

## Interactions moléculaires et atomiques en milieux dilués

(Michel Chrysos, Florent Racht)

Nous étudions les processus induits par les collisions entre les molécules ou les atomes de gaz non-polaires comprimés. Notre savoir-faire couvre à la fois les aspects expérimentaux et théoriques. Sur le plan expérimental, nous disposons d'un montage de diffusion de la lumière d'une telle sensibilité qu'il permet d'accéder à des flux lumineux aussi faibles que quelques photon-électrons par semaine. De tels signaux sont équivalents à la lumière que l'on recevrait d'une bougie allumée sur la Lune. Sur le plan théorique, nous développons des approches nouvelles notamment quantiques dont l'objectif est l'étude de spectres induits en diffusion Raman ou en absorption infrarouge. Aussi bien en diffusion qu'en absorption induites, les processus étudiés mettent directement en jeu les interactions entre les particules du milieu. En raison de leur fort caractère collectif et de la faible intensité des signaux qu'elles engendrent, ces interactions constituent un défi pour la détection expérimentale et l'analyse théorique. Le rôle de ces interactions, dans des phénomènes aussi cruciaux que l'effet de serre dans les atmosphères terrestre ou planétaires est loin d'être négligeable. Ceci est notamment le cas pour les gaz à effet de serre et tout particulièrement pour le dioxyde de carbone et le méthane. Ainsi que nos récents résultats l'ont montré<sup>1,2</sup>, des modes de vibration de ces molécules, inactifs en absorption infrarouge, peuvent contribuer de façon significative à l'absorption par ces gaz, en raison des interactions mettant en jeu des paires de molécules. Le renouveau que nous avons apporté au domaine a fait l'objet d'un grand retentissement par la presse nationale et internationale et mis en exergue, notamment pour des atmosphères planétaires chaudes et denses en  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CH}_4$ , des processus jusqu'ici mal compris et considérés comme très minoritaires.

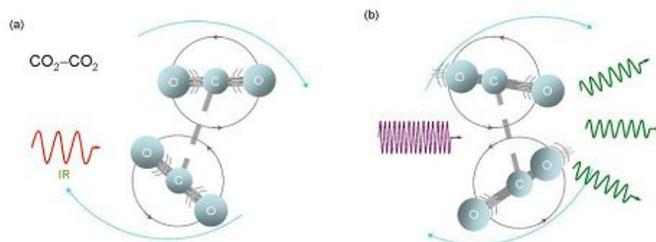


Fig. 1. Deux molécules de  $\text{CO}_2$  interceptent un photon pendant qu'elles entrent en collision. Chacune tourne autour d'elle-même et vibre dans l'un de ses modes propres. (a) A cause des chocs, l'absorption du photon infrarouge devient possible même lorsque chaque molécule vibre dans un mode inactif en absorption conventionnelle, tel le mode d'étirement symétrique. (b) Diffusion d'un photon situé dans le domaine visible par une paire de molécules, alors que les molécules vibrent dans leur mode d'étirement asymétrique. Ce mode est inactif en diffusion Raman conventionnelle.

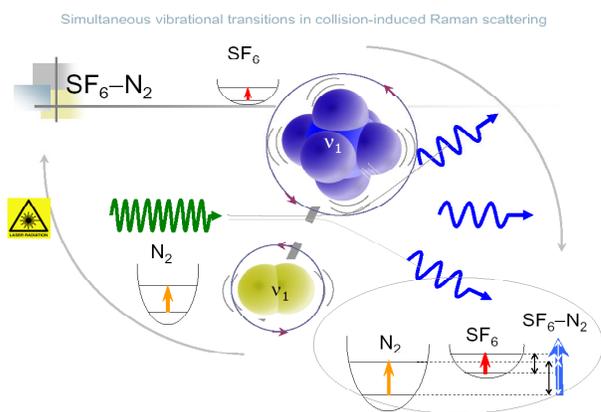


Fig. 2. Transition vibrationnelle double en diffusion Raman dans un mélange  $\text{SF}_6\text{-N}_2$

avons d'ores et déjà observé et analysé de telles transitions dans des mélanges gazeux entre molécules à effet de serre et molécules réputées inertes ( $\text{SF}_6\text{-N}_2$ ,  $\text{CH}_4\text{-N}_2$ ).

Parmi les bandes spectrales induites, l'étude de transitions vibrationnelles dites doubles<sup>3,4</sup> est un sujet d'actualité qui met au défi les procédés expérimentaux et théoriques. Il s'agit de la détection de signaux bien plus faibles que ceux qui sont issus d'un processus collisionnel standard, puisqu'ils sont les empreintes de deux transitions ayant lieu simultanément dans les deux molécules en interaction. De telles bandes déstructurées sont soupçonnées être des acteurs dans des processus atmosphériques. Afin de rendre ce signal observable, nous utilisons des mélanges de gaz ; ce processus double si rare peut alors avoir lieu dans des régions spectrales totalement vierges car dépourvues de toute structure spectrale en provenance des espèces séparées. Nous

Pour ce qui est des gaz atomiques<sup>5,6</sup>, les mélanges<sup>7,8</sup> n'avaient jusqu'alors pas été explorés en spectroscopie Raman. Tout comme pour une paire de molécules, une paire d'atomes peut engendrer un spectre isotrope ou anisotrope et ces signatures sont révélées par notre montage. A l'origine de ces spectres on trouve les deux invariants du tenseur de la polarisabilité induite,  $\Delta\alpha$ . Celle-ci, étant le terme dont diffère la polarisabilité d'une paire de particules de la somme des polarisabilités de ces particules, dépend aussi de la séparation entre elles. Sa connaissance détermine plusieurs grandeurs macroscopiques telles que le coefficient du viriel diélectrique, l'indice de réfraction ou la constante de Kerr. Nous comparons nos résultats expérimentaux avec des résultats théoriques obtenus à l'aide de calculs quantiques réalisés au moyen de procédures numériques sophistiquées développées sur place. Sur le plan théorique, une méthode novatrice d'inversion spectrale a été développée pour palier les défauts de certains modèles existants, mis en évidence par la confrontation directe entre théorie et expérience.

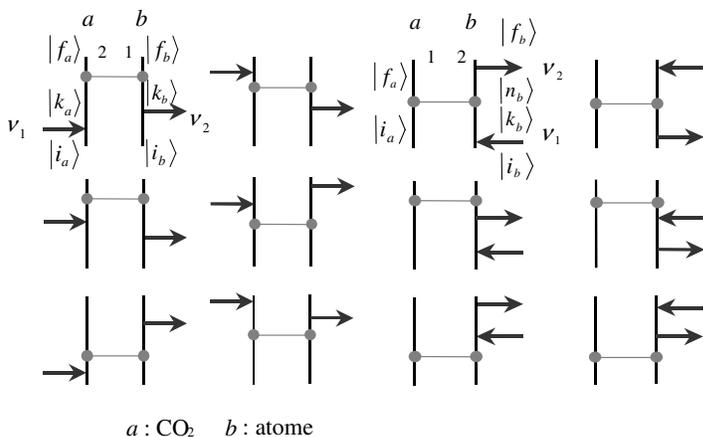


Fig. 3. Diagrammes impliqués dans notre approche graphique nouvelle. Les six diagrammes de gauche illustrent la moitié des situations possibles relatives au mécanisme dipôle induit quadripôle. Les six graphiques restants peuvent être obtenus à partir de ceux de gauche par un changement de sens des vecteurs (photons) impliqués. Les six diagrammes de droite indiquent toutes les possibilités relatives à un nouveau mécanisme non-linéaire que nous avons mis en évidence.

Par ailleurs, une théorie diagrammatique générale a été développée pour décrire les propriétés collisionnelles induites<sup>9</sup>. Cette théorie, qui met en jeu un nombre  $M$  arbitraire de couplages du type molécule-molécule ainsi qu'un nombre  $N$  de couplages du type molécule-photon, est une extension significative des théories graphiques existantes en optique non-linéaire car elle décrit de manière exhaustive les mécanismes de polarisation induite. Les molécules, dans cette théorie, sont traitées de manière quantique, le champ électro-magnétique ayant quant à lui subi implicitement la seconde quantification en régime non-relativiste. Grâce à notre développement théorique, des processus aussi différents que l'absorption induite par collisions,

la diffusion collisionnelle Raman, ou son homologue non-linéaire appelé diffusion hyper-Raman induite, sont vus et étudiés au moyen d'exemples instructifs spécifiques comme des cas particuliers de  $N = 1, 2$ , ou  $3$ , respectivement. Les résultats qui en découlent mettent en évidence des mécanismes nouveaux qui, en raison de l'absence de données satisfaisantes, avaient échappé jusqu'ici à la communauté scientifique.

<sup>1</sup>M. Chrysos, A.P. Kouzov, N.I. Egorova et F. Ratchet, *Exact low order classical moments in collision induced bands by linear rotors: CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. Lett. **100**, 133007 (2008)

<sup>2</sup>M. Chrysos, F. Ratchet, N. Egorova et A. Kouzov, *Intermolecular Raman spectroscopy long-range interactions: the CO<sub>2</sub>-Ar collision-induced  $\nu_3$  CO<sub>2</sub> band*, Phys. Rev. A **75**, 012707 (2007)

<sup>3</sup>I.A. Verzhbitskiy, M. Chrysos, F. Ratchet et A. Kouzov, *Evidence for double incoherent Raman scattering in binary gas mixtures: SF<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>*, Phys. Rev. A **81**, 012702 (2010)

<sup>4</sup>M. Chrysos et I. A. Verzhbitskiy, *Evidence for an isotropic signature in double vibrational collision-induced Raman scattering: A point-polarizable molecule model*, Phys. Rev. A **81**, 042705 (2010)

<sup>5</sup>M. Chrysos, S. Dixneuf et F. Ratchet, *On a singularity-free pair-polarizability anisotropy model for atomic gases*, J. Chem. Phys. **124**, 234303 (2006)

<sup>6</sup>M. Chrysos, S. Dixneuf et F. Ratchet, *Anisotropic collision-induced Raman scattering by Ne-Ne: Evidence for a nonsmooth spectral wing*, Phys. Rev. A **80**, 054701 (2009)

<sup>7</sup>S. Dixneuf, M. Chrysos et F. Ratchet, *Isotropic and anisotropic collision-induced Raman scattering by monoatomic gas mixtures: Ne-Ar*, Phys. Rev. A **80**, 022703 (2009)

<sup>8</sup>S. Dixneuf, M. Chrysos et F. Ratchet, *Anisotropic collision-induced Raman scattering by the Kr:Xe gas mixture*, J. Chem. Phys. **131**, 074304 (2009)

<sup>9</sup>A. Kouzov, M. Chrysos, F. Ratchet et N. Egorova, *Collision-induced spectroscopy with long-range intermolecular interactions: A diagrammatic representation and the invariant form of the induced properties*, Phys. Rev. A **74**, 012723 (2006)