

# Table des matières

<b>Préface</b> . . . . .	1
Vincent BOUDON	
<b>Avant-propos</b> . . . . .	3
<b>Chapitre 1. Théorie des groupes en spectroscopie infrarouge</b> . . . . .	11
1.1. Introduction . . . . .	11
1.2. Groupe de symétrie ponctuel d'une molécule . . . . .	12
1.2.1. Opérations de symétrie et éléments de symétrie d'une molécule . . . . .	13
1.2.2. Groupe de symétrie ponctuel et lois de composition . . . . .	16
1.3. Représentations par des matrices carrées (groupe général linéaire d'ordre $n$ sur $R$ ou $C$ : $GL_n(R)$ ou $GL_n(C)$ ) . . . . .	20
1.3.1. Représentations irréductibles . . . . .	20
1.3.1.1. Cas de la molécule $NH_3$ . . . . .	21
1.3.2. Représentations équivalentes . . . . .	23
1.4. Tables de caractères et théorèmes fondamentaux . . . . .	24
1.4.1. Tables de caractères, classes et représentations irréductibles . . . . .	24
1.4.2. Représentation irréductible du groupe $C_{3v}$ . . . . .	26
1.4.3. Lemme de Schur . . . . .	28
1.4.4. Théorème d'orthogonalité et de normalisation . . . . .	28
1.4.5. Orthogonalité des lignes . . . . .	29
1.4.6. Orthogonalité des colonnes . . . . .	30
1.4.7. Décomposition d'une représentation réductible sur une base irréductible . . . . .	31
1.4.8. Opérateurs de projection de représentations irréductibles . . . . .	31

1.4.9. Caractères de représentations irréductibles du produit direct de deux groupes . . . . .	32
1.5. Groupe de symétrie des rotations en bloc d'une molécule . . . . .	33
1.6. Groupe de symétrie complet de l'hamiltonien d'une molécule . . . . .	36
1.6.1. Opérations de permutations . . . . .	37
1.6.2. Groupe de permutation $S_n$ . . . . .	38
1.6.3. Groupe de permutation nucléaire complet ( $G^{\text{CNP}}$ ) d'une molécule . . . . .	40
1.6.4. Groupe d'inversion $\epsilon$ et opérations d'inversion $E^*$ et de permutation-inversion $P^*$ . . . . .	40
1.6.5. Groupe de permutation-inversion $G^{\text{CNPI}}$ . . . . .	41
1.6.6. Groupe $SO(3)$ isomorphe au groupe de permutation-inversion $G^{\text{CNPI}}$ . . . . .	42
1.7. Corrélation entre le groupe de rotation et un groupe de symétrie ponctuel d'une molécule . . . . .	44
1.8. Exemple d'application de la théorie des groupes . . . . .	50
1.9. Conclusion . . . . .	50
1.10. Annexes : groupes et algèbre de Lie $SU(2)$ et $SO(3)$ . . . . .	51
1.10.1. Groupes $SU(2)$ et $SO(3)$ . . . . .	51
1.10.1.1. Relation entre le groupe $SU(2)$ et le groupe $SO(3)$ . . . . .	51
1.10.1.2. Représentations de $SU(2)$ et de $SO(3)$ . . . . .	52
1.10.2. Algèbre de Lie et $SO(3)$ . . . . .	53
1.10.2.1. Définition d'une algèbre . . . . .	53
1.10.2.2. Générateurs des éléments du groupe $SO(3)$ . . . . .	53
1.10.2.3. Définition d'une algèbre de Lie . . . . .	54
1.10.2.4. Algèbre de Lie de $SU(2)$ et de $SO(3)$ . . . . .	54

<b>Chapitre 2. Symétrie de molécules toupies symétriques et sphériques . . . . .</b>	<b>57</b>
2.1. Introduction . . . . .	58
2.2. Groupe de symétrie de l'hamiltonien d'une molécule . . . . .	59
2.3. Symétrie de $NH_3$ et ses isotopologues $ND_3$ , $NHD_2$ et $NDH_2$ . . . . .	66
2.3.1. Groupe de symétrie des molécules toupies symétriques $NH_3$ et $ND_3$ . . . . .	66
2.3.2. Groupe de symétrie des molécules toupies asymétriques $NHD_2$ et $NDH_2$ . . . . .	68
2.3.3. Groupe de symétrie du groupe complet compte tenu de l'inversion . . . . .	69
2.4. Symétrie de $CH_4$ et de ses isotopologues $CD_4$ , $CHD_3$ , $CDH_3$ et $CH_2D_2$ . . . . .	71
2.4.1. Groupe de symétrie des toupies sphériques $CH_4$ et $CD_4$ . . . . .	71

2.4.2. Groupe de symétrie des toupies symétriques $\text{CHD}_3$ et $\text{CDH}_3$ . . . . .	73
2.4.3. Groupe de symétrie de la toupie asymétrique $\text{CH}_2\text{D}_2$ . . . . .	74
2.5. Groupe de symétrie du groupe complet CNPI . . . . .	74
2.6. Conclusion . . . . .	78

### Chapitre 3. Profils de raies, symétries et règles de sélection par la théorie des groupes . . . . .

79

3.1. Introduction. . . . .	80
3.2. Symétries des états propres de l'hamiltonien d'ordre zéro . . . . .	82
3.3. Intensité des raies de vibration-rotation et spectre barres . . . . .	84
3.4. Opérateur de transition pour les règles de sélection . . . . .	87
3.5. Opérateur moment dipolaire et profil de raie . . . . .	90
3.6. Représentations irréductibles des vibrations des molécules . . . . .	94
3.6.1. Procédure pour décomposer la représentation réductible. . . . .	94
3.6.2. Cas des toupies symétriques $\text{XY}_3$ et $\text{XZY}_3$ ( $\text{NH}_3$ , $\text{ND}_3$ , $\text{CDH}_3$ , $\text{CHD}_3$ ) . . . . .	96
3.6.3. Cas de la toupie sphérique $\text{XY}_4$ ( $\text{CH}_4$ , $\text{CD}_4$ ) . . . . .	100
3.6.4. Cas de la toupie asymétrique $\text{XY}_2\text{Z}_2$ ( $\text{CH}_2\text{D}_2$ ) . . . . .	102
3.6.5. Cas de la toupie asymétrique $\text{XY}_2\text{Z}$ ( $\text{NDH}_2$ ou $\text{NHD}_2$ ) . . . . .	105
3.6.6. Cas de l'inversion pour $\text{NH}_3$ , $\text{ND}_3$ , $\text{NDH}_2$ et $\text{NHD}_2$ . . . . .	105
3.7. Types de vibrations des représentations irréductibles . . . . .	106
3.7.1. Cas des toupies symétriques $\text{XY}_3$ et $\text{XZY}_3$ ( $\text{NH}_3$ , $\text{ND}_3$ , $\text{CDH}_3$ , $\text{CHD}_3$ ) . . . . .	106
3.7.2. Cas de la toupie sphérique $\text{XY}_4$ ( $\text{CH}_4$ , $\text{CD}_4$ ) . . . . .	113
3.7.3. Cas de la toupie asymétrique $\text{XY}_2\text{Z}_2$ ( $\text{CD}_2\text{H}_2$ ) . . . . .	117
3.7.4. Cas de la toupie asymétrique $\text{XY}_2\text{Z}$ ( $\text{NDH}_2$ ou $\text{NHD}_2$ ) . . . . .	120
3.8. Symétries de l'hamiltonien de rotation et de spin . . . . .	123
3.8.1. Degrés de liberté vibroniques de $\text{NH}_3$ et $\text{CH}_4$ . . . . .	123
3.8.2. Degrés de liberté rovibroniques. . . . .	126
3.8.3. Degrés de liberté de rotation . . . . .	128
3.8.4. Degrés de liberté de spin. . . . .	135
3.8.5. Règles de sélection IR et Raman pour les niveaux de rotation . . . . .	145
3.9. Conclusion . . . . .	146
3.10. Annexe : absorption et émission d'une molécule en phase gazeuse . . . . .	146

### Chapitre 4. Niveaux d'énergie des toupies symétriques en phase gazeuse . . . . .

151

4.1. Introduction. . . . .	152
4.2. Mouvements de vibration-rotation d'une toupie symétrique isolée . . . . .	153

4.3. Mouvements de vibrations d'une toupie symétrique pyramidale isolée . . . . .	158
4.3.1. Fonctions énergies cinétique et potentielle . . . . .	158
4.3.1.1. Coordonnées cartésiennes. . . . .	158
4.3.2. Oscillateurs harmoniques – Traitement classique . . . . .	160
4.3.2.1. Coordonnées internes . . . . .	161
4.3.2.2. Hypothèse des forces centrales. . . . .	162
4.3.2.3. Hypothèse des forces de valences . . . . .	164
4.3.2.4. Coordonnées de symétrie . . . . .	166
4.3.3. Séparation des modes vibrationnels . . . . .	172
4.3.4. Oscillateurs harmoniques – Traitement quantique. . . . .	173
4.3.5. Vibrations moléculaires hors approximation harmonique . . . . .	177
4.3.6. Phénomène d'inversion intrinsèque de certaines molécules pyramidales de type $XY_3$ . . . . .	178
4.3.7. Transitions entre deux niveaux vibrationnels : règles de sélection . . . . .	181
4.4. Mouvement de rotation d'une molécule toupie symétrique rigide isolée . . . . .	183
4.4.1. Hamiltonien cinétique de rotation et schéma des niveaux d'énergie . . . . .	183
4.4.2. Transitions entre deux niveaux rotationnels : règles de sélection . . . . .	185
4.5. Niveaux d'énergie rovibrationnels d'une toupie symétrique isolée et règles de sélection . . . . .	187
4.6. Application à la molécule d'ammoniac $NH_3$ . . . . .	189
4.6.1. Caractéristiques géométriques, rotationnelles et vibrationnelles . . . . .	189
4.6.2. Mouvements de vibrations dans l'approximation harmonique . . . . .	190
4.6.3. Mouvements de vibrations hors approximation harmonique. . . . .	193
4.6.4. Mode de vibration-inversion . . . . .	194
4.6.5. Moment dipolaire en fonction des coordonnées normales . . . . .	196
4.7. Annexes . . . . .	197
4.7.1. Matrice de rotation . . . . .	197
4.7.2. Expressions des constantes de forces . . . . .	197
4.7.3. Moments de transitions rotationnelles . . . . .	201
4.7.4. Valeurs des constantes de forces vibrationnelles anharmoniques non nulles et vecteurs propres corrigés . . . . .	203
<b>Chapitre 5. La toupie sphérique <math>CH_4</math>. . . . .</b>	<b>207</b>
5.1. Introduction. . . . .	207
5.2. Caractéristiques de la molécule $CH_4$ en phase gazeuse . . . . .	211

5.3. Formalisme tensoriel dans le cas de la molécule $\text{CH}_4$ . . . . .	214
5.3.1. Orientation de $\text{SO}(3)$ dans $T_d$ . . . . .	216
5.3.2. Opérateurs tensoriels de vibration . . . . .	219
5.3.2.1. Oscillateur isotrope à deux dimensions . . . . .	220
5.3.2.2. Oscillateur isotrope à trois dimensions . . . . .	225
5.3.2.3. Formalisme tensoriel de Dijon . . . . .	226
5.3.3. Opérateurs tensoriels de rotation . . . . .	228
5.3.4. Opérateurs tensoriels rovibrationnels . . . . .	231
5.3.5. Expression de l'hamiltonien rovibrationnel . . . . .	231
5.3.6. Expression des fonctions d'ondes de vibration . . . . .	232
5.3.7. Expression des fonctions d'ondes de rotation . . . . .	232
5.3.8. Expression des fonctions d'ondes rovibrationnelles . . . . .	234
5.4. Application à la molécule $\text{CH}_4$ . . . . .	234
5.4.1. Moment de transition dipolaire électrique . . . . .	234
5.4.2. Polarisabilité . . . . .	237
5.5. Structure rotationnelle dans les niveaux vibrationnels dégénérés . . . . .	240
5.5.1. Niveau vibrationnel dégénéré $\nu_2 = 1$ . . . . .	241
5.5.2. Niveau vibrationnel dégénéré $\nu_s = 1$ ( $s = 3$ ou $4$ ) . . . . .	243
5.5.3. Interaction de Coriolis de vibration-rotation . . . . .	245
5.6. Conclusion . . . . .	248
5.7. Annexes . . . . .	249
5.7.1. Rappels de mécanique quantique . . . . .	249
5.7.2. Opérateurs « création » et « annihilation » . . . . .	252
5.7.3. Coefficients de Clebsch-Gordan et symboles $3j$ de Wigner . . . . .	253
5.7.4. Opérateurs tensoriels et théorème de Wigner-Eckart . . . . .	254
5.7.5. Hamiltonien en fonction des coordonnées normales sans dimensions jusqu'au 4 <sup>e</sup> ordre . . . . .	256
5.7.6. Hamiltonien transformé dans le cadre de la méthode de contact . . . . .	257

<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>261</b>
--------------------------------	------------

<b>Index</b> . . . . .	<b>273</b>
------------------------	------------