

I N T R O D U C T I O N

Alors que la spectroscopie atomique et moléculaire, considérée comme une étude des niveaux énergétiques des systèmes microphysiques isolés, a atteint un stade interprétatif très avancé, particulièrement dans le domaine des transitions rotationnelles et vibrationnelles, il est loin d'en être de même lorsqu'on veut comprendre les mécanismes physiques qui déterminent la forme des profils spectraux dans les milieux denses, c'est-à-dire lorsque les interactions entre systèmes microphysiques ne sont plus négligeables. Dans ce cas, en effet, plusieurs difficultés surgissent, dues à la fois à notre connaissance très imparfaite des interactions moléculaires et à notre ignorance de la structure détaillée des phases condensées non cristallisées. Le caractère varié de ces difficultés fait en sorte que de nombreuses approches théoriques différentes sont possibles et que les travaux afférents sont souvent difficilement comparables, tant par le développement des calculs que par les considérations de départ. Néanmoins, on peut remarquer que la plupart des études théoriques de caractères rigoureux portent sur l'interprétation des spectres des milieux dilués, où l'on peut utiliser l'hypothèse suivant laquelle les interactions moléculaires se réduisent à des chocs de durée négligeable devant la durée d'une mesure; dans le cas contraire, il devient plus difficile de suivre par le calcul le comportement du système microphysique absorbant et d'en décrire les propriétés spectroscopiques. C'est en particulier le cas du spectre des gaz ionisés où la très grande portée des interactions coulombiennes fait en sorte que, même pour des densités très faibles, la particule optiquement active se trouve constamment en interaction avec un ou plusieurs autres perturbateurs. C'est aussi le cas des liquides et des solutions liquides même non ionisées où la faiblesse du rayon d'action des forces intermoléculaires est compensée par la très haute densité du milieu, comparée à celle de l'état gazeux.

Le présent travail n'est pas une mise au point bibliographique (on trouvera dans les références générales placées à la fin de l'ar-