

Table des matières

Préface	1
Céline REYLE	
Avant-propos	3
Chapitre 1. Symétrie des molécules triatomiques.	9
1.1. Introduction.	9
1.2. Groupe de symétrie de l'hamiltonien d'une molécule triatomique . . .	11
1.3. Symétrie de la molécule triatomique non linéaire (O_3)	14
1.3.1. Molécule non linéaire non symétrique O_3 ($^{16}O^{16}O^{18}O$ (668)) . . .	17
1.3.2. Molécule non linéaire symétrique O_3 ($^{16}O^{16}O^{16}O$ (666))	18
1.3.3. Symétrie des états propres d'une molécule non linéaire	19
1.4. Symétrie de la molécule triatomique linéaire (CO_2)	24
1.4.1. Molécule linéaire non symétrique CO_2 ($^{16}O^{12}C^{18}O$ (628))	26
1.4.2. Molécule linéaire symétrique CO_2 ($^{16}O^{12}C^{16}O$ (626)).	28
1.5. Règles de sélection	30
1.5.1. Symétrie des états propres d'une molécule triatomique compte tenu des spins des noyaux	31
Chapitre 2. Niveaux d'énergie des molécules triatomiques en phase gazeuse	35
2.1. Introduction.	36
2.2. Mouvements de vibration-rotation d'une molécule isolée	37
2.3. Mouvements de vibration d'une triatomique isolée	44
2.3.1. Molécule triatomique non linéaire	46

2.3.2. Molécule triatomique linéaire	47
2.3.3. Introduction des hamiltoniens perturbatifs H_1, H_2, H_3, \dots	49
2.3.4. Transitions entre deux niveaux vibrationnels : règles de sélection	49
2.4. Mouvement de rotation d'une molécule rigide isolée	51
2.4.1. Molécule triatomique linéaire	53
2.4.2. Molécule toupie symétrique	54
2.4.3. Molécule triatomique non linéaire	55
2.4.4. Transitions entre niveaux rotationnels	59
2.5. Niveaux d'énergie de vibration-rotation d'une triatomique isolée	59
2.6. Transitions rovibrationnelles : règles de sélection	61
2.6.1 Moment dipolaire en fonction des coordonnées normales	63
2.6.1.1. Molécule linéaire CO_2 (XY_2)	63
2.6.1.2. Molécule linéaire N_2O (XYZ)	63
2.6.1.3. Molécule non linéaire O_3 (XY_2)	64
2.6.1.4. Molécule non linéaire HDO (XYZ)	64
2.6.1.5. Règles de sélection pour la molécule N_2O (XYZ)	65
2.6.1.6. Règles de sélection pour la molécule CO_2 (XY_2)	66
2.6.1.7. Règles de sélection pour la molécule HDO (XYZ)	67
2.6.1.8. Règles de sélection pour la molécule O_3 (XY_2)	67
2.6.1.9. Règles de sélection pour les niveaux en résonance	68
2.6.1.10. Poids statistiques dans l'échange des noyaux (XY_2)	68
2.7. Annexe	69
2.7.1. Matrice de rotation	69
2.7.2. Hamiltoniens perturbatifs de vibration et de couplage vibration-rotation	71
2.7.3. Composantes du moment angulaire \vec{J}	72
2.7.4. Hamiltonien de rotation d'une toupie symétrique	73
2.7.5. Éléments de la matrice de rotation	73
2.7.6. Constantes anharmoniques vibrationnelles	75

Chapitre 3. Nanocages de clathrates 79

3.1. Introduction	80
3.2. Structures des clathrates	81
3.3. Modèle d'inclusion d'une molécule triatomique dans une nanocage de clathrate	83
3.3.1. Modèle d'inclusion	84
3.3.2. Énergie potentielle d'interaction	85
3.4. Modèle thermodynamique des clathrates hydrates de gaz	88

3.4.1. Fractions d'occupation et constantes de Langmuir	88
3.4.2. Détermination des constantes de Langmuir.	89
3.4.3. Application aux molécules triatomiques	90
3.4.3.1. Conditions et étapes du calcul	91
3.5. Spectre infrarouge d'une triatomique en matrice de clathrate	94
3.5.1. Coefficient d'absorption infrarouge	94
3.5.2. Hamiltonien du système et séparation des mouvements	94
3.5.3. Mouvement de vibration.	98
3.5.4. Mouvement d'orientation	99
3.5.5. Mouvement de translation.	100
3.5.6. Spectres barres.	100
3.6. Application à la molécule CO ₂	102
3.6.1. Mouvement de vibration.	102
3.6.2. Mouvement d'orientation	104
3.6.2.1. CO ₂ -sI-petite cage	104
3.6.2.2. CO ₂ -sI-grande cage	106
3.6.3. Mouvement de translation.	111
3.6.4. Spectres barres.	111
3.7. Annexe	115
3.7.1. Éléments de matrice d'orientation non nuls servant au calcul des corrections aux énergies à l'ordre 1 de perturbations	115
3.7.2. Correction aux énergies propres de l'hamiltonien d'orientation.	116
3.7.2.1. CO ₂ -petite cage	116
3.7.2.2. CO ₂ -grande cage	117
3.7.3. Expressions des composantes du vecteur dérivées du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales de vibrations.	118
3.7.4. Expressions des éléments de transitions orientationnelles dans l'approximation des librateurs harmoniques	119
3.7.4.1. CO ₂ -petite cage	119
3.7.4.2. CO ₂ -grande cage	120

Chapitre 4. Nanocages de matrices de gaz rare 123

4.1. Introduction.	124
4.2. Modèle théorique molécule-matrice	126
4.2.1. Modèle d'inclusion de site.	126
4.2.2. Potentiel atome-atome du type LJ 12-6	128
4.2.2.1. Calcul des paramètres atome-atome dans une matrice d'argon	129
4.2.2.2. Calcul de l'énergie du système molécule-matrice d'argon	129

4.2.2.3. Calcul des éléments de matrice de rotation et changement de référentiel	131
4.2.3. Distorsion du site	132
4.2.3.1. Calcul de la distorsion des atomes de la matrice	133
4.2.4. Couplages du système molécule-matrice	134
4.2.5. Déplacements des fréquences vibrationnelles	135
4.2.6. Calcul des modes orientationnels.	138
4.2.7. Spectre barres et profil spectral.	140
4.3. Application à la molécule triatomique	142
4.3.1. La molécule triatomique C_3	142
4.3.1.1. Configurations d'équilibre en matrice distordue	142
4.3.1.2. Mouvements d'orientation et schémas des niveaux basses fréquences	145
4.3.1.3. Site simple ($n = 1$)	146
4.3.1.4. Site double ($n = 2$)	147
4.3.1.5. Spectre infrarouge	148
4.3.2. Molécule triatomique non linéaire O_3	150
4.3.2.1. Études et spectres expérimentaux	150
4.3.2.2. Calculs des configurations O_3 : matrices	151
4.3.2.3. Distorsion des matrices	152
4.3.2.4. Mouvements d'orientation et schémas des niveaux basses fréquences	153
4.3.2.5. Sites simple ($n = 1$) et double ($n = 2$)	153
4.3.2.6. Spectres calculés	155
4.4. Annexe : programme pour déterminer la configuration d'équilibre d'une molécule O_3 dans une nanocage de matrice de gaz rare.	156

Chapitre 5. Effet des nanocages sur la vibration 161

5.1. Introduction.	161
5.2. Modèle théorique molécule-matrice	162
5.3. Calcul du déplacement des fréquences vibrationnelles	163
5.3.1. Principe du calcul	164
5.3.2. Application du programme MAPLE.	167
5.3.2.1. Modèle d'inclusion de site	167
5.3.2.2. Position de la molécule à la configuration d'équilibre dans une matrice d'argon	167
5.3.2.3. Calcul des paramètres atome-atome dans une matrice d'argon.	169

5.3.2.4. Effet de matrice sur le potentiel en fonction des coordonnées normales	169
5.3.2.5. Calcul de l'énergie du système molécule-matrice d'argon .	170
5.4. Application à la molécule triatomique linéaire	171
5.4.1. Étude expérimentale des triatomiques linéaires (CO ₂ , N ₂ O) . . .	172
5.4.2. Calcul du déplacement des fréquences du mode dégénéré ν_2 . . .	173
5.4.3. Résultats des calculs sur les triatomiques linéaires (CO ₂ , N ₂ O) . .	175
5.4.3.1. Configuration d'équilibre et position de la molécule dans la matrice	175
5.4.3.2. Distorsion de la matrice de gaz rare	176
5.4.3.3. Effet de matrice sur le potentiel en fonction des coordonnées normales	177
5.4.3.4. Couplages entre la molécule et la matrice	179
5.5. Annexe	180
5.5.1. Passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées normales	180
5.5.2. Programme MAPLE pour le déplacement des modes de fréquences de vibrations d'une molécule de CO ₂ dans une nanocage de matrice de gaz rare	183

Chapitre 6. Adsorption sur un substrat de graphite 191

6.1. Molécule adsorbée sur un substrat de graphite (1000) à basse température	191
6.1.1. Contexte astrophysique	191
6.1.2. Molécule adsorbée sur un substrat de graphite	193
6.1.3. Énergie d'interaction molécule-substrat de graphite	195
6.1.3.1. Contribution dispersion-répulsion	195
6.1.3.2. Contributions électrostatique et d'induction	196
6.2. Observables d'adsorption à basse température	197
6.2.1. Configuration d'équilibre et surface d'énergie potentielle	197
6.2.1.1. Molécule HCN	197
6.2.1.2. Molécule H ₂ O	198
6.2.2. Énergie d'adsorption	199
6.2.3. Constante de diffusion	200
6.3. Énergie d'interaction entre deux molécules	201
6.3.1. Contribution électrostatique	203
6.3.2. Contribution d'induction	206
6.3.3. Contribution dispersion-répulsion	207
6.4. Annexe	207

6.4.1. Expressions des tenseurs d'action	207
6.4.2. Moments multipolaires et polarisabilité dipolaire d'une molécule par rapport au repère fixe (absolu)	210
6.4.3. Code en langage FORTRAN pour le calcul de l'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules	210
Bibliographie	223
Index	233