

# Table des matières

<b>Préface</b> . . . . .	9
Philippe KECKHUT	
<b>Avant-propos</b> . . . . .	11
<b>Chapitre 1. Généralités sur les diatomiques</b> . . . . .	17
1.1. Généralités sur la détection de molécules diatomiques . . . . .	17
1.1.1. Interaction rayonnement-matière pour la détection . . . . .	17
1.1.2. Diatomiques : observation, analyse et interprétation . . . . .	21
1.2. Hamiltonien d'une molécule diatomique . . . . .	24
1.3. Propriétés de symétrie d'une molécule diatomique . . . . .	29
1.3.1. Groupe de symétrie . . . . .	29
1.3.2. Symétrie des états électroniques . . . . .	33
1.3.3. Symétrie des fonctions d'onde totales . . . . .	36
1.4. Exemple de la molécule diatomique à deux électrons $H_2$ , $HD$ , $D_2$ . . . . .	43
1.4.1. Hamiltonien des isotopologues . . . . .	43
1.4.2. Approximation de Born et Oppenheimer . . . . .	45
1.4.3. Représentation adiabatique . . . . .	48
1.4.4. Représentation diabatique . . . . .	48
1.5. Conclusion . . . . .	49
1.6. Annexe . . . . .	49

<b>Chapitre 2. Niveaux d'énergie des diatomiques en phase gazeuse</b> . . . . .	<b>53</b>
2.1. Introduction. . . . .	53
2.2. Mouvement de vibration pure d'une molécule diatomique . . . . .	55
2.2.1. Oscillateur harmonique : traitement classique . . . . .	56
2.2.2. Oscillateur harmonique : aspect quantique . . . . .	59
2.2.3. Transitions entre deux niveaux vibrationnels : règles de sélection . . . . .	63
2.2.4. Opérateurs « création » et « annihilation » . . . . .	65
2.2.5. Oscillateur anharmonique . . . . .	66
2.2.6. Méthode de transformation de contact. . . . .	70
2.3. Mouvement de rotation d'une molécule diatomique rigide . . . . .	77
2.3.1. Rotateur rigide libre : traitement classique . . . . .	78
2.3.2. Rotateur rigide libre : aspect quantique . . . . .	78
2.3.3. Transitions entre deux niveaux rotationnels : règles de sélection . . . . .	82
2.4. Couplage vibration-rotation d'une molécule diatomique libre . . . . .	83
2.4.1. Rotateur non rigide . . . . .	83
2.4.2. Transitions rovibrationnelles : règles de sélection. . . . .	84
2.5. Annexe . . . . .	86
2.5.1. Les commutateurs. . . . .	86
2.5.2. Expressions de $p^n$ et $q^n$ en fonction des opérateurs $a$ et $a^\dagger$ . . . . .	86
2.5.3. Éléments de matrice de $p^n$ et $q^n$ . . . . .	87
2.5.4. Matrice de rotation et transitions rotationnelles . . . . .	90
<b>Chapitre 3. Profil et forme des raies spectrales</b> . . . . .	<b>91</b>
3.1. Introduction. . . . .	92
3.2. Modèles semi-classiques de calcul des paramètres d'élargissement des raies spectrales . . . . .	93
3.2.1. Description générale du système physique en interaction . . . . .	93
3.2.2. Expression générale du profil d'une raie spectrale . . . . .	93
3.2.3. Conséquences de l'invariance par rotation de l'opérateur de relaxation de Zwanzig . . . . .	99
3.2.4. Cadre semi-classique pour le calcul de la matrice de relaxation . . . . .	100
3.2.5. Paramètre d'élargissement en fonction de l'opérateur de diffusion . . . . .	104
3.2.6. Calcul de la section efficace différentielle $S(b,v)$ . . . . .	105
3.2.7. Énergie potentielle d'interaction . . . . .	109
3.2.8. Trajectoire relative des molécules . . . . .	113

3.2.9. Expression de $S(b,v)$ en termes de fonctions de résonance . . . . .	117
3.3. Forme vraie, profil et intensité d'une raie d'absorption . . . . .	120
3.4. Profil de raie . . . . .	122
3.4.1. Profil de Lorentz . . . . .	123
3.4.2. Profil de Gauss . . . . .	123
3.4.3. Profil de Voigt . . . . .	124
3.4.4. Profil de Galatry, de Nelkin-Ghatak et de Rautian-Sobelmann . . . . .	125
3.5. Conclusion . . . . .	126
3.6. Annexe . . . . .	127
3.6.1. Le formalisme de Liouville . . . . .	127
3.6.2. Les coefficients de Clebsch-Gordan et les symboles $3j$ de Wigner . . . . .	128
3.6.3. Les termes du développement de la section efficace différentielle $S(b,v)$ . . . . .	129
<b>Chapitre 4. Spectres d'une diatomique en phase condensée . . . . .</b>	<b>131</b>
4.1. Introduction . . . . .	131
4.2. Modèle d'inclusion . . . . .	133
4.2.1. Énergie d'interaction binaire . . . . .	134
4.2.1.1. Contribution dispersion-répulsion . . . . .	136
4.2.1.2. Contribution électrostatique . . . . .	137
4.2.1.3. Contribution d'induction . . . . .	139
4.2.2. Lakhli-Dahoo : modèle d'inclusion . . . . .	141
4.3. Nanocage de gaz rare . . . . .	141
4.3.1. Les gaz rares à l'état solide . . . . .	141
4.3.2. Dynamique du réseau cfc parfait (réseau de Bravais). . . . .	144
4.3.3. Fonction de Green du cristal monoatomique parfait . . . . .	147
4.4. Inclusion d'une molécule dans une matrice de gaz rare . . . . .	149
4.4.1. Méthode de déformation . . . . .	149
4.4.2. Équilibre du cristal dopé . . . . .	151
4.5. Hamiltonien général et séparation des mouvements . . . . .	153
4.5.1. Hamiltonien du système . . . . .	153
4.5.2. Séparation des mouvements du système optique et du bain dans l'approximation de la matrice rigide . . . . .	155
4.5.3. Mode vibrationnel . . . . .	155
4.5.4. Modes orientationnels . . . . .	157
4.5.4.1. Rotation peu perturbée . . . . .	158
4.5.4.2. Libration . . . . .	160
4.5.5. Système optique actif . . . . .	164
4.5.6. Modes translationnels . . . . .	165

4.5.7. Couplage modes optiques-bain . . . . .	168
4.6. Coefficient d'absorption infrarouge . . . . .	168
4.6.1. Expression générale . . . . .	168
4.6.2. Représentation de Heisenberg . . . . .	169
4.6.3. Moyenne et fonctions de corrélation . . . . .	173
4.6.4. Spectre barres ou spectre de Dirac . . . . .	175
4.6.5. Profil spectral . . . . .	176
4.7. Conclusion . . . . .	177
4.8. Annexe . . . . .	177
4.8.1. Expression de la contribution dispersion-répulsion de l'énergie d'interaction binaire tronquée au 4 <sup>e</sup> ordre . . . . .	177
4.8.2. Matrice de rotation . . . . .	178
4.8.3. Correction aux valeurs propres de l'hamiltonien d'orientation (1)	178
4.8.4. Correction aux valeurs propres de l'hamiltonien d'orientation (2)	179
<b>Chapitre 5. Applications à HCl, CO, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> . . . . .</b>	<b>181</b>
5.1. La molécule hétéronucléaire HCl isolée et en matrice . . . . .	181
5.1.1. Molécule en phase gazeuse . . . . .	181
5.1.2. Molécule piégée en matrice de gaz rare . . . . .	183
5.2. Sonder par LIDAR des molécules homonucléaires terrestres N <sub>2</sub> et O <sub>2</sub> .	185
5.3. La molécule hétéronucléaire CO piégée en matrice et adsorbée sur un substrat de graphite (1 000) à basse température . . . . .	189
5.3.1. Molécule piégée en matrice de gaz rare . . . . .	189
5.3.2. Molécule adsorbée sur un substrat de graphite . . . . .	190
5.3.3. Énergie d'interaction molécule-graphite . . . . .	192
5.3.3.1. Contribution dispersion-répulsion . . . . .	192
5.3.3.2. Contributions électrostatique et d'induction . . . . .	193
5.3.4. Observables d'adsorption à basse température . . . . .	193
5.3.4.1. Énergie d'adsorption . . . . .	195
5.3.4.2. Constante de diffusion . . . . .	196
5.4. Conclusion . . . . .	197
<b>Bibliographie . . . . .</b>	<b>199</b>
<b>Index . . . . .</b>	<b>209</b>