

Table des matières

Préface	9
Philippe KECKHUT	
Avant-propos	11
Chapitre 1. Généralités sur les diatomiques	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

Chapitre 2. Niveaux d'énergie des diatomiques en phase gazeuse	53
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
Chapitre 3. Profil et forme des raies spectrales	91
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
Chapitre 4. Spectres d'une diatomique en phase condensée	131
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 ^e 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
Chapitre 5. Applications à HCl, CO, O₂ et N₂	181
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 ₂ et O ₂	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
Bibliographie	199
Index	209