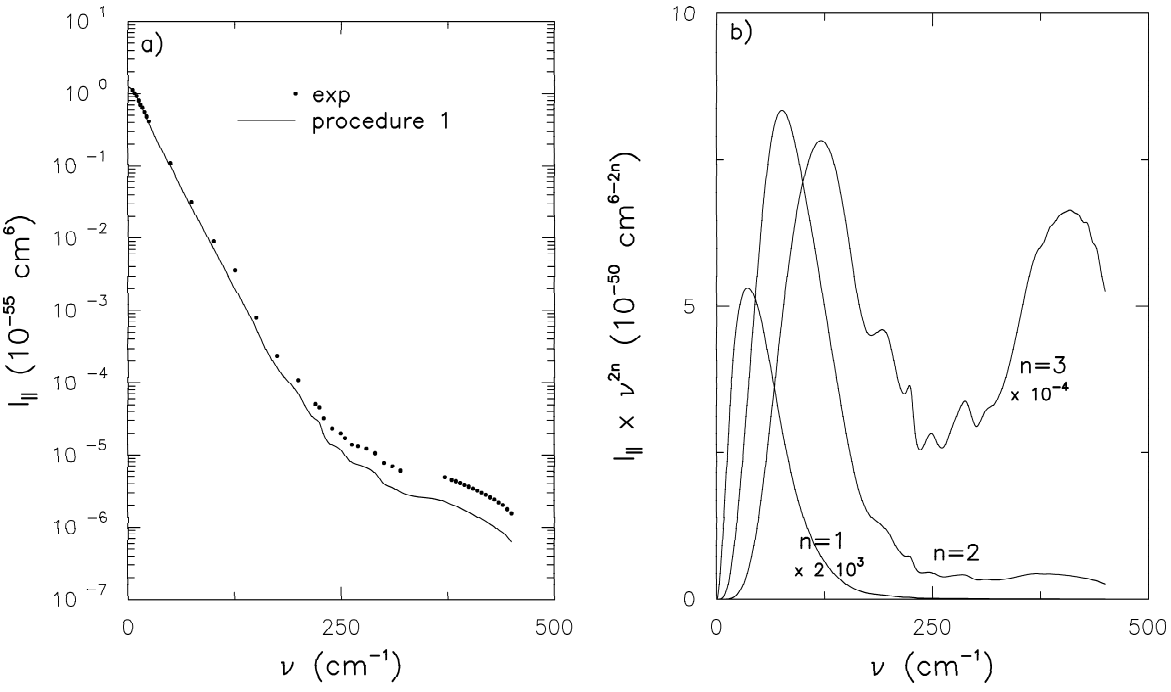

Figure 4.8 : Néon anisotrope. Quantités $I_c \times \nu^{2n}$ (en cm^{6-2n}), déduites de la procédure d'approximation classique 4.15, en fonction de la fréquence Raman ν (en cm^{-1}). (a) $n = 0$; le profil expérimental est aussi montré pour comparaison "exp" (•) [5, 6] - (b) $n = 1$ ($\times 2\ 10^3$), $n = 2$ et $n = 3$ ($\times 10^{-4}$).

inversion spectrale a donc également été utilisée pour extrapoler les intensités expérimentales au delà de la limite de détection. De parfaits plateaux de stabilité ont été obtenus pour les valeurs $A = 1,4067210^4\,a_0^3$, $B = 2,50303\,a_0^{-1}$, $C = 7,5283810^5\,a_0^{13}$, $D = 1,0153310^{-2}\,a_0^{-3}$ et $E = 1,5\,10^{-5}\ a_0^{-5}$. Le Tableau 4.9 regroupe les valeurs des grandeurs essentielles impliquées dans notre inversion spectrale (valeurs des moments donnés comme entrée, valeurs des inconnues du modèle d'anisotropie convergé).

La Figure 4.9 montre les fonctions d'anisotropie résultantes β en fonction de la séparation interatomique r. Pour comparaison, notre modèle à cinq paramètres "this work" est représenté face aux plus récents modèles *ab initio* de la littérature, soit les modèles SCF^{mar}, $CCSD^{mar}$, $CCSD(T)^{mar}$ et $CCSD^{hat}$ (dans ses versions statique "CCSD" et dynamique "$CCSD_\omega$"). Notons que les deux équipes auteurs de ces modèles ont fourni des anisotropies du néon à partir de la séparation $r = 3$ Bohr avec un pas de $0,5$ Bohr. Le domaine $4 - 5$ Bohr, encore sondable par l'expérience, étant plus accidenté (voir encart) pour le néon que pour les autres gaz atomiques vus jusqu'ici, le calcul des éléments matriciels relatifs en particulier aux transitions les plus énergétiques, qui contribuent essentiellement à la simulation des ailes spectrales lointaines, devient extrêmement dépendant du choix de l'interpolation des données *ab initio* dans cette

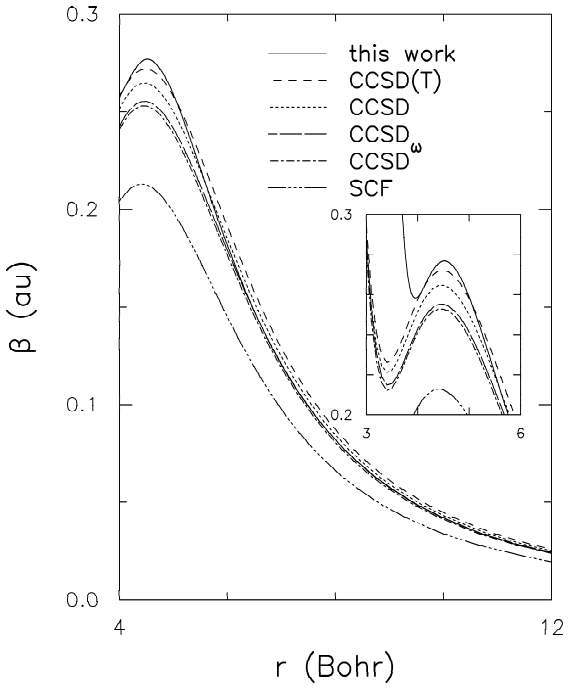

Figure 4.9 : Néon anisotrope. Fonctions d'anisotropie β (en unités atomiques, au), en fonction de la séparation interatomique r (en Bohr). L'intervalle des faibles séparations $3 - 6$ Bohr est agrandi afin de mettre en relief l'effet de l'inclusion croissante de la corrélation électronique sur la barrière centrée à 4,5 Bohr. (a) β optimisée par notre inversion à cinq paramètres (dont un fixé en dehors de la procédure) résultant de l'utilisation de la procédure d'approximation du profil classique 4.15 "this work" (———), comparée aux modèles *ab initio* existants : $CCSD(T)^{mar}$ (– – – –) [50], $CCSD^{mar}$ (· · · · · ·) [50], $CCSD^{hat}$ dans ses versions dynamique "$CCSD_\omega$" (— — —) et statique "CCSD" (–·–·–) [17], et SCF^{mar} (—· · ·—· · ·) [50].

zone. Après avoir observé une dynamique similaire de tous les modèles tracés dans cette zone, nous avons opté pour un ajustement de chaque modèle de Maroulis [50] sur une forme du type P_{fit} de Hättig *et al* [47] à sept paramètres libres. Les valeurs des paramètres de ces ajustements réalisés par le logiciel Easyplot sur l'intervalle $3 - 10$ Bohr sont répertoriées dans le Tableau 4.10.

En s'intéressant plus particulièrement au domaine radial où se manifeste la barrière caractéristique de l'anisotropie du néon (d'autre part responsable du changement de pente spectrale au loin), on observe encore une fois une évolution des modèles vers des anisotropies de plus en plus élevées à mesure que la complexité de la méthode augmente et ajoute donc de la plus-value au modèle, comme il se doit. À méthode égale, on observe d'autre part une supériorité du modèle $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{mar}}$ sur le modèle $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$. Comme pour l'argon, notre modèle d'anisotropie constitue la limite supérieure à tous les modèles représentés et pourrait être considéré comme une limite d'optimisation à atteindre de manière *ab initio* par des calculs encore plus élaborés tant au niveau de la méthode que de la base orbitalaire employées.

Au maximum de la barrière, situé à $4,5$ Bohr, on observe donc par ordre d'optimisation *ab initio* croissante les modèles $\mathrm{SCF}^{\mathrm{mar}}$, $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$, $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{mar}}$ et $\mathrm{CCSD(T)}^{\mathrm{mar}}$. Notons que l'approximation dynamique "CCSD_ω" du modèle de Hättig *et al* demeure très proche du modèle statique "CCSD".

Les spectres anisotropes correspondant aux modèles d'anisotropie représentés figure 4.9 ont été simulés sur le domaine $0 - 450$ cm^{-1}. Ils sont tracés sur la Figure 4.10 où ils sont comparés à l'expérience "exp" [5, 6]. De manière générale, on observe que toutes les réponses spectrales ont une allure similaire, présentant en particulier la cassure de pente observée sur le profil expérimental à 250 cm^{-1}. On vérifie bien figure 4.10(a) que les réponses spectrales dans l'aile s'optimisent pour tendre de plus en plus vers les intensités expérimentales selon l'ordre $\mathrm{SCF}^{\mathrm{mar}}$, $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$, $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{mar}}$, $\mathrm{CCSD(T)}^{\mathrm{mar}}$ et "this work", soit exactement l'ordre d'optimisation des modèles observé figure 4.9 au niveau du maximum de la barrière d'anisotropie, confirmant au passage la correspondance "faibles $r \longleftrightarrow$ grands ν" entre les représentations radiale et spectrale. D'autre part, notre spectre "this work" est de loin le plus représentatif de l'expérience : il est le seul à entrer parfaitement dans les barres d'erreur expérimentales de l'ensemble du domaine sondé et en particulier le seul à très bien s'ajuster sur les points expérimentaux dans l'aile lointaine, au delà de la rupture de pente spectrale. La réponse de notre modèle est encore très satisfaisante aux faibles fréquences (voir encart) bien que le calcul $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$ de Hättig et en particulier son approximation dynamique, "CCSD_ω", représente mieux les intensités sur cet intervalle. Cette adéquation permet d'accorder un grand crédit au modèle asymptotique de Hättig *et al* donné par le P_{fit}. Sur la figure 4.10(b) notre spectre "this work" est confronté aux réponses spectrales des modèles $\mathrm{SAPT}^{\mathrm{mos}}$ et $\mathrm{SAPT}^{\mathrm{mos}}_{\text{larger basis}}$ de Moszynski *et al* ainsi qu'à l'expérience. Encore une fois, "this work" est de loin le seul à entrer parfaitement dans les barres d'erreur expérimentales de l'ensemble du domaine sondé. Aux faibles fréquences cependant (voir encart), le spectre $\mathrm{SAPT}^{\mathrm{mos}}_{\text{larger basis}}$ s'ajuste mieux sur l'expérience que notre modèle, mais cette tendance s'inverse nettement au delà de 50 cm^{-1}.

En conclusion, comparé à l'ensemble des modèles *ab initio* existants, notre modèle *semi-empirique* semble être largement le plus représentatif de l'anisotropie du néon sur l'ensemble du domaine radial, surtout lorsque l'on approche de la limite des atomes unifiés. D'autre part, il semble qu'aucun modèle *ab initio*

connu ne soit capable de représenter convenablement les intensités spectrales sur l'ensemble du domaine sondé : une augmentation de la complexité de la méthode ou un élargissement de la base orbitalaire permet une optimisation de la réponse spectrale dans l'aile, mais à l'inverse une détérioration du profil aux faibles fréquences. Notons que ce comportement a également été observé sur le profil $NeAr$ dont l'étude théorique et expérimentale a fait l'objet des Chapitres 2 et 3.

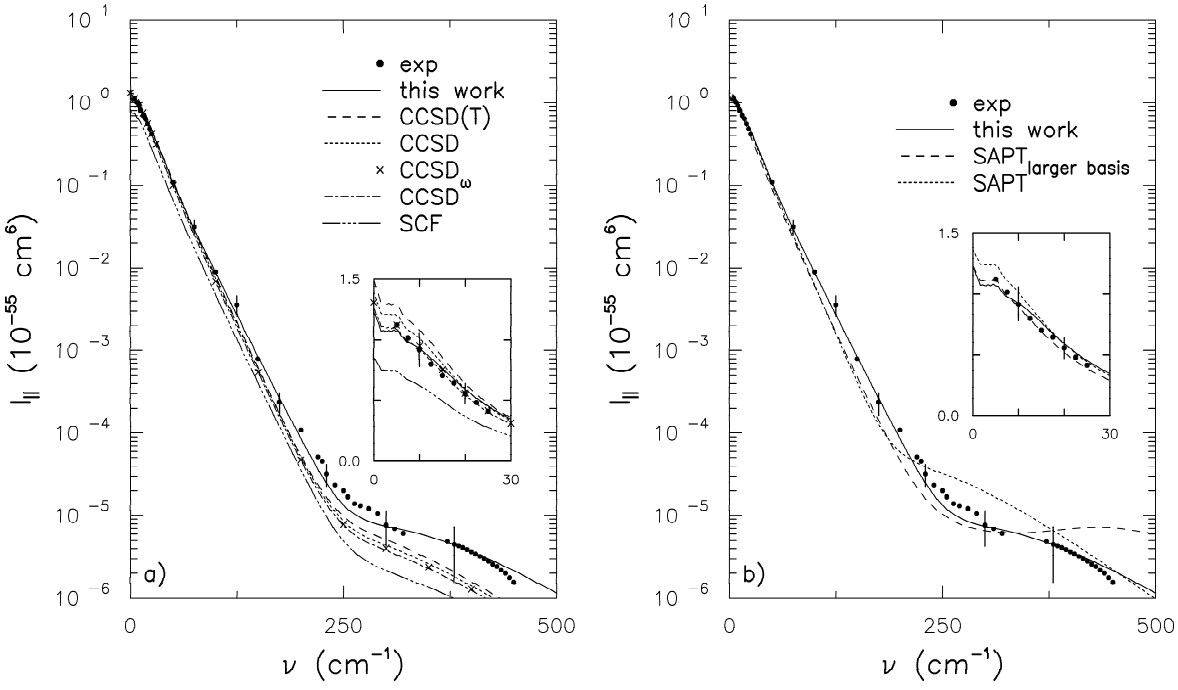

Figure 4.10 : Néon anisotrope. Profils quantiques absolus $I^{\|}$ (en cm^6), en échelle semi-logarithmique, en fonction de la fréquence Raman ν (en cm^{-1}). Le profil calculé à partir de notre modèle optimisé à cinq paramètres "this work" (———) est comparé à l'expérience "exp" (•) [5, 6] et aux profils calculés à partir (entre autres) des différents modèles d'anisotropie de la Figure 9. L'intervalle des faibles fréquences $0 - 30$ cm^{-1} où les dimères stables et métastables contribuent substantiellement est agrandi. (a) Spectres dérivés des modèles *ab initio* de la Figure 9, soit CCSD(T)^{mar} (– – – –) [50], CCSD^{mar} (· · · · · ·) [50], CCSD^{hat} dans ses versions dynamique "CCSD$_\omega$" (— — —) et statique "CCSD" (– · – · –) [47], et SCF^{mar} (—· · ·—· · ·) [50] - (b) spectres dérivés des modèles non publiés SAPT$^{mos}_{larger\ basis}$ (– – – –) et SAPT^{mos} (· · · · · ·) [5].

Tableau 4.9 : Valeurs des moments expérimentaux "classiques" d'entrée, $M^{\parallel}_{2n,\mathrm{exp}}$ $(n = 0, 1, 2, 3)$, et valeurs convergées des inconnues (A, B, C, D, E) de l'anisotropie du néon.

Référence	$M^{\parallel}_{0,\mathrm{exp}}$	$M^{\parallel}_{2,\mathrm{exp}}$	$M^{\parallel}_{4,\mathrm{exp}}$	$M^{\parallel}_{6,\mathrm{exp}}$	A	B	C	D	E
	10^{-1}Å^9	Å^{9}ps^{-2}	10^2Å^{9}ps^{-4}	10^6Å^{9}ps^{-6}	a_0^3	a_0^{-1}	a_0^{13}	a_0^{-3}	a_0^{-5}
"this work"[a]	1,890	4,604	7,850	1,000	1,40672 10^4	2,50303	7,52838 10^5	1,01533 10^{-2}	1,5 10^{-5}

[a] $\alpha_0 = 2,669\ \mathrm{a}_0^3$ [129].

Tableau 4.10 : Valeurs des sept paramètres des ajustements Easyplot des données d'anisotropie du néon de Maroulis [50] sur une forme de type $P_{fit} = A_3/r^3 + A_6/r^6 + A_8/r^8 + A_{10}/r^{10} - \exp(-(br^3 + r - s)/\rho)$ de Hättig *et al* [47].

Modèle ajusté [50]	b a_0^{-2}	s a_0	ρ a_0	A_3 a_0^6	A_6 a_0^9	A_8 a_0^{11}	A_{10} a_0^{13}
$\mathrm{SCF}^{\mathrm{mar}}$	6,89404 10^{-3}	3,56292	0,926214	33,8453	-48,3194	6847,61	-3,17114 10^4
$\mathrm{CCSD}^{\mathrm{mar}}$	7,97733 10^{-3}	3,87394	0,981886	42,9404	71,7086	8232,64	-4,15721 10^4
$\mathrm{CCSD(T)}^{\mathrm{mar}}$	9,81614 10^{-3}	3,93949	1,05872	44,4377	71,4437	6384,34	-3,12862 10^4

4.2.4 Trace du néon

Le spectre isotrope du néon a été enregistré par Rachet sur l'intervalle $125 - 485$ cm^{-1} [7]. Comme pour la procédure d'optimisation de la trace de l'argon, nous avons décidé de combler la lacune expérimentale aux fréquences inférieures par le spectre issu du récent modèle *ab initio* CCSD$^{\text{hat}}$ publié par Hättig *et al* [47], basé sur une méthode CCSD développée sur une très large base orbitalaire, qui conduit à un profil théorique mimant parfaitement l'expérience sur l'ensemble du domaine sondé.

C'est plus exactement le modèle de Hättig dans sa version dynamique "CCSD$_\omega$" [47] qui a été employé pour simuler les intensités isotropes du néon sur l'intervalle $0 - 125$ cm^{-1} et permettre un calcul des trois moments d'entrée de notre inversion spectrale. Le même modèle fournit un coefficient du viriel de réfractivité à température ambiante comparable aux données expérimentales les plus récentes répertoriées dans le Tableau 4.11, soit $B_R = -9,45\,10^{-2}$ cm^{6}mol^{-2}. Cette valeur est choisie pour simuler la quatrième entrée expérimentale de notre inversion isotrope.

Le modèle de potentiel d'interaction $V(r)$ utilisé pour l'inversion isotrope du néon est toujours le dernier modèle HFD-B de Aziz et Slaman [74].

Tableau 4.11 : Mesures des seconds coefficients du viriel diélectrique B_ε ou de réfractivité B_R du néon.

Référence	Type d'expérience[a]	T (K)	λ (nm)	$B_R(\lambda,T)$ (cm^{6}mol^{-2})		$B_\varepsilon(T)$ (cm^{6}mol^{-2})	$B_R^{(2)}(T)$[c]
[161]	R	303,15	632,8	-0,11±0,02			
[157]	ε	77,4	514,5	0,066	←[b]	0,07±0,02	-0,4995
[157]	ε	242,95	514,5	-0,104	←	-0,10±0,02	-0,5523
[157]	ε	323,15	514,5	-0,125	←	-0,12±0,06	-0,5996
[159]	R	298,2	457,9	-0,11±0,22			
[159]	R	298,2	632,8	-0,14±0,14			
[162]	ε	323,15	514,5	-0,225	←	-0,22±0,02	-0,5996
[163]	ε	298,15	514,5	-0,245	←	-0,24±0,04	-0,5851
[164]	R	299	632,8	-0,06±0,09			
[165]	ε	323	514,5	-0,305	←	-0,30±0,10	-0,5995

[a] R ≡ valeur issue d'une mesure de réfractivité à température et longueur d'onde données / ε ≡ valeur issue d'une mesure directe de constante diélectrique à température donnée.

[b] B_R est estimée à partir d'une mesure de B_ε et du développement de Taylor Éq. 4.6.

[c] Contribution de dispersion théorique $B_R^{(2)}(T)$ calculée selon l'expression 4.8 pour les moments de Cauchy de la trace du néon $\Delta S_{trace}(-4)$ issus du calcul CCSD$^{\text{hat}}$ [47]. La pulsation $\omega = 2\pi c/\lambda$ doit être introduite en ua de pulsation (1 ua de pulsation $= \hbar/a_0 m_e = 4,13414\,10^{16}$ s^{-1}).

Modèles de trace

S'inspirant de l'ajustement par moindres carrés P_{fit} à six paramètres libres réalisé par Hättig *et al* sur leur plus récent calcul CCSD de trace pour le néon [47], tel que $P_{fit} = A_6/r^6 + A_8/r^8 + A_{10}/r^{10} + A_{12}/r^{12} - \exp(-(r-\sigma)^2/\rho)$, où $\sigma = 0,783255\,a_0$, $\rho = 5,34016\,a_0$, $A_6 = 297,685\,a_0^9$, $A_8 = -6905,68\,a_0^{11}$, $A_{10} = 59806,0\ a_0^{13}$ et $A_{12} = -151689\ a_0^{15}$, nous avons optimisé la trace du néon par notre inversion sur la fonction à quatre paramètres libres suivante :

$$\alpha = \alpha_{DID} + \frac{5\gamma C_6}{9\alpha_\omega r^6} + \frac{20\alpha_\omega^2 C_q}{r^8} + \frac{C}{r^{10}} + \frac{D}{r^{12}} - A\exp(-Br^2) \tag{4.35}$$

où A et B sont les seuls paramètres définis positifs tout au long de la procédure. Contrairement au P_{fit} de Hättig *et al*, dans notre fonction de trace du néon le terme d'interaction d'échange a été modélisé par une exponentielle purement quadratique. L'introduction d'un terme linéaire dans son argument ne s'est pas avérée nécessaire à la production d'un modèle optimisé sur notre expérience. Les 16 fonctions $a_{pq}^{iso}(\mathbf{X})$ relatives à cette forme fonctionnelle de trace sont données en Annexe K.

D'autre part, de nombreux modèles *ab initio* de trace ont été publiés pour le néon, les plus récents correspondant aux mêmes références et niveaux de sophistication que les modèles d'anisotropie répertoriées dans le paragraphe 4.2.3 intitulé "Anisotropie du néon" : $\mathrm{SCF}^{\mathrm{mar}}$ et $\mathrm{CCSD(T)}^{\mathrm{mar}}$ de Maroulis [50], $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$ de Hättig *et al* [47], $\mathrm{SAPT}^{\mathrm{mos}}$ et $\mathrm{SAPT}^{\mathrm{mos}}_{\text{larger basis}}$ de Moszynski *et al* [166].

Les polarisabilités statiques théoriques α_0 du néon issues des mêmes calculs sont utilisées pour calculer les traces DID asymptotiques selon l'expression 2.75, pour $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_0$. Elles sont données dans le Tableau 4.8.

Comparaison et discussion

Sur la Figure 4.11, les quantités $I_c \times \nu^{2n}$ $(n = 1, 2)$ sont représentées en fonction de la fréquence Raman, après utilisation de la procédure 4.15 choisie pour approcher au mieux le profil classique à partir du profil expérimental I_{exp}. La partie spectrale non expérimentale sinon modélisée par le profil issu du modèle CCSD^{hat} [47] dans sa version dynamique "CCSD_ω" est représentée en ligne pointillée. On vérifie que la quantité tracée pour $n = 1$ s'évanouit avant la plus grande fréquence Raman sondée expérimentalement, soit 485 cm^{-1}, assurant la parfaite convergence du moment d'entrée d'ordre 2 et *a fortiori* du moment d'ordre 0. L'aire manquante au delà de 485 cm^{-1} sur $I_c \times \nu^4$ afin d'assurer une parfaite convergence du moment d'entrée d'ordre 4 a été estimée à environ 4% de l'aire totale. Le Tableau 4.11 regroupe les valeurs des grandeurs essentielles impliquées dans notre inversion spectrale.

La Figure 4.12 montre les fonctions de trace α en fonction de la séparation interatomique r. Pour comparaison, notre modèle à quatre paramètres "this work" est représenté face aux plus récents modèles *ab initio* de la littérature, soit les modèles $\mathrm{SCF}^{\mathrm{mar}}$, $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{mar}}$, $\mathrm{CCSD(T)}^{\mathrm{mar}}$, $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$ dans ses versions statique "CCSD" et dynamique "CCSD_ω" [47]. Tout comme pour l'anisotropie du néon, nous avons procédé à un ajustement de chaque modèle de Maroulis [50] sur une forme du type du P_{fit} de Hättig *et al* à six paramètres libres [47]. Les valeurs des paramètres de ces ajustements réalisés par le logiciel Easyplot sur l'intervalle $3 - 10$ Bohr publié par Maroulis sont répertoriées dans le Tableau 4.13. En s'intéressant au

maximum des fonctions de trace (mis en exergue dans l'encart), on observe encore de manière générale une évolution des modèles vers des traces de plus en plus élevées à mesure que la complexité de la méthode augmente et ajoute de la plus-value au modèle. Remarquons cependant les positions inversées des modèles de trace $CCSD^{mar}$ et $CCSD(T)^{mar}$ par rapport aux modèles d'anisotropie de même niveaux de théorie vus dans la section précédente. La base employée par Hättig *et al* semble donc *a priori* supérieure à la base de Maroulis pour ce qui est de la modélisation de la trace du néon.

D'autre part, notre modèle de trace constitue, là encore, la limite supérieure à tous les modèles représentés et peut ainsi être considéré comme une limite d'optimisation à atteindre de manière *ab initio* par des calculs encore plus élaborés tant au niveau de la méthode que de la base orbitalaire employées. On observe donc par ordre d'optimisation *ab initio* croissante les modèles SCF^{mar}, $CCSD^{mar}$, $CCSD^{hat}$ et $CCSD(T)^{mar}$. Notons que l'approximation dynamique "$CCSD_\omega$" du modèle de Hättig *et al* reste très proche du modèle statique. D'autre part, le maximum de la trace se déplace d'un modèle à un autre : alors que l'inclusion croissante de la corrélation au niveau *ab initio* semble faire se décaler la position de ce maximum vers les petits r, notre inversion le ramène à droite du maximum de $CCSD(T)^{mar}$.

Les spectres isotropes correspondant aux modèles de traces représentés figure 4.12 ont été simulés sur le domaine $0 - 500$ cm^{-1}. Ils sont tracés sur la Figures 4.13 (sans la contribution des dimères stables et

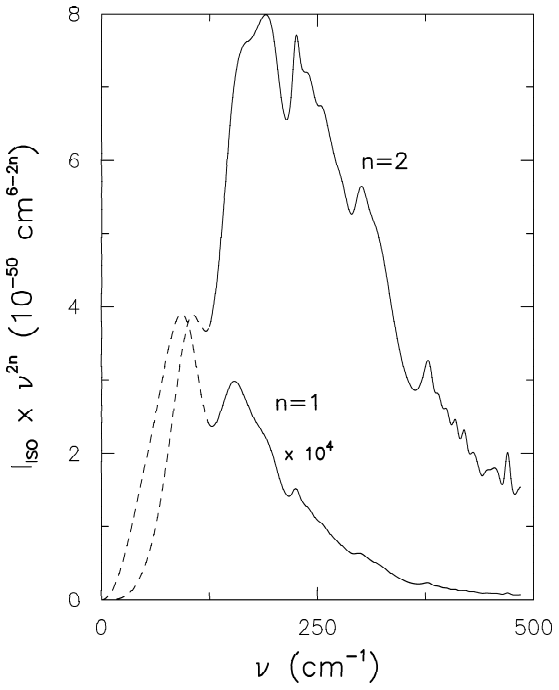

Figure 4.11 : Néon isotrope. Quantités $I_c \times \nu^{2n}$ (en cm^{6-2n}), déduites de la procédure d'approximation classique 4.15, en fonction de la fréquence Raman ν (en cm^{-1}) pour $n = 1$ ($\times 10^4$) et $n = 2$. Dans la partie des fréquences Raman inaccessible à l'expérience, soit sur l'intervalle $0 - 125$ cm^{-1}, I_c a été modélisée par le profil théorique calculé à partir du modèle $CCSD^{hat}$ de Hättig *et al* dans son approximation dynamique '$CCSD_\omega$' (- - - -) [17], toujours rendu "classique" par l'utilisation de la procédure d'approximation 4.15.

métastables) et comparés à l'expérience "exp" [7]. Le spectre simulé à partir de notre modèle optimisé "this work" est représenté face aux spectres simulés à partir des modèles $\mathrm{SCF}^{\mathrm{mar}}$, $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{mar}}$, $\mathrm{CCSD(T)}^{\mathrm{mar}}$, et $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$ ("CCSD" et "CCSD_ω"). On observe encore de manière générale que les réponses spectrales *ab initio* présentent rapidement une allure quasi purement exponentielle caractéristique de l'isotropie. Le spectre "this work" s'écarte quant à lui légèrement de ce comportement dans l'aile lointaine afin de mieux reproduire l'expérience. Le spectre "this work" est en effet le seul à parfaitement reproduire l'expérience sur l'ensemble du domaine sondé, y compris dans l'aile très lointaine. Comme pour les précédents invariants exposés, parmi les modèles *ab initio* les modèles $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$ semblent encore être les plus représentatifs pour la trace du néon. Cependant, cette observation devient moins vraie lorsque l'on regarde l'aile lointaine qui se trouve mieux représentée par l'approche $\mathrm{CCSD(T)}^{\mathrm{mar}}$. On peut donc faire pour la trace du néon une conclusion similaire à celle faite pour son anisotropie, à savoir qu'aucun des modèles *ab initio* proposés ne produit une réponse satisfaisante sur l'ensemble du domaine spectral sondé : une augmentation de la complexité de la méthode ou un élargissement de la base orbitalaire permet une optimisation de la réponse spectrale dans l'aile, mais engendre à l'inverse une détérioration du profil spectral aux faibles fréquences.

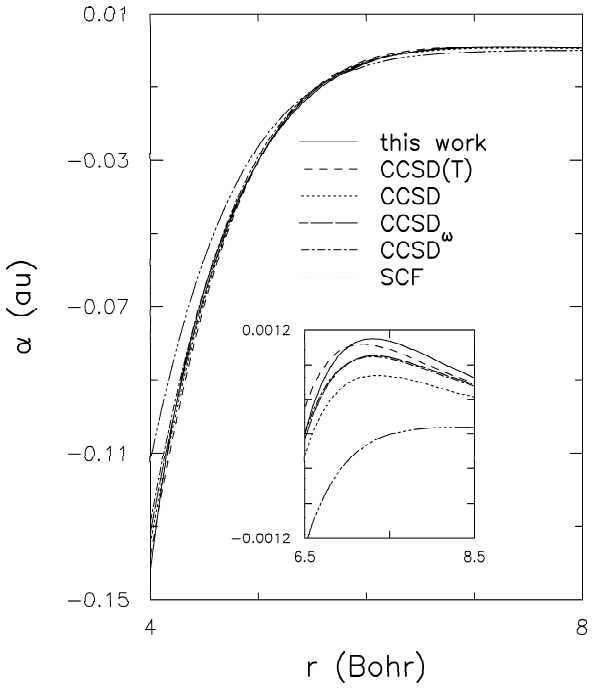

Figure 4.12 : Néon isotrope. Fonctions de trace α (en unités atomiques, au), en fonction de la séparation interatomique r (en Bohr). Notre modèle optimisé à quatre paramètres libres "this work" (———) est comparé aux modèles *ab initio* existants : modèles $\mathrm{CCSD(T)}^{\mathrm{mar}}$ (– – – –) [50], $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{mar}}$ (· · · · · ·) [50], $\mathrm{CCSD}^{\mathrm{hat}}$ dans ses versions dynamique "CCSD_ω" (— — —) et statique "CCSD" (– · – · –) [47] et $\mathrm{SCF}^{\mathrm{mar}}$ (—· · ·—· · ·) [50]. L'intervalle des séparations $6,5 - 8,5$ Bohr est agrandi afin de mettre en relief l'effet de l'inclusion croissante de la corrélation électronique sur le maximum de la trace.

Tableau 4.13 : Valeurs des six paramètres des ajustements Easyplot des données de trace du néon de Maroulis [50] sur une forme de type $P_{fit} = A_6/r^6 + A_8/r^8 + A_{10}/r^{10} + A_{12}/r^{12} - \exp(-(r-\sigma)^2/\rho)$ de Hättig *et al* [47].

Modèle ajusté [50]	σ a_0	ρ a_0^2	A_6 a_0^9	A_8 a_0^{11}	A_{10} a_0^{13}	A_{12} a_0^{15}
SCF^{mar}	0,533280	5,46065	70,4613	-3417,10	4,61703 10^4	-1,69785 10^5
$CCSD^{mar}$	0,923847	4,99223	227,130	-5225,26	5,16028 10^4	-1,55995 10^5
$CCSD(T)^{mar}$	1,00861	4,90318	292,308	-5610,95	4,63215 10^4	-1,15607 10^5

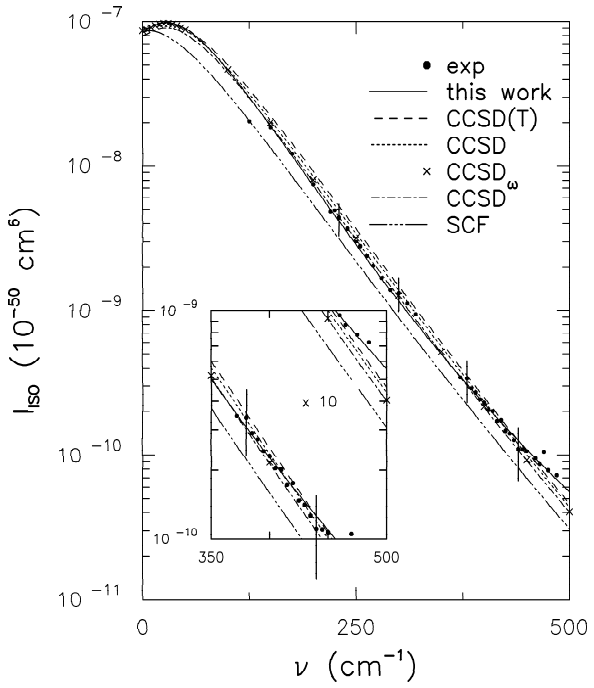

Figure 4.13 : Néon isotrope. Profils quantiques absolus I^{iso} (en cm^6), en échelle semi-logarithmique, en fonction de la fréquence Raman ν (en cm^{-1}). Le profil calculé à partir de notre modèle optimisé à quatre paramètres libres "this work" (———) est comparé à l'expérience "exp" (•) [7] et aux profils calculés à partir des différents modèles d'anisotropie de la Figure 12 : spectres dérivés des modèles *ab initio* $CCSD(T)^{mar}$ (– – – –) [50], $CCSD^{mar}$ (· · · · · ·) [50], $CCSD^{hat}$ dans ses versions dynamique '$CCSD_\omega$' (×) et statique 'CCSD' (– · – · –) [47], et SCF^{mar} (—· · ·—· · ·) [50]. L'intervalle sensible des grandes fréquences $350 - 500$ cm^{-1} est agrandi.

Tableau 4.12 : Valeurs des moments expérimentaux "classiques" d'entrée, $M^{iso}_{2n,\mathrm{exp}}$ $(n = 0, 1, 2)$, et valeurs convergées des inconnues (A, B, C, D) de la trace du néon.

Référence	$M^{iso}_{0,\mathrm{exp}}$	$M^{iso}_{2,\mathrm{exp}}$	$M^{iso}_{4,\mathrm{exp}}$	B_R	A	B	C	D
	10^{-4}Å^9	10^{-1}Å^{9}ps^{-2}	10^{2}Å^{9}ps^{-4}	10^{-2} cm^{6}mol^{-2}	a_0^3	a_0^{-2}	a_0^{13}	a_0^{15}
"this work"[a]	7,85[b]	1,94[c]	2,23[c]	-9,45[d]	2,21435	1,48776 10^{-1}	2,13601 10^5	-3,43139 10^6

[a] $\alpha_\omega = 2,693\ \mathrm{a}_0^3$ [129].

[b] Afin de pallier au manque de connaissance exacte du profil spectral aux très basses fréquences, même théorique (le spectre des dimères n'ayant pas été précisément calculé pour le modèle CCSD$^{\mathrm{hat}}$ dynamique [47], "CCSD$_\omega$"), une valeur de moment d'ordre 0 "classique" radial a été préférée pour venir nourrir notre inversion spectrale (cf. Éq. 4.9).

[c] Les moments $M^{iso}_{2,\mathrm{exp}}$ et $M^{iso}_{4,\mathrm{exp}}$ introduits comme entrées dans notre procédure d'inversion ont été calculés directement à partir de la formule spectrale Éq. 4.14 (pour $n = 2, 4$, respectivement), le domaine $0 - 125$ cm^{-1} inaccessible à l'expérience ayant été comblé approximativement par les intensités théoriques purement roto-translationnelles déduites du modèle de trace CCSD$^{\mathrm{hat}}$ dynamique.

[d] Valeur théorique du second coefficient du viriel de réfractivité, calculée à $294,5$ K par la relation 4.12 à partir du modèle de trace dynamique CCSD$^{\mathrm{hat}}$ dynamique.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une nouvelle procédure d'inversion spectrale dans le domaine de la spectroscopie de diffusion de la lumière induite par collisions dans des gaz atomiques. Le but était de produire des modèles de polarisabilité induite *semi-empiriques* parfaitement représentatifs des profils enregistrés par le groupe. Pour les systèmes $(Ar)_2$ et $(Ne)_2$, les modèles de trace et d'anisotropie ainsi obtenus reproduisent parfaitement les intensités sources. Nos modèles corrigent ainsi les défauts de la plupart des modèles *ab initio* de la littérature qui faillissent majoritairement dans la description des ailes spectrales lointaines dans le ν-espace, ou des très courtes séparations dans le r-espace réciproque. Seules les approches *ab initio* très élaborées du type coupled-cluster, associées à de très larges bases orbitalaires (du type *aug-cc-pVQZ* convenablement étendues de diffuses), se montrent de qualité comparable à celle de nos modèles optimisés. Notre inversion pourrait s'avérer un outil puissant permettant d'avoir des modèles optimaux de référence vers lesquels la théorie *ab initio* serait amenée à tendre.

Nous avons montré que le succès de notre inversion dépend de deux conditions essentielles : une modélisation des invariants par des fonctions de la séparation correctement paramétrées et des spectres sources suffisamment étendus permettant l'accès à un maximum de moments convenablement convergés. Lorsque cette condition de convergence n'était pas assurée sur les moments d'ordres les plus élevés (4 ou 6), l'inversion a été utilisé comme moyen d'extrapolation des intensités au delà de la limite de détection : l'aire manquante au loin a été estimée jusqu'à ce que la polarisabilité convergée permette de reproduire les intensités aux fréquences les plus lointaines connues.

Il est cependant essentiel de rappeler que, comme pour tout modèle résultant d'une inversion, nos modèles sont dépendants de la température à laquelle l'expérience source a été réalisée. Ainsi, les calculs de chimie quantique ont l'ascendant sur l'inversion quant à la production de modèles de polarisabilité universels, indépendants de paramètres expérimentaux. Cependant, cette "lacune" de l'inversion permet d'avancer l'intérêt de l'étude des spectres CILS à températures élevées. Ces dernières, en permettant de repousser les limites en ν sondés, devraient permettre une meilleure description des interactions de très courte portée, donc une meilleure approximation d'un modèle *semi-empirique* universel.

L'application de l'inversion au système $NeAr$ est en cours.

Chapitre 5

Anisotropie dépourvue de singularité à l'origine

Les modèles semi-empiriques d'anisotropie de la polarisabilité induite dans des paires d'atomes de gaz rares superposent typiquement un mécanisme classique d'interaction dipôle induit - dipôle (DID positif) à longue portée [27, 28] et un terme quantique de recouvrement et d'échange (négatif) aux courtes séparations. Cette dernière contribution est souvent mimée par une exponentielle évanescente avec l'augmentation de la séparation interatomique. Ces modèles contiennent généralement trois paramètres[1] qui sont ajustés sur les spectres CILS[2] anisotropes enregistrés ou sur d'autres données expérimentales [150, 167]. Ces fonctions convenablement multi-paramétrées ont montré leur aptitude à reproduire l'expérience source à température modérée, typiquement inférieure à 300 K. Cependant, tous ces modèles analytiques souffrent d'une singularité (DID) à la limite des atomes unifiés. En particulier, la modélisation de l'interaction d'échange est largement affectée par le besoin de supprimer cette singularité non physique. Une étude CILS des gaz rares à haute température pourrait faire apparaître les artefacts d'une interaction électrostatique erronée aux faibles séparations, comme cela a été observé en vapeur de mercure [168, 169]. Il y a quelques années, Ceccherini, Moraldi et Frommhold ont rapporté un modèle analytique de l'anisotropie induite, β, des paires d'atomes de gaz rares [10]. Ce modèle est issu d'une théorie inspirée du mécanisme de polarisation de la molécule d'hydrogène, faisant participer un seul électron de valence. Le potentiel d'interaction y est traité comme perturbation [170, 171]. Dans ce modèle, $\beta = \beta_{\text{elec}} + \beta_{\text{exch}}$ où les interactions électrostatique et d'échange sont respectivement prises en compte par :

$$\beta_{\text{elec}}(r) = \frac{6\alpha_0^2}{r^3}\left[1 + \exp\left(-\frac{2r}{r_0}\right) M\left(\frac{r}{r_0}\right)\right] + \frac{6\alpha_0^2 + \gamma C_6/(3\alpha_0)}{r^6} f_6\left(\frac{2r}{r_0}\right) \tag{5.1}$$

$$\beta_{\text{exch}}(r) = -5r_1^3 \exp\left(-\frac{2r}{r_1}\right) W\left(\frac{2r}{r_1}\right) \tag{5.2}$$

où r est la distance interatomique, $\alpha_0 = \frac{9}{2} r_0^3$ est la polarisabilité dipolaire de l'atome isolé, γ est la seconde hyper-polarisabilité dipolaire, C_6 est la constante de dispersion de l'énergie potentielle d'interaction au

[1] Voir aussi modélisations à un [142], deux [141], trois [46] et quatre (cf. Chapitre 4) paramètres ajustables

[2] Collision-induced light scattering spectroscopy

loin, $M(x)$ et $W(x)$ sont des polynômes et $f_6(x)$ est une fonction *damping*. r_0 et r_1 sont les portées des contributions électrostatique et d'échange, respectivement. Seul r_1 est un paramètre libre. L'intérêt d'une telle forme repose sur deux principaux éléments : d'abord, la présence d'un facteur *damping* qui permet la suppression de la singularité DID quand $r \to 0$ (voir le modèle SAPT de l'hélium [172]) ; ensuite, l'idée qu'un seul paramètre ajustable puisse suffire à représenter l'anisotropie dans la région critique des faibles séparations. Notons cependant que l'introduction d'un facteur extérieur fixe (noté ci-après a) égal à 5 dans l'amplitude du terme d'échange n'a pas été motivée par une raison physique.

À partir de cette forme, Ceccherini *et al* [10] présentèrent des accords théorie/expérience globalement satisfaisants pour diverses paires homonucléaires, sur les domaines spectraux (généralement restreints) alors accessibles à l'expérience CILS [1, 13, 102]. Pour l'argon, un écart significatif a cependant été observé au delà de 250 cm^{-1} entre leur modèle analytique et nos mesures accessibles sur un intervalle Raman beaucoup plus large, $5 - 400$ cm^{-1} [8].

À la lumière de nouvelles données CILS (et de leurs analyses) par le groupe [6] et de récents calculs sophistiqués de chimie quantique [47, 50] nous montrons que le modèle introduit par Ceccherini *et al*

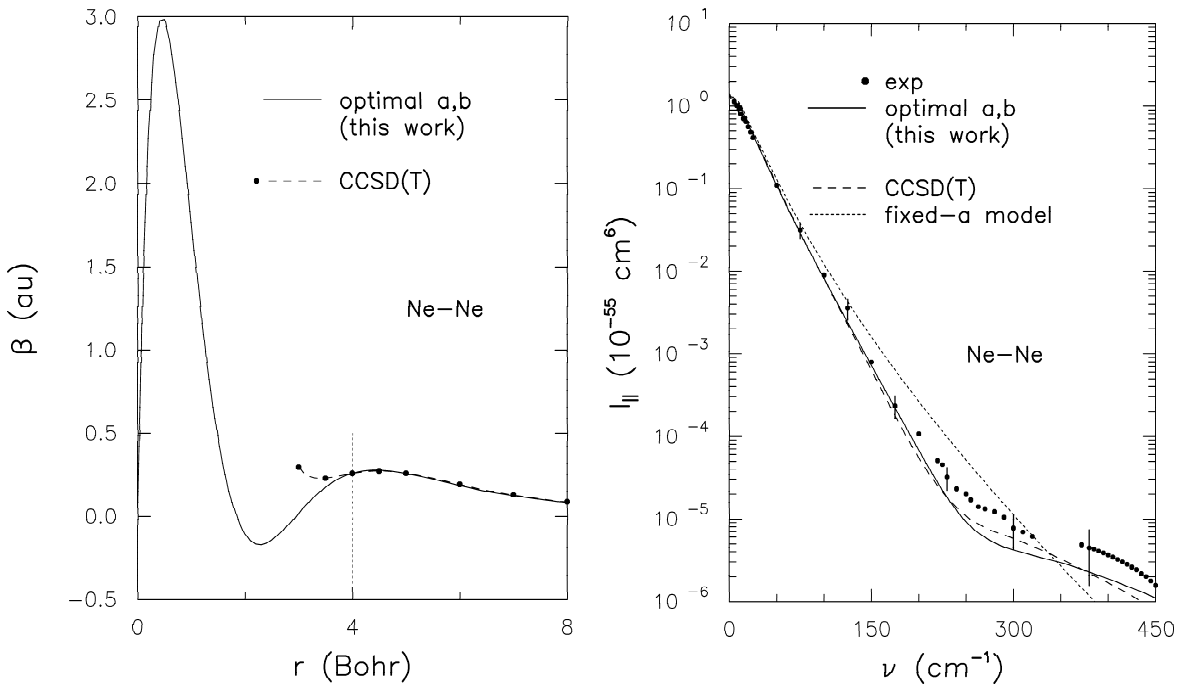

Figure 5.2 : (a) Anisotropie $(Ne)_2$, β (en ua), en fonction de la séparation r (en Bohr) : ce travail "optimal a, b" ($a = 7,914, b = 0,710a_0$) (———) et approche *ab initio* CCSD(T) (• – – – –) [50]. (b) Spectre CILS anisotrope de $(Ne)_2$, $I^{\|}$ (en cm^6), en fonction de la fréquence Raman ν (en cm^{-1}), à $T = 294,5$ K. Notre expérience (•) [6] est comparée aux réponses des anisotropies semi-empiriques "optimal a, b" (———) et "fixed$-a$ model" ($a = 5, b = 0,755a_0, r_0 = 0,8426a_0$) (.....) [10] ainsi q'au spectre CCSD(T) (– – – –).

devrait être étendu à deux paramètres libres a et b tel que [11] :

$$\beta_{\text{exch}}(r) \quad = \quad -ab^3 \exp\left(-\frac{2r}{b}\right) W\left(\frac{2r}{b}\right) \tag{5.3}$$

Le néon se présente comme un candidat idéal pour montrer l'inadéquation d'un modèle à un seul paramètre. En effet, d'après des calculs *ab initio* récents [47, 50], son anisotropie présente aux faibles séparations une structure non-monotone à opposer aux allures régulières des autres paires homonucléaires. Attribuée sur le moment à des défauts des méthodes d'optimisation employées, cette structure a bien été révélée spectralement par notre expérience CILS [6]. Comme nous le montrons ci-après, la relaxe du paramètre a dans l'amplitude de l'interaction d'échange est essentielle pour une représentation physique de l'anisotropie.

La Figure 5.2(a) illustre l'anisotropie $(Ne)_2$ (en unité atomique) en fonction de r (en Bohr). Le modèle à deux paramètres libres "optimal a, b" ($a = 7,914$, $b = 0,740a_0$) est issu d'un ajustement non linéaire du modèle analytique à cinq paramètres optimisé sur notre expérience via l'inversion présentée dans le Chapitre 4, paragraphe 4.2.3 [6]. À température ambiante, notre expérience sur l'intervalle $5 - 450$ cm^{-1} n'est pas apte à sonder les interactions en deçà de 4 Bohr. Cette limite est signalée par une ligne pointillée verticale. Pour comparaison, la réponse CCSD(T) de Maroulis *et al* est également représentée, meilleur calcul *ab initio* pour le néon à ce jour [50]. Le bel accord observé entre les deux courbes pour $r \geq 4$ Bohr ainsi que la production de la barrière physique en deçà de cette distance (rendant évanescente l'anisotropie à la limite de l'unification des atomes, comme il se doit) ajoute de la crédibilité au modèle étendu à deux

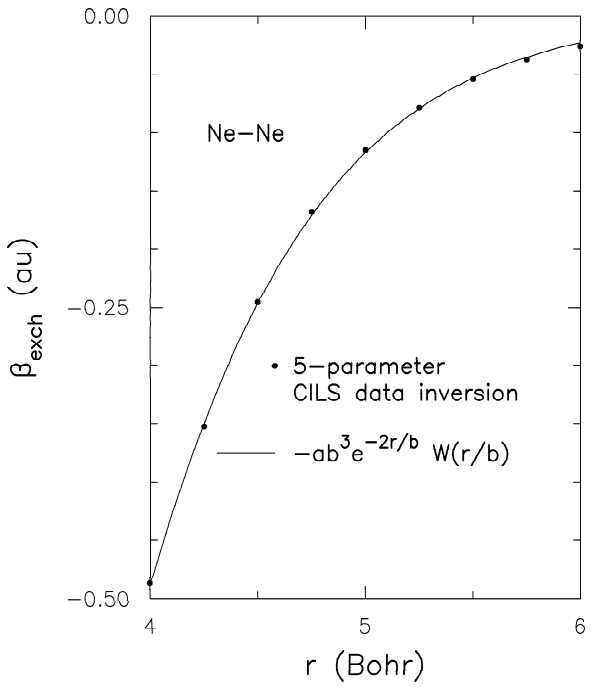

Figure 4.12 : Comparaison entre le terme d'échange de notre anisotropie à cinq paramètres "5-parameter CILS data inversion" (•) (cf. paragraphe 4.2.3) [6] et son ajustement à deux paramètres a et b selon Éq. 5.3.

paramètres en tant qu'outil simple d'approximation d'une anisotropie physique, dépourvue de singularité à l'origine.

La figure 5.2(b) compare le spectre issu du présent modèle "optimal a, b" ($a = 7,914$, $b = 0,740a_0$) avec le spectre issu de "fixed$-a$ model" ($a = 5$, $b = 0,755a_0$, $r_0 = 0,8426a_0$) de la référence [10], avec notre expérience [6] et le spectre CCSD(T) [50]. Au vu du très bel accord observé entre la théorie CCSD(T) et l'expérience sur l'ensemble du domaine sondé, notre confiance dans nos données ne peut qu'être confortée. D'autre part, le modèle "optimal a, b" décrit les mesures dans une aile plus lointaine que ne le fait le modèle précédent, à un seul paramètre. On met ainsi en évidence le besoin de laisser s'ajuster librement l'amplitude a figurant dans l'interaction d'échange.

Afin d'ajuster le modèle "optimal a, b" sur notre fonction d'anisotropie à cinq paramètres, nous avons procédé en soustrayant sa contribution électrostatique β_{elec} (Éq. 5.1) afin d'identifier la composante d'échange de β, puis nous avons ajusté le résultat sur la fonction 5.3, où a et b sont deux paramètres libres. L'ajustement non linéaire a été réalisé sur l'intervalle $4 \leq r \leq 6$ Bohr où le terme d'échange s'avère contribuer substantiellement. L'inversion spectrale ne peut en effet pas garantir la validité de notre anisotropie source en deçà de 4 Bohr, parce que nos mesures sont incapables de sonder les interactions de plus courte portée. D'autre part, pour $r > 6$ Bohr, β est principalement gouvernée par le terme électrostatique présumé connu par l'expression 5.1.

La qualité de l'ajustement réalisé est un moyen pratique de juger de la signification physique de la procédure d'extraction de la contribution d'échange à partir d'un modèle source auto-cohérent. La grande qualité du fit (R=0,002, maximum deviation 0,003) est montrée Figure 5.3. Elle garantit la pertinence d'un paramètre a ajustable et montre qu'un tel modèle pourrait être une représentation plausible de la réalité physique des gaz atomiques.

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence que le modèle d'anisotropie de la polarisabilité induite dans les paires d'atomes de gaz rares proposé par Ceccherini *et al* [10], modèle à paramètre unique et dépourvu de singularité à l'origine, devrait être légèrement modifié. Pour cela, nous nous sommes basés sur des comparaisons directes entre le spectre CILS initial de Ceccherini *et al*, notre profil expérimental et le spectre simulé à partir de l'état de l'art des calculs *ab initio* pour le néon. Cette étude a révélé que la relaxe d'un paramètre, à l'origine fixé arbitrairement par les auteurs dans la partie décrivant l'anisotropie de courte portée, corrige les défauts du modèle à un paramètre qui échoue dans la représentation de l'aile spectrale lointaine du néon. Le modèle ainsi modifié conserve toute la signification physique du modèle initial puisque la singularité à l'origine est toujours écartée. D'autre part, il présente l'avantage de l'emploi de seulement deux paramètres au lieu des trois (voire plus) généralement nécessaires.

Une fois le système $NeAr$ convenablement traité par notre inversion spectrale, présentée au Chapitre 4, une procédure similaire à celle appliquée au néon dans ce chapitre pourrait fournir un premier modèle simple d'anisotropie hétéronucléaire, dépourvue de singularité à la limite des atomes unifiés.

Chapitre 6

Conclusion

Cette thèse est une contribution à l'étude des polarisabilités induites dans les paires d'atomes de gaz rares. Ces dernières sont efficacement sondées grâce à la connaissance précise des profils de diffusion Raman collisionnelle en phase gazeuse. Leur enregistrement nécessite des densités de gaz élevées, un dispositif expérimental de luminosité extrême et un savoir-faire que l'équipe a acquis ces 20 dernières années. La qualité de nos spectres théoriques est garantie par des calculs quantiques.

Ce travail a d'abord consisté à obtenir, analyser puis comparer, pour la première fois, les spectres de diffusion Raman collisionnelle théoriques et expérimentaux de deux systèmes hétéronucléaires : $NeAr$ et $KrXe$. Leur simulation théorique a nécessité la prise en compte de l'absence de parité définie pour la fonction d'onde totale d'une paire hétéronucléaire vis-à-vis de l'échange de ses deux noyaux. Cela a pour conséquence une distribution des intensités sur tous les nombres quantiques rotationnels, pairs et impairs. Sur le plan expérimental, les intensités hétéronucléaires ont été délicatement extraites du signal total diffusé, en unité absolue, grâce à la connaissance précise des proportions du mélange et des spectres CILS en gaz purs enregistrés au préalable par le groupe [5, 6, 7, 8, 9].

Des profils hétéronucléaires absolus et réguliers en fonction de la fréquence ont été reproduits à partir de diverses proportions de mélange, ce qui garantit la qualité de notre procédure d'extraction. L'anisotropie $NeAr$ a particulièrement retenu notre attention puisqu'aussi bien les modèles d'anisotropie testés que les profils qui en découlent présentent les mêmes caractéristiques que leurs homologues $(Ne)_2$, respectivement un maximum local aux faibles séparations interatomiques et une rupture de pente spectrale autour de 250 cm^{-1}. L'expérience a "vu" cette signature spectrale pour les deux systèmes. Cependant, aucun modèle testé, *ab initio* ou issu de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ne s'est montré apte à quantifier précisément les intensités $NeAr$ sur l'ensemble du domaine $5-300$ cm^{-1} sondé. Les modèles sophistiqués du type coupled-cluster à simples et doubles excitations (CCSD) [48] voire à triples excitations connectées (CCSD(T)) [51] s'offrent *a priori* comme les meilleures approximations du comportement spectral $NeAr$ bien qu'ils faillissent encore au delà de 150 cm^{-1}. La prometteuse méthode perturbative à symétrie adaptée SAPT [72] a proposé un modèle quantitativement équivalent au modèle CCSD [48]. Le spectre issu du modèle de DFT B3LYP testé [51] est qualitativement intéressant car il reproduit l'allure du profil,

mais à une intensité plus élevée. Nous avons cependant conclu qu'il offre la meilleure réponse quantitative au delà de 150 cm^{-1}.

En raison d'une augmentation fulgurante de la dynamique des intensités (pour un intervalle fréquentiel donné) avec la masse et la complexité électronique du système, le spectre $KrXe$ anisotrope n'a pu être extrait que sur l'intervalle $4 - 130$ cm^{-1}. Les simulations spectrales issues des anisotropies MP2 [53] et B3LYP [96] testées sont assez proches l'une de l'autre et encadrent l'expérience par le bas et par le haut, respectivement. L'accord théorie/expérience perdure aux basses fréquences où la contribution substantielle des dimères a été clairement observée.

Grâce à une nouvelle procédure d'inversion Newton-Raphson multi-paramétrée nous avons proposé des modèles semi-empiriques dynamiques de la trace et de l'anisotropie $(Ar)_2$ et $(Ne)_2$, parfaitement cohérents avec les ailes spectrales enregistrées par l'équipe jusqu'à 400 cm^{-1} [5, 6, 8]. Ce travail est une étape encourageante dans le but de proposer notre propre modèle de polarisabilité $NeAr$. Étant données les similitudes entre le $NeAr$ et le $(Ne)_2$ anisotropes, une même forme analytique devrait *a priori* servir la description des deux anisotropies. La limite fréquentielle pour l'instant explorée doit être repoussée afin que les moments $NeAr$ d'ordres élevés soient convenablement convergés avant de venir nourrir l'inversion. Une autre option consisterait à tester pour le système $NeAr$ le modèle d'anisotropie de Ceccherini, Moraldi et Frommhold [10], dépourvu de singularité à la limite des atomes unifiés, mais étendu à deux paramètres ajustables tel que nous l'avons proposé pour le système $(Ne)_2$ [11]. Ainsi, un premier modèle analytique simple pourrait rendre compte à la fois de nos données CILS uniques en mélange ainsi que de la physique de l'interaction sur l'intégralité du domaine radial, séparation nulle incluse.

D'autre part, notre inversion pourrait fournir directement des anisotropies dépourvues de singularité à l'origine. Pour cela, nous pourrions introduire, selon le modèle de Ceccherini *et al*, une fonction *damping* dans l'interaction électrostatique de nos propres fonctions élaborées d'anisotropie à optimiser sur nos expériences. D'ailleurs, cela nous permettrait d'envisager sereinement des expériences à température élevée, dans le but de repousser la limite de détection vers des ailes spectrales plus lointaines et ainsi sonder l'anisotropie de la polarisabilité induite à des séparations plus proches de la limite de l'unification des atomes.

Bibliographie

[1] L. Frommhold. *Adv. Chem. Phys.*, 46 :1, 1981.

[2] F. Rachet, M. Chrysos, C. Guillot-Noël, and Y. Le Duff. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :2120, 2000.

[3] C. Guillot-Noël, M. Chrysos, Y. Le Duff, and F. Rachet. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 33 :569, 2000.

[4] F. Rachet, Y. Le Duff, C. Guillot-Noël, and M. Chrysos. *Phys. Rev. A*, 61 :062501, 2000.

[5] F. Rachet, M. Chrysos, G. Lothon, R. Moszynski, and A. Milet. *J. Raman Spectrosc.*, 34 :972, 2003.

[6] S. Dixneuf, M. Chrysos, and F. Rachet. To be published.

[7] F. Rachet, M. Chrysos, and S. Dixneuf. To be published.

[8] F. Chapeau-Blondeau, V. Teboul, J. Berrué, and Y. Le Duff. *Phys. Lett. A*, 173 :153, 1993.

[9] O. Gaye, M. Chrysos, V. Teboul, and Y. Le Duff. *Phys. Lett. A*, 55 :3484, 1997.

[10] S. Ceccherini, M. Moraldi, and L. Frommhold. *J. Chem. Phys.*, 111 :6316, 1999.

[11] M. Chrysos, S. Dixneuf, and F. Rachet. *J. Chem. Phys.*, 124 :234303, 2006.

[12] A. Barrow and R. A. Aziz. *J. Chem. Phys.*, 89 :6189, 1988.

[13] L. Frommhold, K. Hong Hong, and M. H. Proffitt. *Mol. Phys.*, 35 :665, 1978.

[14] L. Frommhold, K. Hong Hong, and M. H. Proffitt. *Mol. Phys.*, 35 :691, 1978.

[15] M. Chrysos, O. Gaye, and Y. Le Duff. *J. Chem. Phys.*, 105 :31, 1996.

[16] R. W. Heather and J. C. Light. *J. Chem. Phys.*, 79 :147, 1983.

[17] J. C. Light, I. P. Hamilton, and J. V. Lill. *J. Chem. Phys.*, 82 :1400, 1985.

[18] D. T. Colbert and W. H. Miller. *J. Chem. Phys.*, 96 :82, 1992.

[19] R. Lefebvre and M. S. Child. *Mol. Phys.*, 66 :1215, 1989.

[20] D. W. Norcross and M. J. Seaton. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 6 :614, 1973.

[21] B. R. Johnson. *J. Chem. Phys.*, 69 :4678, 1978.

[22] A. Weber. *The Raman Effect.* A. Anderson, New York, 1973.

[23] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, Part I : Spectra of Diatomic Molecules.* D. Van Nostrand, Princeton, second edition, 1950.

[24] S-I Tomonaga. *The Story of Spin.* University of Chicago Press, Chicago, 1998. Lecture four. Proton Spin : Three Scholars Tackle the Hygrogen Molecule.

[25] P. L. Varghese. An engineer's guide to quantized angular momentum. Course at the University of Texas, Austin (Aerospace Engeneering and Engeneering Mechanics Department).

[26] M. Chrysos, O. Gaye, and Y. Le Duff. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 29 :583, 1996.

[27] L. Silberstein. *Phil. Mag.*, 33 :92, 1917.

[28] L. Silberstein. *Phil. Mag.*, 33 :521, 1917.

[29] P. R. Certain and P. J. Fortune. *J. Chem. Phys.*, 55 :5818, 1971.

[30] A. D. Buckingham and K. L. Clarke. *Chem. Phys.*, 57 :321, 1978.

[31] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, and W. A. Wakeham. *Intermolecular Forces.* Clarendon Press, Oxford, 1987.

[32] P. Hobza and R. Zahradnik. *Intermolecular Complexes.* Elsevier, Amsterdam, 1988.

[33] G. C. Tabisz and M. N. Neuman. *Collision- and Interaction-Induced Spectroscopy.* NATO Advanced Study Institute, Series C : Mathemetical and Physical Sciences. G. C. Tabisz and M. N. Neuman, Kluwer, Dordrecht, 1995.

[34] G. Chalasinski and M. M. Szcesniak. *Chem. Rev.*, 94 :1723, 1994.

[35] M. J. Frisch et al. *GAUSSIAN 94, Revision E.1.* Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1995.

[36] M. J. Frisch et al. *GAUSSIAN 98, Revision A.7.* Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

[37] T. M. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 90 :1007, 1989.

[38] R. A. Kendall, T. M. Dunning Jr, and R. J. Harrison. *J. Chem. Phys.*, 96 :6796, 1992.

[39] D. E. Woon and T. M. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 98 :1358, 1993.

[40] K. A. Peterson, D. E. Woon, and T. M. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 100 :7410, 1994.

[41] A. Wilson, T. van Mourik, and T. M. Dunning Jr. *J. Mol. Struct (Theochem)*, 388 :339, 1997.

[42] B. Fernández, C. Hättig, H. Koch, and A. Rizzo. *J. Chem. Phys.*, 110 :2872, 1999.

[43] C. Hättig, H. Larsen, J. Olsen, P. Jorgensen, H. Koch, B. Fernández, and A. Rizzo. *J. Chem. Phys.*, 111 :10099, 1999.

[44] H. Koch, C. Hättig, H. Larsen, J. Olsen, P. Jørgensen, B. Fernández, and A. Rizzo. *J. Chem. Phys.*, 117 :2609, 2002.

[45] A. Rizzo, C. Hättig, B. Fernández, and H. Koch. *J. Chem. Phys.*, 117 :2609, 2002.

[46] M. Chrysos and S. Dixneuf. *J. Chem. Phys.*, 122 :184315, 2005.

[47] C. Hättig, J. L. Cacheiro, B. Fernández, and A. Rizzo. *Mol. Phys.*, 101 :1983, 2003.

[48] J. L. Cacheiro, B. Fernández, D. Marchesan, S. Coriani, C. Hättig, and A. Rizzo. *Mol. Phys.*, 102 :101, 2004.

[49] G. Maroulis. *J. Chem. Phys.*, 108 :5434, 1998.

[50] G. Maroulis. *J. Phys. Chem.*, 104 :4772, 2000.

[51] G. Maroulis and A. Haskopoulos. *Chem. Phys. Lett.*, 358 :64, 2002.

[52] G. Maroulis, A. Haskopoulos, and D. Xenides. *Chem. Phys. Lett.*, 396 :59, 2004.

[53] A. Haskopoulos, D. Xenides, and G. Maroulis. *Chem. Phys.*, 309 :271, 2005.

[54] R. H. Hartree. *Proc. Camb. Phi. Soc.*, 24 :89, 1928.

[55] V. Fock. *Z. Physik*, 61 :126, 1930.

[56] C. Moller and M. S. Plesset. *Phys. Rev.*, 46 :618, 1934.

[57] O. Sinanoglu. *J. Chem. Phys.*, 36 :706, 1962.

[58] O. Sinanoglu. *Adv. Chem. Phys.*, 6 :315, 1964.

[59] J. Čižek. *Adv. Chem. Phys.*, 45 :4256, 1966.

[60] J. Čižek. *Adv. Chem. Phys.*, 14 :35, 1969.

[61] J. Paldus, J. Čižek, and I. Shavitt. *Phys. Rev. A*, 5 :50, 1972.

[62] G. D. Purvis and R. J. Barlett. *J. Chem. Phys.*, 76 :1910, 1982.

[63] B. Jesiorski, R. Moszynski, and K. Szalewicz. *Chem. Rev.*, 94 :1887, 1994.

[64] F. London. *Z. Phys.*, 63 :245, 1930.

[65] R. Eisenschitz and F. London. *Z. Phys.*, 60 :491, 1930.

[66] F. London. *Trans. Faraday Soc.*, 33 :8, 1937.

[67] J. O. Hirschfelder. *Chem. Phys. Lett.*, 1 :325, 1967.

[68] J. P. Perdew. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :1665, 1985.

[69] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev. A*, 140 :1133, 1965.

[70] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98 :5648, 1993.

[71] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, 37 :785, 1988.

[72] R. Moszynski. Private communication.

[73] R. A. Aziz and A. van Dalen. *J. Chem. Phys.*, 78 :2402, 1983.

[74] R. A. Aziz and M. J. Slaman. *Chem. Phys.*, 130 :187, 1989.

[75] R. A. Aziz and M. J. Slaman. *J. Chem. Phys.*, 92 :1030, 1990.

[76] J. J. H. van den Biesen, R. M. Hermans, and C. J. N. van den Meijdenberg. *Physica A*, 115 :396, 1982.

[77] O. Schamma and M. Rigby. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 278 :689, 1982.

[78] A. Kumar and W. J. Meath. *Mol. Phys.*, 54 :823, 1985.

[79] J. M. Standard and P. R. Certain. *J. Chem. Phys.*, 83 :3002, 1985.

[80] L. Beneventi, P. Casavecchia, and G. G. Volpi. *J. Chem. Phys.*, 84 :4229, 1986.

[81] P. S. Arora, H. L. Robjohns, and P. J. Dunlop. *Physica A*, 95 :561, 1979.

[82] comme cité dans : R. A. Aziz P. K. Rol. *Inert Gases*, volume 34 of *Chem. Phys. Ser.* M. L. Klein, Springer, Berlin, 1984.

[83] R. Candori, F. Pirani, and F. Vecchiocattivi. *J. Chem. Phys.*, 84 :4833, 1986.

[84] A. K. Dham, A. R. Allnatt, and W. J. Meath. *Mol. Phys.*, 67 :1291, 1989.

[85] A. D. Koutselos, E. A. Mason, and L. A. Viehland. *J. Chem. Phys.*, 93 :7125, 1990.

[86] J. Brewer. Techn. rept. ad663448, afosr contract no. af49(638). Technical report, 1967. Available from the Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information.

[87] J. Kestin, H. E. Khalifa, and W. A. Wakeham. *Physica (Utrecht)*, 90 :215, 1978.

[88] R. J. J. van Heijningen, J. P. Harpe, and J. J. M. Beenakker. *Physica (Utrecht)*, 38 :1, 1968.

[89] K. T. Tang, J. M. Norbeck, and P. R. Certain. *J. Chem. Phys.*, 64 :3063, 1976.

[90] R. T. Pack, J. J. Valentini, C. H. Becker, R. J. Buss, and Y. T. Lee. *J. Chem. Phys.*, 77 :5475, 1982.

[91] J. J. H. van den Biesen, F. A. Stokvis, E. H. van Veen, and C. J. N. van den Meijdenberg. *Physica (Utrecht)*, 100 :375, 1980.

[92] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, 100 :5829, 1994.

[93] S. F. Boys and F. Bernardi. *Mol. Phys.*, 19 :553, 1970.

[94] B. Champagne, E. A. Perpète, D. Jacquemin, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, C. Soubra-Ghaoui, A. Robins, and B. Kirtman. *J. Phys. Chem. A*, 104 :4755, 2000.

[95] E. Radzio and J. Andzelm. *J. Comput. Chem.*, 8 :117, 1987.

[96] Stage réalisé d'août à septembre 2004 dans le cadre d'un Programme de Collaboration Post-gradué (PCP) avec le Professeur H. Sóscun, au laboratoire de Chimie Inorganique Théorique de l'université du Zulia, Maracaibo, Vénézuéla.

[97] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople. *Ab Initio Molecular Orbital Theory.* John Wiley and Sons, New York, 1986.

[98] J. P. C. McTague and G. Birnbaum. *Phys. Rev. Lett.*, 21 :661, 1968.

[99] J. P. C. McTague and G. Birnbaum. *Phys. Rev. A*, 3 :1376, 1971.

[100] M. H. Proffitt and L. Frommhold. *Phys. Rev. Lett.*, 42 :1473, 1979.

[101] M. H. Proffitt and L. Frommhold. *J. Chem. Phys.*, 72 :1377, 1980.

[102] L. Frommhold and M. H. Proffitt. *Phys. Rev. A*, 21 :1249, 1980.

[103] F. Rachet, Y. Le Duff, C. Guillot-Noël, and M. Chrysos. *Phys. Rev. A*, 61 :062501, 2000.

[104] C. Guillot-Noël. *Contribution à l'étude des polarisabilités induites par les interactions atomiques dans l'hélium.* PhD thesis, Université d'Angers, Département de Physique, 2000.

[105] T. Bancewicz, Z. Ozgo, and S. Kielich. *Acta Physica Polonica A*, 47 :645, 1975.

[106] W. Glaz and T. Bancewicz. *J. Chem. Phys.*, 118 :6264, 2003.

[107] A. Barreau, J. Berrué, A. Chave, and M. Thibeau. *Optics Commun.*, 43 :189, 1982.

[108] J. Berrué. *Contribution à l'étude de la diffusion de la lumière. Étude spectrale de la diffusion collisionnelle, de la dépendance en densité des taux de diffusion, et mise au point d'une méthode optique de détermination des équations d'état.* PhD thesis, Université d'Angers, Département de Physique, 1986.

[109] C. Adjouri, A. Elliasmine, and Y. Le Duff. *Spectroscopy*, 11 :45, 1996.

[110] A. Elliasmine. *Etude des polarisabilités multipolaires du tetrafluorure de carbone.* PhD thesis, Université d'Angers, Département de Physique, 1996.

[111] B. Yang, M. D. Morris, and H. Owen. *Appl. Spectrosc.*, 45 :1533, 1991.

[112] M. J. Pelletier and R. C. Reeder. *Appl. Spectrosc.*, 45 :765, 1991.

[113] M. H. Proffitt, J. W. Keto, and L. Frommhold. *Can. J. Phys.*, 59 :1459, 1981.

[114] B. P. Stoicheff. *Can. J. Phys.*, 35 :730, 1957.

[115] J. Rychlewski. *J. Chem. Phys.*, 78 :7252, 1983.

[116] C. Schwartz and R. J. Le Roy. *J. Mol. Spectrosc.*, 121 :420, 1987.

[117] J. H. Dymond and E. B. Smith. *The virial coefficients of pure gases and mixtures : a critical compilation.* Oxford University Press, Watton Street, Oxford, 1980.

[118] A. Michels, T. Wassenaar, and P. Louwerse. *Physica's Grav.*, 26 :539, 1960.

[119] A. Michels, H. Wijker, and H. K. Wijker. *Physica's Grav.*, 15 :627, 1949.

[120] H. Schmiedel, R. Gehrmann, and B. Schramm. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 84 :721, 1980.

[121] N. J. Trappeniers, T. Wassenaar, and G. J. Wolkers. *Physica's Grav.*, 84 :32, 1966.

[122] A. Michels, T. Wassenaar, and P. Louwerse. *Physica's Grav.*, 20 :99, 1954.

[123] C. A. Pollard and G. Saville. *Dymond and Smith*, page 469.

[124] B. Schramm, H. Schmiedel, R. Gehrmann, and R. Bartl. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81 :316, 1977.

[125] A. Michels and M. Goudeket. *Physica's Grav.*, 8 :347, 1941.

[126] J. Brewer and G. W. Vaughn. *J. Chem. Phys.*, 50 :2960, 1969.

[127] A. D. Buckingham. *Trans. Faraday Soc.*, 52 :1035, 1956.

[128] A. D. Buckingham and D. A. Dunmur. *Trans. Faraday Soc.*, 64 :1776, 1968.

[129] P. D. Dacre and L. Frommhold. *J. Chem. Phys.*, 76 :3447, 1982.

[130] L. Frommhold and M. H. Proffitt. *Mol. Phys.*, 35 :681, 1978.

[131] M. Zoppi, M. Moraldi, F. Barocchi, R. Magli, and U. Bafile. *Chem. Phys. Lett.*, 83 :294, 1981.

[132] R. Moszynski, T. G. A. Heijman, and B. Jesiorski. *Mol. Phys.*, 88 :741, 1996.

[133] B. Jesiorski and W. Kolos. *Molecular Interactions*, volume 3 of *part 1.* Wiley, New York, 1982.

[134] Y. Le Duff. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :193001, 2003.

[135] M. Chrysos, S. Dixneuf, and F. Rachet. *Proceeding of the 17th International Conference on Spectral Line Shapes. Paris*, 2004.

[136] F. Barocchi and M. Zoppi. *Phenomena Induced by Intermolecular Interactions.* NATO Advanced Study Institute, Series B : Physics. 1985.

[137] C. G. Joslin, J. D. Goddard, and S. Goldman. *Mol. Phys.*, 89 :791, 1996.

[138] L. Frommhold. *Collision Induced Absorption in Gases.* Cambridge University Press, Cambridge, 1993.

[139] U. Hohm. *Chem. Phys. Lett.*, 211 :498, 1993.

[140] D. Goebel and U. Hohm. *J. Phys. Chem.*, 100 :7710, 1996.

[141] U. Bafile, R. Magli, F. Barocchi, M. Zoppi, and L. Frommhold. *Mol. Phys.*, 49 :1149, 1983.

[142] N. Meinander, G. C. Tabisz, and M. Zoppi. *J. Chem. Phys.*, 84 :3005, 1986.

[143] C. F. Gerald and P. O.Wheathey. *Applied Numerical Analysis.* Addison Wesley, Menlo Park, California, 5 edition, 1994.

[144] A. Nicklass, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss. *J. Chem. Phys.*, 102 :8942, 1995.

[145] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, 100 :2975, 1994.

[146] D. P. Shelton. *Phys. Rev. A*, 42 :2578, 1990.

[147] P. D. Dacre. *Mol. Phys.*, 45 :1, 1982.

[148] J. Buldyreva and M. Chrysos. *J. Chem. Phys.*, 115 :7436, 2001.

[149] P. Slavíček, R. Kalus, P. Paška, I. Odvárková, P. Hobza, and A. Malijevský. *J. Chem. Phys.*, 119 :2102, 2003.

[150] F. Barocchi and M. Zoppi. *Proc. Int. School of Physics, E Fermi, Course LXXV. Intermolecular Spectroscopy and Dynamical Properties of Dense Systems*, 1980.

[151] F. Barocchi, M. Zoppi, M. H. Proffitt, and L. Frommhold. *Can. J. Phys.*, 59 :1418, 1981.

[152] S. Huzinaga. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations.* Elsevier, Amsterdam, 1984.

[153] O. Christiansen, C. Hättig, and J. Gauss. *J. Chem. Phys.*, 109 :4745, 1998.

[154] V. Teboul. *Contribution à l'étude des polarisabilités induites par les interactions moléculaires.* PhD thesis, Université d'Angers, Département de Physique, 1992.

[155] U. Hohm. *Mol. Phys.*, 81 :157, 1994.

[156] H. J. Achtermann, G. Magnus, and T. K. Bose. *J. Chem. Phys.*, 94 :5669, 1991.

[157] J. Huot and T. K. Bose. *J. Chem. Phys.*, 95 :2683, 1991.

[158] T. K. Bose, K. Boudjarane, J. Huot, and J. M. St-Arnaud. *J. Chem. Phys.*, 89 :7435, 1988.

[159] R. C. Burns, C. Graham, and A. R. M. Weller. *Mol. Phys.*, 59 :41, 1986.

[160] R. Coulon, G. Montixi, and R. Occelli. *Can. J. Phys.*, 59 :1555, 1981.

[161] H. J. Achtermann, J. G. Hong, G. Magnus, R. A. Aziz, and M. J. Slaman. *J. Chem. Phys.*, 98 :2308, 1993.

[162] M. Lallemand and D. Vidal. *J. Chem. Phys.*, 66 :4776, 1977.

[163] D. Vidal and M. Lallemand. *J. Chem. Phys.*, 64 :4293, 1976.

[164] A. D. Buckingham and C. Graham. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 336 :275, 1974.

[165] R. H. Orcutt and R. H. Cole. *J. Chem. Phys.*, 46 :697, 1967.

[166] R. Moszynski. Private communication.

[167] A. Borysow and L. Frommhold. *Adv. Chem. Phys.*, 75 :439, 1989.

[168] A. Bonechi, F. Barocchi, M. Moraldi, C. Bierman, R. Winter, and L. Frommhold. *Phys. Rev. A*, 57 :2635, 1998.

[169] A. Bonechi, M. Moraldi, and L. Frommhold. *J. Chem. Phys.*, 109 :5880, 1998.

[170] D. W. Oxtoby. *J. Chem. Phys.*, 69 :1184, 1978.

[171] K. Clarke Hunt and A. D. Buckingham. *J. Chem. Phys.*, 72 :2832, 1980.

[172] R. Moszynski, P. E. S. W. Tino, G. A. Heijman, and A. van der Avoird. *J. Chem. Phys.*, 104 :6997, 1996.

Liste des publications

- Wavenumber-resolved interaction-induced Raman scattering by a gaseous atomic mixture, S. Dixneuf, M. Chrysos and F. Rachet, *Journal of Raman Spectroscopy* **36**, 139 (2005).

- Accurate pair-anisotropy models out of a set of input experimental moments via a novel non-linear inversion method, M. Chrysos and S. Dixneuf, *Journal of Raman Spectroscopy* **36**, 158 (2005).

- Induced anisotropy of Ar2 : A state-of-the-art semiempirical model, M. Chrysos and S. Dixneuf, *Journal of Chemical Physics* **122**, 184315 (2005).

- On a singularity-free pair-polarizability anisotropy model for atomic gases, M. Chrysos, S. Dixneuf and F. Rachet, *Journal of Chemical Physics* **124**, 234303 (2006).

ANNEXES

Table des matières

A Conversion d'unités d'énergie **3**

B Coefficients de Clebsch-Gordan **5**

C Calcul de la dégénérescence des fonctions d'ondes de spin nucléaire pour des paires homonucléaires **7**

C.1 Cas d'un spin nucléaire atomique I entier : statistique de Bose-Einstein 7

C.2 Cas d'un spin nucléaire atomique I demi-entier : statistique de Fermi-Dirac 8

C.3 Conclusion 9

D Fonction de partition d'une paire d'atomes de gaz rares dans l'approximation du rotateur rigide **11**

D.1 Cas d'une paire hétéronucléaire de gaz rares 11

D.2 Cas d'une paire homonucléaire 12

E Paramètres des potentiels d'interaction **13**

F Énergies des états de dimères stables et métastables des systèmes $NeAr$ et $KrXe$ **15**

G Invariants de la polarisabilité induite **29**

H Intensités ro-vibrationnelles anisotropes théoriques $NeAr$ et $KrXe$ **37**

I Intensités roto-translationnelles théoriques $NeAr$ et $KrXe$ **55**

J Intensités expérimentales $NeAr$, $(Kr)_2$, $(Xe)_2$ et $KrXe$ **61**

K Inversion spectrale **69**

K.1 Anisotropie de l'argon 71

K.2 Trace de l'argon 72

K.3 Anisotropie du néon 73

K.4 Trace du néon 75

Annexe A

Conversion d'unités d'énergie

1 eV = 1,602177 10^{-19} Joule = 8065,48 cm^{-1}

1 *ua* = 1 Hartree = 27,2116 eV

1 K = 0,695030 cm^{-1}

1 erg = 10^{-7} Joule

Annexe B

Coefficients de Clebsch-Gordan

Les coefficients de Clebsch-Gordan, b_J^{J+2}, b_J^J et b_J^{J-2}, relatifs aux trois types de transitions Raman, $\Delta J = +2$, 0 et -2, s'écrivent respectivement :

$$b_J^{J+2} = \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+1)(2J+3)} \tag{B.1}$$

$$b_J^J = \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} \tag{B.2}$$

$$b_J^{J-2} = \frac{3J(J-1)}{2(2J+1)(2J-1)} \tag{B.3}$$

Annexe C

Calcul de la dégénérescence des fonctions d'ondes de spin nucléaire pour des paires homonucléaires

De manière générale, le spin nucléaire total T d'une paire atomique constituée des atomes a et b peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre $|I_a - I_b|$ et $I_a + I_b$. Si la paire est homonucléaire, par exemple de type $(a)_2$ avec $I_a = I$, alors T balaye toutes les valeurs entières comprises entre 0 et $2I$.

C.1 Cas d'un spin nucléaire atomique I entier : statistique de Bose-Einstein

Dégénérescence g_{sym} des fonctions d'ondes spinorielles Ψ_{ns} symétriques, correspondant aux spins nucléaires totaux T pairs :

$$
\begin{aligned}
g_{\text{sym}} &= \sum_{T_{\text{pair}}=0}^{2I} (2T+1) && \text{(C.1)}\\
&= 1+5+9+13+...+(4I+1) && \text{(C.2)}\\
&= \sum_{n=0}^{I}(4n+1) = 4\times\sum_{n=1}^{I} n + \sum_{n=0}^{I} 1 && \text{(C.3)}\\
&= 4\frac{I(I+1)}{2} + I + 1 = 2I^2 + 3I + 1 && \text{(C.4)}\\
&= (I+1)(2I+1) && \text{(C.5)}
\end{aligned}
$$

Dégénérescence g_{antisym} des fonctions d'ondes spinorielles Ψ_{ns} antisymétriques, correspondant aux spins nucléaires totaux T impairs :

$$
g_{\text{antisym}} = \sum_{T_{\text{impair}}=1}^{2I-1} (2T+1) \qquad \text{(C.6)}
$$

$$= 3+7+11+15+...+(4I-1) \tag{C.7}$$
$$= \sum_{n=0}^{I-1}(4n+3) = 4\times\sum_{n=1}^{I-1} n + 3\times\sum_{n=0}^{I-1} 1 \tag{C.8}$$
$$= 4\frac{I(I-1)}{2} + 3I = 2I^2 + I \tag{C.9}$$
$$= I(2I+1) \tag{C.10}$$

Notons que, pour les paires homonucléaires d'atomes de gaz rares pour lesquelles $I = T = 0$, on obtient $g_{\text{sym}} = 1$ et $g_{\text{antisym}} = 0$. Ces valeurs sont également valables pour des paires hétéronucléaires de gaz rares, pour lesquelles on a toujours $I_a = I_b = 0$, donc un spin nucléaire total $T = 0$.

C.2 Cas d'un spin nucléaire atomique I demi-entier : statistique de Fermi-Dirac

Dégénérescence g_{sym} des fonctions d'ondes spinorielles Ψ_{ns} symétriques, correspondant aux spins nucléaires totaux T impairs :

$$g_{\text{sym}} = \sum_{T_{\text{impair}}=1}^{2I}(2T+1) \tag{C.11}$$
$$= 3+7+11+15+...+(4I+1) \tag{C.12}$$
$$= \sum_{n=0}^{I-1/2}(4n+3) = 4\times\sum_{n=1}^{I-1/2} n + 3\times\sum_{n=0}^{I-1/2} 1 \tag{C.13}$$
$$= 4\frac{(I-\frac{1}{2})(I+\frac{1}{2})}{2} + 3\left(I+\frac{1}{2}\right) = 2I^2+3I+1 \tag{C.14}$$
$$= (I+1)(2I+1). \tag{C.15}$$

Dégénérescence g_{antisym} des fonctions d'ondes spinorielles Ψ_{ns} antisymétriques, correspondant aux spins nucléaires totaux T pairs :

$$g_{\text{antisym}} = \sum_{T_{\text{pair}}=0}^{2I-1}(2T+1) \tag{C.16}$$
$$= 1+5+9+13+...+(4I-1) \tag{C.17}$$
$$= \sum_{n=0}^{I-1/2}(4n+1) = 4\times\sum_{n=1}^{I-1/2} n + \sum_{n=0}^{I-1/2} 1 \tag{C.18}$$
$$= 4\frac{\left(I-\frac{1}{2}\right)\left(I+\frac{1}{2}\right)}{2} + I + \frac{1}{2} = 2I^2+I \tag{C.19}$$
$$= I(2I+1), \tag{C.20}$$

Prenons l'exemple de l'hydrogène de spin nucléaire $I = 1/2$. On obtient $g_{\text{sym}} = 3$ et $g_{\text{antisym}} = 1$. En effet, les fonctions Ψ_{ns} symétriques et antisymétrique ont alors les formes bien connues suivantes :

$$\text{sym} \quad : \quad \begin{cases} \uparrow(1)\uparrow(2), \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\uparrow(1)\downarrow(2) + \downarrow(1)\uparrow(2)] \\ \downarrow(1)\downarrow(2), \end{cases} \tag{C.21}$$

$$\text{antisym} \quad : \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\uparrow (1) \downarrow (2) - \downarrow (1) \uparrow (2)] \tag{C.22}$$

où $\uparrow$ et $\downarrow$ sont les états de spin nucléaire respectivement haut et bas d'un atome et (1) et (2) définissent les deux atomes d'hydrogène de la molécule.

C.3 Conclusion

On remarque donc que les expressions des dégénérescences des Ψ_{ns} respectivement symétriques et antisymétriques d'une paire homonucléaire restent inchangées en fonction de I, que ce dernier soit entier ou demi-entier. En revanche, la nature respectivement bosonique ou fermionique de ces deux types de noyaux implique que, dans le premier cas, les fonctions de spins nucléaires Ψ_{ns} symétriques soient associées à des fonctions rotationnelles Ψ_{rot} symétriques également, donc à des niveaux J pairs (et les fonctions Ψ_{ns} antisymétriques soient associées à des fonctions rotationnelles Ψ_{rot} antisymétriques, donc à des niveaux J impairs), alors que dans le second cas, les fonctions Ψ_{ns} symétriques soient associées à des fonctions rotationnelles Ψ_{rot} antisymétriques, donc à des niveaux J impairs (et les fonctions Ψ_{ns} antisymétriques soient associées à des fonctions rotationnelles Ψ_{rot} symétriques, donc à des niveaux J impairs). On observera donc sur ces deux types de spectres une inversion des rapports de force entre les états ortho/para qui sont par définition les niveaux de J les plus/moins peuplés, soit des J pair/impair si I est entier et impair/pair si I est demi-entier.

Annexe D

Fonction de partition d'une paire d'atomes de gaz rares dans l'approximation du rotateur rigide

Dans la statistique de Boltzmann, la fonction de partition $Z(T)$ s'écrit :

$$Z(T) = \sum_J g_J(2J+1)e^{-E/k_BT} \tag{D.1}$$

où g_J est le poids statistique nucléaire dont la valeur dépend de la parité du nombre quantique rotationnel J.

Dans l'approximation du rotateur rigide, l'énergie s'écrit en fonction de la constante de Planck, h, de la constante rotationnelle, B et de J comme :

$$E = J(J+1)hB \tag{D.2}$$

D'autre part, dans l'approximation habituelle $hB \ll k_BT$, la somme sur J devient une intégrale en J de 0 à ∞.

D.1 Cas d'une paire hétéronucléaire de gaz rares

Étant donné que le spin nucléaire I des atomes est nul, le spin nucléaire total T de la paire est nul et aucune parité définie ne doit être imposée à la fonction d'onde totale de la paire. Nous avons vu au paragraphe 2.2.1 que tous les J, qu'ils soient pairs ou impairs, doivent alors contribuer au spectre au même pied d'égalité. Ainsi le poids statistique nucléaire passe en facteur commun $g_J = g_{J\text{pair}} + g_{J\text{impair}} = (2I+1)^2$ devant la somme dans l'expression D.1, la fonction de partition devenant :

$$Z(T) \quad = \quad (g_{J\text{pair}} + g_{J\text{impair}}) \sum_{J=0,1,2...} (2J+1)e^{-\frac{E}{k_BT}} \tag{D.3}$$

$$\simeq (g_{J\text{pair}} + g_{J\text{impair}}) \int_0^\infty (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)hB}{k_B T}} dJ \tag{D.4}$$

Après le changement de variable suivant :

$$X = J(J+1) \tag{D.5}$$

$$dX = (2J+1)dJ \tag{D.6}$$

on calcule $Z(T)$ comme suit :

$$Z(T) \simeq (g_{J\text{pair}} + g_{J\text{impair}}) \int_0^\infty e^{-\frac{XhB}{KT}} dX \tag{D.7}$$

$$= (2I+1)^2 \left[-\frac{k_B T}{hB} e^{-\frac{XhB}{k_B T}} \right]_0^\infty \tag{D.8}$$

$$= (2I+1)^2 \frac{k_B T}{hB} \tag{D.9}$$

soit $Z(T) = k_B T/(hB)$ pour $I = 0$.

D.2 Cas d'une paire homonucléaire

Étant donné que le spin nucléaire total de la paire est nul, $T = 0$, et que la fonction d'onde totale de la paire doit être symétrique vis à vis de l'échange des noyaux, nous avons vu au paragraphe 2.2.1 que le poids statistique nucléaire g_J diffère selon la parité de J. Soit $g_{J\text{pair}} = (I+1)(2I+1)$ le poids statistique relatif aux J pairs et $g_{J\text{impair}} = I(2I+1)$ le poids statistique relatif aux J impairs. La somme de l'expression D.1 doit donc être divisée selon la parité de J :

$$Z(T) = g_{J\text{pair}} \sum_{J=0,2,4\ldots} (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)hB}{k_B T}} + g_{J\text{impair}} \sum_{J=1,3,5\ldots} (2J+1) e^{-\frac{J(J+1)hB}{k_B T}} \tag{D.10}$$

$$= (I+1)(2I+1) \times \frac{k_B T}{2hB} + I(2I+1) \times \frac{k_B T}{2hB} \tag{D.11}$$

$$= (2I+1)^2 \frac{k_B T}{2hB} \tag{D.12}$$

soit $Z(T) = k_B T/(2hB)$ pour $I = 0$.

Annexe E

Paramètres des potentiels d'interaction

Tableau E.1 : Paramètres du potentiel $Ne...Ar$ HFD-B de Barrow et Aziz [1]

Paramètre	Valeur
A^*	$1,6512057 \times 10^5$
α^*	$9,69290567$
c_6	$1,09781826$
c_8	$0,34284623$
c_{10}	$0,30103922$
c_{12}	$0,74483225$
β^*	$-2,27380851$
D	$1,4400$
ε (cm^{-1})	$46,98$
r_c (ua)	$6,5931$

Tableau E.2 : Paramètres du potentiel $Ne...Ne$ HFD-B de Aziz et Slaman [2]

Paramètre	Valeur
A^*	$8,9571795 \times 10^5$
α^*	$13,86434671$
c_6	$1,21317545$
c_8	$0,53222749$
c_{10}	$0,24570703$
β^*	$-0,12993822$
D	$1,36$
ε (cm^{-1})	$29,365$
r_c (ua)	$5,841$

Tableau E.3 : Paramètres du potentiel $Ar...Ar$ de Aziz et Slaman [3]

HFD-B3

Paramètre	Valeur
A^*	$1,13211845 \times 10^5$
α^*	$9,00053441$
c_6	$1,09971113$
c_8	$0,54511632$
c_{10}	$0,39278653$
β^*	$-2,60270226$
D	$1,0400$
ε (cm^{-1})	$99,5630475$
r_e (ua)	$7,107$

HFDTCS2

Paramètre	Valeur
B^*	$4,6823418 \times 10^5$
b^*	$13,6080502$
a_1	$3,1790298$
a_2	$-18,991157$
a_3	$-80,983465$
a_4	$1044,13619$
r_1(ua)	$5,16$
r_2 (ua)	$5,63$

Tableau E.4 : Paramètres du potentiel $Kr...Xe$ HFDKX1 de Aziz et van Dalen [4]

Paramètre	Valeur
A^*	$0,1416906 \times 10^{10}$
α^*	$21,763544$
c_6	$1,1638313$
c_8	$0,5515541$
c_{10}	$0,3153813$
γ	$5,40$
D	$1,550$
ε (cm^{-1})	$162,276$
r_e (ua)	$7,888$
B	$3124,25586$
β	$3,74486118$
x_0	$0,3551$

Annexe F

Énergies des états de dimères stables et métastables des systèmes $NeAr$ et $KrXe$

Tableau F.1 : Nombres quantiques rotationnel, J, et vibrationnel, v. Énergies des états de dimères stables, E_B, métastables, E_M, largeur de résonance à mi-hauteur, Γ, obtenues pour le système $NeAr$ à partir du potentiel $Ne...Ar$ [1].

F.1(a) : J pairs

J	v	E_B (cm^{-1})	E_M (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})
0	0	-34,0962		
	1	-15,0442		
	2	-4,3950		
	3	-0,4882		
2	0	-33,5171		
	1	-14,5628		
	2	-4,0422		
	3	-0,3042		
4	0	-32,1680		
	1	-13,4435		
	2	-3,2289		
6	0	-30,0540		
	1	-11,6961		
	2	-1,9820		
8	0	-27,1832		
	1	-9,3375		
	2	-0,3553		
10	0	-23,5674		
	1	-6,3932		
12	0	-19,2225		
	1	-2,9025		
14	0	-14,1693	1,0723	9,60E-12
16	0	-8,4355		
18	0	-2,0577		
20	0		4,9121	1,00E-10
22	0		12,3907	3,50E-04

F.1(b) : J impairs

J	v	E_B (cm^{-1})	E_M (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})
1	0	-33,9031		
	1	-14,8836		
	2	-4,2771		
	3	-0,4258		
3	0	-32,9385		
	1	-14,0824		
	2	-3,6919		
	3	-0,1307		
5	0	-31,2062		
	1	-12,6474		
	2	-2,6572		
7	0	-28,7125		
	1	-10,5919		
	2	-1,2110		
9	0	-25,4675		
	1	-7,9365		
11	0	-21,4849		
	1	-4,7130		
13	0	-16,7829		
	1	-0,9702		
15	0	-11,3855	3,2081	2,30E-06
17	0	-5,3243		
19	0		1,3573	1,30E-13
21	0		8,5956	1,90E-06

Tableau F.2 : Nombres quantiques rotationnel, J, vibrationnel, v. Énergies des états de dimères stables, E_B, obtenues pour le système $KrXe$ à partir du potentiel $Kr...Xe$ [4].

F.2(a) : J pairs

J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})
0	0	-151,0906	4	0	-150,7179			-128,8246
	1	-130,1227			-129,7621			-109,7380
	2	-110,9908			-110,6427			-92,4520
	3	-93,6573			-93,3224			-76,9223
	4	-78,0777			-77,7567			-63,0967
	5	-64,1997			-63,8932			-50,9145
	6	-51,9625			-51,6713			-40,3066
	7	-41,2968			-41,0215			-31,1947
	8	-32,1242			-31,8658			-23,4926
	9	-24,3583		9	-24,1176			-17,1063
	10	-17,9048			-17,6827			-11,9396
	11	-12,6669			-12,4645			-7,8989
	12	-8,5503			-8,3689			-4,8650
	13	-5,4367			-5,2773			-2,7023
	14	-3,1904			-3,0540			-1,2701
	15	-1,6702			-1,5579			-0,4257
	16	-0,7330			-0,6459		17	-0,0291
	17	-0,2358			-0,1752	10	0	-149,0415
	18	-0,0374		18	-0,0055			-128,1398
2	0	-150,9788	6	0	-150,3080			-109,0771
		-130,0145			-129,3654			-91,8162
		-110,8863			-110,2599			-76,3129
		-93,5568			-92,9541			-62,5150
		-77,9814			-77,4036			-50,3620
		-64,1078			-63,5561			-39,7846
		-51,8752			-51,3510			-30,7050
		-41,2142			-40,7189			-23,0368
		-32,0467			-31,5818			-16,6862
	9	-24,2860			-23,8530			-11,5574
		-17,8381			-17,4387			-7,5571
		-12,6061			-12,2422			-4,5658
		-8,4958			-8,1697			-2,4482
		-5,3889			-5,1024			-1,0638
		-3,1494			-2,9047		16	-0,2712
		-1,6364			-1,4354	12	0	-148,1850
		-0,7068			-0,5516			-127,3110
		-0,2174		17	-0,1112			-108,2773
	18	-0,0273	8	0	-149,7492			-91,0469

J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})
		-75,5756			-21,1014			-121,0139
		-61,8113			-14,9047			-102,2026
		-49,6937			-9,9401			-85,2056
		-39,1535			-6,1159			-69,9798
		-30,1130			-3,3115			-56,4739
		-22,4859			-1,3939			-44,6283
		-16,1787		15	-0,2280			-34,3749
		-11,0961	18	0	-144,7243			-25,6369
		-7,1452			-123,9626			-18,3293
		-4,2061			-105,0467			-12,3608
		-2,1439			-87,9400			-7,6417
		-0,8189			-72,5987			-4,0832
	16	-0,0924			-58,9712		13	-1,5665
14	0	-147,1799			-46,9974	24	0	-139,9303
		-126,3384			-36,6088			-119,3254
		-107,3389			-27,7279			-100,5742
		-90,1443			-20,2692			-83,6405
		-74,7106			-14,1400			-68,4812
		-60,9859			-9,2478			-55,0455
		-48,9099			-5,5015			-43,2739
		-38,4135			-2,7807			-33,0987
		-29,4191		14	-0,9544			-24,4435
		-21,8406	20	0	-143,2741			-17,2237
		-15,5846			-122,5597			-11,3490
		-10,5567			-103,6935			-6,7316
		-6,6643			-86,6389			-3,2844
		-3,7874			-71,3524		13	-0,8908
		-1,7916			-57,7826	26	0	-138,0371
	15	-0,5388			-45,8697			-117,4945
16	0	-146,0262			-35,5451			-98,8088
		-125,2222			-26,7320			-81,9439
		-106,2619			-19,3448			-66,8572
		-89,1086			-13,2916			-53,4980
		-73,7182			-8,4811			-41,8072
		-60,0391			-4,8232			-31,7176
		-48,0110			-2,1979			-23,1529
		-37,5651		14	-0,4775			-16,0295
		-28,6239	22	0	-141,6761			-10,2579

J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})
		-5,7532			-11,9304			-100,7228
		-2,4301			-6,5302			-82,6497
	13	-0,1763		11	-2,4373			-66,4313
28	0	-135,9967	34	0	-128,9960			-52,0279
		-115,5216			-108,7541			-39,3926
		-96,9067			-90,3846			-28,4708
		-80,1164			-73,8531			-19,2007
		-65,1083			-59,1181			-11,5135
		-51,8320			-46,1307			-5,3373
		-40,2290			-34,8340		10	-0,6079
		-30,2323			-25,1627	42	0	-117,6231
		-21,7663			-17,0439			-97,7671
		-14,7481			-10,3981			-79,8046
		-9,0896			-5,1446			-63,7031
		-4,7091		11	-1,2179			-49,4239
	12	-1,5243	36	0	-126,3703			-36,9209
30	0	-133,8095			-106,2168			-26,1406
		-113,4070			-87,9403			-17,0226
		-94,8683			-71,5070			-9,5004
		-78,1584			-56,8758		9	-3,5060
		-63,2350			-43,9986	44	0	-114,4187
		-50,0483			-32,8189			-94,6731
		-38,5401			-23,2725			-76,8272
		-28,6439			-15,2876			-60,8493
		-20,2850			-8,7866			-46,7014
		-13,3811		10	-3,6929			-34,3385
		-7,8462	38	0	-123,5993			-23,7084
		-3,6025			-103,5395			-14,7524
	12	-0,5720			-85,3618			-7,4069
32	0	-131,4758			-69,0328		9	-1,6092
		-111,1510			-54,5121	46	0	-111,0710
		-92,6941			-41,7522			-91,4414
		-76,0704			-30,6974			-73,7182
		-61,2380			-21,2846			-57,8706
		-48,1476			-13,4434			-43,8614
		-36,7414			-7,0987			-31,6467
		-26,9536		10	-2,1790			-21,1758
		-18,7103	40	0	-120,6834			-12,3924

J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})
	8	-5,2363			-41,1405			-17,1965
48	0	-107,5804			-27,9431		4	-5,2825
		-88,0727			-16,6031	70	0	-59,9496
		-70,4786		6	-7,0833			-42,2065
		-54,7680	58	0	-88,0062			-26,4991
		-40,9050			-69,1995			-12,8189
		-28,8469			-52,3505		4	-1,1593
		-18,5449			-37,4355	72	0	-54,8016
		-9,9452			-24,4263			-37,2622
	8	-2,9922			-13,2912			-21,7754
50	0	-103,9475		6	-3,9972		3	-8,3364
		-84,5676	60	0	-83,6720	74	0	-49,5215
		-67,1090			-65,0248			-32,1942
		-51,5426			-48,3461			-16,9376
		-37,8335			-33,6140		3	-3,7518
		-25,9408			-20,8026	76	0	-44,1107
		-15,8178			-9,8835			-27,0040
		-7,4137		6	-0,8295		2	-11,9879
	8	-0,6788	62	0	-79,1998	78	0	-38,5703
52	0	-100,1729			-60,7190			-21,6933
		-80,9270			-44,2182		2	-6,9284
		-63,6104			-29,6775	80	0	-32,9017
		-48,1954			-17,0739			-16,2639
		-34,6484		5	-6,3831		2	-1,7617
		-22,9302	64	0	-74,5906	82	0	-27,1063
		-12,9966			-56,2831		1	-10,7176
	7	-4,8011			-39,9681	84	0	-21,1857
54	0	-96,2574			-25,6279		1	-5,0564
		-77,1515			-13,2427	86	0	-15,1414
		-59,9838		5	-2,7930	88	0	-8,9752
		-44,7276	66	0	-69,8451	90	0	-2,6890
		-31,3510			-51,7182			
		-19,8169			-35,5972			
		-10,0842			-21,4669			
	7	-2,1112		4	-9,3113			
56	0	-92,2016	68	0	-64,9645			
		-73,2420			-47,0256			
		-56,2301			-31,1070			

F.2(b) : J impairs

J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})
1	0	-151,0533		18	-0,0177	9	0	-149,4140
	1	-130,0867	5	0	-150,5316			-128,5002
	2	-110,9560			-129,5818			-109,4249
	3	-93,6238			-110,4687			-92,1508
	4	-78,0456			-93,1550			-76,6336
	5	-64,1691			-77,5962			-62,8211
	6	-51,9334			-63,7400			-50,6527
	7	-41,2692			-51,5257			-40,0593
	8	-32,0984			-40,8840			-30,9627
	9	-24,3342			-31,7367			-23,2766
	10	-17,8826			-23,9973			-16,9072
	11	-12,6466			-17,5717			-11,7584
	12	-8,5321			-12,3634			-7,7368
	13	-5,4208			-8,2783			-4,7230
	14	-3,1767			-5,1977			-2,5816
	15	-1,6589			-2,9860			-1,1719
	16	-0,7243			-1,5021		16	-0,3518
	17	-0,2297			-0,6028	11	0	-148,6319
	18	-0,0340		17	-0,1457			-127,7433
3	0	-150,8670	7	0	-150,0472			-108,6945
		-129,9063			-129,1130			-91,4482
		-110,7819			-110,0163			-75,9602
		-93,4563			-92,7197			-62,1784
		-77,8851			-77,1790			-50,0423
		-64,0158			-63,3417			-39,4827
		-51,7878			-51,1473			-30,4218
		-41,1316			-40,5264			-22,7732
		-31,9691			-31,4011			-16,4433
		-24,2138			-23,6848			-11,3366
		-17,7715			-17,2835			-7,3598
		-12,5454			-12,1009			-4,3934
		-8,4414			-8,0432			-2,3022
		-5,3410			-4,9915			-0,9460
		-3,1085			-2,8101		16	-0,1845
		-1,6027			-1,3580	13	0	-147,7010
		-0,6806			-0,4925			-126,8426
		-0,1992		17	-0,0720			-107,8254

J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})
		-90,6123			-28,1884		14	-0,2269
		-75,1590			-20,6969	23	0	-140,8216
		-61,4138			-14,5329			-120,1875
		-49,3162			-9,6034			-101,4055
		-38,7971			-5,8168			-84,4395
		-29,7788			-3,0528			-69,2462
		-22,1750			-1,1791			-55,7746
		-15,8924		15	-0,0630			-43,9652
		-10,8361	19	0	-144,0177			-33,7500
		-6,9133			-123,2790			-25,0524
		-4,0040			-104,3873			-17,7877
		-1,9736			-87,3060			-11,8649
	15	-0,6830			-71,9914			-7,1953
15	0	-146,6216			-58,3919			-3,6910
		-125,7982			-46,4478		13	-1,2339
		-106,8177			-36,0903	25	0	-139,0021
		-89,6431			-27,2424			-118,4278
		-74,2303			-19,8185			-99,7086
		-60,5276			-13,7262			-82,8086
		-48,4748			-8,8736			-67,6849
		-38,0028			-5,1702			-54,2866
		-29,0341			-2,4956			-42,5546
		-21,4827		14	-0,7203			-32,4212
		-15,2554	21	0	-142,4936			-23,8103
		-10,2580			-121,8047			-16,6376
		-6,3985			-102,9652			-10,8132
		-3,5564			-85,9388			-6,2508
		-1,5982			-70,6819			-2,8639
	15	-0,3868			-57,1432		13	-0,5380
17	0	-145,3938			-45,2631	27	0	-137,0353
		-124,6103			-34,9733			-116,5258
		-105,6716			-26,1968			-97,8748
		-88,5409			-18,8484			-81,0465
		-73,1743			-12,8364			-65,9983
		-59,5202			-8,0703			-52,6797
		-47,5185			-4,4607			-41,0320
		-37,1004			-1,8880			-30,9879

J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})
		-22,4716			-35,8012			-12,4890
		-15,3996			-26,0707			-6,2269
		-9,6833			-17,8885		10	-1,4003
		-5,2391			-11,1743	41	0	-119,1713
	12	-1,9833			-5,8459			-99,2623
29	0	-134,9215		11	-1,8340			-81,2437
		-114,4820	35	0	-127,7013			-65,0830
		-95,9045			-107,5030			-50,7408
		-79,1537			-89,1793			-38,1707
		-64,1871			-72,6961			-27,3186
		-50,9548			-58,0122			-18,1233
		-39,3983			-45,0790			-10,5172
		-29,4509			-33,8398		9	-4,4301
		-21,0374			-24,2299	43	0	-116,0389
		-14,0752			-16,1769			-96,2374
		-8,4771			-9,6021			-78,3324
		-4,1634			-4,4268			-62,2919
	12	-1,0536		11	-0,5895			-48,0774
31	0	-132,6610	37	0	-125,0030			-35,6435
		-112,2966			-104,8956			-24,9372
		-93,7982			-86,6678			-15,8988
		-77,1306			-70,2858			-8,4635
		-62,2519			-55,7091		9	-2,5655
		-49,1125			-42,8896	45	0	-112,7628
		-37,6544			-31,7714			-93,0744
		-27,8114			-22,2907			-75,2891
		-19,5092			-14,3764			-59,3755
		-12,6661			-7,9520			-45,2960
		-7,1971		10	-2,9435			-33,0062
		-3,0270	39	0	-122,1595			-22,4545
	12	-0,0804			-102,1485			-13,5834
33	0	-130,2541			-84,0224			-6,3310
		-109,9701			-67,7479		9	-0,6376
		-91,5563			-53,2850	47	0	-109,3435
		-74,9779			-40,5865			-89,7742
		-60,1934			-29,5972			-72,1147
		-47,1536			-20,2545			-56,3347

J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})	J	v	E_B (cm^{-1})
		-42,3976		7	-0,7385		4	-7,3089
		-30,2602	57	0	-90,1213	69	0	-62,4737
		-19,8726			-71,2373			-44,6318
		-11,1795			-54,3060			-28,8177
	8	-4,1232			-39,3027			-15,0210
49	0	-105,7817			-26,1982		4	-3,2325
		-86,3372			-14,9593	71	0	-57,3921
		-68,8100		6	-5,5507			-39,7499
		-53,1706	59	0	-85,8564			-24,1516
		-39,3836			-67,1286		3	-10,5906
		-27,4070			-50,3639	73	0	-52,1780
		-17,1932			-35,5392			-34,7436
		-8,6898			-22,6277			-19,3706
	8	-1,8438			-11,5991		3	-6,0567
51	0	-102,0779		6	-2,4233	75	0	-46,8324
		-82,7642	61	0	-81,4531			-29,6143
		-65,3758			-62,8883			-14,4766
		-49,8841			-46,2976		3	-1,4220
		-36,2551			-31,6600	77	0	-41,3566
		-24,4485			-18,9512			-24,3636
		-14,4188		5	-8,1447		2	-9,4717
	7	-6,1173	63	0	-76,9123	79	0	-35,7519
53	0	-98,2327			-58,5173			-18,9933
		-79,0560			-42,1084		2	-4,3583
		-61,8130			-27,6668	81	0	-30,0197
		-46,4765			-15,1710		1	-13,5052
		-33,0136		5	-4,5991	83	0	-24,1615
		-21,3863	65	0	-72,2348		1	-7,9012
		-11,5517			-54,0167	85	0	-18,1789
	7	-3,4656			-37,7977		1	-2,1835
55	0	-94,2470			-23,5612	87	0	-12,0735
		-75,2134			-11,2893	89	0	-5,8470
		-58,1228		5	-0,9655			
		-42,9489	67	0	-67,4216			
		-29,6608			-49,3878			
		-18,2225			-33,3669			
		-8,5946			-19,3452			

Tableau F.3 : Nombre quantique rotationnel, J, énergies des états de dimères métastables, E_M, largeur de résonance à mi-hauteur, Γ, obtenues pour le système $KrXe$ à partir du potentiel $Kr...Xe$ [4].

F.3(a) : J pairs

J	E_M (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	J	E_M (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	J	E_M (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})
24	0,561	1,60E-08	70	16,0577	5,90E-13	92	3,7153	2,70E-23
28	0,5694	5,00E-15	72	3,0548	1,50E-18		18,6891	1,30E-21
30	1,3354	1,40E-05		12,3844	1,50E-21		41,4936	1,10E-10
32	0,4203	9,90E-18		19,5946	1,70E-09	94	10,2356	1,90E-23
34	1,4441	5,20E-12	74	7,356	3,50E-19		37,1467	3,90E-18
36	2,4868	7,10E-07		16,3575	1,70E-18		46,8556	3,00E-08
38	1,3599	2,60E-17		23,1579	3,00E-06	96	16,8696	1,90E-23
40	2,7019	1,20E-10	76	11,74	5,60E-20		43,0457	8,30E-15
42	1,0147	2,50E-17		20,3885	1,00E-12		52,2453	2,30E-06
	4,0629	6,70E-07		26,7254	4,40E-05	98	23,6147	8,60E-24
44	2,6813	5,70E-17	78	5,7126	9,90E-20		37,5724	7,00E-18
46	4,3822	8,40E-11		16,2018	1,20E-19		49,0115	4,90E-12
48	2,3608	4,30E-17		24,4676	6,10E-11		57,6386	3,40E-04
	6,1037	1,30E-06	80	10,5854	5,20E-20	100	30,4683	4,80E-22
50	4,4205	2,70E-16		20,7354	4,00E-19		44,0516	2,70E-19
52	1,6989	1,20E-17		28,5821	4,90E-08		55,0349	5,50E-08
	6,518	1,80E-11	82	3,5098	9,80E-21	102	50,6153	1,70E-16
54	4,1349	1,90E-17		15,547	9,50E-20		61,1037	9,60E-07
	8,6398	1,40E-07		25,3339	3,50E-15	104	44,4885	1,80E-24
56	6,6219	2,10E-16		32,7142	4,40E-06		57,2571	1,40E-13
	10,7648	4,40E-05	84	8,883	1,10E-20	106	51,6482	8,80E-20
58	3,4831	7,10E-18		20,5925	4,70E-19		63,97	2,90E-11
	9,1506	2,20E-10		29,9887	3,50E-11		73,2986	2,20E-04
60	6,3766	7,60E-17	86	14,3547	1,30E-20	108	58,9023	1,90E-18
	11,7086	7,20E-07		25,7169	2,00E-19		70,745	8,90E-09
62	2,4155	9,90E-18		34,6887	2,50E-09	110	66,2462	1,60E-14
	9,3252	1,10E-16	88	6,6013	8,00E-22		77,5706	3,30E-06
	14,2771	1,20E-05		19,9213	6,70E-20	112	73,6745	1,70E-12
64	5,7331	1,20E-18		30,9137	2,30E-16		84,4306	3,20E-05
	12,3201	4,00E-12		39,4195	4,00E-07	114	81,1809	5,90E-11
66	9,1174	1,30E-18	90	12,5928	8,30E-22		91,3001	2,40E-04
	15,3497	5,40E-07		25,5787	1,30E-20	116	88,7577	3,70E-08
68	4,6413	6,00E-20		36,1757	6,70E-13	118	96,3956	1,00E-05
	12,5618	1,50E-17		44,1596	2,00E-04	122	111,7965	3,30E-04
	18,3974	2,50E-06				124	119,5187	2,60E-03

F.3(b) : J impairs

J	E_M (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	J	E_M (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	J	E_M (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})
19	0,2799	6,20E-06	71	10,422	1,20E-20	95	13,5386	1,70E-23
23	0,2938	3,60E-13		17,8219	3,20E-10		28,0227	1,10E-21
25	0,8301	4,30E-05		22,9412	2,30E-03		40,0873	3,50E-15
29	0,9508	2,80E-10	73	5,1948	3,50E-20		49,5483	3,20E-07
31	1,7206	8,90E-05		14,3632	1,10E-20	97	20,2284	2,00E-23
33	0,9289	5,80E-16		21,3741	4,20E-08		34,366	4,40E-21
35	1,9641	7,50E-08	75	9,538	4,60E-20		46,0208	2,00E-12
37	0,7004	1,60E-17		18,3663	2,30E-16		54,9433	1,70E-05
	3,0088	2,80E-04		24,943	3,60E-05	99	27,0281	3,60E-21
39	2,0276	5,00E-13	77	3,3106	3,00E-20		40,8011	1,40E-21
41	3,3812	6,70E-07		13,9615	8,00E-20		52,0167	1,70E-10
43	1,8431	3,60E-17		22,4227	1,90E-12		60,3145	2,00E-03
	4,7433	1,60E-03		28,5023	1,50E-03	101	33,9348	6,10E-23
45	3,5282	1,40E-12	79	8,1377	3,90E-20		47,3233	6,40E-17
47	1,3482	6,80E-17		18,46	4,90E-19		58,0646	2,70E-07
	5,2415	3,40E-08		26,5214	2,40E-09	103	40,9453	3,30E-25
49	3,3853	5,00E-15	81	13,0554	8,30E-20		53,9268	2,20E-14
	6,9656	1,30E-05		23,0271	2,80E-17		64,1501	1,20E-05
51	5,4653	6,90E-14		30,6474	4,80E-07	105	48,0562	3,70E-22
53	2,91	1,50E-17	83	6,1839	1,20E-20		60,6052	2,30E-10
	7,5769	2,20E-09		27,6549	2,90E-13		70,2517	1,70E-04
55	5,3725	2,00E-17		34,7786	1,40E-04	107	55,2637	3,60E-19
	9,7036	3,20E-04	85	11,6067	9,40E-19		67,3504	4,30E-10
57	2,0593	1,00E-17		23,1452	1,50E-19		76,3382	1,10E-03
	7,8817	6,80E-14		32,3338	1,60E-10	109	62,5634	6,80E-17
	11,8138	1,30E-03		38,8767	1,70E-03		74,1524	2,10E-07
59	4,9225	4,60E-18	87	3,6457	6,50E-22		82,3417	9,30E-03
	10,4269	3,00E-09		17,1264	5,90E-20	111	69,9502	2,60E-14
61	7,8445	5,80E-17		28,3067	5,00E-17		80,9976	1,50E-05
	12,9931	2,50E-06		37,0514	3,60E-08	113	77,4184	1,60E-11
63	4,0656	2,20E-17	89	9,5838	1,40E-21		87,8662	7,10E-05
	10,8175	8,20E-15		22,7389	2,00E-20	115	84,961	9,30E-10
65	7,4173	1,40E-18		33,5371	6,80E-15		94,7328	2,20E-03
	13,8315	1,40E-06		41,7901	4,50E-06	117	92,5697	7,50E-05
	8,0626	4,30E-03	91	38,8284	2,10E-11		101,5239	9,90E-03
67	2,7522	2,10E-19		46,5195	6,20E-04	119	100,2337	4,90E-05
	10,8326	2,70E-18	93	6,9611	4,10E-22	121	107,9367	4,40E-04
	16,8726	1,40E-06		34,2248	4,70E-20	123	115,6567	5,80E-04
69	6,5497	5,80E-20		44,17	1,80E-09	127	131,1135	5,00E-02
	14,3039	2,30E-15						
	19,9205	3,40E-05						

Annexe G

Invariants de la polarisabilité induite

Tableau G.1 : Invariants de la polarisabilité induite de la paire $NeAr$; trace α et anisotropie β, en unité atomique (a_0^3), en fonction de la séparation interatomique r, en Bohr.

r (a_0)	α (a_0^3)				β (a_0^3)			
	SCF[a] [5]	B3LYP[a] [5]	CCSD(T)[b] [5]	CCSD[c] [6]	SCF[a] [5]	B3LYP[a] [5]	CCSD(T)[b] [5]	CCSD[c] [6]
4,0	−0,39	−0,35	−0,39		0,64	1,14	0,89	
4,5	−0,29	−0,29	−0,30	−0,270470	0,59	0,95	0,80	0,767303
5,0	−0,18	−0,18	−0,18	−0,166796	0,60	0,90	0,77	0,738005
5,5	−0,10	−0,09	−0,10	−0,088576	0,58	0,86	0,74	0,696402
6,0	−0,05	−0,04	−0,04	−0,040368	0,53	0,77	0,67	0,630449
6,5	−0,03	−0,01	−0,02	−0,014630	0,47	0,67	0,59	0,550947
7,0	−0,01	0,01	0	−0,002603	0,40	0,59	0,51	0,470470
7,5	0	0	0	0,002144	0,34	0,48	0,43	0,396933
8,0	0	0	0	0,003469	0,29	0,40	0,36	0,333570
8,5	0	0	0	0,003382	0,25	0,33	0,30	0,280699
9,0	0	0	0	0,002831	0,21	0,28	0,25	0,237281
9,5	0	0	0	0,002220	0,18	0,23	0,22	0,201844
10,0	0	0	0	0,001696	0,15	0,20	0,19	0,172911
11,0	0	0		0,000984	0,11	0,15		0,129576
12,0	0	0		0,000593	0,09	0,11		0,099588
13,0	0	0		0,000373	0,07	0,09		0,078197
14,0	0	0		0,000239	0,06	0,07		0,062526
15,0	0	0		0,000154	0,05	0,06		0,050782
16,0				0,000101				0,041809
17,0				0,000068				0,034835
18,0				0,000047				0,029332
19,0				0,000033				0,024931
20,0				0,000024				0,021370

Tableau G.2 : Polarisabilités atomiques statiques théoriques du néon et de l'argon, α_0, en unité atomique (a_0^3)

	SCF[a] [5]	B3LYP[a] [5]	CCSD(T)[b] [5]
Ne	2,3723	2,8734	2,7149
Ar	10,6556	11,5186	11,475

bases d'orbitales [base Ne / base Ar] :

[a]Combinaison de bases B ≡ [7s5p5d3f / 8s6p5d4f]

[b]Combinaison de bases A ≡ [7s5p4d1f / 8s6p5d3f]

[c]base d-aug-cc-pVQZ-33211

1 ua de polarisabilité $= 1e^2a_0^2E_h^{-1} = 1,648778 \times 10^{-41}\mathrm{C}^2\mathrm{m}^2\mathrm{J}^{-1}$

Les données CCSD de Cacheiro et al [6] ont été ajustées par les auteurs eux-mêmes sur les fonctions suivantes :

$$\alpha \quad : \quad P_{fit}(r) = \frac{A_6}{r^6} + \frac{A_8}{r^8} + \frac{A_{10}}{r^{10}} + \frac{A_{12}}{r^{12}} - \exp(-(r-s)^{1,5}/\rho) \tag{G.1}$$

$$\Delta S_\alpha(-4) \quad : \quad P_{fit}(r) = \frac{A_6}{r^6} + \frac{A_8}{r^8} + \frac{A_{10}}{r^{10}} + \frac{A_{12}}{r^{12}} - \exp(-(r-s)^2/\rho) \tag{G.2}$$

$$\beta \text{ et } \Delta S_\beta(-4) \quad : \quad P_{fit}(r) = \frac{A_3}{r^3} + \frac{A_6}{r^6} + \frac{A_8}{r^8} + \frac{A_{10}}{r^{10}} - \exp(-(r-s)/\rho) \tag{G.3}$$

les paramètres s, ρ, A_3, A_6, A_8, A_{10} et A_{12} étant donnés dans le Tableau G.3.

Tableau G.3 : Paramètres des ajustements par moindres carrées des données de polarisabilités CCSD/d-aug-cc-pVQZ-33211 du $NeAr$ par Cacheiro et al [6] ; trace α et anisotropie β, moments de Cauchy d'ordre 4 de la trace, $\Delta S_\alpha(-4)$, et de l'anisotropie, $\Delta S_\beta(-4)$.

paramètre	α	$\Delta S_\alpha(-4)$	β	$\Delta S_\beta(-4)$
s	3,060491	3,826034	5,566352	7,155507
ρ	1,921298	4,942076	0,720811	0,835878
$A_3 \times 10^{-2}$			1,723876	5,965016
$A_6 \times 10^{-3}$	1,490557	13,692297	−8,761833	14,585708
$A_8 \times 10^{-5}$	0,533568	−0,250591	12,474267	55,924192
$A_{10} \times 10^{-6}$	−2,724571	−28,967268	−10,547613	−57,191137
$A_{12} \times 10^{-7}$	3,039708	45,771139		

Tablcau G.4 : Invariants dc la polarisabilité induitc dc la paire $KrXe$; tracc α ct anisotropic β, cn unité atomiquc (a_0^3), en fonction de la séparation interatomique r, en Bohr.

r (a_0)	α (a_0^3)		β (a_0^3)			
	MP2[a]	B3LYP[a]	MP2[a]	B3LYP[a]	HF[b]	B3LYP[b]
	[7]	[7]	[7]	[7]	[8]	[8]
4,0	11,44	13,13	46,52	52,65		
4,5	2,94	3,57	25,34	28,69		
5,0	0,53	0,84	16,56	18,73		
5,5	−0,17	−0,01	12,23	13,75		
6,0	−0,28	−0,21	9,82	10,93	8,825	10,968
6,5	−0,20	−0,16	8,27	9,13	7,418	9,144
7,0	−0,09	−0,06	7,12	7,80	6,374	7,791
7,5	0,01	0,02	6,16	6,70	5,511	6,683
8,0	0,06	0,07	5,31	5,80	4,763	5,772
8,5	0,08	0,07	4,57	4,93	4,107	4,897
9,0	0,08	0,09	3,93	4,28	3,536	4,244
9,5	0,08	0,06	3,37	3,59	3,044	3,556
10,0	0,06	0,06	2,91	3,14	2,625	3,094
10,5					2,270	2,602
11,0	0,04		2,18		1,971	2,285
11,5					1,721	1,989
12,0	0,03		1,67		1,511	1,699
12,5					1,334	1,545
13,0	0,02		1,31		1,185	1,339
13,5					1,057	1,186
14,0	0,01		1,04		0,947	1,074
14,5					0,852	0,961
15,0	0,01		0,85		0,769	0,861
16,0	0,00		0,70		0,631	0,714
17,0	0,00		0,58		0,525	0,587
18,0	0,00		0,49		0,441	0,494
19,0	0,00		0,41		0,375	0,418
20,0	0,00		0,35		0,322	0,359
25,0	0,00		0,18			
30,0	0,00		0,10			
35,0	0,00		0,07			
40,0	0,00		0,04			
45,0	0,00		0,03			
50,0	0,00		0,02			

Tableau G.5 : Polarisabilités atomiques statiques théoriques, α_0, du krypton et du xénon, en unité atomique (a_0^3)

	SCF[a] [7]	MP2[a] [7]	B3LYP[a] [7]	HF[b] [8]	B3LYP[b] [8]
Kr	16,45			16,058	17,066
Xe	27,05	27,71	28,44	27,027	28,422

bases d'orbitales [base Kr / base Xe] :

[a][8s7p6d5f / 9s8p7d5f]

[b][6-311+G(3df) / 9s8p7d5f]

Calculs de la polarisabilité induite

Pour Maroulis comme pour nous, les propriétés d'interaction induite $KrXe$ sont extraites des calculs de l'énergie du système perturbé par un champ extérieur statique, pour chaque séparation r que l'on désire sonder.

Équations de la polarisabilité induite

L'énergie totale E d'une molécule quelconque perturbée par la présence d'un champ électrique homogène uniforme $\vec{F}$ peut s'écrire selon le développement de Taylor suivant :

$$E(\vec{F}) = E(0) - \vec{\mu}\vec{F} - \frac{1}{2}\,\bar{\alpha}\,\vec{F}\vec{F} - \frac{1}{6}\,\bar{\bar{\gamma}}_2\,\vec{F}\vec{F}\vec{F} - \frac{1}{24}\,\bar{\bar{\bar{\gamma}}}_3\,\vec{F}\vec{F}\vec{F}\vec{F} - ... \tag{G.4}$$

où $E(0)$ est l'énergie de la molécule en l'absence de champ perturbateur et $\bar{\alpha}$, $\bar{\bar{\gamma}}_2$ et $\bar{\bar{\bar{\gamma}}}_3$ sont, respectivement, les tenseurs de la polarisabilité dipolaire, de la première et de la seconde hyper-polarisabilités. Si l'on considère la molécule plongée dans un champ uniforme aligné selon l'un des axes du système, soit $F = F_i$, $i = (x, y, z)$, l'énergie s'exprime alors en fonction des seuls éléments du moment dipolaire et des tenseurs des (hyper-)polarisabilités selon cet axe, soit :

$$E(F_i) = E(0) - \mu_i F_i - \frac{1}{2}\alpha_{ii}F_i^2 - \frac{1}{6}\gamma_{2,iii}F_i^3 - \frac{1}{24}\gamma_{3,iiii}F_i^4 - ... \tag{G.5}$$

En tronquant ce développement à l'ordre 4 et en évaluant l'énergie pour (au moins) quatre forces de champs perturbateurs, choisies suivant les différents auteurs par couples $(+nF_i, -nF_i)$ parmi les $n = (1, 2, 3, 4)$, on peut résoudre un système de quatre équations à quatre inconnues.

Une fois ces éléments axiaux des tenseurs des (hyper-)polarisabilités obtenus, on peut de même calculer les éléments non axiaux par évaluation de l'énergie totale de la molécule perturbée par des champs à double composantes, soit $E(F_i, F_j)$. On répertorie alors dans la littérature différentes expressions finales des éléments du tenseur de la polarisabilité $\bar{\alpha}$ qui nous concerne, dont la complexité et la précision varient suivant le nombre et la force des champs choisis, soit le nombre d'énergies $E(\vec{F})$ prises en compte [9][10][11].

D'autre part, dans le cadre de l'étude d'une molécule diatomique ou d'un complexe diatomique de van der Waals, ab, appartenant au groupe ponctuel de symétrie $C_{\infty v}$, ces équations peuvent être réduites en tenant compte du fait que $-x \equiv x$ et $y \equiv x$ (voir le référentiel lié à la paire atomique **figure 2.1**). Ainsi, les seules composantes qu'il est nécessaire de calculer sont α_{xx} et α_{zz} (encore nommées respectivement $\alpha_\perp$ et $\alpha_\parallel$) ; les autres s'annulant ou étant égales à une de ces deux composantes. Parmi les formulations des polarisabilités d'un complexe de symétrie $C_{\infty v}$ accessibles dans la littérature, on compte par exemple les équations :

- de Kurtz réduites, faisant appel au calcul de seulement 7 énergies [9] :

$$\alpha_{xx} = \{15E(0) - 16E(F_x) + E(2F_x)\}\frac{1}{6F_x^2} \tag{G.6}$$

$$\alpha_{zz} = \{30E(0) - 16\left[E(F_z) + E(-F_z)\right] + E(2F_z) + E(-2F_z)\}\frac{1}{12F_z^2} \tag{G.7}$$

- de Kamada réduites, faisant appel au calcul de seulement 9 énergies [10] :

$$\alpha_{xx} = \{490E(0) - 540E(F_x) + 54E(2F_x) - 4E(3F_x)\}\frac{1}{180F_x^2} \tag{G.8}$$

$$\alpha_{zz} = \{490E(0) - 270\left[E(F_z) + E(-F_z)\right] + 27\left[E(2F_z) + E(-2F_z)\right] - 2\left[E(3F_z) + E(-3F_z)\right]\}\frac{1}{180F_z^2} \tag{G.9}$$

- de Maroulis réduites, faisant appel au calcul de 9 énergies également [11] :

$$\alpha_{xx} = \left\{\frac{945}{2}E(0) - 512E(F_x) + 40E(2F_x) - \frac{1}{2}E(4F_x)\right\}\frac{1}{180F_x^2} \tag{G.10}$$

$$\alpha_{zz} = \left\{\frac{945}{2}E(0) - 256\left[E(F_z) + E(-F_z)\right] + 20\left[E(2F_z) + E(-2F_z)\right] - \frac{1}{4}\left[E(4F_z) + E(-4F_z)\right]\right\}\frac{1}{180F_z^2} \tag{G.11}$$

Pour nos propres calculs de polarisabilité induite $KrXe$ nous avons utilisé les équations de Kamada.

Correction de l'erreur de recouvrement des bases

Dans une approche du type "supra-molécule" [12][13], une propriété d'interaction (ou énergie d'interaction) $p(a...b)$ se calcule simplement comme la différence entre la propriété (ou énergie) calculée du complexe $p(a+b)$ et celles des deux monomères pris séparément $(p(a) + p(b))$, soit :

$$p(a...b) = p(a+b) - p(a) - p(b) \tag{G.12}$$

Afin d'obtenir un modèle d'interaction auto-cohérent, $p(a+b)$, $p(a)$ et $p(b)$ doivent être issues de calculs cohérents, c'est-à-dire utilisant une seule et unique méthode, et les mêmes bases d'orbitales atomiques relativement à chaque atome a et b. Notons par exemple que si l'anisotropie est, par construction, de nature purement induite, la trace de la polarisabilité induite contient une partie relative aux polarisabilités des atomes considérés individuellement, α_a et α_b. Selon l'approche de Éq. G.12, la trace et l'anisotropie de la polarisabilité purement induite se calculent donc respectivement comme $\alpha = (2\alpha_{xx} + \alpha_{zz})/3 - \alpha_a - \alpha_b$ et $\beta = \alpha_{zz} - \alpha_{xx}$.

Cependant, du fait en pratique de l'incomplétude des bases localisées sur chaque sous-système, cette approche souffre largement d'un artefact de calcul dit erreur de recouvrement des bases (BSSE) [14]. Cette erreur se comprend facilement par le raisonnement énergétique suivant. Lors d'une simulation numérique, le calcul de l'énergie de l'atome a isolé se fait à l'aide de la base d'orbitales qui lui est associée. Mais lorsque a est proche de b, soit dans le complexe van der Waals, il bénéficie en plus des orbitales de la base de son voisin. Cette extension de base entraîne naturellement une relaxation et donc une baisse de l'énergie de a : il est en quelque sorte mieux décrit, ce qui est d'autant plus vrai que la base propre de l'atome a est à l'origine incomplète. Le système "complexé" a+b, profitant des orbitales des deux bases, est donc vu comme trop stable en comparaison des atomes a et b isolés qui ne voient que les orbitales de leur base propre. Cette erreur peut prendre des proportions conséquentes voire dramatiques dans le contexte des dimères de gaz rares où l'on peut rencontrer des erreurs de plus de 40% [15] sur les énergies d'interaction, dans des calculs MP2 utilisant des (petites) bases de Pople [16] par exemple. Aucune méthode à l'heure actuelle ne s'affranchit totalement de cette erreur. On peut cependant essayer d'atténuer son effet en employant des bases suffisamment étendues, comportant des orbitales diffuses indispensables à la description des interactions de dispersion, mais il existe d'autres techniques de correction dont la plus répandue est la méthode dite de contre-poids (CP ou "counterpoise correction" en anglais) de Boys et Bernardi [17]. Il s'agit alors de calculer séparément l'énergie des atomes a et b à retrancher de l'énergie du complexe (Éq. G.12), mais en ajoutant aux orbitales de leur base propre les orbitales de la base de l'autre atome, centrées comme elles le seraient dans le complexe. Ainsi, on calcule par exemple, pour une séparation r donnée, la propriété $p(a...X)$ de a en présence d'un "fantôme" X de b, où seules sont présentes les orbitales de b ; son noyau et ses électrons ont été retirés. Puisque la base est plus étendue, l'énergie de a obtenue de cette façon est normalement elle aussi plus basse que celle obtenue sans "fantôme". La somme des propriétés $p(a...X)$ et $p(X...b)$ donne donc une propriété correspondant au système où a et b sont infiniment éloignés (ou isolés) mais avec une base "corrigée". L'interaction pure $p(a...b)$ se voit corrigée du fait de la prise en compte de la supersposition des bases sur le calcul des trois quantités du membre de droite de :

$$p(a...b) = p(a+b) - p(a...X) - p(X...b) \tag{G.13}$$

Il faut souligner qu'il ne s'agit là que d'une simple estimation : les monomères n'ont pas leur géométrie optimale, on considère qu'ils ne sont que très peu déformés par la "complexation". Il peut même arriver que le résultat corrigé de la BSSE soit moins bon que celui obtenu avant correction, du fait d'une compensation d'erreurs. Mais il s'agit d'un effet non contrôlable, et les calculateurs *ab initio* préfèrent être prudents et corrigent en général systématiquement la BSSE par la correction CP. Signalons d'autre part que les effets de la BSSE sont davantage marqués dans des calculs post-HF de type MPn, CCSD(T)..., que dans des calculs HF simples ou encore dans des calculs de la DFT, du fait en particulier de l'agrandissement de l'espace des virtuelles disponibles. Tous les modèles des paires hétéronucléaires ainsi que la plupart des modèles des paires homonucléaires (calculés par une approche "supra-molécule") testés lors cette thèse ont subi cette correction. Notons l'avantage d'une approche perturbative à adaptation de symétrie (SAPT) qui est évidemment exemptée de cette erreur BSSE par rapport à une approche "supra-molécule".

Annexe H

Intensités ro-vibrationnelles anisotropes théoriques $NeAr$ et $KrXe$

Intensités théoriques anisotropes, $I^{\parallel}$, relatives aux transitions entre états de dimères stables et métastables, calculées à partir du modèle d'anisotropie $NeAr$ CCSD/*d-aug-pVQZ*-33211 de Cacheiro et al [6] et du modèle d'anisotropie $KrXe$ MP2/[8s7p6d5f / 9s8p7d5f] de Haskopoulos et al [6].

Tableau H.1 : Intensités des raies spectrales des branches Q, non convoluées.

H.1(a) : J pairs

J	J'	$E_{m,J}$ (cm^{-1})	$E_{n,J'}$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$I^{\|\|}$ (cm^6)
0	0	-34,0962	-34,0962	0,0000	0
0	0	-34,0962	-15,0442	19,0520	0
0	0	-34,0962	-4,3950	29,7012	0
0	0	-34,0962	-0,4882	33,6080	0
0	0	-15,0442	-34,0962	-19,0520	0
0	0	-15,0442	-15,0442	0,0000	0
0	0	-15,0442	-4,3950	10,6492	0
0	0	-15,0442	-0,4882	14,5560	0
0	0	-4,3950	-34,0962	-29,7012	0
0	0	-4,3950	-15,0442	-10,6492	0
0	0	-4,3950	-4,3950	0,0000	0
0	0	-4,3950	-0,4882	3,9068	0
0	0	-0,4882	-34,0962	-33,6080	0
0	0	-0,4882	-15,0442	-14,5560	0
0	0	-0,4882	-4,3950	-3,9068	0
0	0	-0,4882	-0,4882	0,0000	0
2	2	-33,5171	-33,5171	0,0000	5,7241E-57
2	2	-33,5171	-14,5628	18,9543	9,3281E-59
2	2	-33,5171	-4,0422	29,4749	1,0631E-59
2	2	-33,5171	-0,3042	33,2129	1,3824E-60
2	2	-14,5628	-33,5171	-18,9543	8,5533E-59
2	2	-14,5628	-14,5628	0,0000	3,2777E-57
2	2	-14,5628	-4,0422	10,5206	1,1958E-58
2	2	-14,5628	-0,3042	14,2586	1,3621E-59
2	2	-4,0422	-33,5171	-29,4749	9,2898E-60
2	2	-4,0422	-14,5628	-10,5206	1,1396E-58
2	2	-4,0422	-4,0422	0,0000	1,3484E-57
2	2	-4,0422	-0,3042	3,7380	5,2599E-59
2	2	-0,3042	-33,5171	-33,2129	1,1875E-60
2	2	-0,3042	-14,5628	-14,2586	1,2761E-59
2	2	-0,3042	-4,0422	-3,7380	5,1707E-59
2	2	-0,3042	-0,3042	0,0000	2,0265E-58
4	4	-32,1680	-32,1680	0,0000	9,2608E-57
4	4	-32,1680	-13,4435	18,7245	1,5202E-58
4	4	-32,1680	-3,2289	28,9391	1,7240E-59
4	4	-13,4435	-32,1680	-18,7245	1,3954E-58

J	J'	$E_{m,J}$ (cm^{-1})	$E_{n,J'}$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$I^{\|\|}$ (cm^{6})
4	4	-13,4435	-13,4435	0,0000	5,2679E-57
4	4	-13,4435	-3,2289	10,2145	1,9084E-58
4	4	-3,2289	-32,1680	-28,9391	1,5102E-59
4	4	-3,2289	-13,4435	-10,2145	1,8213E-58
4	4	-3,2289	-3,2289	0,0000	2,0951E-57
6	6	-30,0540	-30,0540	0,0000	1,2875E-56
6	6	-30,0540	-11,6961	18,3578	2,1373E-58
6	6	-30,0540	-1,9820	28,0720	2,3838E-59
6	6	-11,6961	-30,0540	-18,3578	1,9651E-58
6	6	-11,6961	-11,6961	0,0000	7,2414E-57
6	6	-11,6961	-1,9820	9,7141	2,5725E-58
6	6	-1,9820	-30,0540	-28,0720	2,0965E-59
6	6	-1,9820	-11,6961	-9,7141	2,4607E-58
6	6	-1,9820	-1,9820	0,0000	2,6989E-57
8	8	-27,1832	-27,1832	0,0000	1,6299E-56
8	8	-27,1832	-9,3375	17,8457	2,7450E-58
8	8	-27,18317527	-0,355294649	26,8278806	2,90E-59
8	8	-9,33746778	-27,18317527	-17,845707	2,53E-58
8	8	-9,33746778	-9,33746778	0	9,01E-57
8	8	-9,33746778	-0,355294649	8,98217313	3,02E-58
8	8	-0,355294649	-27,18317527	-26,827881	2,57E-59
8	8	-0,355294649	-9,33746778	-8,9821731	2,90E-58
8	8	-0,355294649	-0,355294649	0	2,95E-57
10	10	-23,56739993	-23,56739993	0	1,94E-56
10	10	-23,56739993	-6,393236512	17,1741634	3,33E-58
10	10	-6,393236512	-23,56739993	-17,174163	3,07E-58
10	10	-6,393236512	-6,393236512	0	1,05E-56
12	12	-19,2224811	-19,2224811	0	2,22E-56
12	12	-19,2224811	-2,902500473	16,3199806	3,86E-58
12	12	-2,902500473	-19,2224811	-16,319981	3,58E-58
12	12	-2,902500473	-2,902500473	0	1,15E-56
14	14	-14,16933271	-14,16933271	0	2,45E-56
16	16	-8,435469941	-8,435469941	0	2,63E-56
18	18	-2,057740192	-2,057740192	0	2,74E-56

H.1(b) : J impairs

J	J'	$E_{m,J}$ (cm^{-1})	$E_{n,J'}$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	I^{II} (cm^6)
1	1	-33,9031	-33,9031	0,0000	4,8238E-57
1	1	-33,9031	-14,8836	19,0195	7,8445E-59
1	1	-33,9031	-4,2771	29,6260	8,9474E-60
1	1	-33,9031	-0,4258	33,4773	1,2378E-60
1	1	-14,8836	-33,9031	-19,0195	7,1907E-59
1	1	-14,8836	-14,8836	0,0000	2,7672E-57
1	1	-14,8836	-4,2771	10,6065	1,0111E-58
1	1	-14,8836	-0,4258	14,4578	1,2226E-59
1	1	-4,2771	-33,9031	-29,6260	7,8132E-60
1	1	-4,2771	-14,8836	-10,6065	9,6317E-59
1	1	-4,2771	-4,2771	0,0000	1,1485E-57
1	1	-4,2771	-0,4258	3,8513	4,7372E-59
1	1	-0,4258	-33,9031	-33,4773	1,0621E-60
1	1	-0,4258	-14,8836	-14,4578	1,1444E-59
1	1	-0,4258	-4,2771	-3,8513	4,6544E-59
1	1	-0,4258	-0,4258	0,0000	1,8811E-58
3	3	-32,9385	-32,9385	0,0000	7,4432E-57
3	3	-32,9385	-14,0824	18,8562	1,2168E-58
3	3	-32,9385	-3,6919	29,2466	1,3844E-59
3	3	-32,9385	-0,1307	32,8078	1,5860E-60
3	3	-14,0824	-32,9385	-18,8562	1,1162E-58
3	3	-14,0824	-14,0824	0,0000	4,2502E-57
3	3	-14,0824	-3,6919	10,3905	1,5466E-58
3	3	-14,0824	-0,1307	13,9517	1,5577E-59
3	3	-3,6919	-32,9385	-29,2466	1,2110E-59
3	3	-3,6919	-14,0824	-10,3905	1,4748E-58
3	3	-3,6919	-3,6919	0,0000	1,7244E-57
3	3	-3,6919	-0,1307	3,5612	5,9909E-59
3	3	-0,1307	-32,9385	-32,8078	1,3650E-60
3	3	-0,1307	-14,0824	-13,9517	1,4614E-59
3	3	-0,1307	-3,6919	-3,5612	5,8941E-59
3	3	-0,1307	-0,1307	0,0000	2,1814E-58
5	5	-31,2062	-31,2062	0,0000	1,1083E-56
5	5	-31,2062	-12,6474	18,5587	1,8287E-58

J	J'	$E_{m,J}$ (cm^{-1})	$E_{n,J'}$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	I^{II} (cm^{6})
5	5	-31,2062	-2,6572	28,5490	2,0614E-59
5	5	-12,6474	-31,2062	-18,5587	1,6798E-58
5	5	-12,6474	-12,6474	0,0000	6,2728E-57
5	5	-12,6474	-2,6572	9,9903	2,2558E-58
5	5	-2,6572	-31,2062	-28,5490	1,8090E-59
5	5	-2,6572	-12,6474	-9,9903	2,1550E-58
5	5	-2,6572	-2,6572	0,0000	2,4272E-57
7	7	-28,7125	-28,7125	0,0000	1,4619E-56
7	7	-28,7125	-10,5919	18,1207	2,4434E-58
7	7	-28,7125	-1,2110	27,5015	2,6741E-59
7	7	-10,5919	-28,7125	-18,1207	2,2490E-58
7	7	-10,5919	-10,5919	0,0000	8,1578E-57
7	7	-10,5919	-1,2110	9,3809	2,8395E-58
7	7	-1,2110	-28,7125	-27,5015	2,3580E-59
7	7	-1,2110	-10,5919	-9,3809	2,7202E-58
7	7	-1,2110	-1,2110	0,0000	2,8863E-57
9	9	-25,4675	-25,4675	0,0000	1,7906E-56
9	9	-25,4675	-7,9365	17,5310	3,0400E-58
9	9	-7,9365	-25,4675	-17,5310	2,8057E-58
9	9	-7,9365	-7,9365	0,0000	9,7801E-57
11	11	-21,4849	-21,4849	0,0000	2,0855E-56
11	11	-21,4849	-4,7130	16,7719	3,5994E-58
11	11	-4,7130	-21,4849	-16,7719	3,3335E-58
11	11	-4,7130	-4,7130	0,0000	1,1026E-56
13	13	-16,7829	-16,7829	0,0000	2,3391E-56
13	13	-16,7829	-0,9702	15,8127	4,0866E-58
13	13	-0,9702	-16,7829	-15,8127	3,8014E-58
13	13	-0,9702	-0,9702	0,0000	1,1743E-56
15	15	-11,3855	-11,3855	0,0000	2,5440E-56
17	17	-5,3243	-5,3243	0,0000	2,6924E-56
15	15	3,2081	3,2081	0,0000	1,1593E-56
19	19	1,3573	1,3573	0,0000	2,7738E-56
21	21	8,5956	8,5956	0,0000	2,7683E-56

Tableau H.2 : Intensités des raies spectrales des branches O, non convoluées.

H.2(a) : J pairs

J	J'	$E_{m,J}$ (cm^{-1})	$E_{n,J'}$ (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	$I^{\|\|}$ (cm^6)
0	0	-34,0962	0,0000	34,0962	0
0	0	-34,0962	0,0000	34,0962	0
0	0	-34,0962	0,0000	34,0962	0
0	0	-34,0962	0,0000	34,0962	0
0	0	-15,0442	0,0000	15,0442	0
0	0	-15,0442	0,0000	15,0442	0
0	0	-15,0442	0,0000	15,0442	0
0	0	-15,0442	0,0000	15,0442	0
0	0	-4,3950	0,0000	4,3950	0
0	0	-4,3950	0,0000	4,3950	0
0	0	-4,3950	0,0000	4,3950	0
0	0	-4,3950	0,0000	4,3950	0
0	0	-0,4882	0,0000	0,4882	0
0	0	-0,4882	0,0000	0,4882	0
0	0	-0,4882	0,0000	0,4882	0
0	0	-0,4882	0,0000	0,4882	0
2	0	-33,5171	-34,0962	-0,5791	4,0112E-57
2	0	-33,5171	-15,0442	18,4729	6,2238E-59
2	0	-33,5171	-4,3950	29,1221	7,0702E-60
2	0	-33,5171	-0,4882	33,0289	1,0031E-60
2	0	-14,5628	-34,0962	-19,5334	6,2676E-59
2	0	-14,5628	-15,0442	-0,4814	2,3004E-57
2	0	-14,5628	-4,3950	10,1678	7,9681E-59
2	0	-14,5628	-0,4882	14,0746	9,8680E-60
2	0	-4,0422	-34,0962	-30,0540	6,8384E-60
2	0	-4,0422	-15,0442	-11,0020	8,4264E-59
2	0	-4,0422	-4,3950	-0,3528	9,5264E-58
2	0	-4,0422	-0,4882	3,5540	3,7229E-59
2	0	-0,3042	-34,0962	-33,7920	8,7537E-61
2	0	-0,3042	-15,0442	-14,7400	9,4550E-60
2	0	-0,3042	-4,3950	-4,0908	3,9287E-59
2	0	-0,3042	-0,4882	-0,1840	1,5182E-58
4	2	-32,1680	-33,5171	-1,3491	1,0213E-56
4	2	-32,1680	-14,5628	17,6052	1,4916E-58
4	2	-32,1680	-4,0422	28,1258	1,6835E-59
4	2	-32,1680	-0,3042	31,8638	2,1822E-60
4	2	-13,4435	-33,5171	-20,0736	1,7055E-58
4	2	-13,4435	-14,5628	-1,1193	5,8300E-57
4	2	-13,4435	-4,0422	9,4013	1,8668E-58

J	J'	$E_{m,J}$ (cm^{-1})	$E_{n,J'}$ (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	I^{II} (cm^{6})
4	2	-13,4435	-0,3042	13,1393	2,1197E-59
4	2	-3,2289	-33,5171	-30,2881	1,8656E-59
4	2	-3,2289	-14,5628	-11,3338	2,2722E-58
4	2	-3,2289	-4,0422	-0,8132	2,3562E-57
4	2	-3,2289	-0,3042	2,9248	7,5500E-59
6	4	-30,0540	-32,1680	-2,1140	1,5981E-56
6	4	-30,0540	-13,4435	16,6105	2,1983E-58
6	4	-30,0540	-3,2289	26,8250	2,4578E-59
6	4	-11,6961	-32,1680	-20,4719	2,8618E-58
6	4	-11,6961	-13,4435	-1,7473	9,0398E-57
6	4	-11,6961	-3,2289	8,4672	2,6424E-58
6	4	-1,9820	-32,1680	-30,1860	3,1044E-59
6	4	-1,9820	-13,4435	-11,4615	3,7029E-58
6	4	-1,9820	-3,2289	-1,2470	3,4685E-57
8	6	-27,1832	-30,0540	-2,8708	2,1372E-56
8	6	-27,1832	-11,6961	15,4870	2,7663E-58
8	6	-27,1832	-1,9820	25,2012	3,0325E-59
8	6	-9,3375	-30,0540	-20,7165	4,1180E-58
8	6	-9,3375	-11,6961	-2,3587	1,1910E-56
8	6	-9,3375	-1,9820	7,3555	3,1019E-58
8	6	-0,3553	-30,0540	-29,6987	4,2697E-59
8	6	-0,3553	-11,6961	-11,3408	4,9507E-58
8	6	-0,3553	-1,9820	-1,6267	4,1208E-57
10	8	-23,5674	-27,1832	-3,6158	2,6303E-56
10	8	-23,5674	-9,3375	14,2299	3,1939E-58
10	8	-23,5674	-0,3553	23,2121	3,3141E-59
10	8	-6,3932	-27,1832	-20,7899	5,4684E-58
10	8	-6,3932	-9,3375	-2,9442	1,4327E-56
10	8	-6,3932	-0,3553	6,0379	3,1417E-58
12	10	-19,2225	-23,5674	-4,3449	3,0681E-56
12	10	-19,2225	-6,3932	12,8292	3,4717E-58
12	10	-2,9025	-23,5674	-20,6649	6,8848E-58
12	10	-2,9025	-6,3932	-3,4907	1,6131E-56
14	12	-14,1693	-19,2225	-5,0531	3,4408E-56
14	12	-14,1693	-2,9025	11,2668	3,5799E-58
16	14	-8,4355	-14,1693	-5,7339	3,7380E-56
18	16	-2,0577	-8,4355	-6,3777	3,9481E-56
22	20	12,3907	4,9121	-7,4786	3,9098E-56

H.2(b) : J impairs

J	J'	$E_{m,J}$ (cm^{-1})	$E_{n,J'}$ (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	I^{11} (cm^6)
1	0	-33,9031	0,0000	33,9031	0
1	0	-33,9031	0,0000	33,9031	0
1	0	-33,9031	0,0000	33,9031	0
1	0	-33,9031	0,0000	33,9031	0
1	0	-14,8836	0,0000	14,8836	0
1	0	-14,8836	0,0000	14,8836	0
1	0	-14,8836	0,0000	14,8836	0
1	0	-14,8836	0,0000	14,8836	0
1	0	-4,2771	0,0000	4,2771	0
1	0	-4,2771	0,0000	4,2771	0
1	0	-4,2771	0,0000	4,2771	0
1	0	-4,2771	0,0000	4,2771	0
1	0	-0,4258	0,0000	0,4258	0
1	0	-0,4258	0,0000	0,4258	0
1	0	-0,4258	0,0000	0,4258	0
1	0	-0,4258	0,0000	0,4258	0
3	1	-32,9385	-33,9031	-0,9645	7,1904E-57
3	1	-32,9385	-14,8836	18,0550	1,0823E-58
3	1	-32,9385	-4,2771	28,6615	1,2257E-59
3	1	-32,9385	-0,4258	32,5128	1,6917E-60
3	1	-14,0824	-33,9031	-19,8207	1,1610E-58
3	1	-14,0824	-14,8836	-0,8012	4,1163E-57
3	1	-14,0824	-4,2771	9,8053	1,3724E-58
3	1	-14,0824	-0,4258	13,6566	1,6553E-59
3	1	-3,6919	-33,9031	-30,2112	1,2692E-59
3	1	-3,6919	-14,8836	-11,1917	1,5568E-58
3	1	-3,6919	-4,2771	-0,5852	1,6887E-57
3	1	-3,6919	-0,4258	3,2661	6,0899E-59
3	1	-0,1307	-33,9031	-33,7723	1,4339E-60
3	1	-0,1307	-14,8836	-14,7529	1,5481E-59
3	1	-0,1307	-4,2771	-4,1464	6,5073E-59
3	1	-0,1307	-0,4258	-0,2951	2,4018E-58
5	3	-31,2062	-32,9385	-1,7324	1,3141E-56
5	3	-31,2062	-14,0824	17,1238	1,8626E-58
5	3	-31,2062	-3,6919	27,5143	2,0936E-59
5	3	-31,2062	-0,1307	31,0754	2,3895E-60

J	J'	$E_{m,J}$ (cm^{-1})	$E_{n,J'}$ (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	$I^{\|\|}$ (cm^6)
5	3	-12,6474	-32,9385	-20,2911	2,2714E-58
5	3	-12,6474	-14,0824	-1,4349	7,4718E-57
5	3	-12,6474	-3,6919	8,9555	2,2907E-58
5	3	-12,6474	-0,1307	12,5167	2,2995E-59
5	3	-2,6572	-32,9385	-30,2814	2,4799E-59
5	3	-2,6572	-14,0824	-11,4252	2,9923E-58
5	3	-2,6572	-3,6919	-1,0347	2,9551E-57
5	3	-2,6572	-0,1307	2,5264	7,8537E-59
7	5	-28,7125	-31,2062	-2,4936	1,8728E-56
7	5	-28,7125	-12,6474	16,0651	2,4996E-58
7	5	-28,7125	-2,6572	26,0553	2,7731E-59
7	5	-10,5919	-31,2062	-20,6143	3,4774E-58
7	5	-10,5919	-12,6474	-2,0556	1,0524E-56
7	5	-10,5919	-2,6572	7,9347	2,9160E-58
7	5	-1,2110	-31,2062	-29,9952	3,7174E-59
7	5	-1,2110	-12,6474	-11,4365	4,3749E-58
7	5	-1,2110	-2,6572	-1,4462	3,8706E-57
9	7	-25,4675	-28,7125	-3,2450	2,3901E-56
9	7	-25,4675	-10,5919	14,8757	2,9981E-58
9	7	-25,4675	-1,2110	24,2565	3,2221E-59
9	7	-7,9365	-28,7125	-20,7760	4,7824E-58
9	7	-7,9365	-10,5919	-2,6554	1,3184E-56
9	7	-7,9365	-1,2110	6,7255	3,1855E-58
11	9	-21,4849	-25,4675	-3,9826	2,8568E-56
11	9	-21,4849	-7,9365	13,5484	3,3525E-58
11	9	-4,7130	-25,4675	-20,7545	6,1717E-58
11	9	-4,7130	-7,9365	-3,2235	1,5318E-56
13	11	-16,7829	-21,4849	-4,7020	3,2632E-56
13	11	-16,7829	-4,7130	12,0699	3,5489E-58
13	11	-0,9702	-21,4849	-20,5147	7,5936E-58
13	11	-0,9702	-4,7130	-3,7428	1,6730E-56
15	13	-11,3855	-16,7829	-5,3974	3,5995E-56
15	13	-11,3855	-0,9702	10,4152	3,5584E-58
17	15	-5,3243	-11,3855	-6,0611	3,8548E-56
21	19	8,5956	1,3573	-7,2384	4,0568E-56

Tableau H.3 : Intensités des raies spectrales des branches S, non convoluées.

H.3(a) : J pairs

J	J'	$E_{m,J}$ (cm^{-1})	$E_{n,J'}$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$I^{\|\|}$ (cm^6)
0	0	0,0000	-34,0962	-34,0962	0
0	0	0,0000	-15,0442	-15,0442	0
0	0	0,0000	-4,3950	-4,3950	0
0	0	0,0000	-0,4882	-0,4882	0
0	0	0,0000	-34,0962	-34,0962	0
0	0	0,0000	-15,0442	-15,0442	0
0	0	0,0000	-4,3950	-4,3950	0
0	0	0,0000	-0,4882	-0,4882	0
0	0	0,0000	-34,0962	-34,0962	0
0	0	0,0000	-15,0442	-15,0442	0
0	0	0,0000	-4,3950	-4,3950	0
0	0	0,0000	-0,4882	-0,4882	0
0	0	0,0000	-34,0962	-34,0962	0
0	0	0,0000	-15,0442	-15,0442	0
0	0	0,0000	-4,3950	-4,3950	0
0	0	0,0000	-0,4882	-0,4882	0
0	2	-34,0962	-33,5171	0,5791	4,0219E-57
0	2	-34,0962	-14,5628	19,5334	6,8536E-59
0	2	-34,0962	-4,0422	30,0540	7,8464E-60
0	2	-34,0962	-0,3042	33,7920	1,0217E-60
0	2	-15,0442	-33,5171	-18,4729	5,7194E-59
0	2	-15,0442	-14,5628	0,4814	2,3055E-57
0	2	-15,0442	-4,0422	11,0020	8,8614E-59
0	2	-15,0442	-0,3042	14,7400	1,0115E-59
0	2	-4,3950	-33,5171	-29,1221	6,1882E-60
0	2	-4,3950	-14,5628	-10,1678	7,6059E-59
0	2	-4,3950	-4,0422	0,3528	9,5418E-58
0	2	-4,3950	-0,3042	4,0908	4,0029E-59
0	2	-0,4882	-33,5171	-33,0289	8,6241E-61
0	2	-0,4882	-14,5628	-14,0746	9,2526E-60
0	2	-0,4882	-4,0422	-3,5540	3,6628E-59
0	2	-0,4882	-0,3042	0,1840	1,5194E-58
2	4	-33,5171	-32,1680	1,3491	1,0276E-56
2	4	-33,5171	-13,4435	20,0736	1,8695E-58
2	4	-33,5171	-3,2289	30,2881	2,1429E-59
2	4	-14,5628	-32,1680	-17,6052	1,3762E-58
2	4	-14,5628	-13,4435	1,1193	5,8599E-57
2	4	-14,5628	-3,2289	11,3338	2,3931E-58
2	4	-4,0422	-32,1680	-28,1258	1,4802E-59

J	J'	$E_{m,J}$ (cm^{-1})	$E_{n,J'}$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	I^{II} (cm^{6})
2	4	-4,0422	-13,4435	-9,4013	1,7882E-58
2	4	-4,0422	-3,2289	0,8132	2,3650E-57
2	4	-0,3042	-32,1680	-31,8638	1,8862E-60
2	4	-0,3042	-13,4435	-13,1393	1,9960E-59
2	4	-0,3042	-3,2289	-2,9248	7,4497E-59
4	6	-32,1680	-30,0540	2,1140	1,6136E-56
4	6	-32,1680	-11,6961	20,4719	3,1428E-58
4	6	-32,1680	-1,9820	30,1860	3,5642E-59
4	6	-13,4435	-30,0540	-16,6105	2,0375E-58
4	6	-13,4435	-11,6961	1,7473	9,1123E-57
4	6	-13,4435	-1,9820	11,4615	3,9023E-58
4	6	-3,2289	-30,0540	-26,8250	2,1739E-59
4	6	-3,2289	-11,6961	-8,4672	2,5420E-58
4	6	-3,2289	-1,9820	1,2470	3,4884E-57
6	8	-30,0540	-27,1832	2,8708	2,1654E-56
6	8	-30,0540	-9,3375	20,7165	4,5274E-58
6	8	-30,0540	-0,3553	29,6987	4,8912E-59
6	8	-11,6961	-27,1832	-15,4870	2,5771E-58
6	8	-11,6961	-9,3375	2,3587	1,2040E-56
6	8	-11,6961	-0,3553	11,3408	5,2143E-58
6	8	-1,9820	-27,1832	-25,2012	2,7022E-59
6	8	-1,9820	-9,3375	-7,3555	2,9993E-58
6	8	-1,9820	-0,3553	1,6267	4,1516E-57
8	10	-27,1832	-23,5674	3,6158	2,6742E-56
8	10	-27,1832	-6,3932	20,7899	6,0141E-58
8	10	-9,3375	-23,5674	-14,2299	2,9926E-58
8	10	-9,3375	-6,3932	2,9442	1,4522E-56
8	10	-0,3553	-23,5674	-23,2121	2,9801E-59
8	10	-0,3553	-6,3932	-6,0379	3,0561E-58
10	12	-23,5674	-19,2225	4,3449	3,1297E-56
10	12	-23,5674	-2,9025	20,6649	7,5675E-58
10	12	-6,3932	-19,2225	-12,8292	3,2738E-58
10	12	-6,3932	-2,9025	3,4907	1,6391E-56
12	14	-19,2225	-14,1693	5,0531	3,5212E-56
12	14	-2,9025	-14,1693	-11,2668	3,4000E-58
14	16	-14,1693	-8,4355	5,7339	3,8374E-56
16	18	-8,4355	-2,0577	6,3777	4,0650E-56
20	22	4,9121	12,3907	7,4786	4,0459E-56

H.3(b) : J impairs

J	J'	$E_{m,J}$ (cm^{-1})	$E_{n,J'}$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$I^{\|\|}$ (cm^6)
0	1	0,0000	-33,9031	-33,9031	0,0000E+00
0	1	0,0000	-14,8836	-14,8836	0,0000E+00
0	1	0,0000	-4,2771	-4,2771	0,0000E+00
0	1	0,0000	-0,4258	-0,4258	0,0000E+00
0	1	0,0000	-33,9031	-33,9031	0,0000E+00
0	1	0,0000	-14,8836	-14,8836	0,0000E+00
0	1	0,0000	-4,2771	-4,2771	0,0000E+00
0	1	0,0000	-0,4258	-0,4258	0,0000E+00
0	1	0,0000	-33,9031	-33,9031	0,0000E+00
0	1	0,0000	-14,8836	-14,8836	0,0000E+00
0	1	0,0000	-4,2771	-4,2771	0,0000E+00
0	1	0,0000	-0,4258	-0,4258	0,0000E+00
0	1	0,0000	-33,9031	-33,9031	0,0000E+00
0	1	0,0000	-14,8836	-14,8836	0,0000E+00
0	1	0,0000	-4,2771	-4,2771	0,0000E+00
0	1	0,0000	-0,4258	-0,4258	0,0000E+00
1	3	-33,9031	-32,9385	0,9645	7,2222E-57
1	3	-33,9031	-14,0824	19,8207	1,2712E-58
1	3	-33,9031	-3,6919	30,2112	1,4574E-59
1	3	-33,9031	-0,1307	33,7723	1,6734E-60
1	3	-14,8836	-32,9385	-18,0550	9,9648E-59
1	3	-14,8836	-14,0824	0,8012	4,1314E-57
1	3	-14,8836	-3,6919	11,1917	1,6386E-58
1	3	-14,8836	-0,1307	14,7529	1,6562E-59
1	3	-4,2771	-32,9385	-28,6615	1,0750E-59
1	3	-4,2771	-14,0824	-9,8053	1,3122E-58
1	3	-4,2771	-3,6919	0,5852	1,6932E-57
1	3	-4,2771	-0,1307	4,1464	6,6319E-59
1	3	-0,4258	-32,9385	-32,5128	1,4579E-60
1	3	-0,4258	-14,0824	-13,6566	1,5551E-59
1	3	-0,4258	-3,6919	-3,2661	5,9996E-59
1	3	-0,4258	-0,1307	0,2951	2,4051E-58
3	5	-32,9385	-31,2062	1,7324	1,3245E-56
3	5	-32,9385	-12,6474	20,2911	2,4924E-58
3	5	-32,9385	-2,6572	30,2814	2,8484E-59
3	5	-14,0824	-31,2062	-17,1238	1,7223E-58

J	J'	$E_{m,J}$ (cm^{-1})	$E_{n,J'}$ (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$I^{\|\|}$ (cm^6)
3	5	-14,0824	-12,6474	1,4349	7,5211E-57
3	5	-14,0824	-2,6572	11,4252	3,1528E-58
3	5	-3,6919	-31,2062	-27,5143	1,8460E-59
3	5	-3,6919	-12,6474	-8,9555	2,1987E-58
3	5	-3,6919	-2,6572	1,0347	2,9691E-57
3	5	-0,1307	-31,2062	-31,0754	2,0728E-60
3	5	-0,1307	-12,6474	-12,5167	2,1716E-59
3	5	-0,1307	-2,6572	-2,5264	7,7634E-59
5	7	-31,2062	-28,7125	2,4936	1,8943E-56
5	7	-31,2062	-10,5919	20,6143	3,8213E-58
5	7	-31,2062	-1,2110	29,9952	4,2642E-59
5	7	-12,6474	-28,7125	-16,0651	2,3224E-58
5	7	-12,6474	-10,5919	2,0556	1,0623E-56
5	7	-12,6474	-1,2110	11,4365	4,6099E-58
5	7	-2,6572	-28,7125	-26,0553	2,4614E-59
5	7	-2,6572	-10,5919	-7,9347	2,8121E-58
5	7	-2,6572	-1,2110	1,4462	3,8963E-57
7	9	-28,7125	-25,4675	3,2450	2,4258E-56
7	9	-28,7125	-7,9365	20,7760	5,2593E-58
7	9	-10,5919	-25,4675	-14,8757	2,8008E-58
7	9	-10,5919	-7,9365	2,6554	1,3345E-56
7	9	-1,2110	-25,4675	-24,2565	2,8837E-59
7	9	-1,2110	-7,9365	-6,7255	3,0890E-58
9	11	-25,4675	-21,4849	3,9826	2,9093E-56
9	11	-25,4675	-4,7130	20,7545	6,7865E-58
9	11	-7,9365	-21,4849	-13,5484	3,1510E-58
9	11	-7,9365	-4,7130	3,2235	1,5546E-56
11	13	-21,4849	-16,7829	4,7020	3,3342E-56
11	13	-21,4849	-0,9702	20,5147	8,3409E-58
11	13	-4,7130	-16,7829	-12,0699	3,3582E-58
11	13	-4,7130	-0,9702	3,7428	1,7019E-56
13	15	-16,7829	-11,3855	5,3974	3,6895E-56
13	15	-0,9702	-11,3855	-10,4152	3,3928E-58
15	17	-11,3855	-5,3243	6,0611	3,9632E-56
19	21	1,3573	8,5956	7,2384	4,1934E-56

Tableau H.4 : Superposition des raies spectrales Q, O et S du $NeAr$, convoluées par une fonction d'appareil triangulaire, de largeur à mi-hauteur 1 cm^{-1}.

ν (cm^{-1})	I^{II} (10^{-50} cm^6)	ν (cm^{-1})	I^{II} (10^{-50} cm^6)	ν (cm^{-1})	I^{II} (10^{-50} cm^6)	ν (cm^{-1})	I^{II} (10^{-50} cm^6)
-35	0	-17	1,14E-07	-8,8	8,37E-08	-1,6	6,92E-06
-34,5	6,46E-11	-16,5	1,13E-07	-8,6	7,31E-08	-1,4	6,41E-06
-34	2,59E-10	-16,4	1,15E-07	-8,4	3,68E-07	-1,2	5,64E-06
-33,5	4,44E-10	-16	1,05E-07	-8,2	1,30E-06	-1	4,80E-06
-33	4,69E-10	-15,5	7,92E-08	-8	2,89E-06	-0,8	1,52E-05
-32,5	3,84E-10	-15	5,45E-08	-7,8	4,48E-06	-0,6	2,56E-05
-32	2,76E-10	-14,8	5,10E-08	-7,6	6,07E-06	-0,4	3,60E-05
-31,5	2,39E-10	-14,6	4,70E-08	-7,4	7,06E-06	-0,2	4,68E-05
-31	2,34E-09	-14,4	4,98E-08	-7,2	7,47E-06	0	5,80E-05
-30,5	9,69E-09	-14,2	5,49E-08	-7	6,90E-06	0,2	4,68E-05
-30	1,53E-08	-14	4,95E-08	-6,8	6,87E-06	0,4	3,60E-05
-29,5	1,17E-08	-13,8	4,67E-08	-6,6	7,34E-06	0,6	2,56E-05
-29	7,00E-09	-13,6	5,30E-08	-6,4	8,35E-06	0,8	1,52E-05
-28,5	6,19E-09	-13,4	5,00E-08	-6,2	9,31E-06	1	4,82E-06
-28	6,64E-09	-13,2	4,50E-08	-6	1,05E-05	1,2	5,67E-06
-27,5	7,17E-09	-13	4,72E-08	-5,8	1,11E-05	1,4	6,45E-06
-27	6,13E-09	-12,8	5,19E-08	-5,6	1,10E-05	1,6	6,97E-06
-26,5	4,56E-09	-12,6	4,55E-08	-5,4	1,07E-05	1,8	7,47E-06
-26	3,69E-09	-12,4	4,82E-08	-5,2	1,02E-05	2	7,93E-06
-25,5	2,99E-09	-12,2	8,20E-08	-5	9,77E-06	2,2	8,38E-06
-25	2,90E-09	-12	1,23E-07	-4,8	9,41E-06	2,4	9,08E-06
-24,5	2,99E-09	-11,8	1,59E-07	-4,6	9,21E-06	2,6	9,67E-06
-24	2,78E-09	-11,6	2,00E-07	-4,4	9,34E-06	2,8	1,05E-05
-23,5	2,82E-09	-11,4	2,36E-07	-4,2	9,62E-06	3	1,12E-05
-23	2,35E-09	-11,2	2,22E-07	-4	1,04E-05	3,2	1,19E-05
-22,5	8,58E-10	-11	1,92E-07	-3,8	1,10E-05	3,4	1,18E-05
-22	0	-10,8	1,67E-07	-3,6	1,17E-05	3,6	1,19E-05
-21,5	7,01E-08	-10,6	1,48E-07	-3,4	1,16E-05	3,8	1,12E-05
-21	2,84E-07	-10,4	1,28E-07	-3,2	1,17E-05	4	1,06E-05
-20,5	3,74E-07	-10,2	1,25E-07	-3	1,10E-05	4,2	9,81E-06
-20	1,82E-07	-10	1,26E-07	-2,8	1,04E-05	4,4	9,53E-06
-19,5	4,25E-08	-9,8	1,28E-07	-2,6	9,56E-06	4,6	9,40E-06
-19	6,23E-08	-9,6	1,20E-07	-2,4	8,98E-06	4,8	9,62E-06
-18,5	9,49E-08	-9,4	1,14E-07	-2,2	8,29E-06	5	1,00E-05
-18	1,10E-07	-9,2	1,05E-07	-2	7,85E-06	5,2	1,04E-05
-17,5	1,15E-07	-9	9,87E-08	-1,8	7,41E-06	5,4	1,10E-05

ν (cm^{-1})	I^{II} (10^{-50} cm^6)	ν (cm^{-1})	I^{II} (10^{-50} cm^6)	ν (cm^{-1})	I^{II} (10^{-50} cm^6)
5,6	1,13E-05	11,6	2,11E-07	21,5	7,71E-08
5,8	1,14E-05	11,8	1,67E-07	22	0
6	1,08E-05	12	1,30E-07	22,5	9,54E-10
6,2	9,57E-06	12,2	8,66E-08	23	2,61E-09
6,4	8,60E-06	12,4	5,10E-08	23,5	3,14E-09
6,6	7,56E-06	12,6	4,82E-08	24	3,10E-09
6,8	7,09E-06	12,8	5,50E-08	24,5	3,34E-09
7	7,13E-06	13	5,01E-08	25	3,25E-09
7,2	7,72E-06	13,2	4,78E-08	25,5	3,36E-09
7,4	7,30E-06	13,4	5,32E-08	26	4,16E-09
7,6	6,28E-06	13,6	5,64E-08	26,5	5,15E-09
7,8	4,63E-06	13,8	4,98E-08	27	6,93E-09
8	2,99E-06	14	5,28E-08	27,5	8,13E-09
8,2	1,35E-06	14,2	5,86E-08	28	7,55E-09
8,4	3,81E-07	14,4	5,32E-08	28,5	7,05E-09
8,6	7,61E-08	14,6	5,03E-08	29	8,00E-09
8,8	8,72E-08	14,8	5,46E-08	29,5	1,34E-08
9	1,03E-07	15	5,84E-08	30	1,75E-08
9,2	1,09E-07	15,5	8,51E-08	30,5	1,11E-08
9,4	1,19E-07	16	1,13E-07	31	2,68E-09
9,6	1,26E-07	16,5	1,22E-07	31,5	2,76E-10
9,8	1,34E-07	17	1,23E-07	32	3,19E-10
10	1,32E-07	17,5	1,24E-07	32,5	4,46E-10
10,2	1,31E-07	18	1,20E-07	33	5,45E-10
10,4	1,34E-07	18,5	1,03E-07	33,5	5,18E-10
10,6	1,55E-07	19	6,79E-08	34	3,02E-10
10,8	1,76E-07	19,5	4,65E-08	34,5	7,54E-11
11	2,02E-07	20	2,00E-07	35	0
11,2	2,34E-07	20,5	4,11E-07		
11,4	2,48E-07	21	3,12E-07		

Tableau H.5 : Superposition des raies spectrales Q, O et S du $KrXe$, convoluées par une fonction d'appareil triangulaire, de largeur à mi-hauteur 1 cm^{-1}.

ν (cm^{-1})	$I^{\perp\perp}$ (10^{-50} cm^6)	ν (cm^{-1})	$I^{\perp\perp}$ (10^{-50} cm^6)	ν (cm^{-1})	$I^{\perp\perp}$ (10^{-50} cm^6)	ν (cm^{-1})	$I^{\perp\perp}$ (10^{-50} cm^6)
-40	1,88E-06	-20,5	2,28E-04	-9,6	4,40E-04	-2	1,86E-02
-39,5	3,30E-06	-20	1,65E-04	-9,4	4,20E-04	-1,8	1,74E-02
-39	3,77E-06	-19,5	1,77E-04	-9,2	4,00E-04	-1,6	1,60E-02
-38,5	3,80E-06	-19	2,95E-04	-9	3,84E-04	-1,4	1,45E-02
-38	4,69E-06	-18,5	3,26E-04	-8,8	3,80E-04	-1,2	1,28E-02
-37,5	7,25E-06	-18	2,41E-04	-8,6	5,13E-04	-1	1,10E-02
-37	9,00E-06	-17,5	2,58E-04	-8,4	9,68E-04	-0,8	2,55E-02
-36,5	8,28E-06	-17	3,95E-04	-8,2	1,64E-03	-0,6	4,02E-02
-36	7,42E-06	-16,5	4,08E-04	-8	2,52E-03	-0,4	5,51E-02
-35,5	7,26E-06	-16	3,07E-04	-7,8	3,67E-03	-0,2	7,05E-02
-35	7,08E-06	-15,5	3,38E-04	-7,6	5,13E-03	0	8,65E-02
-34,5	7,64E-06	-15	4,56E-04	-7,4	6,38E-03	0,2	7,05E-02
-34	1,09E-05	-14,8	4,58E-04	-7,2	7,45E-03	0,4	5,51E-02
-33,5	1,43E-05	-14,6	4,37E-04	-7	8,53E-03	0,6	4,02E-02
-33	1,41E-05	-14,4	4,00E-04	-6,8	9,68E-03	0,8	2,56E-02
-32	1,37E-05	-14,2	3,59E-04	-6,6	1,03E-02	1	1,10E-02
-31,5	1,33E-05	-14	3,39E-04	-6,4	1,10E-02	1,2	1,29E-02
-31	1,35E-05	-13,8	3,55E-04	-6,2	1,22E-02	1,4	1,46E-02
-30,5	1,70E-05	-13,6	3,87E-04	-6	1,33E-02	1,6	1,61E-02
-30	2,13E-05	-13,4	4,30E-04	-5,8	1,43E-02	1,8	1,75E-02
-29,5	2,09E-05	-13,2	4,66E-04	-5,6	1,55E-02	2	1,88E-02
-29	1,92E-05	-13	4,66E-04	-5,4	1,69E-02	2,2	1,99E-02
-28,5	1,92E-05	-12,8	4,43E-04	-5,2	1,79E-02	2,4	2,08E-02
-28	1,95E-05	-12,6	4,10E-04	-5	1,88E-02	2,6	2,16E-02
-27,5	2,09E-05	-12,4	3,83E-04	-4,8	1,98E-02	2,8	2,22E-02
-27	2,55E-05	-12,2	3,77E-04	-4,6	2,06E-02	3	2,26E-02
-26,5	3,00E-05	-12	3,98E-04	-4,4	2,12E-02	3,2	2,29E-02
-26	2,97E-05	-11,8	4,34E-04	-4,2	2,18E-02	3,4	2,31E-02
-25,5	2,74E-05	-11,6	4,74E-04	-4	2,23E-02	3,6	2,31E-02
-25	2,54E-05	-11,4	4,90E-04	-3,8	2,26E-02	3,8	2,30E-02
-24,5	2,34E-05	-11,2	4,78E-04	-3,6	2,27E-02	4	2,27E-02
-24	2,59E-05	-11	4,49E-04	-3,4	2,27E-02	4,2	2,22E-02
-23,5	6,73E-05	-10,8	4,17E-04	-3,2	2,26E-02	4,4	2,16E-02
-23	1,29E-04	-10,6	3,95E-04	-3	2,23E-02	4,6	2,10E-02
-22,5	1,27E-04	-10,4	3,91E-04	-2,8	2,19E-02	4,8	2,02E-02
-22	7,98E-05	-10,2	4,05E-04	-2,6	2,13E-02	5	1,92E-02
-21,5	1,02E-04	-10	4,31E-04	-2,4	2,06E-02		
-21	2,00E-04	-9,8	4,48E-04	-2,2	1,97E-02		

ν (cm^{-1})	I^{II} (10^{-50} cm^6)	ν (cm^{-1})	I^{II} (10^{-50} cm^6)	ν (cm^{-1})	I^{II} (10^{-50} cm^6)
5,2	1,83E-02	12	4,20E-04	24,5	2,62E-05
5,4	1,73E-02	12,2	3,99E-04	25	2,85E-05
5,6	1,59E-02	12,4	4,06E-04	25,5	3,08E-05
5,8	1,46E-02	12,6	4,34E-04	26	3,35E-05
6	1,37E-02	12,8	4,70E-04	26,5	3,39E-05
6,2	1,25E-02	13	4,94E-04	27	2,88E-05
6,4	1,14E-02	13,2	4,94E-04	27,5	2,37E-05
6,6	1,06E-02	13,4	4,57E-04	28	2,21E-05
6,8	9,98E-03	13,6	4,11E-04	28,5	2,18E-05
7	8,80E-03	13,8	3,78E-04	29	2,20E-05
7,2	7,70E-03	14	3,62E-04	29,5	2,39E-05
7,4	6,59E-03	14,2	3,83E-04	30	2,44E-05
7,6	5,30E-03	14,4	4,28E-04	30,5	1,95E-05
7,8	3,80E-03	14,6	4,67E-04	31	1,55E-05
8	2,61E-03	14,8	4,90E-04	31,5	1,53E-05
8,2	1,70E-03	15	4,89E-04	32	1,58E-05
8,4	1,00E-03	15,5	3,63E-04	32,5	1,58E-05
8,6	5,33E-04	16	3,31E-04	33	1,64E-05
8,8	3,96E-04	16,5	4,40E-04	33,5	1,66E-05
9	4,00E-04	17	4,26E-04	34	1,28E-05
9,2	4,18E-04	17,5	2,79E-04	34,5	8,94E-06
9,4	4,38E-04	18	2,62E-04	35	8,30E-06
9,6	4,60E-04	18,5	3,55E-04	35,5	8,54E-06
9,8	4,69E-04	19	3,21E-04	36	8,75E-06
10	4,51E-04	19,5	1,93E-04	36,5	9,79E-06
10,2	4,25E-04	20	1,80E-04	37	1,07E-05
10,4	4,10E-04	20,5	2,50E-04	37,5	8,60E-06
10,6	4,14E-04	21	2,20E-04	38	5,57E-06
10,8	4,38E-04	21,5	1,13E-04	38,5	4,52E-06
11	4,72E-04	22	8,83E-05	39	4,50E-06
11,2	5,03E-04	22,5	1,41E-04	39,5	3,93E-06
11,4	5,16E-04	23	1,43E-04	40	2,26E-06
11,6	5,00E-04	23,5	7,48E-05		
11,8	4,57E-04	24	2,89E-05		

Annexe I

Intensités roto-translationnelles théoriques $NeAr$ et $KrXe$

Tableau I.1 : Intensités anisotropes théoriques $NeAr$, $I^{\parallel}_{NeAr}$, calculées en unité absolue à $T = 294,5$ K. La contribution des dimères (méta-)stables est incluse pour une fonction d'appareil triangulaire de largeur à mi-hauteur 1 cm^{-1}.

ν (cm^{-1})	$I^{\parallel}_{NeAr}$ ($10^{-50}cm^6$)				
	SCF[a]	B3LYP[a]	CCSD(T)[b]	CCSD[c]	SAPT[d]
0	1,69 10^{-4}	3,26 10^{-4}	2,59 10^{-4}	2,40 10^{-4}	2,29 10^{-4}
5	1,24 10^{-4}	2,38 10^{-4}	1,89 10^{-4}	1,39 10^{-4}	1,55 10^{-4}
7,5	1,10 10^{-4}	2,11 10^{-4}	1,68 10^{-4}	1,17 10^{-4}	1,37 10^{-4}
10	9,27 10^{-5}	1,79 10^{-4}	1,41 10^{-4}	9,27 10^{-5}	1,19 10^{-4}
12,5	7,78 10^{-5}	1,51 10^{-4}	1,19 10^{-4}	7,86 10^{-5}	1,03 10^{-4}
15	6,46 10^{-5}	1,26 10^{-4}	9,93 10^{-5}	6,66 10^{-5}	8,58 10^{-5}
25	2,94 10^{-5}	5,97 10^{-5}	4,61 10^{-5}	3,44 10^{-5}	3,88 10^{-5}
35	1,35 10^{-5}	2,83 10^{-5}	2,16 10^{-5}	1,77 10^{-5}	1,84 10^{-5}
45	6,32 10^{-6}	1,37 10^{-5}	1,03 10^{-5}	9,09 10^{-6}	8,80 10^{-6}
75	7,51 10^{-7}	1,78 10^{-6}	1,27 10^{-6}	1,19 10^{-6}	1,12 10^{-6}
100	1,42 10^{-7}	3,46 10^{-7}	2,38 10^{-7}	2,26 10^{-7}	2,26 10^{-7}
125	2,83 10^{-8}	6,78 10^{-8}	4,58 10^{-8}	4,27 10^{-8}	4,77 10^{-8}
150	6,26 10^{-9}	1,54 10^{-8}	9,01 10^{-9}	9,78 10^{-9}	1,00 10^{-8}
175	1,67 10^{-9}	4,72 10^{-9}	1,87 10^{-9}	2,09 10^{-9}	2,12 10^{-9}
200	6,22 10^{-10}	1,86 10^{-9}	4,95 10^{-10}	5,43 10^{-10}	5,51 10^{-10}
250	2,38 10^{-10}	6,01 10^{-10}	1,20 10^{-10}	1,05 10^{-10}	1,08 10^{-10}
260	2,03 10^{-10}	5,77 10^{-10}	1,09 10^{-10}	8,39 10^{-11}	8,77 10^{-11}
270	1,71 10^{-10}	5,85 10^{-10}	1,03 10^{-10}	6,85 10^{-11}	7,22 10^{-11}
280	1,41 10^{-10}	6,15 10^{-10}	1,00 10^{-10}	5,64 10^{-11}	6,02 10^{-11}
290	1,14 10^{-10}	6,55 10^{-10}	9,94 10^{-11}	4,65 10^{-11}	5,03 10^{-11}
300	9,09 10^{-11}	6,95 10^{-10}	9,89 10^{-11}	3,81 10^{-11}	4,18 10^{-11}
350	2,86 10^{-11}	6,49 10^{-10}	7,90 10^{-11}	1,16 10^{-11}	1,50 10^{-11}
400	1,70 10^{-11}	4,07 10^{-10}	4,39 10^{-11}	2,61 10^{-12}	5,20 10^{-12}

[a] modèle issu de Réf. [5] combinaison de bases B ≡ [7s5p5d3f / 8s6p5d4f]

[b] modèle issu de Réf. [5] combinaison de bases A ≡ [7s5p4d1f / 8s6p5d3f]

[c] modèle issu de Réf. [6] base d-aug-cc-pVQZ-33211

[d] modèle issu de Réf. [18]

Tableau I.2 : Intensités roto-translationnelles isotropes théoriques $NeAr$, I^{iso}_{NeAr}, calculées en unité absolue à $T = 294,5$ K.

ν (cm^{-1})	I^{iso}_{NeAr} (10^{-50}cm^6)				
	SCF[a]	B3LYP[a]	CCSD(T)[b]	CCSD[c]	SAPT[d]
0	1,23 10^{-6}	7,65 10^{-7}	8,03 10^{-7}	5,47 10^{-7}	6,25 10^{-7}
5	1,25 10^{-6}	6,37 10^{-7}	8,24 10^{-7}	5,61 10^{-7}	6,53 10^{-7}
10	1,26 10^{-6}	5,20 10^{-7}	8,52 10^{-7}	6,02 10^{-7}	6,85 10^{-7}
15	1,26 10^{-6}	5,05 10^{-7}	8,67 10^{-7}	6,47 10^{-7}	7,24 10^{-7}
25	1,19 10^{-6}	6,50 10^{-7}	8,41 10^{-7}	7,01 10^{-7}	7,73 10^{-7}
35	1,06 10^{-6}	8,33 10^{-7}	7,56 10^{-7}	6,89 10^{-7}	7,53 10^{-7}
45	9,09 10^{-7}	9,08 10^{-7}	6,46 10^{-7}	6,31 10^{-7}	6,90 10^{-7}
75	4,93 10^{-6}	6,50 10^{-7}	3,44 10^{-7}	3,86 10^{-7}	4,28 10^{-7}
100	2,71 10^{-7}	3,33 10^{-7}	1,91 10^{-7}	2,21 10^{-7}	2,47 10^{-7}
125	1,43 10^{-7}	1,51 10^{-7}	1,08 10^{-7}	1,21 10^{-7}	1,37 10^{-7}
150	7,45 10^{-8}	6,68 10^{-8}	6,35 10^{-8}	6,49 10^{-8}	7,40 10^{-8}
175	3,79 10^{-8}	3,10 10^{-8}	3,90 10^{-8}	3,44 10^{-8}	3,95 10^{-8}
200	1,88 10^{-8}	1,57 10^{-8}	2,44 10^{-8}	1,82 10^{-8}	2,09 10^{-8}
250	4,26 10^{-9}	5,40 10^{-9}	9,27 10^{-9}	5,10 10^{-9}	5,86 10^{-9}
260	3,13 10^{-9}	4,47 10^{-9}	7,53 10^{-9}	3,97 10^{-9}	4,55 10^{-9}
270	2,29 10^{-9}	3,71 10^{-9}	6,08 10^{-9}	3,09 10^{-9}	3,53 10^{-9}
280	1,67 10^{-9}	3,09 10^{-9}	4,88 10^{-9}	2,40 10^{-9}	2,74 10^{-9}
290	1,21 10^{-9}	2,57 10^{-9}	3,89 10^{-9}	1,87 10^{-9}	2,13 10^{-9}
300	8,77 10^{-10}	2,14 10^{-9}	3,08 10^{-9}	1,46 10^{-9}	1,66 10^{-9}
350	1,78 10^{-10}	8,38 10^{-10}	8,66 10^{-10}	4,21 10^{-10}	4,77 10^{-10}
400	4,40 10^{-11}	3,15 10^{-10}	2,11 10^{-10}	1,22 10^{-10}	1,42 10^{-10}

[a]modèle issu de Réf. [5] combinaison de bases B ≡ [7s5p5d3f / 8s6p5d4f]

[b]modèle issu de Réf. [5] combinaison de bases A ≡ [7s5p4d1f / 8s6p5d3f]

[c]modèle issu de Réf. [6] base d-aug-cc-pVQZ-33211

[d]modèle issu de Réf. [18]

Tableau I.3 : Rapport de dépolarisation théorique $NeAr$, η_{NeAr}, calculé à $T = 294,5$ K.

ν (cm^{-1})	η_{NeAr}				
	SCF[a]	B3LYP[a]	CCSD(T)[b]	CCSD[c]	SAPT[d]
0	0,850	0,855	0,854	0,855	0,854
5	0,849	0,855	0,854	0,855	0,854
7,5	0,849	0,855	0,853	0,854	0,853
10	0,847	0,855	0,853	0,854	0,853
12,5	0,845	0,855	0,852	0,853	0,852
15	0,843	0,854	0,851	0,852	0,851
25	0,828	0,849	0,844	0,845	0,843
35	0,803	0,836	0,832	0,831	0,828
45	0,763	0,811	0,814	0,809	0,803
75	0,549	0,653	0,695	0,663	0,646
100	0,325	0,469	0,508	0,465	0,443
125	0,160	0,295	0,284	0,269	0,248
150	0,076	0,182	0,122	0,132	0,117
175	0,042	0,129	0,045	0,059	0,050
200	0,032	0,104	0,020	0,029	0,026
230	0,039	0,090	0,012	0,019	0,018
240	0,045	0,092	0,012	0,018	0,018
250	0,052	0,098	0,013	0,018	0,018
260	0,060	0,112	0,014	0,018	0,019
270	0,069	0,133	0,017	0,019	0,020
280	0,077	0,162	0,020	0,020	0,021
290	0,085	0,197	0,025	0,021	0,023
300	0,092	0,236	0,031	0,023	0,025
350	0,135	0,407	0,082	0,025	0,030
400	0,267	0,515	0,167	0,020	0,035

[a]modèle issu de Réf. [5] combinaison de bases B ≡ [7s5p5d3f / 8s6p5d4f]

[b]modèle issu de Réf. [5] combinaison de bases A ≡ [7s5p4d1f / 8s6p5d3f]

[c]modèle issu de Réf. [6] base d-aug-cc-pVQZ-33211

[d]modèle issu de Réf. [18]

Tableau I.4 : Intensités théoriques absolues $KrXe$, isotropes, I^{iso}_{KrXe}, anisotropes (contribution des dimères (méta-)stables incluse pour une fonction d'appareil triangulaire de largeur à mi-hauteur 1 cm^{-1}), $I^{\|}_{KrXe}$, calculées à $T = 294,5$ K.

ν (cm^{-1})	I^{iso}_{KrXe} ($10^{-50}cm^6$)		$I^{\|}_{KrXe}$ ($10^{-50}cm^6$)	
	B3LYP[a]	MP2[a]	B3LYP[b]	MP2[a]
0	8,34 10^{-5}	1,51 10^{-4}	1,68 10^{-1}	1,47 10^{-1}
5	3,29 10^{-5}	4,63 10^{-5}	6,85 10^{-2}	6,02 10^{-2}
7,5	1,76 10^{-5}	2,01 10^{-5}	4,07 10^{-2}	3,57 10^{-2}
10	8,66 10^{-6}	7,74 10^{-6}	2,31 10^{-2}	2,00 10^{-2}
12,5	4,22 10^{-6}	4,20 10^{-6}	1,53 10^{-2}	1,31 10^{-2}
15	2,24 10^{-6}	3,38 10^{-5}	1,04 10^{-2}	8,82 10^{-3}
25	1,77 10^{-6}	5,74 10^{-6}	2,26 10^{-3}	1,85 10^{-3}
35	4,99 10^{-6}	7,01 10^{-6}	6,31 10^{-4}	5,06 10^{-4}
45	4,26 10^{-6}	5,40 10^{-6}	2,02 10^{-4}	1,61 10^{-4}
75	1,22 10^{-6}	1,41 10^{-6}	1,31 10^{-5}	1,02 10^{-5}
100	2,56 10^{-7}	3,29 10^{-7}	2,32 10^{-6}	1,63 10^{-6}
125	7,64 10^{-8}	7,33 10^{-8}	5,95 10^{-7}	3,35 10^{-7}
150	3,31 10^{-8}	1,64 10^{-8}	2,15 10^{-7}	8,26 10^{-8}
175	1,81 10^{-8}	3,99 10^{-9}	1,08 10^{-7}	2,39 10^{-8}
200	1,18 10^{-8}	1,51 10^{-9}	6,58 10^{-8}	8,19 10^{-9}
230	8,15 10^{-9}	1,11 10^{-9}	3,95 10^{-8}	2,84 10^{-9}
250	6,39 10^{-9}	9,98 10^{-10}	2,84 10^{-8}	1,52 10^{-9}
300	2,52 10^{-9}	3,24 10^{-10}	1,20 10^{-8}	3,19 10^{-10}

[a] modèle issu de Réf. [7] combinaison de bases [8s7p6d5f / 9s8p7d5f]

[b] modèle issu de Réf. [8] combinaison de bases [6-311+G(3df) / 9s8p7d5f]

Annexe J

Intensités expérimentales $NeAr$, $(Kr)_2$, $(Xe)_2$ et $KrXe$

Tableau J.1 : Intensités expérimentales anisotropes absolues du néon pur, $I^{\parallel}_{NeNe}$, de l'argon pur, $I^{\parallel}_{ArAr}$, et du $NeAr$, $I^{\parallel}_{NeAr}$, enregistrées à température ambiante.

ν (cm^{-1})	$I^{\parallel}_{NeNe}$ ($10^{-50}cm^6$) [19]	$I^{\parallel}_{ArAr}$ ($10^{-50}cm^6$) [20]	$I^{\parallel}_{NeAr}$ ($10^{-50}cm^6$) ce travail
5	1,12 $10^{-5}\pm$ 10%	4,05 $10^{-3}\pm$ 10%	1,21 $10^{-4}\pm$ 25%
7,5	1,02 10^{-5}	3,50 10^{-3}	9,26 10^{-5}
10	9,17 10^{-6}	2,59 10^{-3}	9,67 10^{-5}
12,5	8,00 $10^{-6}\pm$ 15%	1,87 $10^{-3}\pm$ 10%	8,83 $10^{-5}\pm$ 25%
15	7,04 10^{-6}	1,43 10^{-3}	7,85 10^{-5}
25	4,14 10^{-6}	5,67 10^{-4}	3,60 10^{-5}
35	2,35 10^{-6}	2,26 10^{-4}	1,75 10^{-5}
45	1,40 $10^{-6}\pm$ 15%	1,02 $10^{-4}\pm$ 10%	8,31 $10^{-6}\pm$ 25%
75	3,15 10^{-7}	1,17 10^{-5}	1,16 10^{-6}
100	8,99 $10^{-8}\pm$ 20%	2,60 $10^{-6}\pm$ 10%	2,49 $10^{-7}\pm$ 35%
125	3,58 10^{-8}	6,76 10^{-7}	5,27 10^{-8}
150	7,93 $10^{-9}\pm$ 30%	2,03 $10^{-7}\pm$ 10%	2,32 $10^{-8}\pm$ 50%
175	2,35 10^{-9}	6,95 10^{-8}	7,22 10^{-9}
250	2,00 10^{-10}	4,17 10^{-9}	4,59 $10^{-10}\pm$ 60%
260	1,47 10^{-10}	3,10 10^{-9}	5,60 10^{-10}
270	1,31 10^{-10}	2,16 10^{-9}	5,95 10^{-10}
280	1,22 10^{-10}	1,70 10^{-9}	4,88 10^{-10}
290	1,05 $10^{-10}\pm$ 45%	1,18 $10^{-9}\pm$ 10%	4,07 $10^{-10}\pm$ 80%
300	7,72 10^{-11}	9,25 10^{-10}	2,66 10^{-10}

Tableau J.2 : Intensités expérimentales isotropes absolues du néon pur, I^{iso}_{NeNe}, de l'argon pur, I^{iso}_{ArAr}, et du $NeAr$, I^{iso}_{NeAr}, enregistrées à température ambiante.

$\nu\,(\mathrm{cm}^{-1})$	I^{iso}_{NeNe} $(10^{-50}\mathrm{cm}^6)$	I^{iso}_{ArAr} $(10^{-50}\mathrm{cm}^6)$	I^{iso}_{NeAr} $(10^{-50}\mathrm{cm}^6)$
	[21]	[22]	ce travail
75	2,28 $10^{-8}\pm$ 95%	5,00 $10^{-7}\pm$ 36%	2,81 $10^{-7}\pm$ 95%
100	2,39 10^{-8}	3,89 10^{-7}	1,94 10^{-7}
125	2,04 10^{-8}	2,00 10^{-7}	1,10 10^{-7}
150	1,85 $10^{-9}\pm$ 80%	7,52 $10^{-8}\pm$ 18%	5,39 $10^{-8}\pm$ 73%
175	1,22 10^{-9}	3,41 10^{-8}	2,42 10^{-8}
250	3,00 $10^{-10}\pm$ 25%	3,22 $10^{-9}\pm$ 15%	3,24 $10^{-9}\pm$ 63%
260	2,54 10^{-9}	2,51 10^{-9}	2,80 10^{-9}
270	2,05 10^{-9}	1,66 10^{-9}	2,54 10^{-9}
280	1,68 10^{-9}	1,25 10^{-9}	2,13 10^{-9}
290	1,39 $10^{-9}\pm$ 25%	9,62 $10^{-10}\pm$ 15%	1,70 $10^{-9}\pm$ 70%
300	1,33 10^{-9}	6,76 10^{-10}	1,12 10^{-9}

Tableau J.3 : Rapport de dépolarisation expérimental du néon, η_{NeNe}, de l'argon, η_{ArAr}, et du $NeAr$, η_{NeAr}, à température ambiante.

ν (cm^{-1})	η_{NeNe} (non publié)	η_{ArAr} [23]	η_{NeAr} ce travail
5	0,887	0,857 ± 10%	0,981
7,5	0,874	0,849	1,145
10	0,896	0,844	1,058
12,5	0,889	0,847	0,998
15	0,870	0,853 ± 10%	0,907 ± 22%
25	0,885	0,854	0,944
35	0,847	0,853	0,918
45	0,859	0,851	0,920
75	0,809	0,828	0,714
100	0,702	0,760 ± 10%	0,520 ± 40%
125	0,567		0,315
150	0,294	0,651	0,295
175	0,166		0,230
250	0,072	0,516 ± 10%	0,131 ± 45%
260		0,506	0,171
270	0,070	0,516	0,193
280	0,077	0,526	0,190
290	0,081	0,506 ± 10%	0,196 ± 60%
300	0,068	0,527	0,195

Tableau J.4 : Intensités anisotropes théoriques et expérimentales du krypton pur, $I^{\parallel}_{KrKr}$, en unité absolue ; notre expérience est comparée aux expériences antérieures à température ambiante.

ν (cm^{-1})	$I^{\parallel}_{KrKr}$ ($10^{-50} cm^6$)			
	théorie		expérience	
	SCF[a]	MP2[a]	[24][b]	ce travail
4	2,10 10^{-2}	2,54 10^{-2}		3,17 10^{-2} ± 11%
6	1,71 10^{-2}	2,07 10^{-2}	2,2 10^{-2}	2,41 10^{-2}
8	1,22 10^{-2}	1,47 10^{-2}	1,6 10^{-2}	1,59 10^{-2}
10	7,79 10^{-3}	9,42 10^{-3}	1,1 10^{-2}	1,05 10^{-2} ± 11%
12	5,79 10^{-3}	6,86 10^{-3}	7,2 10^{-3}	7,61 10^{-3}
14	4,31 10^{-3}	5,10 10^{-3}	5,2 10^{-3}	5,61 10^{-3}
20	1,79 10^{-3}	2,20 10^{-3}	2,4 10^{-3}	2,50 10^{-3} ± 11%
30	4,81 10^{-4}	6,01 10^{-4}	6,6 10^{-4}	6,61 10^{-4}
40	1,53 10^{-4}	1,93 10^{-4}	2,1 10^{-4}	2,09 10^{-4} ± 11%
50	5,51 10^{-5}	6,94 10^{-5}	7,4 10^{-5}	7,86 10^{-5}
60	2,19 10^{-5}	2,72 10^{-5}	3,0 10^{-5}	3,12 10^{-5}
70	9,34 10^{-6}	1,14 10^{-5}	1,2 10^{-5}	1,33 10^{-5} ± 11%
80	4,25 10^{-6}	5,14 10^{-6}	6,0 10^{-6}	5,70 10^{-6}
90	2,04 10^{-6}	2,44 10^{-6}	3,0 10^{-6}	2,68 10^{-6}
100	1,03 10^{-6}	1,21 10^{-6}	1,6 10^{-6}	1,41 10^{-6} ± 13%
110	5,41 10^{-7}	6,25 10^{-7}	8,5 10^{-7}	8,39 10^{-7}
120	2,95 10^{-7}	3,34 10^{-7}		4,74 10^{-7}
125	2,20 10^{-7}	2,48 10^{-7}		3,61 10^{-7} ± 15%
130	1,66 10^{-7}	1,85 10^{-7}		2,63 10^{-7}
135	1,26 10^{-7}	1,40 10^{-7}		2,19 10^{-7}

[a] modèle issu de Réf. [25] base [8s7p6d5f]

[b] données de Frommhold *et al* [24], relevées sur la FIG. 4 de Ceccherini *et al* [26], interpolées aux fréquences sondées lors de notre expérience

Tableau J.5 : Intensités anisotropes théoriques et expérimentales du xénon pur, $I^{\parallel}_{XeXe}$, en unité absolue ; notre expérience est comparée aux expériences antérieures à température ambiante.

ν (cm^{-1})	$I^{\parallel}_{XeXe}$ (10^{-50}cm^6)			
	théorie		expérience	
	B3LYP[a]	MP2[a]	[24][b]	ce travail
4	2,29 10^{-1}	2,01 10^{-1}		2,59 $10^{-1}\pm$ 11%
6	1,46 10^{-1}	1,28 10^{-1}		1,55 10^{-1}
8	7,73 10^{-2}	6,75 10^{-2}	7,50 10^{-2}	8,34 10^{-2}
10	5,22 10^{-2}	4,52 10^{-2}	4,62 10^{-2}	5,10 $10^{-2}\pm$ 11%
12	3,62 10^{-2}	3,11 10^{-2}	3,07 10^{-2}	3,40 10^{-2}
14	2,55 10^{-2}	2,17 10^{-2}	2,25 10^{-2}	2,36 10^{-2}
16	1,83 10^{-2}	1,54 10^{-2}	1,65 10^{-2}	1,66 10^{-2}
20	9,21 10^{-3}	7,69 10^{-3}	8,40 10^{-3}	9,65 $10^{-3}\pm$ 11%
30	1,99 10^{-3}	1,64 10^{-3}	1,90 10^{-3}	1,96 10^{-3}
40	5,49 10^{-4}	4,47 10^{-4}	5,03 10^{-4}	5,15 $10^{-4}\pm$ 13%
50	1,84 10^{-4}	1,45 10^{-4}	1,60 10^{-4}	1,71 10^{-4}
60	7,08 10^{-5}	5,30 10^{-5}	5,85 10^{-5}	5,89 10^{-5}
70	2,96 10^{-5}	2,13 10^{-5}	2,35 10^{-5}	2,23 $10^{-5}\pm$ 13%
80	1,30 10^{-5}	9,26 10^{-6}	9,00 10^{-6}	9,10 10^{-6}
90	5,86 10^{-6}	4,29 10^{-6}	4,60 10^{-6}	3,99 10^{-6}
100	2,70 10^{-6}	2,11 10^{-6}	2,06 10^{-6}	1,83 $10^{-6}\pm$ 13%
110	1,28 10^{-6}	1,08 10^{-6}	9,40 10^{-7}	8,97 10^{-7}
120	6,26 10^{-7}	5,82 10^{-7}		4,75 10^{-7}
125	4,46 10^{-7}	4,32 10^{-7}		4,34 $10^{-7}\pm$ 13%
130	3,22 10^{-7}	3,23 10^{-7}		2,89 10^{-7}

[a] modèle issu de Réf. [27] base [9s8p7d5f]

[b] données de Frommhold *et al* [24], relevées sur la FIG. 5 de Ceccherini *et al* [26], interpolées aux fréquences sondées lors de notre expérience

Tableau J.6 : Intensités anisotropes expérimentales du $KrXe$, $I^{\parallel}_{KrXe}$, enregistrées en unité absolue à température ambiante.

ν (cm^{-1})	$I^{\parallel}_{KrXe}$ ($10^{-50}cm^6$)
4	7,32 $10^{-2}\pm$ 22%
6	5,27 10^{-2}
8	3,09 10^{-2}
10	1,96 $10^{-2}\pm$ 22%
12	1,36 10^{-2}
14	9,45 10^{-3}
16	7,78 10^{-3}
20	5,26 $10^{-3}\pm$ 22%
24	1,85 10^{-3}
30	1,32 10^{-3}
40	3,78 $10^{-4}\pm$ 22%
50	1,23 10^{-4}
60	5,08 10^{-5}
70	2,22 $10^{-5}\pm$ 22%
80	7,96 10^{-6}
90	3,38 10^{-6}
100	2,18 $10^{-6}\pm$ 32%
110	1,79 10^{-6}
120	1,16 10^{-6}
125	9,47 $10^{-7}\pm$ 32%
130	5,98 10^{-7}

Annexe K

Inversion spectrale

Les éléments des matrices jacobiennes $\mathbf{D}^{\parallel}_{pq}$ et $\mathbf{D}^{iso}_{pq}$ impliquées dans nos inversions spectrales respectivement anisotrope et isotrope sont donnés par :

$$\mathbf{D}^{\parallel}_{pq} = 4\pi \int_0^{\infty} a^{\parallel}_{pq}(\mathbf{X})\, g(r) r^2 dr \,;\, \mathbf{D}^{iso}_{pq} = 4\pi \int_0^{\infty} a^{iso}_{pq}(\mathbf{X})\, g(r) r^2 dr$$

où $p, q = 1, 2, 3, 4$ sont respectivement les numéros des lignes et colonnes de la matrice $\mathbf{D}$, et $g(r) = exp(-U)$ est la fonction de distribution radiale classique telle que $U = V(r)/k_BT$ est un potentiel d'interaction sans dimension.

Pour une forme fonctionnelle spécifique β décrivant l'anisotropie de la polarisabilité induite à quatre paramètres $\mathbf{X}_1 = A, \mathbf{X}_2 = B, \mathbf{X}_3 = C$ et $\mathbf{X}_4 = D$, les seize fonctions $a^{\parallel}_{pq}(\mathbf{X})$ s'écrivent :

$$a^{\parallel}_{1q}(\mathbf{X}) = 2\beta \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{X}_q} \tag{K.1}$$

$$a^{\parallel}_{2q}(\mathbf{X}) = 2\frac{k_BT}{\mu}\left[\beta' \frac{\partial \beta'}{\partial \mathbf{X}_q} + \frac{6}{r^2}\beta \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{X}_q}\right] \tag{K.2}$$

$$\begin{aligned} a^{\parallel}_{3q}(\mathbf{X}) = {} & \left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2 \left[6\beta'' \frac{\partial \beta''}{\partial \mathbf{X}_q} + 2\left(\frac{32}{r^2} - \frac{4U'}{r} + U'^2\right)\beta' \frac{\partial \beta'}{\partial \mathbf{X}_q} + \frac{240}{r^4}\beta \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{X}_q}\right. \\ & + \left(\frac{4}{r} - 2U'\right)\left(\beta' \frac{\beta''}{\partial \mathbf{X}_q} + \beta'' \frac{\partial \beta'}{\partial \mathbf{X}_q}\right) \\ & - \frac{12}{r^2}\left(\beta \frac{\partial \beta''}{\partial \mathbf{X}_q} + \beta'' \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{X}_q}\right) \\ & \left. + \left(\frac{12U'}{r^2} - \frac{96}{r^3}\right)\left(\beta \frac{\partial \beta'}{\partial \mathbf{X}_q} + \beta' \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{X}_q}\right)\right] \end{aligned} \tag{K.3}$$

$$\begin{aligned} a^{\parallel}_{4q}(\mathbf{X}) = {} & \left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^3 \left[30\beta''' \frac{\partial \beta'''}{\partial \mathbf{X}_q} + 2\left(\frac{234}{r^2} - \frac{36}{r}U' + 9U'^2\right)\beta'' \frac{\partial \beta''}{\partial \mathbf{X}_q}\right. \\ & + 2\left(\frac{2448}{r^4} - \frac{216}{r^3}U' + \frac{24}{r^2}U'' + \frac{54}{r^2}U'^2 + U''^2\right)\beta' \frac{\partial \beta'}{\partial \mathbf{X}_q} \\ & + 2\left(\frac{7560}{r^6} - \frac{432}{r^5}U' + \frac{24}{r^4}U'^2\right)\beta \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{X}_q} \\ & \left. + \left(\frac{36}{r} - 18U' - 3U''\right)\left(\beta''' \frac{\partial \beta''}{\partial \mathbf{X}_q} + \beta'' \frac{\partial \beta'''}{\partial \mathbf{X}_q}\right)\right. \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&-\frac{144}{r^2}\left(\beta'''\frac{\partial\beta'}{\partial\mathbf{X}_q}+\beta'\frac{\partial\beta'''}{\partial\mathbf{X}_q}\right)\\
&+\frac{216}{r^3}\left(\beta'''\frac{\partial\beta}{\partial\mathbf{X}_q}+\beta\frac{\partial\beta'''}{\partial\mathbf{X}_q}\right)\\
&+\left(-\frac{792}{r^3}+\frac{36}{r^2}U'-\frac{6}{r}U''+6U'U''\right)\left(\beta''\frac{\partial\beta'}{\partial\mathbf{X}_q}+\beta'\frac{\partial\beta''}{\partial\mathbf{X}_q}\right)\\
&+\left(\frac{648}{r^4}-\frac{144}{r^3}U'\right)\left(\beta''\frac{\partial\beta}{\partial\mathbf{X}_q}+\beta\frac{\partial\beta''}{\partial\mathbf{X}_q}\right)\\
&+\left(-\frac{8208}{r^5}+\frac{792}{r^4}U'-\frac{36}{r^3}U"-\frac{72}{r^3}U'^2\right)\left(\beta'\frac{\partial\beta}{\partial\mathbf{X}_q}+\beta\frac{\partial\beta'}{\partial\mathbf{X}_q}\right)\Bigg] \qquad \text{(K.4)}
\end{aligned}
$$

Pour une forme fonctionnelle spécifique α décrivant la trace de la polarisabilité induite à quatre paramètres $\mathbf{X}_1 = A, \mathbf{X}_2 = B, \mathbf{X}_3 = C$ et $\mathbf{X}_4 = D$, les seize fonctions $a_{pq}^{iso}(\mathbf{X})$ s'écrivent :

$$a_{1q}^{iso}(\mathbf{X}) = 2\alpha\frac{\partial\alpha}{\partial\mathbf{X}_q} \qquad \text{(K.5)}$$

$$a_{2q}^{iso}(\mathbf{X}) = 2\frac{k_BT}{\mu}\alpha'\frac{\partial\alpha'}{\partial\mathbf{X}_q} \qquad \text{(K.6)}$$

$$
\begin{aligned}
a_{3q}^{iso}(\mathbf{X}) = &\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2\Bigg[6\alpha''\frac{\partial\alpha''}{\partial\mathbf{X}_q}+2\left(\frac{8}{r^2}-\frac{4U'}{r}+U'^2\right)\alpha'\frac{\partial\alpha'}{\partial\mathbf{X}_q}\\
&+\left(\frac{4}{r}-2U'\right)\left(\alpha'\frac{\partial\alpha''}{\partial\mathbf{X}_q}+\alpha''\frac{\partial\alpha'}{\partial\mathbf{X}_q}\right)\Bigg] \qquad \text{(K.7)}
\end{aligned}
$$

$$a_{4q}^{iso}(\mathbf{X}) = \frac{2\pi N_A^2}{3}\frac{\partial\alpha}{\partial\mathbf{X}_q} \qquad \text{(K.8)}$$

K.1 Anisotropie de l'argon

$$\beta = \beta_{DID} + \frac{\gamma C_6}{3\alpha_\omega r^6} + \frac{24\alpha_\omega^2 C_q}{r^8} + \frac{C}{r^{10}} + \frac{D}{r^{12}} - A\exp(-Br) \tag{K.9}$$

$$\beta' = \beta'_{DID} - \frac{2\gamma C_6}{\alpha_\omega r^7} - \frac{192\alpha_\omega^2 C_q}{r^9} - \frac{10C}{r^{11}} - \frac{12D}{r^{13}} + AB\exp(-Br) \tag{K.10}$$

$$\beta'' = \beta''_{DID} + \frac{14\gamma C_6}{\alpha_\omega r^8} + \frac{1728\alpha_\omega^2 C_q}{r^{10}} + \frac{110C}{r^{12}} + \frac{156D}{r^{14}} - AB^2\exp(-Br) \tag{K.11}$$

$$\beta''' = \beta'''_{DID} - \frac{112\gamma C_6}{\alpha_\omega r^9} - \frac{17280\alpha_\omega^2 C_q}{r^{11}} - \frac{1320C}{r^{13}} - \frac{2184D}{r^{15}} + AB^3\exp(-Br) \tag{K.12}$$

$$\frac{\partial\beta}{\partial\mathbf{X}_1} = -\exp(-Br) \tag{K.13}$$

$$\frac{\partial\beta'}{\partial\mathbf{X}_1} = B\exp(-Br) \tag{K.14}$$

$$\frac{\partial\beta''}{\partial\mathbf{X}_1} = -B^2\exp(-Br) \tag{K.15}$$

$$\frac{\partial\beta'''}{\partial\mathbf{X}_1} = B^3\exp(-Br) \tag{K.16}$$

$$\frac{\partial\beta}{\partial\mathbf{X}_2} = Ar\exp(-Br) \tag{K.17}$$

$$\frac{\partial\beta'}{\partial\mathbf{X}_2} = A(1-Br)\exp(-Br) \tag{K.18}$$

$$\frac{\partial\beta''}{\partial\mathbf{X}_2} = AB(Br-2)\exp(-Br) \tag{K.19}$$

$$\frac{\partial\beta'''}{\partial\mathbf{X}_2} = AB^2(3-Br)\exp(-Br) \tag{K.20}$$

$$\frac{\partial\beta}{\partial\mathbf{X}_3} = \frac{1}{r^{10}} \tag{K.21}$$

$$\frac{\partial\beta'}{\partial\mathbf{X}_3} = -\frac{10}{r^{11}} \tag{K.22}$$

$$\frac{\partial\beta''}{\partial\mathbf{X}_3} = \frac{110}{r^{12}} \tag{K.23}$$

$$\frac{\partial\beta'''}{\partial\mathbf{X}_3} = -\frac{1320}{r^{13}} \tag{K.24}$$

$$\frac{\partial\beta}{\partial\mathbf{X}_4} = \frac{1}{r^{12}} \tag{K.25}$$

$$\frac{\partial\beta'}{\partial\mathbf{X}_4} = -\frac{12}{r^{13}} \tag{K.26}$$

$$\frac{\partial\beta''}{\partial\mathbf{X}_4} = \frac{156}{r^{14}} \tag{K.27}$$

$$\frac{\partial\beta'''}{\partial\mathbf{X}_4} = -\frac{2184}{r^{15}} \tag{K.28}$$

K.2 Trace de l'argon

$$\alpha = \alpha_{DID} + \frac{5\gamma C_6}{9\alpha_\omega r^6} + \frac{20\alpha_\omega^2 C_q}{r^8} + \frac{C}{r^{10}} + \frac{D}{r^{12}} - A\exp(-Br) \tag{K.29}$$

$$\alpha' = \alpha'_{DID} - \frac{10\gamma C_6}{3\alpha_\omega r^7} - \frac{160\alpha_\omega^2 C_q}{r^9} - \frac{10C}{r^{11}} - \frac{12D}{r^{13}} + AB\exp(-Br) \tag{K.30}$$

$$\alpha'' = \alpha''_{DID} + \frac{70\gamma C_6}{3\alpha_\omega r^8} + \frac{1440\alpha_\omega^2 C_q}{r^{10}} + \frac{110C}{r^{12}} + \frac{156D}{r^{14}} - AB^2\exp(-Br) \tag{K.31}$$

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\mathbf{X}_1} = -\exp(-Br) \tag{K.32}$$

$$\frac{\partial\alpha'}{\partial\mathbf{X}_1} = B\exp(-Br) \tag{K.33}$$

$$\frac{\partial\alpha''}{\partial\mathbf{X}_1} = -B^2\exp(-Br) \tag{K.34}$$

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\mathbf{X}_2} = Ar\exp(-Br) \tag{K.35}$$

$$\frac{\partial\alpha'}{\partial\mathbf{X}_2} = A(1-Br)\exp(-Br) \tag{K.36}$$

$$\frac{\partial\alpha''}{\partial\mathbf{X}_2} = AB(Br-2)\exp(-Br) \tag{K.37}$$

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\mathbf{X}_3} = \frac{1}{r^{10}} \tag{K.38}$$

$$\frac{\partial\alpha'}{\partial\mathbf{X}_3} = -\frac{10}{r^{11}} \tag{K.39}$$

$$\frac{\partial\alpha''}{\partial\mathbf{X}_3} = \frac{110}{r^{12}} \tag{K.40}$$

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\mathbf{X}_4} = \frac{1}{r^{12}} \tag{K.41}$$

$$\frac{\partial\alpha'}{\partial\mathbf{X}_4} = -\frac{12}{r^{13}} \tag{K.42}$$

$$\frac{\partial\alpha''}{\partial\mathbf{X}_4} = \frac{156}{r^{14}} \tag{K.43}$$

K.3 Anisotropie du néon

Pour E fixé,

$$\begin{aligned}
\beta &= \beta_{DID} + \frac{\gamma C_6}{3\alpha_0 r^6} + \frac{24\alpha_0^2 C_q}{r^8} + \frac{C}{r^{10}} - A\exp(-Br + Dr^3 - Er^5) && \text{(K.44)}\\
\beta' &= \beta_{DID}' - \frac{2\gamma C_6}{\alpha_0 r^7} - \frac{192\alpha_0^2 C_q}{r^9} - \frac{10C}{r^{11}} && \text{(K.45)}\\
&\quad + A(B - 3Dr^2 + 5Er^4)\exp(-Br + Dr^3 - Er^5) && \text{(K.46)}\\
\beta'' &= \beta_{DID}'' + \frac{14\gamma C_6}{\alpha_0 r^8} + \frac{1728\alpha_0^2 C_q}{r^{10}} + \frac{110C}{r^{12}} && \text{(K.47)}\\
&\quad + A\left[-6Dr + 20Er^3 - (B - 3Dr^2 + 5Er^4)^2\right]\exp(-Br + Dr^3 - Er^5) && \text{(K.48)}\\
\beta''' &= \beta_{DID}''' - \frac{112\gamma C_6}{\alpha_0 r^9} - \frac{17280\alpha_0^2 C_q}{r^{11}} - \frac{1320C}{r^{13}} && \text{(K.49)}\\
&\quad + A\left[-6D + 60Er^2 - 3(-6Dr + 20Er^3)(B - 3Dr^2 + 5Er^4)\right.\\
&\quad \left. + (B - 3Dr^2 + 5Er^4)^3\right]\exp(-Br + Dr^3 - Er^5) && \text{(K.50)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\beta}{\partial\mathbf{X}_1} &= -\exp\left(-Br + Dr^3 - Er^5\right) && \text{(K.51)}\\
\frac{\partial\beta'}{\partial\mathbf{X}_1} &= (B - 3Dr^2 + 5Er^4)\exp\left(-Br + Dr^3 - Er^5\right) && \text{(K.52)}\\
\frac{\partial\beta''}{\partial\mathbf{X}_1} &= \left[-6Dr + 20Er^3 - (B - 3Dr^2 + 5Er^4)^2\right]\exp\left(-Br + Dr^3 - Er^5\right) && \text{(K.53)}\\
\frac{\partial\beta'''}{\partial\mathbf{X}_1} &= \left[-6D + 60Er^2 - 3(-6Dr + 20Er^3)(B - 3Dr^2 + 5Er^4)\right.\\
&\quad \left. + (B - 3Dr^2 + 5Er^4)^3\right]\exp\left(-Br + Dr^3 - Er^5\right) && \text{(K.54)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\beta}{\partial\mathbf{X}_2} &= Ar\exp\left(-Br + Dr^3 - Er^5\right) && \text{(K.55)}\\
\frac{\partial\beta'}{\partial\mathbf{X}_2} &= A\left[1 - r(B - 3Dr^2 + 5Er^4)\right]\exp\left(-Br + Dr^3 - Er^5\right) && \text{(K.56)}\\
\frac{\partial\beta''}{\partial\mathbf{X}_2} &= A\left[-2B + 12Dr^2 - 30Er^4 + r(B - 3Dr^2 + 5Er^4)^2\right]\exp\left(-Br + Dr^3 - Er^5\right) && \text{(K.57)}\\
\frac{\partial\beta'''}{\partial\mathbf{X}_2} &= A\left[24Dr - 120Er^3 + 3r(-6Dr + 20Er^3)(B - 3Dr^2 + 5Er^4)\right.\\
&\quad \left. + 3(B - 3Dr^2 + 5Er^4)^2 - r(B - 3Dr^2 + 5Er^4)^3\right]\exp\left(-Br + Dr^3 - Er^5\right) && \text{(K.58)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\beta}{\partial\mathbf{X}_3} &= \frac{1}{r^{10}} && \text{(K.59)}\\
\frac{\partial\beta'}{\partial\mathbf{X}_3} &= -\frac{10}{r^{11}} && \text{(K.60)}\\
\frac{\partial\beta''}{\partial\mathbf{X}_3} &= \frac{110}{r^{12}} && \text{(K.61)}\\
\frac{\partial\beta'''}{\partial\mathbf{X}_3} &= -\frac{1320}{r^{13}} && \text{(K.62)}
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{X}_4} = Ar^3 \exp\left(-Br + Dr^3 - Er^5\right) \tag{K.63}$$

$$\frac{\partial \beta'}{\partial \mathbf{X}_4} = Ar^2 \left[3 - r(B - 3Dr^2 + 5Er^4)\right] \exp\left(-Br + Dr^3 - Er^5\right) \tag{K.64}$$

$$\frac{\partial \beta''}{\partial \mathbf{X}_4} = A \left[6r - 6Br^2 + 24Dr^4 - 50Er^6 + r^3(B - 3Dr^2 + 5Er^4)^2\right] \exp\left(-Br + Dr^3 - Er^5\right) \tag{K.65}$$

$$\frac{\partial \beta'''}{\partial \mathbf{X}_4} = A \left[6 - 18Br + 114Dr^3 - 330Er^5 + 3r^3(-6Dr + 20Er^3)(B - 3Dr^2 + 5Er^4) + 9r^2(B - 3Dr^2 + 5Er^4)^2 - r^3(B - 3Dr^2 + 5Er^4)^3\right] \exp\left(-Br + Dr^3 - Er^5\right) \tag{K.66}$$

K.4 Trace du néon

$$\alpha = \alpha_{DID} + \frac{5\gamma C_6}{9\alpha_\omega r^6} + \frac{20\alpha_\omega^2 C_q}{r^8} + \frac{C}{r^{10}} + \frac{D}{r^{12}} - A\exp(-Br^2) \tag{K.67}$$

$$\alpha' = \alpha'_{DID} - \frac{10\gamma C_6}{3\alpha_\omega r^7} - \frac{160\alpha_\omega^2 C_q}{r^9} - \frac{10C}{r^{11}} - \frac{12D}{r^{13}} + 2ABr\exp(-Br^2) \tag{K.68}$$

$$\alpha'' = \alpha''_{DID} + \frac{70\gamma C_6}{3\alpha_\omega r^8} + \frac{1440\alpha_\omega^2 C_q}{r^{10}} + \frac{110C}{r^{12}} + \frac{156D}{r^{14}} + 2AB(1-2Br^2)\exp(-Br^2) \tag{K.69}$$

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\mathbf{X}_1} = -\exp\left(-Br^2\right) \tag{K.70}$$

$$\frac{\partial\alpha'}{\partial\mathbf{X}_1} = 2Br\exp\left(-Br^2\right) \tag{K.71}$$

$$\frac{\partial\alpha''}{\partial\mathbf{X}_1} = 2B(1-2Br^2)\exp\left(-Br^2\right) \tag{K.72}$$

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\mathbf{X}_2} = Ar^2\exp\left(-Br^2\right) \tag{K.73}$$

$$\frac{\partial\alpha'}{\partial\mathbf{X}_2} = 2Ar(1-Br^2)\exp\left(-Br^2\right) \tag{K.74}$$

$$\frac{\partial\alpha''}{\partial\mathbf{X}_2} = 2A(1-5Br^2+2B^2r^4)\exp\left(-Br^2\right) \tag{K.75}$$

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\mathbf{X}_3} = \frac{1}{r^{10}} \tag{K.76}$$

$$\frac{\partial\alpha'}{\partial\mathbf{X}_3} = -\frac{10}{r^{11}} \tag{K.77}$$

$$\frac{\partial\alpha''}{\partial\mathbf{X}_3} = \frac{110}{r^{12}} \tag{K.78}$$

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\mathbf{X}_4} = \frac{1}{r^{12}} \tag{K.79}$$

$$\frac{\partial\alpha'}{\partial\mathbf{X}_4} = -\frac{12}{r^{13}} \tag{K.80}$$

$$\frac{\partial\alpha''}{\partial\mathbf{X}_4} = \frac{156}{r^{14}} \tag{K.81}$$

Bibliographie

[1] A. Barrow and R. A. Aziz. *J. Chem. Phys.*, 89 :6189, 1988.

[2] R. A. Aziz and M. J. Slaman. *Chem. Phys.*, 130 :187, 1989.

[3] R. A. Aziz and M. J. Slaman. *J. Chem. Phys.*, 92 :1030, 1990.

[4] R. A. Aziz and A. van Dalen. *J. Chem. Phys.*, 78 :2402, 1983.

[5] G. Maroulis and A. Haskopoulos. *Chem. Phys. Lett.*, 358 :64, 2002.

[6] J. L. Cacheiro, B. Fernández, D. Marchesan, S. Coriani, C. Hättig, and A. Rizzo. *Mol. Phys.*, 102 :101, 2004.

[7] A. Haskopoulos, D. Xenides, and G. Maroulis. *Chem. Phys.*, 309 :271, 2005.

[8] Stage réalisé d'août à septembre 2004 dans le cadre d'un Programme de Collaboration Post-gradué (PCP) avec le Professeur H. Sóscun, au laboratoire de Chimie Inorganique Théorique de l'université du Zulia, Maracaibo, Vénézuéla.

[9] H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart, and K. M. Dieter. *J. Comp. Chem.*, 11 :82, 1990.

[10] K. Kamada, M. Ueda, H. Nagao, K. Tawa, T. Sugino, Y. Shmizu, and K. Ohta. *J. Phys. Chem.*, 104 :4723, 2000.

[11] G. Maroulis. *J. Chem. Phys.*, 108 :5434, 1998.

[12] G. Chalasinski and M. M. Szcesniak. *Chem. Rev.*, 94 :1723, 1994.

[13] G. Chalasinski and M. M. Szcesniak. *Chem. Rev.*, 100 :4227, 2000.

[14] F. B. Duijneveldt, J. G. C. M. Duijneveldt van de Rijdt, and J. H. van Lenthe. *Chem. Rev.*, 94 :1873, 1994.

[15] D. Yin and A. D. MacKerell Jr. *J. Phys. Chem.*, 100 :2588, 1995.

[16] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople. *Ab Initio Molecular Orbital Theory.* John Wiley and Sons, New York, 1986.

[17] S. F. Boys and F. Bernardi. *Mol. Phys.*, 19 :553, 1970.

[18] R. Moszynski. Private communication.

[19] S. Dixneuf, M. Chrysos, and F. Rachet. To be published.

[20] F. Chapeau-Blondeau, V. Teboul, J. Berrué, and Y. Le Duff. *Phys. Lett. A*, 173 :153, 1993.

[21] F. Rachet, M. Chrysos, and S. Dixneuf. To be published.

[22] O. Gaye, M. Chrysos, V. Teboul, and Y. Le Duff. *Phys. Lett. A*, 55 :3484, 1997.

[23] V. Teboul. *Contribution à l'étude des polarisabilités induites par les interactions moléculaires.* PhD thesis, Université d'Angers, Département de Physique, 1992.

[24] L. Frommhold and M. H. Proffitt. *Mol. Phys.*, 35 :681, 1978.

[25] G. Maroulis. *J. Phys. Chem.*, 104 :4772, 2000.

[26] S. Ceccherini, M. Moraldi, and L. Frommhold. *J. Chem. Phys.*, 111 :6316, 1999.

[27] G. Maroulis, A. Haskopoulos, and D. Xenides. *Chem. Phys. Lett.*, 396 :59, 2004.

RÉSUMÉ

Cette thèse est une contribution à l'étude des polarisabilités induites dans les gaz rares, en représentation à la fois spatiale et fréquentielle. Pour la première fois, des spectres Raman collisionnels de mélanges gazeux ont été enregistrés, calculés quantiquement puis interprétés. Plus précisément, les ailes spectrales Stokes anisotrope et isotrope du système Ne-Ar ont été explorées jusqu'à 300 cm^{-1}, à température ambiante, l'aile anisotrope du Kr-Xe jusqu'à 135 cm^{-1}. Pour le Ne-Ar, les meilleurs accords entre théorie et expérience ont été obtenus pour des modèles de polarisabilité induite issus de calculs *ab initio* récents, du type "coupled-cluster" ou perturbatif à symétrie adaptée associés à des bases orbitalaires étendues. Aucun modèle n'a cependant parfaitement reproduit l'aile spectrale anisotrope lointaine du Ne-Ar. Pour des systèmes plus lourds comme le Kr-Xe, une théorie Møller-Plesset d'ordre deux a offert une réponse spectrale très satisfaisante. Une nouvelle approche d'inversion des spectres a par ailleurs été développée comme base méthodologique afin d'accéder à des modèles de polarisabilité conformes à l'observation. L'inversion a été appliquée à l'argon et au néon purs, pour lesquels les larges intervalles Raman sondés par l'équipe assurent la convergence des moments spectraux utilisés comme entrée. Les modèles ainsi optimisés corrigent les défauts des résultats *ab initio* aux faibles séparations, essentiellement traduites par les ailes spectrales lointaines. Enfin, un modèle d'anisotropie $(Ne)_2$ et Ne-Ar, dépourvu de singularité à l'origine, est ici proposé comme possible représentration physique de l'anisotropie des gaz rares.

ABSTRACT

This thesis is a contribution to the study of the interaction-induced polarizabilities by rare gases, in both the coordinate and the frequency representation. For the first time, collision-induced Raman spectra by atomic gaseous mixtures were recorded, computed quantum mechanically, and interpreted. More specifically, anisotropic and isotropic Stokes spectral wings by room-temperature Ne-Ar were investigated up to 300 cm^{-1}, whereas the anisotropic wing of the Kr-Xe was explored up to 135 cm^{-1}. For Ne-Ar, the best agreement between theory and experiment was found when modern *ab initio* interaction-induced polarizability input was used, i. e. models obtained within coupled-cluster or symmetry adapted perturbation theory associated to extended orbital basis sets. Nevertheless, none of those models was it able to satisfactorily reproduce the far anisotropic spectral wing of Ne-Ar. For heavier systems such as Kr-Xe, second order Møller-Plesset theory provided a very satisfactory spectral response. On the other hand, a new spectral inversion approach was developed as a device to access polarizability models consistent with experiment. The inversion was applied to pure argon and neon gases for which broad domains of detuning, probed by the group, ensured that the input spectral moments were properly converged. The optimized models were shown to correct the defects of the *ab initio* ones at short separations, essentially affecting the far wing of the spectra. Finally, a singularity-free anisotropy model for $(Ne)_2$ and Ne-Ar was proposed as a simple but potential candidate to represent the physical anisotropy of atomic gases.