

## PREMIERE PARTIE

METHODES DE LA SPECTROSCOPIE THEORIQUEa - Généralités.

La spectroscopie expérimentale est l'étude de l'interaction (émission, absorption, ou diffusion) entre une onde électromagnétique de fréquence connue ou un groupe d'ondes de fréquences contenues dans une petite bande passante  $d\omega$ , et un système matériel (atomes ou molécules isolés ou en interaction mutuelle). Ainsi les résultats d'une étude de spectroscopie expérimentale sont en général exprimés par la fonction densité spectrale  $I(\omega)$  ; où  $I(\omega)$  est l'intensité du rayonnement absorbé, émis, diffusé..., par unité de bande passante.

La spectroscopie théorique a pour but de rendre compte aussi fidèlement que possible de la fonction  $I(\omega)$  à partir de modèles représentant les systèmes matériels en interaction avec le rayonnement. On supposera dans tout ce qui suit que la fonction  $I(\omega)$  a été corrigée pour tenir compte des causes déformatrices inhérentes à l'appareil dispersif utilisé.

La notion fondamentale de la spectroscopie théorique, notion sous jacente à tous les calculs, est celle du bilan énergétique.

En effet, une expérience de spectroscopie peut être schématisée comme une expérience de collision dans laquelle on fait interagir pendant une durée  $T$  un ensemble d'ondes électromagnétiques et un système matériel et où l'on compare le contenu énergétique de l'onde (ou, dans une image quantique, le nombre de photons) avant et après son interaction avec le système matériel.

Quand le physicien s'intéresse plus au système matériel qu'à l'onde elle-même, dont il suppose alors la structure connue, il utilise cette onde électromagnétique (ou ce faisceau de photons) comme une sonde pour explorer les propriétés (principalement les niveaux énergétiques) du système matériel lui-même.