

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Saida
Faculté des sciences
Département de physique



Polycopié de cours

Destiné aux étudiants de licence et master, physique des rayonnements

Eléments de spectroscopie moléculaire

Elaboré par :

Dr. ZEMOULI Mostefa

Dr. DJA AFFRI Tayeb

Dr. SAADA OUI Fatiha

2021/2022

Table des matières

Préface	i
Introduction	1
Chapitre 1 : Structure électronique des molécules et vibration-rotation des molécules	10
I. Généralité sur la spectroscopie moléculaire.....	13
II. Les différentes spectroscopies.....	13
1. Spectroscopie moléculaire théorique.....	13
2. Spectroscopie moléculaire expérimentales.....	13
III. Les niveaux d'énergie des molécules.....	16
1. Les interactions intramoléculaires entre électrons et noyaux.....	16
2. Les différentes contributions à l'énergie interne.....	17
3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	18
IV. La vibration des molécules polyatomiques.....	18
1. Vibration des noyaux autour d'une configuration d'équilibre.....	18
2. Coordonnées normales.....	19
3. Conditions d'Eckart interprétation physique.....	20
V. L'énergie de vibration à l'approximation harmonique	22
VI. Les différentes classes des molécules.....	23
Liste des livres.....	24
Chapitre 2 : Oscillateur harmonique	25
Rappels sur l'oscillateur harmonique à 1 dimension	26
1) L'hamiltonien, les valeurs propres.....	26
2) Les éléments de matrice de p et q	27
3) La forme des fonctions d'onde en représentation (q).....	27
I. La vibration – rotation de la molécule diatomique	29
II. L'oscillateur harmonique à 2 dimensions.....	29
III. L'énergie de vibration de molécules polyatomique au second ordre	31
1) Formule générale	31
2) Cas des molécules triatomique linéaires	31
3) Cas des molécules triatomiques non-linéaires	32
Chapitre 3 : Vibration–rotation des molécules polyatomiques	34

I) Rotation des molécules polyatomique.....	35
1) Moment angulaire.....	35
2) Relations de commutation	35
3) Etats propres simultanés de \vec{J}^2, J_z, J_z	35
4) Angles d'Euler.....	37
5) Rotation rigide.....	38
6) Niveaux d'énergie.....	39
7) Rotations des molécules dans un état de vibration dégénéré.....	40
Chapitre 4 : Application de la théorie des groupe aux Vibration-rotation des	
molécules	42
I. Théories des groupes.....	43
1) Représentations	43
II. Les groups ponctuels.....	44
III. L'exemple des groupes axiaux d'ordres 3.....	46
IV. Exemples de groupes ponctuels pour d'autres molécules.....	
V. Tables de caractères des groupes ponctuels.....	48
VI. Types de symétrie pour les groupes axiaux.....	50
Ouvrage de base sur la théorie des groupes.....	52
Chapitre 5 : Application à des molécules de différentes symétries.....	53
I. Application de la théorie des groupes au problème de la vibration	54
1. Le groupe de recouvrement de la configuration de référence	54
2. Action d'une opération de symétrie R du groupe G.....	55
II. Détermination du type de symétrie des cordonnées normales	58
1. Position du problème compte tenu des conditions d'Eckart	58
2. Exemple de la molécule XY ₂ non linéaire	59
3. Caractères de la représentation engendrée par les 3N $\Delta\alpha_i$	62
III. Nombre de vibrations d'un type de symétrie donné	63
1. Réduction de la représentation D_{vib}	63
2. Les coordonnées normales des représentations irréductibles.....	63
3. Exemple de la molécule XY ₂ non linéaire	64
4. Cas général pour le groupe C _{3v}	65
5. Tables générales	67
IV. Cas des molécules linéaires, groupes C _{∞v} et D _{∞h}	74

V. Type de symétrie des états vibrationnels	75
1. Molécules linéaires du type XYZ.....	77
2. Molécules linéaires du type XY ₂	78
3. Molécule non linéaire du type XY ₂	79
4. Molécules du type XY ₃	80
5. Molécule sphérique du type XY ₄	81
6. Symétrie du produit de fonction d'onde vibrationnelles.....	82

Préface

La spectroscopie moléculaire ne peut être considérée comme le domaine privé du physicien ou du physico-chimiste qui se décrit comme spectroscopiste. Les chimistes organiques et inorganiques utilisent les spectromètres infrarouges et ultraviolets comme s'il s'agissait d'outils standards du métier. Les chimistes analytiques basent bon nombre de leurs techniques analytiques sur les méthodes de spectroscopie. De plus, presque tous les chimistes utilisent fréquemment des données de structure moléculaire, et une grande partie de celles-ci a été obtenue à partir de mesures de spectroscopie. On peut, il est vrai, faire un très large usage de la spectroscopie comme outil de caractérisation, d'identification et d'analyse des matériaux sans comprendre ou peu comprendre la manière dont le spectre observé est lié aux propriétés de l'absorbant ou de l'émetteur « molécules ». De même, les données sur les propriétés moléculaires peuvent être utilisées même si la manière dont elles ont été obtenues n'est pas comprise. La tendance de nombreux chimistes, qui ne sont pas des spectroscopistes moléculaires, à poursuivre ce manque d'appréciation de la théorie élémentaire de la spectroscopie moléculaire persiste, en partie, à cause du manque de matériel d'introduction approprié. Dans ce polycopié, le lecteur recevra ici la théorie de base qui rend compréhensible la relation entre la quantité et la longueur d'onde du rayonnement absorbé ou émis par un échantillon et les propriétés des molécules de l'échantillon. Une connaissance préalable de la mécanique quantique doit être supposé acquise par l'étudiant lecteur afin d'assimiler les concepts de base de la spectroscopie moléculaire. De la même manière, une partie de la théorie connue sous le nom de "théorie des groupes" est donnée et certaines analyses sont basées sur les méthodes de la théorie des groupes. L'utilisation de la mécanique quantique et de la théorie des groupes est soigneusement confinée à des domaines de valeur spécifique dans cette introduction à la spectroscopie. Cette introduction à la spectroscopie moléculaire montrera comment les spectres moléculaires peuvent être interprétés en termes de comportement moléculaire et comment, à partir de telles interprétations, des propriétés moléculaires peuvent être obtenues. Le niveau de compréhension de la théorie de la spectroscopie moléculaire que ce polycopié cherche à atteindre est celui à partir duquel l'étudiant peut entrer dans les ouvrages de référence spécialisés et la littérature de recherche sur la spectroscopie moléculaire. En fait, le but d'une grande partie du matériel présenté pourrait être considéré comme celui de faciliter l'accès de l'étudiant aux deux importants

livres de spectroscopie moléculaire, fréquemment mentionnés tout au long du livre, par G. Herzberg. On espère que l'étudiant sera capable de comprendre et d'apprécier le matériel de spectroscopie avancé et actuel si, après avoir étudié ce cours, il accorde une attention supplémentaire aux détails et à la nomenclature entourant un sujet particulier de spectroscopie. Avec ce bagage, le chimiste inorganique devrait, par exemple, être en mesure d'apprécier les guides très importants sur la nature de la liaison dans les composés de coordination qui sont maintenant basés, dans une large mesure, sur les résultats de la spectroscopie. Le chimiste organicien, pour utiliser un exemple précis, devrait être en mesure d'utiliser davantage les informations sur la nature et les énergies des états excités qui sont découvertes et analysées par le spectroscopiste. Ce polycopié est essentiellement destiné aux étudiants de graduation et post-graduation de licence et master, spécialité « physique des rayonnements » ou spectroscopie moléculaire ainsi qu'au étudiants chimistes. J'ai essayé dans ce polycopié de maintenir une introduction uniforme aux domaines de la spectroscopie rotationnelle, vibrationnelle et électronique qui intéressent généralement les chimistes. Plusieurs sections traitent en détail de sujets qui présentent peut-être un intérêt particulier plutôt que général.

Introduction

La spectroscopie moléculaire étudie dans quelles conditions les molécules d'un gaz interagissent avec un champ électromagnétique. On précise gaz car on sous entend que dans un première temps ou s'intéresse aux propriétés de la molécule isolée et que dans gaz à faible pression les interactions entre molécules sont suffisamment faibles pour qu'on puisse avec une très bonne approximation considérer que les molécules sont isolées (un jet présente une approximation encore meilleure de la molécule isolée). Mentionnons seulement que la spectroscopie des gaz denses, des liquides, des matières, des solides sont disciplines à part entière mais que dans leurs cas les aspects collectifs purement le pas sur les propriétés des individuelles qui sont en retour modifiées. L'interaction du champ électromagnétique avec une molécule peut conduire à des processus linéaires (champs faibles : spectroscopie classique linéaire). Dans le cas de diffusion nous nous intéressons à la diffusion avec changement de fréquence qui seul révèle les propriétés internes des molécules .on peut dans ce cas de diffusion inélastique ou l effet Raman à des processus non linéaire (champs fort). On sait que les molécules sont constituées de noyaux et électrons mais vu ensemble quelconque de noyaux et d'électrons se forme pas forcément une molécule .Dans certaines conditions cependant il peut exister des états liés du système de charges dans lequel les noyaux et les électrons constituent une molécule c'est –à-dire un ensemble relativement rigide possédant une structure relativement stable. Ces états liés sont associés à des niveaux d'énergies quantifiés et la spectroscopie moléculaire étudie les transitions entre ces niveaux.

I- Les différentes spectroscopies

La spectroscopie moléculaire théorique se fixe donc pour but

- De détermination les niveaux d'une molécule.
- D'établir les règles de sélection permanent de prévoir les transitions permises raies.
- De calcule les intensités de raies.
- De prévoir le profil de ces raies.

La spectroscopie moléculaire expérimentale consiste à enregistrer les spectres moléculaires. Les techniques utilisées dépendent.

- Du domaine spectral.
- De la résolution moléculaire.
- De type de processus étudié (émission, absorption, effet Raman, spectroscopie linéaire) ou (absorption à photon, effet Raman spectroscopie non linéaire)

Différentes classifications

- Par processus

- Emission
- Absorption
- Linéaire
- Non linéaire
- Par région spectrale
 - Micro-onde
 - Radio-frequence
 - Infrarouge
 - Visible-ultraviolet
- Par technique
- Détecteurs
 - œil
 - plaque photo
 - photo multiplicateurs
 - golay détecteur pneumatique IR , thermocouple
 - photoconducteurs InSb ,HgCdTe,
 - résistifs PbS
 - bolomètre submillimétrique
 - infrarouge proche Si dopé
 - Raman stimulé
 - Hyper Raman
 - Raman de résonance
 - Raman (révolution chimie analytique)
- Spectroscopie Laser :

Le laser est utilisé comme source d'excitation. Si laser est balayable , On peut mesurée la variation d'un phénomène en fonction de la fréquence excitatrice. Si le laser est balayable, on n'a pas besoin de disperser. On distingue :

- Résonance magnétique laser : le champ magnétique est \vec{B} fixe et le nombre d'onde σ varie ;
- Spectroscopie laser Starck : le champ électrique \vec{E} fixe et le nombre d'onde σ varie ;
- Résonance électrique laser ;
- Absorption saturée ;
- Spectroscopie de croisement de niveaux ;
- Spectroscopie d'anti croisement de niveaux ;
- Spectroscopie par battement quantique.

La spectrométrie « optique » classique

La spectrométrie optique classique utilise :

- *des dispositifs dispersifs tels que :*
 - Le spectrographe = prisme ou réseau+plaque photo (visible, UV).
 - Spectromètre= prisme ou réseau+détecteur.

Leur caractéristique est qu'on sépare spatialement les différentes longueurs d'onde λ .

- *Des dispositifs interférentiels*
 - Interféromètre : - Fabry. Pérot= étude locales, haut résolution
 - Michelson= infrarouge lointain.
 - Spectromètre à Gille : fentes d'entrée remplacées par des grilles.
 - Spectromètre SISAM (Michelson dont les miroirs sont remplacés par des réseaux).
 - Spectromètre par transformation de Fourier.

La spectrométrie laser

La spectroscopie laser remplace l'élément dispersif par une source monochromatique balayable en fréquence, on trouve :

- Lasers à colorants.
- Lasers à semi-conducteurs (diodes laser :Pb Sn Te,Ga,As..).

- Lasers à centres colorés.
- Spin flip, Raman laser : InSb pompé par Co et Co₂
- Génération IR, mélange de fréquence à l'aide de cristal non linéaire.

La spectrométrie micro-onde

La spectrométrie micro-onde utilise des source cohérentes (klystrons et harmoniques produits dans une jonction ou un cristal non linéaire), des guides d'onde, des cellules d'absorption et des détecteurs.

On peut faire de la spectroscopie vidéo (balayage de fréquence) et la spectroscopie Starck (modulation par champ électrique).

La spectrométrie hertzienne

On peut mentionner à ce propos les spectroscopies par résonance magnétique nucléaire RMN ou NMR(en chimie ¹³C, ¹H), par résonance électronique RPE ou EPR (en chimie électronique) et par résonance quadratique nucléaire RQN ou NQR(en chimie ³⁵Cl, ³⁷Cl).

Autres méthodes spectroscopique :

- Spectroscopie Zeeman (spectroscopie laser à résonance magnétique LMR).
- Spectroscopie Stark (spectroscopie laser Stark).
- Double résonance.
- Détection acoustique, spectroscopie opto-acoustique (opto-acoustique spectroscopy).
- Détection optogalvanique
- Spectroscopie maser sur jet moléculaire (beam maser spectrometry).

Dans tous les cas on n'observe jamais le profil théorique de la raie mais le résultat de la convolution de ce profil par la fonction d'appareil.

III- Les niveaux d'énergie des molécules

Une molécule est un ensemble de noyaux et d'électrons qui sont des particules caractérisées par :

	Charge	masse	Spin	Moment magnétique	Moment quadripolaire
noyaux	+Z _n e	m _n	I _n	μ _n ou g _n	Q _{αβ} ⁽ⁿ⁾

électrons	-e	m _e	1/2	μ _e ou g	
-----------	----	----------------	-----	---------------------	--

L'hamiltonien de ce système de charge peut s'écrire

$$H = T + V + H_{es} + H_{nfs}$$

T : énergie cinétique

$$V : \text{potentiel coulombien} \begin{cases} \text{électron - électron} \\ \text{noyau - noyau} \\ \text{électron - noyau} \end{cases}$$

H_{es} , es pour électron spin : Interaction du moment magnétique de électron avec le champ magnétique crée par le mouvement orbital des électrons (Interaction spin-orbital), par le mouvement orbital des noyaux ou par le moment magnétique de électrons (Interaction spin-spin).

H_{nfs} : nfs pour hyperfine structure : Interaction du moment magnétique ou quadripolaires des noyaux avec les champs internes de la molécule.

Le dernier terme correspond à des effets faibles qui apparaissent seulement dans le domaine des radio-fréquences à ultra haute résolution. L'avant dernier terme peut conduire à des effets plus importants (structure l'interaction spin-orbite) mais nous le négligeons dans ce cours.

H_{es} = Interaction des moments magnétiques des électrons avec le champ intramoléculaire

H_{so} : spin des électrons-champ magnétique crée par le mouvement arbitral des électrons ≡ interaction spin-orbite

H_{sr} : spin des électrons-champ magnétique crée par le mouvement des noyaux

H_{ss} : spin des électrons-spin des électrons

H_{nfs} = Interaction des moments magnétiques ou quadripolaires des noyaux avec le champ intramoléculaire.

H_{ns} = nuclear spin

H_{nso} : spin noyaux-orbite des électrons

H_{nsr} : spin noyaux-mouvement des noyaux

H_{nss} : spin noyaux-spin noyaux

H_{nsees} : spin noyaux-spin électrons

H_{quad} = moment quadripolaire des noyaux-gradient du champ électrique

On se limitera donc à

$$H = T + V_{\text{coulombien}}$$

On constate et c'est un fait d'expérience que les énergies propres associées à H peuvent en première approximation s'écrire :

$$\xi = E - E_T \cong E_e + E_v + E_r$$

Où E est l'énergie totale

E_T est l'énergie cinétique associée à la translation du centre de masse (mouvement de la molécule en bloc non qualifiée) et où E_e Energie électronique : Energie potentielle et cinétique des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes dans une position d'équilibre.

E_v Energie de vibration : Energie potentielle et cinétique des noyaux dans leur mouvement d'oscillation autan d'une configuration d'équilibre.

E_r Energie de rotation : Energie cinétique associée à la rotation en bloc de la molécule.

Ces trois énergies sont quantifiées et prennent des valeurs E_{ei}, E_{vj}, E_{rh} $i, j, h=0, \dots$

L'expérience montre que dans la très grande majorité des cas $\Delta E_e \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r$.

Ce qu'on peut traduire en disant que :

Le quantum d'énergie électronique est très supérieur au quantum d'énergie de vibration qui est lui-même très supérieur au quantum d'énergie de rotation

Lors d'une transition entre deux niveaux, la transition sera

$$h\nu = \xi' - \xi'' = E'_e - E''_e + E'_v - E''_v + E'_r - E''_r$$

Si $\begin{cases} E'_e = E''_e \\ E'_r = E''_r \end{cases}$: raie de rotation dont l'ensemble constitue le spectre de rotation pure

Si $E'_e = E''_e$: les raies forment une bande de vibration-rotation l'ensemble des bandes constitue le spectre de vibration rotation.

Si $E'_e \neq E''_e$: transition électronique formant un system de bandes où chaque bande est constituée de raies. L'ensemble des transitions électroniques constitue le spectre électronique.

L'unité habituelle spectroscopie est le nombre d'onde σ tel que $\frac{1}{\lambda} = \sigma = \frac{\nu}{c}$ et historiquement on a observé rapidement que les nombres d'ondes pouvaient se mettre sous forme d'une différence de deux termes dits termes spectraux ce qu'on traduit aujourd'hui par

$$\sigma = \frac{\xi'}{hc} - \frac{\xi''}{hc}$$

Les transitions entre les différents niveaux tombent dans les différentes régions de spectre électromagnétique.

Il est clair que la présentation précédente qui découple totalement le mouvement électronique du mouvement de vibration des noyaux est du mouvement de rotation en bloc de la molécule n'est qu'une approximation d'ordre zéro.

Cette séparation est possible car $m_e \ll m_n$

Ce qui revient à dire que les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux. Ceux-ci voient donc un potentiel électronique moyen et les électrons peuvent être traités en supposant les noyaux fixes.

M_e masse de l'électron

M_n masse des noyaux

A distance mutuelle des noyaux $a \sim 10^{-8} \text{ cm} \sim 1 \text{ \AA}$

$$\frac{m_e}{m_n} \approx 10^{-3} - 10^{-5}$$

$$\Delta x \sim a \quad p \sim \Delta p \quad E_C \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

$\varepsilon_\ell \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$ C'est aussi l'ordre de grandeur de la séparation entre niveaux électroniques

$$\left. \begin{array}{l} \text{Moment d'inertie} \sim Ma^2 \\ \text{Carre du moment cinétique} = \hbar^2 \end{array} \right\} \varepsilon_{rot} \sim \frac{\hbar^2}{Ma^2}$$

Donc

$$\frac{\varepsilon_{rot}}{\varepsilon_\ell} \sim \frac{m}{M} \sim \dots$$

$$\varepsilon_{vib} \sim \hbar\Omega$$

On éloigne les noyaux de a : $E_{vib} \sim \frac{1}{2} M \Omega^2 a^2$

Ceci revient à séparer un atome de la molécule \Rightarrow accroissement de l'ordre ε_{elec}

$$M\Omega^2 a^2 \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

$$\varepsilon_{vib} \approx \frac{\hbar^2}{(mM)^{\frac{1}{2}} a^2} \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} \varepsilon_{elec}$$

$$\kappa \approx \left(\frac{m_e}{M_n}\right)^{\frac{1}{4}}$$

$$\varepsilon_{rot} \approx \kappa^2 \varepsilon_{vib} \approx \kappa^2 \varepsilon_{elec}$$

Séparation $E \Rightarrow$ fréquence classique $\frac{E}{\hbar}$

Mouvement des électrons 100 fois plus rapides que le mouvement de vibration des noyaux .

Vibration des noyaux 100 fois plus rapide du mouvement de rotation des noyaux.

Pendant une révolution de l'ensemble de la molécule, les noyaux effectuent 100 oscillations.

Si on reprend l'hamiltonien

$$H = T + V_{coulombien}$$

On peut écrire

$$H = H_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n) + H_n(\vec{r}_n)$$

$$H_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n) = -\frac{1}{2m_e} \sum_e \vec{\nabla}_e^2 + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn}$$

$$H_n(\vec{r}_n) = \sum_n -\frac{1}{2m_n} \vec{\nabla}_n^2$$

Si on connaît les éléments propre de H_e $\Psi_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n) = E_C(\vec{r}_n) \Psi_e(\vec{r}_e)$, on peut chercher les solutions de relations de H sous la forme

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_n) = \Psi_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n) \Psi_n(\vec{r}_n)$$

$$H\Psi = E_e(\vec{r}_n) \Psi_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n) \Psi_n(\vec{r}_n) + \Psi_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n) H_n(\vec{r}_n) \Psi_n(\vec{r}_n) + \dots = E_{ne} \Psi_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n) \Psi_n(\vec{r}_n)$$

Si on néglige les autres termes qui s'écrivent en fonction de $\vec{\nabla}_n \Psi_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n) \cdot \vec{\nabla}_n \Psi_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n)$, on doit donc résoudre pour le mouvement des noyaux

$$[H_n(\vec{r}_n) + E_e(\vec{r}_n)]\Psi_n(\vec{r}_n) = E_{ne}\Psi_n(\vec{r}_n)$$

$E_e(\vec{r}_n)$ est donc l'énergie potentielle qui gouverne le mouvement des noyaux. C'est la valeur propre de l'hamiltonien électronique à noyaux fixes.

L'approximation faite est l'approximation de Born-Oppenheimer elle n'est plus valable si les états électroniques sont voisins ou quasi dégénérés.

Chapitre 1

Structure électronique des molécules et vibration-rotation des molécules

- I. Généralité sur la spectroscopie moléculaire
- II. Les différentes spectroscopies
 - 1. Spectroscopie moléculaire théorique
 - 2. Spectroscopie moléculaire expérimentales
- III. Les niveaux d'énergie des molécules
 - 1. Les interactions intramoléculaires entre électrons et noyaux
 - 2. Les différentes contributions à l'énergie interne
 - 3. Approximation de Born-Oppenheimer
- IV. La vibration des molécules polyatomiques
 - 1. Vibration des noyaux autour d'une configuration d'équilibre
 - 2. Coordonnées normales
 - 3. Conditions d'Eckart interprétation physique
- V. L'énergie de vibration à l'approximation harmonique
- VI. Les différentes classes des molécules

Figures : Spectre électromagnétique
 Contributions à l'énergie interne des molécules

Liste des livres

Schéma 1

(Spectre électromagnétique)

$$\lambda = c/\nu$$

$$\sigma = \frac{c}{\lambda} \quad E = h\nu = hc\sigma$$

$$1 \text{ cm}^{-1} \equiv 30 \text{ GHz} = 299792458 \text{ Hz}$$

$$10^{-3} \text{ cm}^{-1} \equiv 1 \text{ mK} \equiv 30 \text{ MHz}$$

$$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-4} \mu\text{m} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ eV} = 8065.49 \text{ cm}^{-1}$$

Domaine spectral	□□ (cm)	□□ (cm ⁻¹)	□□ (GHz)
Micro-ondes	0.3 – 30	3.3 – 0.033	100 – 1
Ondes millimétriques	0.05 – 0.3	20 – 3.3	600 – 100
Infrarouge lointain	50 μm – 1 mm	200 – 10	6000 – 300
Infrarouge	1 – 20 μm	10000 – 500	
Visible	0.4 – 0.8 μm	25000 – 12500	
Ultraviolet	□□□□□□□□		

Schéma 2
(Les différentes contributions à l'énergie interne)

I. Généralité sur la spectroscopie moléculaire

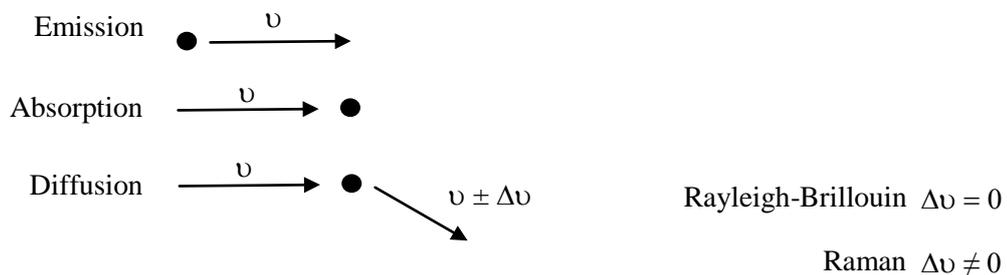
Etude des interactions entre une molécule isolée et un champ électromagnétique

Molécule isolée : modèle adapté pour les gaz à faible pression, Les jets représentent une approximation encore meilleure de la molécule isolée.

Spectroscopie de la molécule isolée par opposition aux spectroscopies des gaz denses, les liquides, des solides, des matrices où les aspects collectifs prennent le pas sur les propriétés individuelles.

Champ électromagnétique

- Processus linéaires, champ faible, spectroscopie linéaire



- Processus non-linéaires, champ forts, spectroscopie non-linéaire

On s'intéressera ici aux états liés d'un système noyaux + électrons qui constituent une molécule c'est-à-dire un ensemble relativement rigide possédant une structure relativement stable. Les niveaux d'énergie d'un tel système sont quantifiés et la spectroscopie moléculaire étudie les transitions entre ces niveaux.

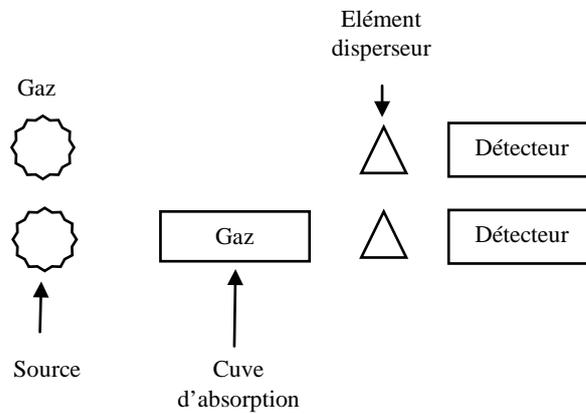
II. Les différentes spectroscopies

1. Spectroscopie moléculaire théorique

- Caractériser et déterminer les niveaux d'énergie d'une molécule.
- Etablir les règles de sélection permettant de prévoir les transitions permises \rightarrow rais.
- Calculer les intensités des rais.
- Prévoir les profils des rais dans le cas où les interactions entre différentes molécules sont faibles.

2. Spectroscopie moléculaire expérimentales

Ensemble des techniques permettant l'obtention de spectre moléculaire Nombreuses possibilités de classification :



- Par processus : $\left\{ \begin{array}{l} \text{linéaire} \\ \text{nonlinéaire} \end{array} \right.$
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{émission} \\ \text{absorption} \end{array} \right.$

- Par région spectrale : $\left\{ \begin{array}{l} \text{radio – fréquence ou hertzienne} \\ \text{micro – onde, millimétrique, submillimétrique} \\ \text{infrarouge (IR)} \\ \text{visible, ultraviolet (UV)} \end{array} \right.$

(Voir schéma du spectre électromagnétique)

- Par technique :

- Spectrométrie hertzienne (source cohérente, technique radio-fréquences)
 + Résonance magnétique nucléaire RMN (NMR) ^1H , ^{19}F , ^{13}C
 Résonance paramagnétique électronique RPE (EPR) e^- célibataire
 Résonance quadripolaire nucléaire RQN (NQR) ^{35}Cl , ^{37}Cl
- Spectrométrie micro-onde :

Klystrons, guide d'onde, vidéo (balayage de $\square\square$), Stark (modulation par champ électrique)

- Spectrométrie optique
- Dispositifs dispersifs (ou sépare spatialement les différentes $\square\square$)
- Spectrographe = prisme réseau + plaque photo (visible UV)
- Spectromètre = prisme (réseau) + détecteur
- Dispositifs interférentiels

Interférométrie Fabry-Pérot = études locales à haut résolution

- Interférométrie Michelson = infrarouge lointaine
- Spectrométrie à grille = Fentes → grilles
- Spectrométrie SISAM = Michelson dont miroirs → réseaux
- Spectrométrie par transformation de Fourier (large gamme spectrale, haute résolution).

• Spectrométrie laser

On remplace l'élément dispersif par une source monochromatique balayable en fréquence

- Laser à colorants
- Laser à semi-conducteurs (diodes Laser : PbSnTe, GaAs)
- Laser à colorants
- Laser à centres colorés
- Laser spin flip Raman
- Génération d'IR par mélange de fréquence dans un cristal non-linéaire

• Autres spectroscopies

- Zeeman, spectroscopie laser à résonance magnétique (LMR)
- Stark, spectroscopie laser Stark
- Double résonance (OODR, MODR, ...)
- Détection opto-acoustique
- Détection opto-galvanique
- Jets moléculaire, spectroscopie maser sur jet (beam maser)
- Fluorescence induite par laser
- Absorption saturée
- Battements quantiques
- Absorption à 2 photons, multi-photonique
- Croisement et anti-croisement de niveaux
- Spectroscopies non-linéaires
- Spectroscopies: $\left\{ \begin{array}{l} \text{DRASC ou CARS} \\ \text{Raman stimulé} \\ \text{Hyper Raman} \end{array} \right.$
- ...

Extension :

- Spectres de photo électrons
- Spectres de photo ionisation
- ...

Dans tous les cas on n'observe jamais le profil de la raie à résolution infinie mais le résultat de la convolution de ce profil par la fonction d'appareil instrumentale.

III. Les niveaux d'énergie des molécules

1. Les interactions intramoléculaires entre électrons et noyaux

Molécule = ensemble lié de noyaux et électrons

	Charge	Masse	Spin	Moment magnétique	Moment quadripolaire
Noyaux	$Z_n e$	m_n	Int	μ_n ou g_n	$Q_{\alpha\beta}^{(n)}$
Électrons	$-e$	m_e	1/2	μ_e ou g	

Hamiltonien :

$$H = T + V + H_{es} + H_{hfs}$$

T : énergie cinétique

V : énergie coulombien

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{électron - électron} \\ \text{noyaux - noyaux} \\ \text{électron - noyaux} \end{array} \right.$$

H_{es} : interaction des moments magnétiques des électrons avec le champ intra moléculaire (es=électron spin)

H_{so} : interaction spin-orbite (spin des électrons \leftrightarrow champ magnétique crée par le mouvement orbital des électrons)

H_{sr} : interaction spin-rotation (spin des électrons \leftrightarrow champ magnétique crée par le mouvement orbital des noyaux)

H_{ss} : interaction spin-spin (spin des électrons \leftrightarrow spin des électrons)

H_{hfs} : interaction des moments magnétiques ou quadripolaire des noyaux avec le champ intra moléculaire (hfs=hyperfine structure)

H_{ns} : spin nucléaire

H_{nso} : spin nucléaire \leftrightarrow orbite des électrons

H_{nsr} : spin nucléaire \leftrightarrow mouvement des noyaux

H_{nss} : spin nucléaire \leftrightarrow spin nucléaire

H_{nse} : spin nucléaire \leftrightarrow spin des électrons

H_{quad} : moments quadripolaires des noyaux \leftrightarrow gradient du champ électronique intra moléculaire

H_{es} : sera considéré dans le cours sur la structure électronique

H_{hfs} : est en général très faible par rapport aux autres termes

En première approximation on se limitera à :

$$H \approx T + V_{\text{coulombien}}$$

2. Les différentes contributions à l'énergie interne moléculaire

On constate et c'est un fait d'expérience que pour un grand nombre de molécules les énergies propres associés à H peuvent en première approximation s'écrire :

$$\xi = E - E_T \approx E_e + E_v + E_r$$

ξ : énergie interne (quantifiée)

E : valeur propre de H

E_T : énergie de translation (non quantifiée)

Avec :

E_e : énergie électronique

E_v : énergie de vibration

E_r : énergie de rotation

Ces énergies sont quantifiées et prennent des valeurs E_{ei} , E_{vi} et E_{ri} ($i, j, k=0, 1, \dots$) et l'expérience montre que dans la très grande majorité des cas :

Lors d'une transition entre 2 niveaux :

$$h\nu = \xi' - \xi'' \approx \frac{E_e' - E_e''}{\Delta E_e} + \frac{E_v' - E_v''}{\Delta E_v} + \frac{E_r' - E_r''}{\Delta E_r}$$

L'unité habituelle en spectroscopie est le nombre d'onde (en cm^{-1}) :

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = \frac{\nu}{c} \qquad \sigma = \frac{\xi'}{hc} - \frac{\xi''}{hc}$$

Historiquement on a initialement observé que le nombre d'onde pouvaient s'écrire comme la différence de deux termes dits termes spectraux. Aujourd'hui on utilise souvent l'énergie (en cm^{-1}) à la place du terme spectral.

Les différents types de transition tombent dans les différentes régions du spectre électromagnétique (voir figure).

Si $\kappa = \left(\frac{m_e}{m_n}\right)^{1/4}$ on peut écrire (raisonnement en ordre de grandeur) :

$\epsilon_r \sim \kappa^2 \epsilon_v \sim \alpha^4 \epsilon_e$	$\kappa \sim \frac{1}{100}$ en général
--	--

3. Approximation de Born-Oppenheimer

Les ordres des grandeurs précédents reposent sur la validité de l'approximation de Born-Oppenheimer qui, parce que $m_e \ll m_n$, permet de "séparer" en première approximation le mouvement des électrons de celui des noyaux.

Si on part de :

$$H = T + V_{\text{coulombien}} = H_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n) + H_n(\vec{r}_n)$$

Avec :

$$H_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n) = -\frac{1}{2m_e} \sum_e \nabla_e^2 + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn}$$

$$H_n(\vec{r}_n) = \sum_n -\frac{1}{2m_n} \nabla_n^2$$

Et si on connaît les états propres de H_e :

$H_e \Psi_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n) = E_e(\vec{r}_n) \Psi_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n)$
--

On peut chercher les états propres de H sous la forme :

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_n) = \Psi_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n) \Psi_n(\vec{r}_n)$$

Si on néglige les termes en $\nabla_n \Psi_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n) \cdot \nabla_n$, $\Psi_e(\vec{r}_e, \vec{r}_n)$ on a :

$$[H_n(\vec{r}_n) + E_e(\vec{r}_n)] \Psi_n(\vec{r}_n) = E_{ne} \Psi_n(\vec{r}_n)$$

La vibration des molécules polyatomique

1) Vibration des noyaux autour d'une configuration d'équilibre

Configuration d'équilibre $\vec{r}_i^0 \sum_i m_i \vec{r}_i^0 = 0$ centre de masse

$$\sum_i m_i x_i^o y_i^o = \sum_i m_i y_i^o z_i^o = \sum_i m_i z_i^o x_i^o$$

Axes principaux d'inertie

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^0 + \Delta \vec{r}_i$$

$$2T = \sum_{i=1}^N m_i (\Delta \dot{x}_i^2 + \Delta \dot{y}_i^2 + \Delta \dot{z}_i^2)$$

$$Q_K = \sum_{i\alpha} l_{i\alpha,k} m_i^{1/2} \Delta\alpha_i \Leftrightarrow m_i^{1/2} \Delta\alpha_i = \sum_k l_{i\alpha,k} Q_K$$

V= forme quadratique des $\Delta\alpha_i$

2) **Coordonnées normales :** $k \in [1..3N], \alpha \in [x, y, z], i \in [1,..N]$

Orthogonalité

$$\sum_k l_{i\alpha,k} l_{i'\alpha',k} = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ii'} \sum_{i\alpha} l_{i\alpha,k} l_{i\alpha,k'} = \delta_{kk'}$$

Energie cinétique

$$2T = \sum_k \dot{Q}_k^2$$

Energie potentielle

$$2T = \sum_k \lambda_k Q_k^2$$

Coordonnées externes

$3N - Q_K$

$3N-6$ coordonnées de déformation vraie

3 coordonnées associées à la translation en bloc

3 coordonnées associées à la rotation en bloc

$Q_1 \dots Q_{3N-6} \lambda_K$ non nuls

$$\left. \begin{aligned} Q_{3N-5} &= T_x Q_{3N-4} = T_y Q_{3N-3} = T_z \\ Q_{3N-2} &= R_x Q_{3N-1} = R_y Q_{3N} = R_z \end{aligned} \right\}$$

\Rightarrow pas d'énergie potentielle associée les λ_k correspondants sont nuls

On montre que

$$T_\alpha = M^{1/2} \delta_\alpha \quad \text{Translation infinitésimale le long de l'axe } \alpha$$

$$R_\alpha = (I_{\alpha\alpha}^2)^{1/2} \delta Q_\alpha \quad \text{Rotation infinitésimale autour de l'axe } \alpha$$

$$M = \sum_i m_i$$

$$I_{zz}^2 = \sum_i m_i (x_i^0{}^2 + y_i^0{}^2)$$

Forme de la matrice $l_{i\alpha,k}$

$Q_1 \dots Q_{3N-6}$	T_x	T_y	T_z	R_x	R_y	R_z
$m_i^{1/2} \Delta_{x_i}$	$\left(\frac{m_i}{M}\right)^{1/2}$	0	0	0	$z_i^0 \left(\frac{m_i}{I_{yy}^2}\right)^{1/2}$	$-y_i^0 \left(\frac{m_i}{I_{zz}^2}\right)^{1/2}$
$m_i^{1/2} \Delta_{y_i}$	0	$\left(\frac{m_i}{M}\right)^{1/2}$	0	$-z_i^0 \left(\frac{m_i}{I_{xx}^2}\right)^{1/2}$	0	$x_i^0 \left(\frac{m_i}{I_{zz}^2}\right)^{1/2}$
$m_i^{1/2} \Delta_{z_i}$	0	0	$\left(\frac{m_i}{M}\right)^{1/2}$	$y_i^0 \left(\frac{m_i}{I_{xx}^2}\right)^{1/2}$	$-x_i^0 \left(\frac{m_i}{I_{yy}^2}\right)^{1/2}$	0

Forme des coordonnées externes

$$Q_{3N-5} = T_x = \frac{1}{M^{1/2}} \sum_i m_i \Delta_{x_i} Q_{3N-2} = R_x = \frac{1}{I_{xx}^2}^{1/2} \sum_i m_i (y_i^0 \Delta_{z_i} - z_i^0 \Delta_{y_i})$$

$$Q_{3N-4} = T_y = \frac{1}{M^{1/2}} \sum_i m_i \Delta_{y_i} Q_{3N-1} = R_y = \frac{1}{I_{yy}^2}^{1/2} \sum_i m_i (z_i^0 \Delta_{x_i} - x_i^0 \Delta_{z_i})$$

$$Q_{3N-3} = T_z = \frac{1}{M^{1/2}} \sum_i m_i \Delta_{z_i} Q_{3N} = R_z = \frac{1}{I_{zz}^2}^{1/2} \sum_i m_i (x_i^0 \Delta_{y_i} + y_i^0 \Delta_{x_i})$$

Novelle forme de T et V

$$2V = \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2$$

$$2T = \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 + \underbrace{\frac{\dot{T}_x^2 + \dot{T}_y^2 + \dot{T}_z^2}{M(\delta \dot{x}^2 + \delta \dot{y}^2 + \delta \dot{z}^2)}}_{\text{Energie cinétique du mouvement de translation en bloc de la molécule}}$$

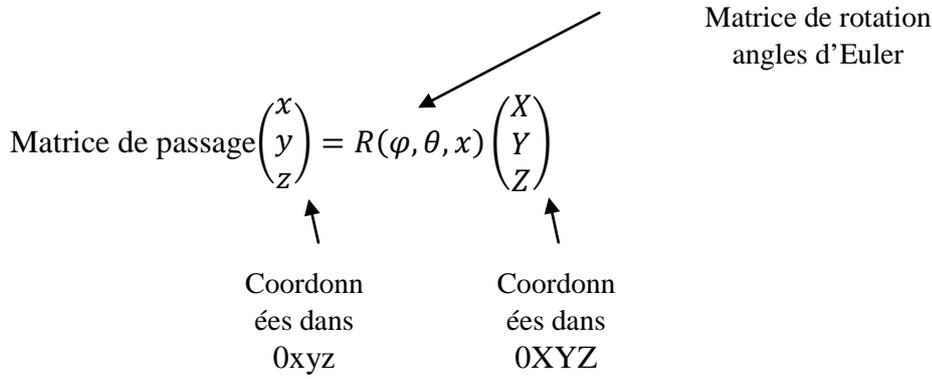
$$+ \underbrace{\frac{\dot{R}_x^2 + \dot{R}_y^2 + \dot{R}_z^2}{I_{xx}^2 (\delta \dot{Q}_x)^2 + I_{yy}^2 (\delta \dot{Q}_y)^2 + I_{zz}^2 (\delta \dot{Q}_z)^2}}_{\text{Energie cinétique du mouvement de rotation en bloc de de la molécule autour du centre de masse}}$$

3) Conditions d'Eckart

Repéré du laboratoire $o\xi\eta Z$

Repéré du centre de masse $OXYZ$

Repéré moléculaire $Oxyz$



On a en écrivant les composants dans le repère du laboratoire :

$$\vec{R}_i = \vec{R} + R^{-1}(\varphi, \theta, \alpha) [\vec{r}_i^0 + \Delta\vec{r}_i]$$

\vec{r}_i^0 Composantes fixées une fois pour toute définissant une configuration de référence par rapport à laquelle on mesure les $\Delta\vec{r}_i$ au suppose seulement $\sum_i m_i \vec{r}_i^0 = 0$

$$= \begin{array}{cccc} 3N & 3 & 3 & 3N \\ x_i & x & \varphi & \Delta x_i \\ y_i & y & \theta & \Delta y_i \\ z_i & z & \alpha & \Delta z_i \end{array}$$

Même nombre de variables dynamiques à droite et à gauche $\rightarrow 6$ contraintes entre les $\Delta\vec{r}_i \equiv$ condition d'Eckart

1^{er} condition d'Eckart

$$T_x = T_y = T_z = 0 \Rightarrow \begin{cases} \sum_i m_i \Delta x_i = 0 \\ \sum_i m_i \Delta y_i = 0 \\ \sum_i m_i \Delta z_i = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \sum_i m_i \overline{\Delta\vec{r}_i} = 0 \Leftrightarrow \sum_i m_i \overline{\Delta\vec{r}_i} = 0$$

2^{eme} condition d'Eckart

$$R_x = R_y = R_z = 0 \Rightarrow \begin{cases} \sum_i m_i (y_i^0 \Delta z_i - z_i^0 \Delta y_i) = 0 \\ \sum_i m_i (z_i^0 \Delta x_i - x_i^0 \Delta z_i) = 0 \\ \sum_i m_i (x_i^0 \Delta y_i + y_i^0 \Delta x_i) = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \sum_i m_i \vec{r}_i^0 \wedge \overline{\Delta\vec{r}_i} = 0$$

$$\Leftrightarrow \sum_i m_i \vec{r}_i^0 \wedge \vec{r}_i = 0$$

Interprétation physique :

Le repéré 0xyz est tel que :

$$1) \vec{J}_{interne} \simeq \vec{0} \quad \text{en effet} \quad \vec{J}_{interne} \simeq \sum_i m_i \vec{r}_i^0 \wedge \vec{r}_i$$

$$\text{or} \quad \sum_i m_i \vec{r}_i^0 \wedge \vec{r}_i = 0 \Rightarrow \sum_i m_i \vec{r}_i^0 \wedge \vec{r}_i = 0 \quad \text{C.Q.F.D}$$

$$2) \vec{r}_i = R(\varphi, \theta, \chi) [\vec{R}_i - \vec{R}]$$

$$\left. \begin{aligned} \sum_i m_i \vec{r}_i &= 0 \Rightarrow \sum_i m_i (\vec{R}_i - \vec{R}) = 0 \\ \sum_i m_i \vec{r}_i^0 \wedge \vec{r}_i &= 0 \Rightarrow \sum_i m_i \vec{r}_i^0 \wedge [R(\varphi, \theta, \chi)(\vec{R}_i - \vec{R})] = 0 \end{aligned} \right\}$$

systeme de 6 equations à 6 inconnus XYZ (centre de masse), φ, θ, χ (angles d'Euler)

$$3) \sum_i m_i \overline{\Delta r_i^2} = D \text{ minimum} \Rightarrow \text{fixe l'orientation de 0xyz par rapport à 0XYZ}$$

L'énergie de vibration a l'approximation harmonique

On a montré classiquement qu'a l'approximation harmonique

$$T + V = \sum_k \frac{1}{2} (\dot{Q}_k^2 + \lambda_k Q_k^2)$$

On quantifie en posant $P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k} [P_k, Q_k] = -i\hbar \delta$

Et l'hamiltonien quantique s'écrit

$$H = \sum_k \frac{1}{2} (P_k^2 + \lambda_k Q_k^2) \text{ Ensemble de } 3N-6 \text{ oscillateurs harmonique}$$

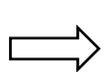
On passe en variables sous dimensions en posant

$$H_{vib}^0 = \frac{H}{hc} = \sum_k \frac{1}{2} w_k (P_k^2 + q_k^2) P_k = -i \frac{\partial}{\partial q_k}$$

$$\text{On doit donc avoir} \quad P_k^2 = hcw_k P_k^2 \quad P_k = \sqrt{hcw_k} P_k$$

$$\lambda_k Q_k^2 = hcw_k q_k^2 \quad Q_k = \sqrt{\frac{hcw_k}{\lambda_k}} q_k$$

$$\text{On veut} \quad [P_k, Q_k] = -i\hbar = \frac{hcw_k}{\sqrt{\lambda_k}} [P_k, q_k] = -i \frac{hcw_k}{\sqrt{\lambda_k}}$$



$$\boxed{\sqrt{\lambda_k} = 2\pi c w_k}$$

w_k En cm^{-1} nombre d'ondes harmonique

Si plusieurs w_k sont égaux ou a affaire a des vibration dégénérées ou écrit alors

$$H_{vib}^0 = \sum_{s,\sigma} \frac{1}{2} w_s (P_{s\sigma}^2 + q_{s\sigma}^2)$$

s Indice de la vibration normale

σ Indice de la coordonnée normale pour une vibration dégénérées

$$E_{vib}^0(v_s) = \sum_s w_s \left(v_s + \frac{ds}{2} \right)$$

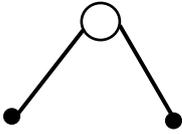
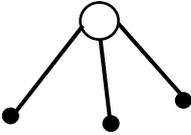
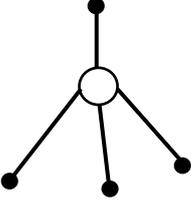
$ds = 1$: Vibration non dégénérées

$ds = 2$: Vibration doublement dégénérées

$ds = 3$: Vibration triplement dégénérées

Les différentes classes de molécules

Rotateur ou toupie

Asymétrique	Symétrique	Sphérique
Pas d'axe avec $n \geq 3$ $ds = 1$ $I_{xx}^2 \neq I_{yy}^2 \neq I_{zz}^2$	L'axe avec $n \geq 3$ $ds = 1$ ou 2 $I_{xx}^2 = I_{yy}^2 \neq I_{zz}^2$	Plusieurs axes avec $n \geq 3$ $ds = 1, 2$ ou 3 $I_{xx}^2 = I_{yy}^2 = I_{zz}^2$
 (H2O)	 (NH3) Linéaire l'axe $n = \infty$ $I_{xx}^2 = I_{yy}^2 = I_{zz}^2 = 0$	 (CH4)
	 (CO2)	

n = Ordre de l'axe de symétrie de la configuration d'équilibre (invariance par rotation de $\frac{2\pi}{n}$)

I_{xx}^2 = Moments d'inertie principaux de la configuration d'équilibre

ds = Dégénérescence de la vibration normale s associée au nombre d'ondes harmonique w_s

Ouvrages de base sur la physique moléculaire

- 1) Herzberg
Molecular spectre and moléculaire structure
 - Diatomic molecules
 - Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules
 - Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules, Van Nostrand (1945)
- 2) Hollas
High resolution spectroscopy, Butter worths (1982)
- 3) Townes and Schawlow
Microwave spectroscopy, MC Graw-Hill (1955)
- 4) Moss
Advanced molecular quantum mechanics, Chapman Hall (1973)
- 5) Wilson, Decius and Cross
Molecular vibrations, MC Graw-Hill (1955)
- 6) Kroto
Molecular Rotation Spectra , Wiley (1975)

Chapitre 2

Oscillateur harmonique

- I. Rappels sur l'oscillateur harmonique à 1 dimension
 - 1) L'hamiltonien, les valeurs propres
 - 2) Les éléments de matrice de p et q
 - 3) La forme des fonctions d'onde en représentation (q)
- II. La vibration – rotation de la molécule diatomique
- III. L'oscillateur harmonique a 2 dimensions
 - 1) Le changement de base
 - 2) Le nombre quantique
 - 3) La forme des fonctions d'onde en représentation
- IV. L'énergie de vibration de molécules polyatomique au second ordre
 - 1) Formule générale
 - 2) Cas des molécules triatomique linéaires
 - 3) Cas des molécules triatomiques non-linéaires

Rappels sur l'oscillateur harmonique à 1 dimension

1) L'hamiltonien, les valeurs propres

$$H = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\Omega^2 x^2$$

Pour le problème à deux corps, m est la masse réduite : cas de la molécule diatomique

Coordonnées réduites :

$$P = \frac{1}{\sqrt{\hbar m \Omega}} P_x \qquad q = \sqrt{\frac{m \Omega}{\hbar}} x$$

$$\text{avec} \quad [x, P_x] = i\hbar \qquad [q, p] = i$$

Les opérateurs de création a^+ et d'annihilation a :

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(q + ip) \quad a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(q - ip)$$

$$N = a^+ a \qquad N|n\rangle = n|n\rangle$$

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$$

$$H = \hbar\Omega \left(N + \frac{1}{2} \right)$$

$$H|n\rangle = \hbar\Omega \left(N + \frac{1}{2} \right) |n\rangle$$

$$\Omega = 2\pi\nu \qquad \lambda = \frac{c}{\nu} \qquad \sigma = \frac{1}{\lambda} \qquad \hbar\Omega = h\nu = hc\sigma = hcw$$

$$\sigma \equiv w \text{ en } \text{cm}^{-1} \qquad \Omega = 2\pi c w$$

En physique moléculaire l'unité habituelle est le cm^{-1} on utilise donc

$$\frac{H}{hc} = \frac{w}{2} (p^2 + q^2)$$

Qu'on écrit donc

$$H_{\text{harmonique}} = \frac{w}{2} (p^2 + q^2)$$

On remplace n par ν

$$H|\nu\rangle = \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) |\nu\rangle$$

Ω nombre d'ondes harmonique en (cm^{-1}) abusivement ou appelle souvent ω la fréquence harmonique

2) Les éléments de matrice de p et q

Dans les calculs d'hamiltoniens moléculaires on a souvent besoin des éléments de matrice de p et q et de leurs puissances (calculs de perturbation). On trouve facilement à partir de l'expression de p et q en fonction de a et a⁺ :

$$\begin{aligned}
 \langle v|q|v-1\rangle &= \sqrt{\frac{v}{2}} & \langle v|p|v-1\rangle &= i\sqrt{\frac{v}{2}} \\
 \langle v|q|v+1\rangle &= \sqrt{\frac{v+1}{2}} & \langle v|p|v+1\rangle &= -i\sqrt{\frac{v+1}{2}} \\
 \langle v|q^2|v\rangle &= v + \frac{1}{2}\langle v|q^2|v-2\rangle & \langle v|p^2|v\rangle &= v + \frac{1}{2}2 \\
 &= \frac{1}{2}\sqrt{v(v-1)}\langle v|q^2|v+2\rangle & \langle v|p^2|v+2\rangle &= \frac{-1}{2}\sqrt{(v+1)(v+2)} \\
 &= \frac{1}{2}\sqrt{(v+1)(v+2)} & \langle v|p^3|v-1\rangle &= i3\left(\frac{v}{2}\right)^{3/2} \\
 \langle v|q^3|v-1\rangle &= 3\left(\frac{v}{2}\right)^{3/2}\langle v|q^3|v+1\rangle & \langle v|p^3|v+1\rangle &= -i3\left(\frac{v+1}{2}\right)^{3/2} \\
 &= 3\left(\frac{v+1}{2}\right)^{3/2} & \langle v|p^3|v-3\rangle &= -i\left(\frac{v(v-1)(v-2)}{8}\right)^{1/2} \\
 \langle v|q^3|v-3\rangle &= 3\left(\frac{v(v-1)(v-2)}{8}\right)^{1/2} & \langle v|p^3|v+3\rangle &= i\left(\frac{(v+1)(v+2)(v+3)}{8}\right)^{1/2} \\
 \langle v|q^3|v+3\rangle &= 3\left(\frac{(v+1)(v+2)(v+3)}{8}\right)^{1/2} & \langle v|p^4|v\rangle &= \frac{3}{2}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{3}{8} \\
 \langle v|q^4|v\rangle &= \frac{3}{2}\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \frac{3}{8}\langle v|q^4|v-2\rangle & \langle v|p^4|v-2\rangle &= \frac{-1}{2}(2v-1)\sqrt{v(v-1)} \\
 &= \frac{1}{2}(2v-1)\sqrt{v(v-1)} & \langle v|p^4|v+2\rangle &= \frac{-1}{2}(2v+3)\sqrt{(v+1)(v+2)} \\
 \langle v|q^4|v+2\rangle &= \frac{1}{2}(2v+3)\sqrt{(v+1)(v+2)} & \langle v|p^4|v-4\rangle &= \frac{1}{4}\sqrt{v(v-1)(v-2)(v-3)} \\
 &: & \langle v|p^4|v+4\rangle &= \frac{1}{4}\sqrt{(v+1)(v+2)(v+3)(v+4)} \\
 \langle v|q^4|v-4\rangle & & & \\
 &= \frac{1}{4}\sqrt{v(v-1)(v-2)(v-3)}\langle v|q^4|v+4\rangle & & \\
 &= \frac{1}{4}\sqrt{(v+1)(v+2)(v+3)(v+4)} & &
 \end{aligned}$$

3) La forme des fonctions l'onde en représentation{q}

A partir de l'action de a et a⁺ sur |n> on montre que :

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}$$

avec a|0> = 0 et a = $\frac{1}{\sqrt{2}}(q + ip)$ on a :

$$(q + ip)|0\rangle = 0 \Rightarrow \langle q|q + ip|0\rangle = 0 \Rightarrow q\langle q|0\rangle + \frac{\partial}{\partial q}\langle q|0\rangle = 0$$

$$\Rightarrow \Psi_0(q) = \langle q|0\rangle = \alpha e^{-\frac{q^2}{2}}$$

La normalisation donne

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi_0(q)|^2 dq = 1$$

Cela qui implique que

$$\alpha = \pi^{-1/4}$$

On a utilisé

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

d'où

$$\Psi_0(q) = \pi^{-1/4} e^{-\frac{q^2}{2}}$$

On en déduit à l'aide de $a^{+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q - ip)$

$$\langle q|n\rangle = \Psi_n(q) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \left(q - \frac{\partial}{\partial q} \right) \right]^n \left(\pi^{-1/4} e^{-\frac{q^2}{2}} \right)$$

et par suite :

$$\Psi_n(q) = \frac{1}{\sqrt{n! 2^n \sqrt{\pi}}} (-1)^n e^{\frac{q^2}{2}} \frac{\partial^n}{\partial q^n} e^{-q^2}$$

En utilisant la définition des polynômes d'Hermite :

$$H_n(q) = (-1)^n e^{q^2} \frac{d^n}{dq^n} (e^{-q^2})$$

on a

$$\Psi_n(q) = \frac{1}{\sqrt{n! 2^n \sqrt{\pi}}} e^{-\frac{q^2}{2}} H_n(q)$$

La définition des $H_n(q)$ montre directement que $H_n(-q) = (-1)^n H_n(q)$

d'où :

$$\Psi_n(-q) = (-1)^n \Psi_n(q)$$

La parité de Ψ_n est la parité de n (propriété utile pour les propriétés des fonctions d'onde vibrationnelles, voir cours sur la théorie des groupes)

VIII. La vibration – rotation de la molécule diatomique

La molécule diatomique peut être considérée comme un oscillateur anharmonique en rotation. A l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique il faut donc ajouter des termes anharmoniques (on se limite aux termes cubique et quantiques) et on tient compte de la rotation par le terme habituel d'énergie centrifuge pour le problème a deux corps : $\frac{\hbar^2}{2mr^2}J(J+1)$.

- 1) Montrer en posant $B_e = \frac{\hbar^2}{2mr_e^2hc}$ (constante d'inertie à l'équilibre) que l'on peut écrire :

Oscillateur harmonique
+ rotateur rigide

Avec

$$H_0 = \frac{w}{2}(q^2 + p^2) + B_e J(J+1) \{ \text{oscillateur harmonique} + \text{rotateur rigide} \}$$

$$V = \underbrace{kq^3 + fq^4}_{\text{Potentiel anharmonique}} - 2B_e \left(\frac{2B_e}{w} \right)^{\frac{1}{2}} qJ(J+1) + 3B_e \frac{2B_e}{w} q^2 J(J+1)$$

- 2) Par calcul de perturbation au second ordre montrer que

$$E(r, J) = \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega x \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v J(J+1) - D_e [J(J+1)]^2$$

avec

$$\omega x = \frac{45}{4} \frac{k^2}{\omega} - \frac{3}{2} f \text{ terme d'anharmonicité}$$

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right) \alpha = \frac{-6B_e^2}{w} \left[1 + \frac{\hbar}{B_e} \left(\frac{2B_e}{w} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \text{ Interaction de vibration – rotation}$$

$$D_e = 4 \frac{B_e^3}{w^2} \text{ Constante de distorsion centrifuge (Formule de Kratzer)}$$

On utilisera les éléments de matrice donnés précédemment.

IX. Oscillateur harmonique à deux dimensions

- Hamiltonien

$$H = \omega \left[\frac{1}{2}(p_1^2 + q_1^2) + \frac{1}{2}(p_2^2 + q_2^2) \right] = \omega \left[N_1 + \frac{1}{2} + N_2 + \frac{1}{2} \right]$$

$$H = \omega(N + 1)$$

$$N = a_1^+ a_1 + a_2^+ a_2 = N_1 + N_2$$

On introduit l'opérateur moment orbital $L = q_1 p_2 - q_2 p_1$

On trouve

$$L = i(a_1 a_2^\dagger + a_1^\dagger a_2)$$

on introduit $A = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1 - i a_2) = \frac{1}{2}$

$$A^{+\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

et $B = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1 + i a_2) = \frac{1}{2}$

$$B^{+\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

- Commutateurs

On montre facilement que:

$$[A, B] =$$

$$[L, N] = 0$$

$$[N, A] = -A[N, B] = -B$$

$$[L, A] = -A[L, B] = B$$

$$A^{+A} = \frac{1}{2}(N+L)$$

$$N = A^{+A+B+B}$$

$$B^{+B} = \frac{1}{2}(N-L)$$

$$L = A^{+A-B+B..}$$

- **Etats propres simultanés de L et N**

$$\begin{matrix} N|nl\rangle = n|nl\rangle \\ L|nl\rangle = l|nl\rangle \end{matrix} \quad \left. \begin{matrix} n = \{0, 1, \dots, \infty\} \\ \text{nondégénère} \end{matrix} \right\} \rightarrow \text{changement de base} \rightarrow \begin{cases} N_1|n_1 n_2\rangle = n_1|n_1 n_2\rangle \\ N_2|n_1 n_2\rangle = n_2|n_1 n_2\rangle \end{cases}$$

$$-n \leq l \leq n \quad n l |A^{+A} n l\rangle \geq 0$$

On montre $A|nl\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{n+l}|n-1, l-1\rangle$
 $B|nl\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{n-l}|n-1, l+1\rangle$

Et pour n donné l varie de 2 en 2 de -n a n

$$l = \{-n, -n+2, \dots, n-2, n\}$$

(n+1) Valeurs)

$$\begin{aligned} \langle n+1l+1|q_1+iq_2|nl\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{n+l+2} \\ \langle n-1l+1|q_1+iq_2|nl\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{n-l}\langle n-1l-1|q_1-iq_2|nl\rangle = \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{n+l}\langle n+1l-1|q_1-iq_2|nl\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{n-l+2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle n+1l+1|p_1+ip_2|nl\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{n+l+2} \\ \langle n-1l+1|p_1+ip_2|nl\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{n-l}\langle n-1l-1|p_1-ip_2|nl\rangle = \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{n+l}\langle n+1l-1|p_1-ip_2|nl\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{n-l+2} \end{aligned}$$

L'énergie de vibration des molécules polyatomiques au second ordre

1) Formule générale

Par une généralisation du calcul fait pour les molécules diatomiques et en excluant le cas des **toupiés** sphériques pour lesquelles les vibrations triplement dégénérées posent un problème spécifique, on montre que lorsqu'on tient compte des termes dans le potentiel et dans l'énergie cinétique maximum en q ou p égal à 4 on peut écrire l'énergie de vibration au second ordre :

$$\begin{aligned} E_{vib}(v_1 \dots v_s \dots) &= \sum_s w_s \left(v_s + \frac{ds}{2} \right) && \text{énergie harmonique} \\ + \sum_{s \leq s'} w_{ss'} \left(v_s + \frac{ds}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{ds'}{2} \right) &&& \text{corrections d'anharmonicité} \\ + \sum_{s \leq s'} g_{ss'}^v l_s l_{s'} &&& \text{n'existe que pour les } \text{toupiés} \text{ symétriques on les molécules linéaires} \end{aligned}$$

2) Cas des molécules triatomiques linéaires (CO₂, N₂O, ...)

Il ya 1 vibration doublement dégénérée qu'on note toujours v₂ les 2 autres vibrations seront notée v₁ et v₃ (non dégénérées)

La formule générale s'écrit dans ce cas particulier :

$$\begin{aligned} E(v_1, v_2, l_2, v_3) &= w_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + w_2(v_2 + 1) + w_3 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + x_{11} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + x_{22}(v_2 + 1)^2 + \\ x_{33} \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)^2 &+ x_{12} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) (v_2 + 1) + x_{23}(v_2 + 1) \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + x_{13} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + g_{22}^v l_2^2 \end{aligned}$$

Les niveaux de vibration seront notés (v₁, v₂, l₂, v₃)

Valeurs numériques approchées (cm-1) des fréquences fondamentales

	CO ₂	N ₂ O	HCN
v ₁	1285	1285	2089
v ₁	667	589	712
v ₁	2349	2224	3312

3) *Cas des molécules triatomiques non linéaires (HO₂, O₃, ...)*

On a N=3 3N-6=3

Il ya 3 vibration non dégénérée. On note v₂ la vibration de plus basse fréquence

La formule générale s'écrit dans ce cas particulier :

$$E(v_1, v_2, l_2, v_3) = w_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + w_2 (v_2 + 1) + w_3 \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + x_{11} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + x_{22} (v_2 + 1)^2 + x_{33} \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)^2 + x_{12} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) (v_2 + 1) + x_{23} (v_2 + 1) \left(v_3 + \frac{1}{2} \right) + x_{13} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) \left(v_3 + \frac{1}{2} \right)$$

Les niveaux de vibration seront notés (v₁, v₂, l₂, v₃)

Valeurs numériques approchées (cm⁻¹) des fréquences fondamentales

	HO ₂	O ₃	NO ₂
v ₁	3652	1103	1320
v ₂	1595	701	750
v ₃	3756	1042	1617

Chapitre 3

Vibration – rotation des molécules polyatomiques

I) Rotation des molécules polyatomique

- 1) Moment angulaire
- 2) Relations de commutation
- 3) Etats propres simultanés de \vec{J}^2, J_z, J_z
- 4) Angles d'Euler
- 5) Rotateur rigide
- 6) Niveaux d'énergie
- 7) Rotations des molécules dans un état de vibration dégénère

I) Rotations des molécules

On a vu comment les conditions d'Eckart permettent de définir un repère moléculaire Oxyz par rapport au quel sont mesurés les déplacements des noyaux (problème de la vibration). Les paramètres qui déterminent l'orientation du repère OXYZ du laboratoire sont les variables dynamiques pour le problème de la rotation.

1) Moment angulaire

Repère fixe (du laboratoire) OXYZ indices muets : ABCD...

Repère mobile (moléculaire) oxyz indices muets : $\alpha\beta\gamma\delta$...

$$\vec{A} = \sum_{\alpha} (\vec{\alpha} \cdot \vec{A}) \vec{\alpha} \quad \text{Cosinus directeurs} \quad \vec{\alpha} \cdot \vec{A} = \cos(\vec{\alpha} \cdot \vec{A}) = \Phi_{\alpha A} = \lambda_{\alpha A} = \delta_{\alpha A}$$

$$\vec{\alpha} = \sum_A (\vec{\alpha} \cdot \vec{A}) \vec{A}$$

$$\vec{\alpha} \cdot \vec{\beta} = \delta_{\alpha\beta} \quad \Rightarrow \sum_A \Phi_{\alpha A} \Phi_{\beta A} = \delta_{\alpha\beta} \quad J_A = \vec{A} \cdot \vec{J} = \sum_A \Phi_{\alpha A} J_{\alpha}$$

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = \delta_{AB} \quad \Rightarrow \sum_A \Phi_{\alpha A} \Phi_{\alpha B} = \delta_{AB} \quad J_{\alpha} = \vec{\alpha} \cdot \vec{J} = \sum_A \Phi_{\alpha A} J_A$$

$\vec{\alpha}$ est un vecteur au sens de la mécanique quantique par rapport à \vec{J}

$$\Rightarrow [J_A, \Phi_{\alpha\beta}] = i\hbar \sum_C \epsilon_{ABC} \Phi_{\alpha C}$$

$$\text{On en déduit} \quad \sum_{\alpha} J_{\alpha}^2 = \sum_A J_A^2 = \vec{J}^2$$

$$\text{Dans OXYZ} \quad [J_A, J_B] = i\hbar \sum_C \epsilon_{ABC} J_C \quad [J_A, J_{\alpha}] = 0$$

2) Relations de commutation

$$\vec{\beta} \wedge \vec{\gamma} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \vec{\alpha} \quad \Rightarrow \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha A} = \sum_{BC} \epsilon_{ABC} \Phi_{\beta B} \Phi_{\gamma C}$$

$$\text{On en déduit} \quad [J_{\beta}, \Phi_{\gamma A}] = -i\hbar \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \Phi_{\alpha A}$$

$$\text{D'où} \quad [J_{\alpha}, J_{\beta}] = -i\hbar \sum_{\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} J_{\gamma} \text{ relation de commutation "anormales"}$$

3) Etats propres simultanés de \vec{J}^2, J_z, J_x

Ensemble complet d'observables qui commutent pour le problème de la rotation

$$\vec{J}^2 |Jkm\rangle = k^2 J(J+1) |Jkm\rangle$$

$$J_z |Jkm\rangle = \hbar k |Jkm\rangle$$

$$J_z |Jkm\rangle = \hbar m |Jkm\rangle$$

avec

$$\begin{cases} (J_x \pm iJ_y) |Jkm\rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - m(m \pm 1)} |Jkm\rangle \\ (J_z \mp iJ_y) |Jkm\rangle = \hbar \sqrt{J(J+1) - k(k \pm 1)} |Jkm\rangle \end{cases} \quad (\text{Attention au signe } \pm !)$$

φ, θ, χ Quelque fois notés α, β, γ

On a $\langle \omega | = \langle \varphi \theta \chi | = R(\varphi, \theta, \chi) |000\rangle$

$$\begin{aligned} R(\varphi, \theta, \chi) &= \exp\left(-i \frac{\chi}{\hbar} J_z\right) \exp\left(-i \frac{\theta}{\hbar} J_N\right) \exp\left(-i \frac{\varphi}{\hbar} J_z\right) \\ &= \exp\left(-i \frac{\varphi}{\hbar} J_z\right) \exp\left(-i \frac{\theta}{\hbar} J_Y\right) \exp\left(-i \frac{\chi}{\hbar} J_z\right) \end{aligned}$$

Pour passer de la première expression à la seconde on a utilisé :

$$J_z = \exp\left(-i \frac{\theta}{\hbar} J_N\right) J_z \exp\left(i \frac{\theta}{\hbar} J_N\right) \quad \text{et} \quad J_N = \exp\left(-i \frac{\varphi}{\hbar} J_z\right) J_Y \exp\left(i \frac{\varphi}{\hbar} J_z\right)$$

en calculant alors

$$\langle Jkm | \varphi \theta \chi \rangle = \psi_{Jkm}^*(\varphi, \theta, \chi)$$

on montre que

$$\psi_{Jkm}(\varphi, \theta, \chi) = e^{ik\chi + im\varphi} \psi_{Jkm}(0, \theta, 0) = e^{ik\chi + im\varphi} \dots \dots (\theta)$$

Ceci montre qu'en représentation $|\omega\rangle$

$$(J_z)_\omega = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$(J_z)_\omega = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi}$$

On peut aussi montrer que

$$\psi_{Jkm}(\varphi, \theta, \chi) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{mk}^{(J)}(\varphi, \theta, \chi)$$

avec

$$D_{mk}^{(J)}(\varphi, \theta, \chi) = \langle Jm | R(\varphi, \theta, \chi) | Jk \rangle$$

Elément de matrice de l'opérateur de rotation $R(\omega)$ Dans la base des états propres de \vec{J}^2 et J_z

(référence: G. Messiah, Appendis C tome 2)

On rappelle quelques propriétés :

$$D_{mk}^{(J)}(\varphi, \theta, \chi) = \langle Jm | R(\varphi, \theta, \chi) | Jk \rangle = \exp(-i(k\chi + m\varphi)) d_{mk}^J(\theta)$$

$$d_{mk}^J(\theta) = \left\langle Jm \left| \exp\left(-i\frac{\theta}{x} J_y\right) \right| Jk \right\rangle$$

$$d_{mk}^J(\theta) = d_{mk}^J(\theta) = d_{-m-k}^J(\theta)$$

$$d_{mk}^J(\theta) = d_{mk}^J(\theta) = d_{-m-k}^J(\theta)$$

$$D_{mk}^{(J)}(\omega)^* = (-1)^{m-k} D_{mk}^{(J)}(\omega)$$

4) Angles d'Euler

Forme explicite de la matrice des cosinus directeurs

Formule générale pour la transformation de vecteurs unitaires

$\begin{aligned} \vec{e}'_1 &= \vec{e}_1 \cos\varphi + \vec{e}_2 \sin\varphi \\ \vec{e}'_2 &= -\vec{e}_1 \sin\varphi + \vec{e}_2 \cos\varphi \\ \vec{e}'_3 &= \vec{e}_3 \end{aligned}$	
Rotation (φ, \vec{Z})	$\begin{aligned} \vec{t} &= \vec{X} \cos\varphi + \vec{Y} \sin\varphi \\ \vec{N} &= -\vec{X} \sin\varphi + \vec{Y} \cos\varphi \\ &\vec{Z} \end{aligned}$
Rotation (θ, \vec{N})	$\begin{aligned} \vec{z} &= \vec{Z} \cos\theta + \vec{t} \sin\theta \\ \vec{u} &= -\vec{Z} \sin\theta + \vec{t} \cos\theta \\ &\vec{N} \end{aligned}$
Rotation (χ, \vec{z})	$\begin{aligned} \vec{x} &= \vec{u} \cos\chi + \vec{N} \sin\chi \\ \vec{y} &= -\vec{u} \sin\chi + \vec{N} \cos\chi \end{aligned}$

En continuant les formules pour les 3 rotations on a :

$$\vec{x} = [\vec{Z} \sin\theta + \cos\theta(\vec{X} \cos\varphi + \vec{Y} \sin\varphi)] \cos\chi + (-\vec{X} \sin\varphi + \vec{Y} \cos\varphi) \sin\chi$$

$$\vec{y} = -[-\vec{Z}\sin\theta + \cos\theta(\vec{X}\cos\varphi + \vec{Y}\sin\varphi)]\sin\chi + (-\vec{X}\sin\varphi + \vec{Y}\cos\varphi)\cos\chi$$

$$\vec{z} = \vec{Z}\cos\theta + (\vec{X}\cos\varphi + \vec{Y}\sin\varphi)\sin\theta$$

$$\phi_{xX} = \vec{x} \cdot \vec{X} = \cos\theta\cos\varphi\cos\chi - \sin\varphi\sin\chi$$

$$\phi_{xY} = \vec{x} \cdot \vec{Y} = \cos\theta\sin\varphi\cos\chi + \cos\varphi\sin\chi$$

$$\phi_{xZ} = -\sin\theta\cos\chi$$

$$\phi_{yX} = \vec{y} \cdot \vec{X} = -\cos\theta\cos\varphi\sin\chi - \sin\varphi\cos\chi$$

$$\phi_{yY} = \vec{y} \cdot \vec{Y} = -\cos\theta\sin\varphi\sin\chi - \cos\varphi\cos\chi$$

$$\phi_{yZ} = \vec{y} \cdot \vec{Z} = \sin\theta\sin\chi$$

$$\phi_{zX} = \vec{z} \cdot \vec{X} = \cos\varphi\sin\theta$$

$$\phi_{zY} = \vec{z} \cdot \vec{Y} = \sin\varphi\sin\theta$$

$$\phi_{zZ} = \vec{z} \cdot \vec{Z} = \cos\theta$$

On en déduit également les matrices de transformation permettant d'exprimer les composantes d'un vecteur dans le repère fixe en fonction de celles dans le repère mobile et réciproquement.

$$\vec{R} = \sum_A R_A \vec{A} = r_A \vec{\alpha}$$

$$R_A = \sum_{\alpha} r_{\alpha} (\vec{\alpha} \cdot \vec{A}) = \sum_{\alpha} r_{\alpha} \phi_{\alpha A}$$

$$r_A = \sum_{\alpha} R_A (\vec{\alpha} \cdot \vec{A}) = \sum_A R_A \varphi_{\alpha A}$$

5) Rotateur rigide

On a montré (1^{er} cours) que l'hamiltonien rotationnel s'écrivait

$$H_{rot} = \frac{\hbar^2}{2hc} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - P_{\alpha})(J_{\beta} - P_{\beta}) - \frac{\hbar^2}{8hc^2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\alpha}$$

$\mu_{\alpha\beta}$ est l'inverse de $I'_{\alpha\beta}$

Si en première approximation, on néglige la dépendance en Q_α de $I'_{\alpha\beta}$, ainsi que le moment angulaire vibrationnel P_α , alors $\sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\alpha} p_\alpha$ est un terme constant. De plus il est possible d'identifier les axes moléculaires avec les axes d'inertie de la molécule

$$H_{vib,rot}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2hc} (\mu_{xx} J_x^2 + \mu_{yy} J_y^2 + \mu_{zz} J_z^2)$$

$$= B_x J_x^2 + B_y J_y^2 + B_z J_z^2$$

$$B_\alpha = \frac{\hbar^2}{2hc I_{\alpha\alpha}^2}$$

- Rotateur asymétrique

Il y a trois constants d'inertie différentes notés A, B, C avec $A > B > C$, les axes étant notés a, b, c.

$$H_{rigide} = A J_a^2 + B J_b^2 + C J_c^2$$

- Rotateur symétrique

On choisit l'axe Oz comme axe de symétrie

$$B_x = B_y \neq B_z$$

2 cas se présentent :

- Rotateur symétrique allongé

$$B_z > B_x = B_y \quad B_z = A \quad B_x = B_y = B$$

$$H_{rigide} = (A - B) J_z^2 + B \vec{J}^2$$

- Rotateur symétrique aplati

$$B_x = B_y > B_z \quad B_x = B_y = B, \quad B_z = C$$

$$H_{rigide} = B \vec{J}^2 - (B - C) J_z^2$$

- Rotateur symétrique

$$B_x = B_y = B_z$$

$$H_{rigide} = B \vec{J}^2$$

6) Niveaux d'énergie

On doit trouver les vecteurs propres et les valeurs propres de H_{rigide} dans la base $|jkm\rangle$. H_{rigide} commute avec \vec{J}^2 et donc J et m seront de bons nombres quantiques. H_{rigide} ne dépend pas de J_z , donc la degenerescence est égale à $(2J + 1)$ en m en l'absence de champ extérieur.

- Molécules linéaires

Pour une molécule linéaire il pas d'énergie cinétique de rotation selon l'axe z, on doit donc éliminer le terme en $B_z J_z^2$. Il reste en posant $B = B_x = B_y$

$$H_{rigide}^{linaire} = B_x J_x^2 + B_y J_y^2 = B(J_x^2 + J_y^2)$$

Les valeurs propres donnent l'énergie de rotation

$$E_{rot}^{(linaire)}(J) = BJ(J + 1)$$

7) Rotation des molécules dans des états de vibration dégénérés

On a implicitement supposé jusqu'ici que le moment angulaire totale \vec{J} avait une origine purement rotationnelle. Lorsqu'il ya possibilité de vibrations dégénérées, on doit considérer le moment orbital vibrationnel (introduit pour l'oscillateur à deux dimensions). Soit \vec{p} le moment angulaire vibrationnel. On a alors

$$\vec{J} = \vec{R} + \vec{p} + \dots \quad (\text{s'il y avait d'autre moment internes par exemple liés à la structure électronique})$$

\vec{J} : Moment angulaire total, \vec{R} : Moment angulaire de rotation, \vec{p} : Moment angulaire vibrationnel (vibrations d'doublement au triplement dégénérés)

L'hamiltonien de rotation s'écrit en fait

$$H_{rigide} = B_x R_x^2 + B_y R_y^2 + B_z R_z^2$$

- Cas des molécules linéaires

Comme précédemment on doit éliminer le dernier terme et on a :

$$J_x = R_x \quad J_y = R_y \quad J_z = p_z$$

Car le moment angulaire vibrationnel n'a de composants que sur z.

Si ℓ_s sont les nombres quantiques associées aux vibrations doublement dégénérées de la molécule linéaire on a (en prenant $\hbar = 1$)

$$p_z |\Psi_v\rangle = \ell_s |\Psi_v\rangle \quad \ell = \sum_s \ell_s$$

de $\vec{J}^2 = R_x^2 + R_y^2 + \ell_z^2$ on déduit

$$H_{rigide}^{(linaire)} = B(R_x^2 + R_y^2) = B(\vec{J}^2 - \ell_z^2)$$

$$E_{rigide}^{(linaire)}(J, \ell) = B[J(J+1) - \ell^2] \quad J \geq \ell$$

On retrouve pour $\ell = 0$ la formule déjà donnée pour $\ell \neq 0$. Le terme en $(-B\ell^2)$ est souvent regroupé pour les molécules triatomiques linaires **d'énergie vibrationnelle s'écrivant sous la forme**

$$g^* \ell^2 \quad \text{avec} \quad g^* = g^v_{\dots-B}$$

- Cas des toupies symétriques

Le moment vibrationnel n'a de composantes que le long de l'axe de symétrie on a donc :

$$J_x = R_x \quad J_y = R_y \quad J_z = R_z + p_z$$

$$R_x^2 + R_y^2 = J_x^2 + J_y^2 = \vec{J}^2 - J_z^2 \quad R_z^2 = (J_z - p_z)^2$$

$$H_{rigide}^{(symétrique)} = B_x(\vec{J}^2 - J_z^2) + B_z(J_z - p_z)^2$$

Pour les valeurs propres de p_z , les oscillateurs doublement dégénères peuvent contribuer de façons différentes. On a :

$$\langle \Psi_v | p_z | \Psi_v \rangle = \sum_s \hbar \zeta_s \ell_s \quad \text{dans un état vibrationnel } \dots\dots$$

$$E_{rigide}^{symétrique} = B_x[J(J+1) - k^2] + B_z k^2 - 2B_z \sum_s \zeta_s$$

Le terme en $B_z(\sum_s \zeta_s \ell_s)^2$ sera en général regroupé dans l'énergie vibrationnelle.

Pour une seule vibration dégénérée on a.

$$E_{rot}^{(sym)}(J, k, \ell) = B_x J(J+1) + (B_z - B_x)k^2 - 2B_z \zeta k \ell$$

Il faut aussi bien penser à la règle : $J \geq |k|$

D'où les schémas de niveaux d'énergie ($K = |k|$)

(en fait les niveaux ne dépendent que de $k\ell$).

(on suppose le cas de la toupie (la distance entre niveaux dédoublés est en $4B_z|\zeta k \ell|$)

symétrique allongée $B_z > B_x$).

C'est un effet à l'ordre un de l'interaction de la vibration et de la rotation.

Chapitre 4

Application de la théorie des groupe aux

Vibration-rotation des molécules

- I. Théories des groupes
- II. Les groupes ponctuels
- III. L'exemple des groupes axiaux d'ordres 3
- IV. Exemples de groupes ponctuels pour d'autres molécules
- V. Tables de caractères des groupes ponctuels
- VI. Types de symétrie pour les groupes axiaux

I) Théories des groupes

1) Représentations

a) Définition : $D(R)\psi_j = \sum_i D_{ij}(R) \psi_i$ Attention aux indices dans la définition !

R est une opération du groupe G

ψ_i base de la représentation D

$D(R)$ Operateur associé à l'élément R

$D(R)$ agit sur un espace vectoriel L (fonctions ou états)

Si $D(R)$ est une transformation linéaire on lui associe une matrice $D_{ij}(R)$ et on parle de représentation : $\chi(R) = \text{trace } D(R)$ fonction de classe.

b) Table de caractères des représentations irréductibles

Classe de G	K_1	K_2
représentation irréductible $D^{(\mu)}$	$\chi_1^{(\mu)}$	$\chi_2^{(\mu)}$

g_i = nombre d'éléments de la classe K_i

g = ordre du groupe

n_μ = dimension de la représentation D^μ

Orthogonalité des lignes : $\sum_i g_i \chi_i^\mu \chi_i^{\mu*} = g \delta_{\mu\nu}$

Orthogonalité des colonnes : $\sum_\mu \chi_i^\mu \chi_j^{\mu*} = \frac{g}{g_i} \delta_{ij}$

Pour les groupes finis le nombre de représentations irréductibles $D^{(\mu)}$ est égale au nombre de classes K_i du groupe G et $g = \sum_\mu n_\mu^2$

c) Réduction d'une représentation

$$D(R) = \sum_\mu a_\mu D^{(\mu)}(R)$$

$$\chi_i = \sum_\mu a_\mu \chi_i^{(\mu)}$$

$$a_\mu = \frac{1}{g} \sum_i g_i \chi_i^{(\mu)} \chi_i^{(\mu)*}$$

d) Représentations irréductibles du produit direct de deux groupes

$\psi_i^{(\mu)}$ base de la représentation irréductible $D_1^{(\mu)}$ de G_1 , caractères $\chi_i^{(\mu)}(R_1)$

$\phi_j^{(v)}$ base de la représentation irréductible $D_2^{(v)}$ de G_2 , caractères $\chi_i^{(\mu)}(R_2)$

$\psi_i^{(\mu)} \varphi_j^{(v)}$ base de la représentation irréductible $D^{(\mu \times v)}$ de $G_1 \times G_2$ (produit direct)

Les caractères de $D^{(\mu \times v)}$ sont

$$\chi^{(\mu \times v)}(R_1 R_2) = \chi_1^{(\mu)}(R_1) \chi_2^{(v)}(R_2)$$

II. Les groupes ponctuels

1) Les opérations de symétrie

- Identité I
- Rotations d'un angle $\frac{2\pi}{n}$, $C_n \equiv C_z \left(\frac{2\pi}{n} \right)$
- Symétries par rapport à un plan σ : σ_v, σ_d (le plan contient l'axe), σ_h (le plan est perpendiculaire)
- Rotation impropres d'un angle $\frac{2\pi}{n}$, $S_n \equiv C_z \left(\frac{2\pi}{n} \right) \times \sigma_h \times C_z \left(\frac{2\pi}{n} \right)$
- Symétrie par rapport à un point i

2) Les grandes familles de groupes ponctuels

a) Groupe C_n , un seul axe d'ordre n,

$$C_n = \{I, c_n, c_n^2, \dots, c_n^{n-1}\} \quad n \text{ éléments}$$

$$C_1 = \{I\}$$

b) Groupe S_{2n} , un axe impropre d'ordre 2n,

$$S_{2n} = \{I, s_{2n}, s_{2n}^2, \dots, s_{2n}^{2n-1}\} \quad 2n \text{ éléments}$$

Les puissances paires de S_{2n} constitueront un sous-groupe qui n'est autre que C_n .

c) Groupe C_{nh} $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ axe d'ordre } n \\ 1 \text{ plan perpendiculaire à l'axe } \sigma_h \end{array} \right.$

$$C_{nh} = \{I, C_n, \dots, C_n^{n-1}, \sigma_h, \sigma_h C_n, \dots, \sigma_h C_n^{n-1}\} \quad 2n \text{ éléments}$$

$$C_{nh} = C_n \times C_s \quad C_s = C_{1n} = \{I, \sigma_h\}$$

d) Groupe C_{nv} $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ axe d'ordre } n \\ n \text{ plans contenant l'axe } \sigma_v \end{array} \right.$

$$C_{nv} = \left\{ I, C_n, \dots, C_n^{n-1}, \underbrace{\sigma_v, \sigma_v', \dots, \sigma_v}_{n \text{ opérations}} \right\} \quad 2n \text{ éléments}$$

e) Groupe D_n $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ axe d'ordre } n \\ n \text{ axes } 2 \text{ perpendiculaire à l'axe} \end{array} \right.$

$$D_n = \left\{ I, C_n, \dots, C_n^{n-1}, \underbrace{C_2, C_2'' \dots}_{n \text{ opérations}} \right\} \text{ éléments}$$

C_2, C_2'' notés $C_\omega(\pi)$ ou ω désigne la direction de l'axe d'ordre 2

f) Groupe D_{nh} $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ axe d'ordre } n \\ n \text{ axes } 2 \text{ perpendiculaire à l'axe} \\ 1 \text{ plans perpendiculaire à l'axe contenant les axes ordre } 2 \end{array} \right.$

On obtient alors automatiquement les plans verticaux (passant par l'axe) et contenant les axes d'ordre 2 : σ_v

4n éléments : $D_{nh} = D_h \times C_s$ $D_{2p,h} = D_{2p} \times C_i$

g) Groupe D_{nd} $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ axe d'ordre } n \\ n \text{ axes d'ordre } 2 \text{ perpendiculaire à l'axe} \\ n \text{ plans verticaux bissecteurs des axes ordre } 2 : \sigma_d \end{array} \right.$

4n éléments : $D_{2p+1,d} = D_{2p+1} \times C_i$

h) Groupe du tétraèdre

T groupe des rotations qui laissent le tétraèdre invariant $g = 12$

T_d groupe des transformations de symétrie du tétraèdre $g = 24$

$T_d = T \times C_i$ $g = 24$

i) Groupe de l'octaèdre

O groupe des rotations qui laissent le cube invariant $g = 24$

O_h groupe des transformations de symétrie du cube $g = 48$

$$O_h = O \times C_i$$

j) Groupe de l'icosaèdre (intérêt académique pour les molécules courantes)

Y groupe des rotations qui laissent invariant l'icosaèdre (20 faces triangulaires) Ou le dodécaèdre pentagonal (12 faces). $g = 60$

Y_h groupe des transformations de symétrie de ces 2 polyèdres réguliers

$$Y_h = Y \times C_i$$

III) L'exemple des groupes axiaux d'ordre

Pour se familiariser avec les opérations de symétrie des groupes ponctuels, on étudiera un peu plus en détail les groupes contenant un axe d'ordre 3 et un seul. Il s'agit des groupes :

$C_3, D_3, C_{3v}, C_{3h}, D_{3h}, D_{3d}$ et S_6

- On trouvera
- p.5 les opérations de symétrie }
Les éléments de symétrie } de ces groupes
 - p.6 des exemples d'ensembles de points invariants dans chacun de ces groupes
 - p.7 des exemples des molécules polyatomiques dont le groupe de recouvrement de la configuration d'équilibre est
 $C_3, D_3, C_{3v}, D_{3h}, D_{3d}$

Tableau: synoptique des differents groupes ponctuels, de leur elements de symetrie ainssi que des molecules leur appartenant

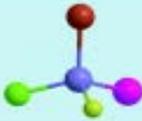
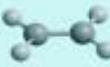
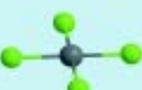
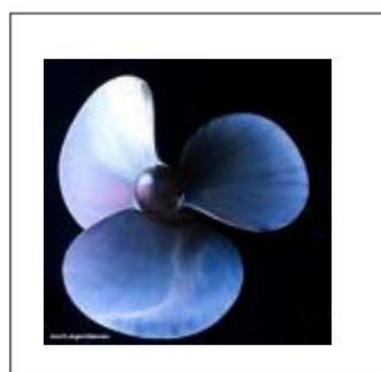
Point group	Symmetry elements	Shape	Examples
C_1	E		SiClBrF
C_2	E, C_2		H ₂ O ₂
C_s	E, σ		NHF ₂
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_{vv}, \sigma'_v$		H ₂ O, SO ₂ Cl ₂
C_{3v}	$E, 2C_3, 3\sigma_v$		NH ₃ , PCl ₃ , POCl ₃
$C_{\infty v}$	$E, C_2, 2C_\phi, \infty\sigma_v$		CO, HCl, OCS
D_{2h}	$E, 3C_2, i, 3\sigma$		N ₂ O ₄ , B ₂ H ₆
D_{3h}	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_6, 3\sigma_v$		BF ₃ , PCl ₃
D_{6h}	$E, 2C_6, C_3, 2C_2, 2C_2', i, 2S_6, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$		XeF ₄ , <i>trans</i> -[MA ₄ B ₂]
$D_{\infty h}$	$E, 2\infty C_2, 2C_\phi, i, \infty\sigma_v, 2S_\phi$		H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₂
T_d	$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$		CH ₄ , SiCl ₄
O_h	$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2, i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$		SF ₆

Tableau: multiplication des operation du groupe C_{2v}

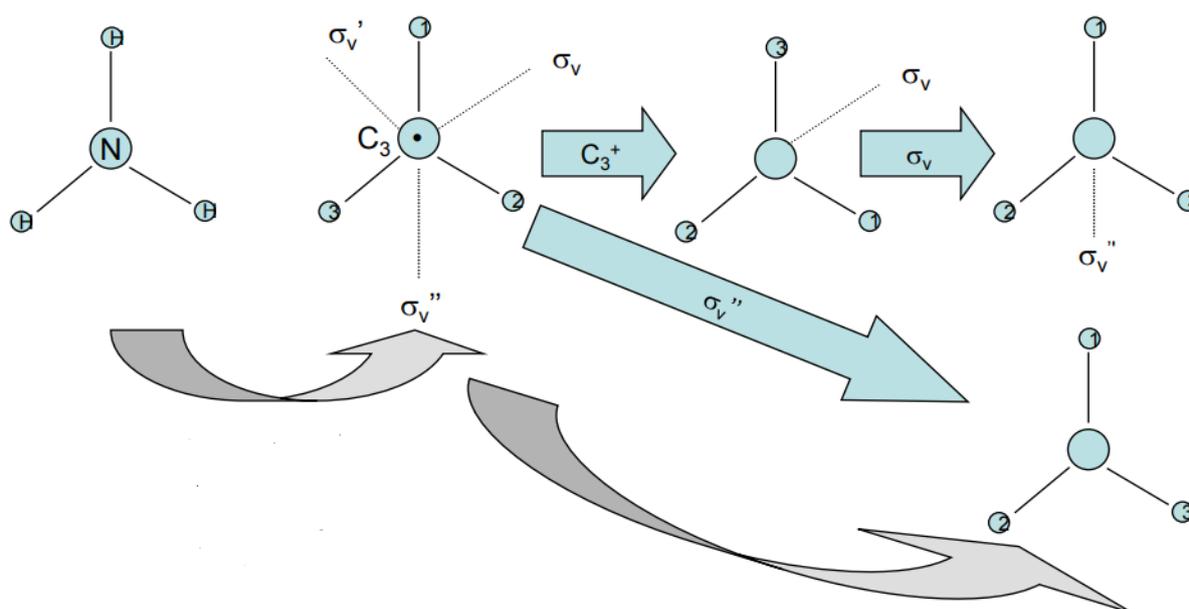
	E	C_2	σ_1	σ_2
E	E	C_2	σ_1	σ_2
C_2	C_2	E	σ_2	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	E	C_2
σ_2	σ_2	σ_1	C_2	E

Axe C_3

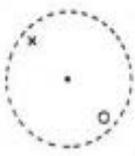
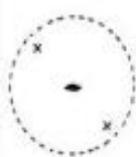
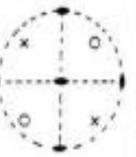
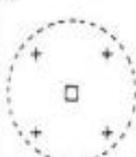
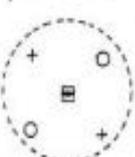
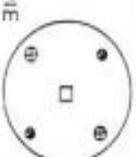
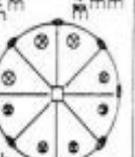
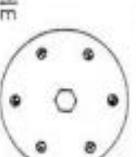
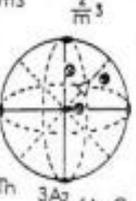


les elements de symetrie C_{3v} sont:

$$C_{3v} = \{E, C_3^+, C_3^-, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$$



Les 32 groupes de symétries ponctuelles

C_n		C_{nh}	C_{nv}	D_{nd}	D_n	D_{nh}
1  C_1	$\bar{1}$  C_i	$\frac{1}{m}$ m  C_{1h}	1m m  C_{1v}	$\bar{1}m$ $\frac{2}{m}$  D_{1d}	12 2  D_1	$\frac{1}{m}$ m mm2  D_{1h}
2  C_2	$\bar{2}$ m  C_2	$\frac{2}{m}$  C_{2h}	2m mm2  C_{2v}	$\bar{2}m$ mm2  D_{2d}	22 222  D_2	$\frac{2}{m}$ m mm2  D_{2h}
3  C_3	$\bar{3}$  C_3	$\frac{3}{m}$ $\bar{3}$  C_{3h}	3m  C_{3v}	$\bar{3}m$ $\bar{3}2m$  D_{3d}	32  D_3	$\frac{3}{m}$ m $\bar{3}2m$  D_{3h}
4  C_4	$\bar{4}$  S_4	$\frac{4}{m}$  C_{4h}	4m 4mm  C_{4v}	$\bar{4}m$ $\bar{4}2m$  D_{2d}	42 422  D_4	$\frac{4}{m}$ m $\frac{4}{m}mm$  D_{4h}
6  C_6	$\bar{6}$ $\frac{3}{m}$  C_3	$\frac{6}{m}$  C_{6h}	6m 6mm  C_{6v}	$\bar{6}m$ $\bar{6}2m$  D_{3d}	62 622  D_6	$\frac{6}{m}$ m $\frac{6}{m}mm$  D_{6h}
23  T		$m\bar{3}$ $\frac{2}{m}\bar{3}$  T_h		$\bar{4}3m$  T_d	432  O	$\frac{4}{m}\bar{3}$ $\frac{2}{m}\bar{3}$ $m\bar{3}m$  O_h

IV) Types de symétrie pour les groupes axiaux

1) Résumé Des différents groupes

C_n

$$C_{nh} \quad n \text{ impair} \quad C_{2p+1,h} = C_{2p+1} \times C_S$$

$$n \text{ pair} \quad C_{2p,h} = C_{2p} \times C_i$$

S_{2n} n pair

$$n \text{ impair} \quad S_{4p+2} = C_{2p+1} \times C_i$$

C_{nv}

$$D_{nh} \quad n \text{ impair} \quad D_{2p+1,h} = D_{2p+1} \times C_S$$

$$n \text{ Pair} \quad D_{2p,h} = D_{2p} \times C_i$$

$$D_{nd} \quad n \text{ pair} \quad S_z \left(\frac{2\pi}{2n} \right) \text{ appartient au groupe}$$

$$n \text{ impair} \quad D_{2p+1,d} = D_{2p+1} \times C_i$$

2) Symétrie u et g ($i \in G$)

Cette symétrie est déterminée par le caractère vis-à-vis de i

$$g \quad \chi = +1, +2 \dots$$

$$u \quad \chi = -1, -2 \dots$$

dim 1,2,...

$$\text{Cette symétrie apparait pour les groupes : } \begin{cases} C_i \equiv S_2 \\ C_{2p,h} = C_{2p} \times C_i \\ S_{4p+2} = C_{2p+1} \times C_i \\ D_{2p,h} = D_{2p} \times C_i \\ D_{2p+1,d} = D_{2p+1} \times C_i \end{cases}$$

3) Symétrie ' et " ($\sigma_h \in G$)

Cette symétrie est déterminée par le caractère vis-à-vis de σ_h

$$': \chi = +1, +2 \dots$$

$$": \chi = -1, -2 \dots$$

Cette symétrie apparait pour les groupes :
$$\begin{cases} C_S \equiv C_{1h} \\ C_{2p+1,h} = C_{2p+1} \times C_S \\ D_{2p+1,h} = D_{2p+1} \times C_S \end{cases}$$

4) Symétrie A , B , E₁, E₂...

Cette symétrie est déterminée par le caractère $\chi(R)$ dans l'opération R

$$R = C_z \left(\frac{2\pi}{n} \right) \text{ pour } C_n, C_{nh}, D_n, D_{nh}, \underbrace{S_{2n}, D_{nd}}_{n=2p+1}$$

$$R = S_z \left(\frac{2\pi}{2n} \right) \text{ pour } \underbrace{S_{2n}, D_{nd}}_{n=2p}$$

$$\text{Dimension } 1 \quad \begin{cases} \chi(R) = +1 \rightarrow A \\ \chi(R) = -1 \rightarrow B \end{cases} \quad \text{n'apparait que si n est pair}$$

$$\text{Dimension } 2 \quad \chi(R) = 2 \cos \frac{2\pi}{n} \rightarrow E_a \quad \text{pour } n = 3 \text{ ou } n = 4, \text{ on note E pour } E_1$$

Les différents cas possibles dépendant des valeurs possibles de $\cos \frac{2\pi k}{n}$

5) Symétrie 1 ou 2 pour (A ou B)₁ ou 2

Cette symétrie est déterminée par le caractère $\chi(R)$ dans l'opération R

$$R = C_2 \text{ ou } C_2' \text{ pour } D_n, D_{nh}, D_{nd} \quad (\text{axes d'ordre } 2 \perp \text{ axe d'ordre } n)$$

$$R = \sigma_{2v} \text{ ou } \sigma_v(xz) \text{ Pour } C_{nv}$$

$$\chi(R) = +1 \rightarrow (A \text{ ou } B)_1$$

$$\chi(R) = -1 \rightarrow (A \text{ ou } B)_2$$

Ouvrages de base sur la théorie des groupes (pour les physiciens !)

- 1) Hamer mesh-Group theory and its application to physical problems Addison-wesley (1962)
- 2) Wigner-Group Theory Academic press (1959)
- 3) Bunker-Molecular symmetry and Spectroscopy Academic press (1979)
- 4) Landau et Lifchitz-Mécanique quantique Mir (1966)
- 5) Petrachéne et trifonov-Applications de la théorie des groupes à la mécanique quantique Manou (1970)

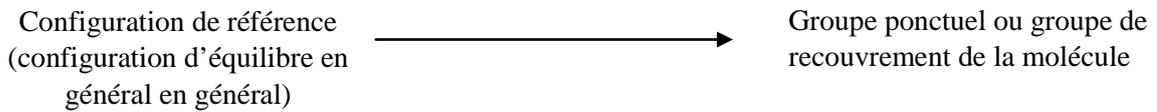
Chapitre 5

Application à des molécules de différentes symétries

- I. Application de la théorie des groupes au problème de la vibration
 1. Le groupe de recouvrement de la configuration de référence
 2. Action d'une opération de symétrie R du groupe G
- II. Détermination du type de symétrie des coordonnées normales
 1. Position du problème compte tenu des conditions d'Eckart
 2. Exemple de la molécule XY₂ non linéaire
 3. Caractères de la représentation engendrée par les 3N $\Delta\alpha_i$
- III. Nombre de vibrations d'un type de symétrie donné
 1. Réduction de la représentation D_{vib}
 2. Les coordonnées normales des représentations irréductibles
 3. Exemple de la molécule XY₂ non linéaire
 4. Cas général pour le groupe C_{3v}
 5. Tables générales
- IV. Cas des molécules linéaires, groupes C_{∞v} et D_{∞h}
- V. Type de symétrie des états vibrationnels
 1. Molécules linéaires du type XYZ
 2. Molécules linéaires du type XY₂
 3. Molécule non linéaire du type XY₂
 4. Molécules du type XY₃
 5. Molécule sphérique du type XY₄
 6. Symétrie du produit de fonction d'onde vibrationnelles

I. Application de la théorie des groupes au problème de la vibration

1. Le groupe de recouvrement de la configuration de référence



Les opérations R de G laissent invariante la configuration de référence.

Opérations de symétrie

Éléments de symétrie

Noyaux équivalents. (Voir le cours précédent ,2eme cours)

Numéro du noyau	1	2	...	N	i
Cordonnées des noyaux dans leur configuration de référence	x_1^0	x_2^0	...	x_N^0	α_i^0
	y_1^0	y_2^0	...	y_N^0	
	z_1^0	z_2^0	...	z_N^0	
masse	m_1	m_2	...	m_N	m_i

$$M = \sum_i m_i$$

$$\sum_i^n m_i \alpha_i^0 \equiv 0 \quad \text{l'origine est prise au centre de masses}$$

$$\sum_{i=1}^N m_i x_i^0 y_i^0 = \sum_{i=1}^N m_i y_i^0 z_i^0 = \sum_{i=1}^N m_i z_i^0 x_i^0 \equiv 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Les axes Oxyz sont les axes principaux} \\ \text{d'inertie de la configuration de référence} \end{array} \right.$$

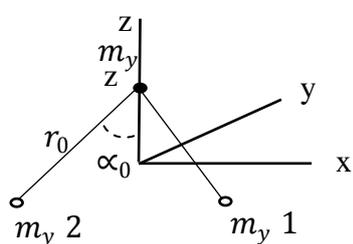
Cas de la molécule XY_2 non linéaire (H_2O)

$C_{2v} = \{I, C_2^z, \sigma_{xy}, \sigma_{yz}\}$ Groupe abélien : représentations de dimension 1 les classes ont chacune un élément. Il y a 4 classes donc 4 représentations irréductibles. On note aussi $C_2^z = C_2 = C_2(z) = C_2(\pi) \dots$

La table de multiplication du groupe est

	I	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}
I	I	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}
C_2^z	C_2^z	I	σ_{yz}	σ_{xz}
σ_{xz}	σ_{xz}	σ_{yz}	I	C_2^z
σ_{yz}	σ_{yz}	σ_{xz}	C_2^z	I

Configuration d'équilibre de la molécule XY_2 non linéaire

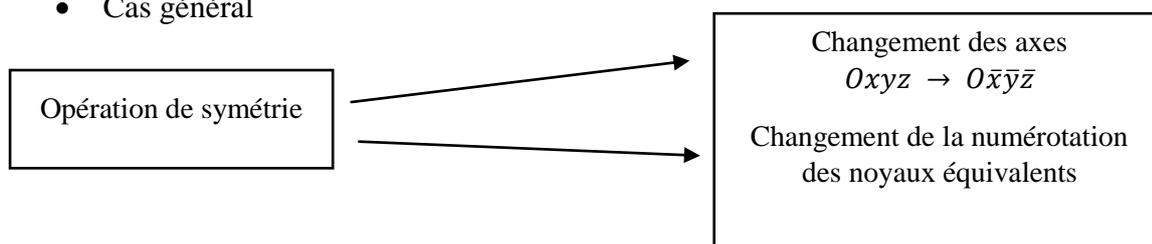


$$\begin{array}{llll}
 x_1^0 = 1 & x_2^0 = -a & x_3^0 = 0 \\
 y_1^0 = 0 & y_2^0 = 0 & y_3^0 = 0 \\
 z_1^0 = -b & z_2^0 = -b & z_3^0 = c
 \end{array}$$

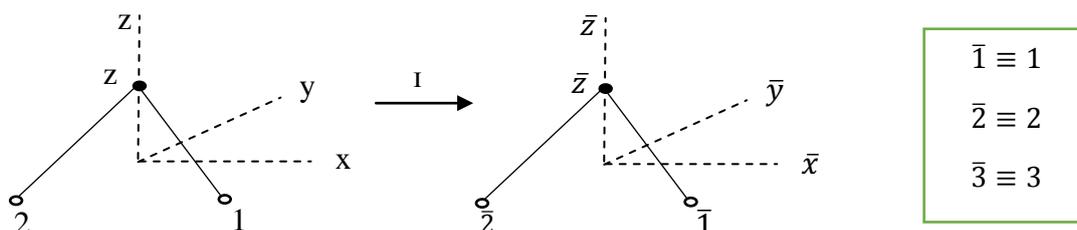
$$\begin{array}{llll}
 M = m_X + 2m_Y & \sum_i m_i \alpha_i^0 = 0 & 2m_Y b = m_X c & b = \frac{m_X}{M} r_0 \cos \alpha_0 \\
 a = r_0 \sin \alpha_0 & b + c = r_0 \cos \alpha_0 & c = \frac{2m_Y}{M} r_0 \cos \alpha_0 &
 \end{array}$$

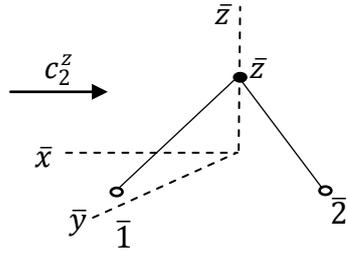
2) action d'une opération de symétrie R des groupe G

- Cas général



- Cas de XY_2 non linéaire

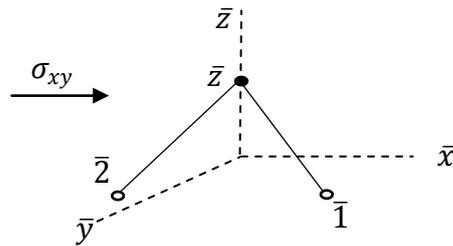




$$\bar{1} \equiv 2$$

$$\bar{2} \equiv 1$$

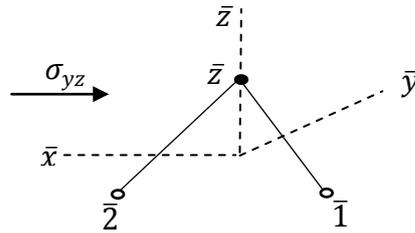
$$\bar{3} \equiv 3$$



$$\bar{1} \equiv 1$$

$$\bar{2} \equiv 2$$

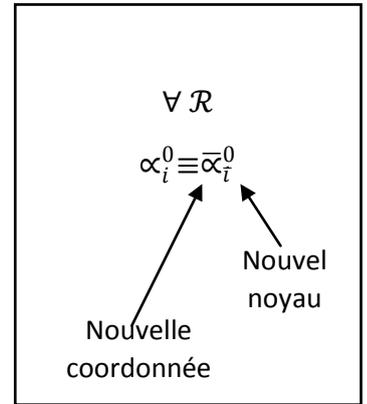
$$\bar{3} \equiv 3$$



$$\bar{1} \equiv 2$$

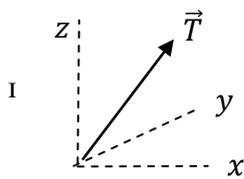
$$\bar{2} \equiv 1$$

$$\bar{3} \equiv 3$$



Les opérations du groupe ne modifient pas le tableau des nombres α_i^0

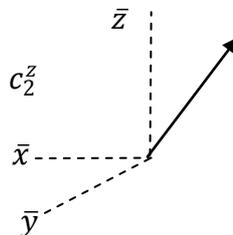
• Transformation d'un vecteur polaire \vec{T}



$$T_{\bar{x}} = T_x$$

$$T_{\bar{y}} = T_y$$

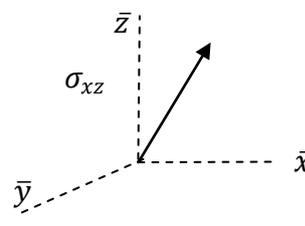
$$T_{\bar{z}} = T_z$$



$$T_{\bar{x}} = -T_x$$

$$T_{\bar{y}} = -T_y$$

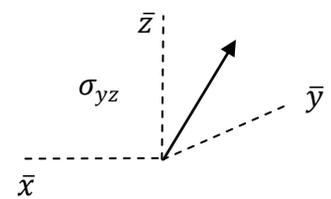
$$T_{\bar{z}} = T_z$$



$$T_{\bar{x}} = T_x$$

$$T_{\bar{y}} = -T_y$$

$$T_{\bar{z}} = T_z$$



$$T_{\bar{x}} = -T_x$$

$$T_{\bar{y}} = T_y$$

$$T_{\bar{z}} = T_z$$

- **Transformation d'un vecteur axial \vec{R}**

On écrit \vec{R} sous la forme d'un produit vectoriel de 2 vecteurs polaires

$$\begin{array}{cccc}
 R_{\bar{x}} = R_x & R_{\bar{x}} = -R_x & R_{\bar{x}} = -R_x & R_{\bar{x}} = R_x \\
 R_{\bar{y}} = R_y & R_{\bar{y}} = -R_y & R_{\bar{y}} = R_y & R_{\bar{y}} = -R_y \\
 R_{\bar{z}} = R_z & R_{\bar{z}} = R_z & R_{\bar{z}} = -R_z & R_{\bar{z}} = -R_z
 \end{array}$$

- **Transformation d'un tenseur $\alpha_{\alpha\beta}$**

On écrit les composantes du tenseur (de polarisabilité par exemple) comme le produit des composantes d'un vecteur polaire

$$\left. \begin{array}{l}
 \alpha_{xy} \text{ comme } xy \text{ donc comme } R_z \alpha_{xx} \text{ comme } xx \\
 \alpha_{yz} \text{ comme } yz \text{ donc comme } R_x \alpha_{yy} \text{ comme } yy \\
 \alpha_{zx} \text{ comme } zx \text{ donc comme } R_y \alpha_{zz} \text{ comme } zz
 \end{array} \right\} \text{ Donc invariant car } (\pm)^2 = \pm 1$$

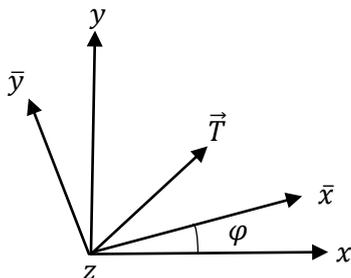
On retrouve bien les résultats apparaissant dans la table des caractères des groupe C_{2v} (Table A II)

C_{2v}	I	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}	
A ₁	1	1	1	1	$T_z, \alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A ₂	1	1	-1	-1	R_z, α_{xy}
B ₁	1	-1	1	-1	T_x, R_y, α_{xz}
B ₂	1	-1	-1	1	T_y, R_x, α_{yz}

Le caractère 1 ou 2 est déterminé par le comportement + ou - dans σ_{xz}

Le caractère A ou B est déterminé par le comportement + ou - dans C_2^z

- **Transformation d'un vecteur dans une rotation $C_z(\varphi)$**



$$\begin{aligned}
 T_{\bar{x}} &= T_x \cos \varphi + T_y \sin \varphi \\
 T_{\bar{y}} &= -T_x \sin \varphi + T_y \cos \varphi \\
 T_{\bar{z}} &= T_z
 \end{aligned}$$

Caractère pour une rotation : $R = C_z(\varphi)\chi_R = 1 + 2 \cos \varphi$

Vrai aussi bien pour vecteur polaire que vecteur axial

- **Transformation d'un vecteur polaire dans une rotation réflexion $S_z(\varphi)$**

On doit renverser l'axe Oz

$$T_{\bar{x}} = T_x \cos \varphi + T_y \sin \varphi$$

$$T_{\bar{y}} = -T_x \sin \varphi + T_y \cos \varphi$$

$$T_{\bar{z}} = -T_z$$

Caractère d'un vecteur polaire pour une rotation-réflexion :

$$R = S_z(\varphi)\chi_R = -1 + 2 \cos \varphi$$

- Transformation d'un vecteur axial dans une rotation-réflexion $S_z(\varphi)$

On considère un vecteur axial comme le produit vectoriel de 2 vecteurs polaires, on trouve :

$$R_{\bar{x}} = -R_x \cos \varphi - R_y \sin \varphi$$

$$R_{\bar{y}} = R_x \sin \varphi - R_y \cos \varphi$$

$$T_{\bar{z}} = R_z$$

Caractère d'un vecteur axial pour une rotation réflexion

$$\chi_R = 1 - 2 \cos \varphi$$

Si on fait $\varphi = \pi$, $S_z(\pi) \equiv i$, on trouve que pour un vecteur axial : $\chi_i = 3$ alors que pour un vecteur polaire : $\chi_i = -3$

Si on fait $\varphi = 0$, $S_z(0) \equiv \sigma$ on trouve que pour un vecteur axial $\chi_i = -1$ alors que pour un vecteur polaire $\chi_i = 1$

II. Détermination du type de symétrie des coordonnées normales

1) Position du problème compte tenu des conditions d'Eckart

A une configuration instantanée des noyaux, les conditions d'Eckart permettent d'associer le repéré de référence Oxyz (système d'axes + configuration de référence avec noyaux

numérotés) dans lequel à partir des positions de référence des noyaux \vec{r}_i^0 on repéra les déplacements $\Delta\vec{r}_i$.

Comment se transforment les $\Delta\alpha_i$ dans les opérations de symétrie de groupe ?

On note $\Delta\alpha'_i = \Delta\vec{\alpha}_i = O_R (\Delta\alpha_i)$

Les $\Delta\alpha'_i$ s'expriment comme combinaisons linéaires des $\Delta\alpha_i$. Donc les $\Delta\alpha_i$ constituent la base d'une représentation de dimension $3N$ du groupe G . Cette représentation est réductible. En retirant de sa réduction les représentations associées à la translation en bloc (vecteur \vec{T}) et à la rotation en bloc (vecteur \vec{R}) de la molécule, on obtient les représentations irréductibles selon lesquelles on peut décomposer le mouvement de vibration de la molécule c'est-à-dire décomposer linéaires des $\Delta\alpha_i$ qui ont une symétrie donnée dans les opérations du groupe G et qui représentent des déformations vraies de la molécule.

On écrit

$$[\Delta\alpha'_i] = D(R)[\Delta\alpha_i] \quad R \in G$$

et les matrices $D(R)$ constituent une représentation du groupe G

Comme seul le caractère $\chi(R)$ est important pour effectuer la réduction de la représentation D , il n'est pas indispensable de déterminer explicitement la forme complète de toutes les matrices $D(R)$. Néanmoins pour bien comprendre la méthode il est instructif de le faire compétement dans le cas particulier de la molécule XY_2 non linéaire.

2) Exemple de la molécule XY_2 non linéaire

On a vu qu'en ce qui concerne les complaisantes d'un vecteur et les indices des noyaux on a dans C_{2v} les transformations suivantes :

I	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}
$\bar{x} = x$	$\bar{x} = -x$	$\bar{x} = x$	$\bar{x} = -x$
$\bar{y} = y$	$\bar{y} = -y$	$\bar{y} = -y$	$\bar{y} = y$
$\bar{z} = z$	$\bar{z} = z$	$\bar{z} = z$	$\bar{z} = z$
$\bar{1} = 1$	$\bar{1} = 2$	$\bar{1} = 1$	$\bar{1} = 2$
$\bar{2} = 2$	$\bar{2} = 1$	$\bar{2} = 2$	$\bar{2} = 1$
$\bar{3} = 3$	$\bar{3} = 3$	$\bar{3} = 3$	$\bar{3} = 3$

$$\begin{array}{cccc}
I & C_2^z & \sigma_{xz} & \sigma_{yz} \\
\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}
\end{array}$$

En notant $\Delta\alpha'_i = \Delta\bar{\alpha}_i$ on trouve

I	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}
$\Delta x'_1 = \Delta x_1$	$\Delta x'_1 = -\Delta x_2$	$\Delta x'_1 = \Delta x_1$	$\Delta x'_1 = -\Delta x_2$
$\Delta y'_1 = \Delta y_1$	$\Delta y'_1 = -\Delta y_2$	$\Delta y'_1 = -\Delta y_1$	$\Delta y'_1 = \Delta y_2$
$\Delta z'_1 = \Delta z_1$	$\Delta z'_1 = \Delta z_2$	$\Delta z'_1 = \Delta z_1$	$\Delta z'_1 = \Delta z_2$
$\Delta x'_2 = \Delta x_2$	$\Delta x'_2 = -\Delta x_1$	$\Delta x'_2 = \Delta x_2$	$\Delta x'_2 = -\Delta x_1$
$\Delta y'_2 = \Delta y_2$	$\Delta y'_2 = -\Delta y_1$	$\Delta y'_2 = -\Delta y_2$	$\Delta y'_2 = \Delta y_1$
$\Delta z'_2 = \Delta z_2$	$\Delta z'_2 = \Delta z_1$	$\Delta z'_2 = \Delta z_2$	$\Delta z'_2 = \Delta z_1$
$\Delta x'_3 = \Delta x_3$	$\Delta x'_3 = -\Delta x_3$	$\Delta x'_3 = \Delta x_3$	$\Delta x'_3 = -\Delta x_3$
$\Delta y'_3 = \Delta y_3$	$\Delta y'_3 = -\Delta y_3$	$\Delta y'_3 = -\Delta y_3$	$\Delta y'_3 = \Delta y_3$
$\Delta z'_3 = \Delta z_3$	$\Delta z'_3 = \Delta z_3$	$\Delta z'_3 = \Delta z_3$	$\Delta z'_3 = \Delta z_3$

$$D(I) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 1 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 1 & & & \\ & & & 1 & 0 & 0 \\ & & & 0 & 1 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 1 \\ & & & & & & 1 & 0 & 0 \\ & & & & & & 0 & 1 & 0 \\ & & & & & & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi(I) = 9$$

$$D(\sigma_{xz}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 1 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 1 & & & \\ & & & 1 & 0 & 0 \\ & & & 0 & 1 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 1 \\ & & & & & & 1 & 0 & 0 \\ & & & & & & 0 & 1 & 0 \\ & & & & & & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi(\sigma_{xz}) = 3$$

$$D(C_2^z) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 1 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 1 & & & \\ & & & 1 & 0 & 0 \\ & & & 0 & 1 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 1 \\ & & & & & & 1 & 0 & 0 \\ & & & & & & 0 & 1 & 0 \\ & & & & & & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi(C_2^z) = -1$$

$$D(\sigma_{yz}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 1 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 1 & & & \\ & & & 1 & 0 & 0 \\ & & & 0 & 1 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 1 \\ & & & & & & 1 & 0 & 0 \\ & & & & & & 0 & 1 & 0 \\ & & & & & & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi(\sigma_{yz}) = 1$$

Donc pour la représentation des $3N=9 \Delta\alpha_i$ on a les caractères

$\chi(R)$	I	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}
	9	-1	3	1

On réduit cette représentation et pour cela on peut appliquer

$$\sum_{\mu} a_{\mu} D^{(\mu)} \quad \text{avec} \quad a_{\mu} = \frac{1}{g} \sum_i g_i x_i x_i^{(\mu)*} \quad \text{ici } g_i = 1 \quad \forall i \quad \text{et } g = 4$$

$$a_{A_1} = \frac{1}{4} (9 - 1 + 3 + 1) = 3$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{4} (9 - 1 - 3 - 1) = 1$$

$$a_{B_1} = \frac{1}{4} (9 + 1 + 3 - 1) = 3$$

$$a_{B_2} = \frac{1}{4} (9 - 1 - 3 + 1) = 2$$

On doit retrancher la représentation correspondante à des translations ou des rotations en bloc de la molécule

D'où le nombre de vibrations de chaque type de symétrie

$$nb(A_1) = 3 - 1 = 2$$

$$nb(A_2) = 1 - 1 = 0$$

$$nb(B_1) = 3 - 1 - 1 = 1$$

$$nb(B_2) = 2 - 1 - 1 = 0$$



2 modes de type A_1 , on les note ν_1 et ν_2
1 mode de type de type B_1 on le note ν_3

On peut d'ailleurs trouver immédiatement les combinaisons linéaires correspondant aux translations ou rotations en bloc de la molécule

$$\vec{T} = \frac{1}{M^{1/2}} \sum_i m_i \Delta \vec{r}_i$$

$$T_x = \frac{1}{M} (m_y (\Delta x_1 + \Delta x_2) + m_x \Delta x_z) \rightarrow B_1$$

$$T_y = \frac{1}{M} (m_y (\Delta y_1 + \Delta y_2) + m_x \Delta x_z) \rightarrow B_2$$

$$T_z = \frac{1}{M} (m_y (\Delta z_1 + \Delta z_2) + m_x \Delta x_z) \rightarrow A_1$$

$$\vec{R} = \frac{1}{[I^{1/2}]} \sum_i m_i \vec{r}_i^0 \wedge \Delta \vec{r}_i$$

$$R_x = \frac{1}{I_x^{1/2}} m_x C \left[\frac{1}{2} (\Delta y_1 + \Delta y_2) - \Delta y_z \right] \rightarrow B_2$$

$$R_y = \frac{1}{I_y^{1/2}} \left[m_y a \frac{1}{2} (\Delta z_2 + \Delta z_1) - m_x C \left(\frac{1}{2} (\Delta x_1 + \Delta x_2) - \Delta x_z \right) \right] \rightarrow B_1$$

$$R_z = \frac{1}{I_z^{1/2}} m_y a (\Delta y_1 + \Delta y_2) \rightarrow A_2$$

3) Caractère de la représentation engendrée par $3N \Delta \alpha_i$

Dans les opérations R du groupe potentiel de la molécule, les déplacements $\Delta \alpha_i$ se transforment les uns dans les autres. On a donc bien défini une représentation D_{vib} du groupe G de dimension $3N$. Pour trouver les caractères il suffit pour chaque classe K_j de déterminer le caractère $\chi_j(R)$ d'une opération R de la classe qui peut être choisi judicieusement pour simplifier le calcul du caractère.

D'autre part, seuls les noyaux invariants dans l'opération R peuvent contribuer au caractère ($\bar{i} \equiv i$) car si les noyaux sont échangés $\bar{i} \neq i$, la contribution au caractère est nulle.

Il reste alors à connaître le caractère d'un vecteur polaire pour l'opération R. On peut donc écrire

$$\chi_j(R) = m_R \times \chi_R$$

m_R nombre de noyaux invariants dans l'opération R

χ_R caractère d'un vecteur déplacement dans l'opération R

Les caractères χ_R ont été calculés plus haut car un vecteur déplacement est de type p_0

Opération R	I	C(φ)	σ	S(φ)	i
χ_R	3	$1 + 2 \cos \varphi$	1	-1 + 2 cos φ	-3

On peut retrancher dès maintenant la contribution des rotations et translation en bloc de la molécule.

Pour $C(\varphi)$: translation $\chi_R^t = 1 + 2 \cos \varphi$ rotation $\chi_R^2 = 1 + 2 \cos \varphi$

Pour $S(\varphi)$: translation $\chi_R^t = -1 + 2 \cos \varphi$ rotation $\chi_R^2 = 1 - 2 \cos \varphi$

d'on $\chi_{vib}(R) = \chi(R) - \chi_R^t - \chi_R^2$

$$\chi_{vib}(R) = (m_R - 2)\chi_R \quad \text{pour } R = C(\varphi)$$

$$\chi_{vib}(R) = m_R \chi_R \quad \text{pour } R = S(\varphi)$$

On peut aussi réduire d'abord la représentation D, retirer de sa réduction les représentations associées aux translations et aux rotations en bloc et obtenir ensuite la réduction de D_{vib} .

III. Nombre de vibrations d'un type de symétrie donné

1) Réduction de la représentation D_{vib}

D_{vib} est en general reducible dans G.

$$D_{vib} = \sum_{\mu} a_{\mu} D^{(\mu)} a_{\mu} \geq 0$$

Le processus de réduction de D_{vib} conduit à la détermination des combinaisons linéaires des $\Delta\alpha_i$ qui se transforment selon la représentation inductible $D^{(\mu)}$ de G. les coordonnées normales de symétrie $D^{(\mu)}$ sont les combinaisons linéaires de symétrie $D^{(\mu)}$ qui diagonalisent la partie quadratique du potentiel.

2) Les coordonnées normale des représentations irréductibles

On sait que les coordonnées normales sont telles que :

$$2T = \sum_{\kappa} \dot{Q}_{\kappa}^2 \quad \text{et} \quad 2T = \sum_{\kappa} \lambda_{\kappa} Q_{\kappa}^2$$

Montrons que les opérations R de G que peuvent mélanger que les coordonnées normales de même fréquence λ_{κ}

Supposons qu'on ait dans l'opération R :

$$\begin{cases} Q'_{\kappa} = aQ_{\kappa} + bQ_{\ell} \\ Q'_{\ell} = cQ_{\kappa} + dQ_{\ell} \end{cases}$$

Considérons l'état

$$Q_{\hbar} \neq 0, \dot{Q}_{\hbar} \neq 0 \text{ et } Q_{\ell} = \dot{Q}_{\ell} = 0 \quad \ell \neq \hbar$$

on a avant l'opération R

$$2T = \dot{Q}_{\hbar}^2 \quad 2V = \lambda_{\hbar} Q_{\hbar}^2$$

Après application de R

$$2T = \dot{Q}'_{\hbar}{}^2 + \dot{Q}'_{\ell}{}^2 = (a^2 + c^2)Q_{\hbar}^2$$

$$2V = \lambda_{\hbar} Q_{\hbar}^2 + \lambda_{\ell} Q_{\ell}^2 = (a^2 \lambda_{\hbar} + c^2 \lambda_{\ell})Q_{\hbar}^2$$

et T et V doivent être invariants dans R d'où :

$$\left. \begin{array}{l} a^2 + c^2 = 1 \\ \lambda_{\hbar} = \lambda_{\hbar} a^2 + \lambda_{\ell} c^2 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \lambda_{\hbar} = \lambda_{\ell} \\ \text{ou} \\ a^2 = 0, c^2 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{pas de mélange si } \lambda_{\hbar} \neq \lambda_{\ell}$$

En conclusion, les coordonnées normales sont des bases de représentations irréductibles $D^{(\mu)}$ de G.

Si λ_{\hbar} est non dégénéré Q_{\hbar} est la base d'une représentation irréductibles de dimension 1, $d_{\hbar} = 1$

Si λ_{\hbar} est dégénéré, les $Q_{\hbar\sigma}$ constituent la base d'une représentations irréductibles de dimension $d_{\hbar} = 2$ ou 3 selon le groupe et le type de symétrie.

3) Exemple de XY_2 non linéaire

Pour $I \quad \chi_{vib}(I) = (3 - 2) \chi_I = 3$

$$C_2^z \quad \chi_{vib}(C_2^z) = (1 - 2) \chi_{C_2^z} = (-1) \times (-1) = 1$$

$$\sigma_{xz} \quad \chi_{vib}(\sigma_{xz}) = 3 \times \chi_{\sigma_{xz}} = 3$$

$$\sigma_{yz} \quad \chi_{vib}(\sigma_{yz}) = 3 \times \chi_{\sigma_{yz}} = 1$$

On choisit xz comme plan de la molécule

$\chi_{vib}(R)$	I	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}
	3	1	3	1

Et on en déduit $D_{vib} = 2 A_1 + B_1$ comme déjà vu.

4) Cas général pour C_{3v}

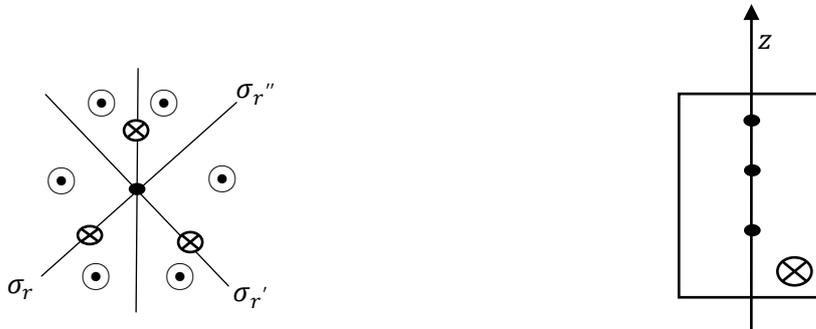
m = nombre d'ensembles de noyaux sur aucun élément de symétrie $6m$ noyaux du type \odot

m_v = nombre d'ensembles de noyaux sur les plans σ_v mais pas sur l'axe

$3 m_v$ noyaux du type \otimes

m_0 = nombre d'ensembles de noyaux sur tous les éléments de symétrie

m_0 noyaux du type \blacksquare



Nombre total de noyaux : $N = 6m + 3m_v + m_0$

$$\chi_{vib}(I) = (6m + 3m_v + m_0 - 2) \times 3$$

$$\chi_{vib}(C_3) = (m_0 - 2) \times 0 = 0$$

$$\chi_{vib}(\sigma) = (m_0 + m_v) \times 1 = m_0 + m_v$$

C_{3v}	E	C_3	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

Et on applique $a_\mu = \frac{1}{g} \sum_i g_i x_i^{(\mu)*} x_i$

$$a_{A_1} = nb(A_1) = 3m + 2m_v + m_0 - 1$$

$$a_{A_1} = nb(A_2) = 3m + m_v - 1$$

$$a_E = nb(A_1) = 6m + 3m_v + m_0 - 2$$

Application à NH₃

$$m = 0$$

$$m_v = 1 \qquad N = 6m + 3m_v + m_0 = 4$$

$$m_1 = 1$$

nombre (A₁) = 2 ⇒ 2 vibrations normales de type A₁ (totalement symétrique. On les note v₃ et v₄.

$$\text{nombre } (A_2) = 0$$

nombre (E) = 2 ⇒ 2 vibrations normales doublement dégénérées de type E. On les note v₃ et v₄.

Application à CH₃cl

$$m = 0$$

$$m_v = 1 \qquad N = 6m + 3m_v + m_0 = 5$$

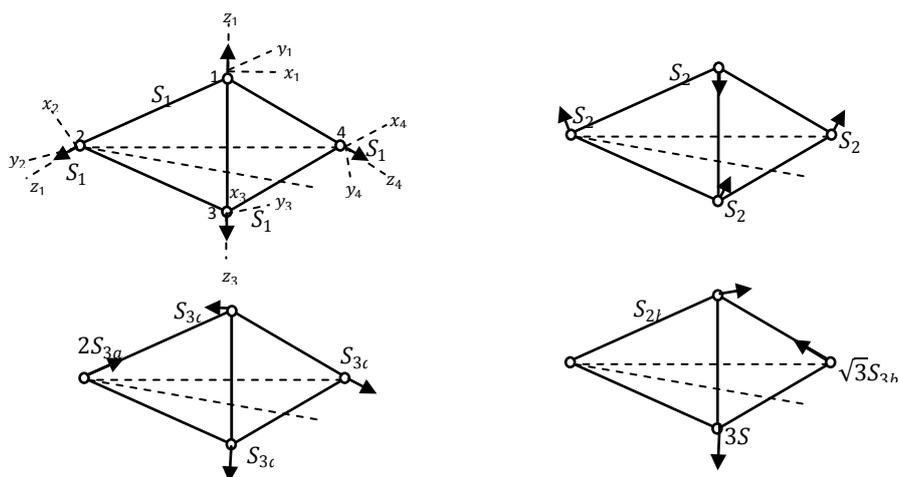
$$m_1 = 2$$

nombre (A₁) = 3 ⇒ 3 vibrations normales de type A₁ (totalement symétrique). On les note v₁, v₂ et v₃.

$$\text{nombre } (A_2) = 0.$$

nombre (E) = 3 ⇒ 3 vibrations normales doublement dégénérées de type E. On les note v₄, v₅ et v₆.

Schéma des vibrations de symétrie pour NH₃ :



$C \equiv C_{1h}$ ($N = 2m + m_0$)	A' A''	1	$3m + 2m_0 - 3$ $3m + m_0 - 3$
$C_i \equiv C_1$ ($N = 2m + m_0$)	A_0 A_u	2	$3m - 3$ $3m + 3m_0 - 3$
C_2 ($N = 2m + m_0$)	A B	4	$3m + m_0 - 2$ $3m + 2m_0 - 4$
C_3 ($N = 3m + m_0$)	A E	5	$3m + m_0 - 2$ $3m + 2m_0 - 2$
C_4 ($N = 4m + m_0$)	A B E	6	$3m + m_0 - 2$ $3m$ $3m + 2m_0 - 2$
C_6 ($N = 6m + m_0$)	A B E_1 E_2	8	$3m + m_0 - 2$ $3m$ $3m + 2m_0 - 2$ $3m$
S_4 ($N = 4m + 2m_2 + m_0$)	A B E	38	$3m + m_2 - 1$ $3m + m_2 + m_0 - 1$ $3m + 2m_2 + m_0 - 2$
S_6 ($N = 6m + 2m_3 + m_0$)	A_0 A_u E_{1u} E_{2v}	39	$3m + m_3 - 1$ $3m + m_3 + m_0 - 1$ $3m + m_3 + m_0 - 1$ $3m + m_3 - 1$
$D_2 \equiv V$ ($N = 4m + 2m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0$)	A B_1 B_2 B_3	17	$3m + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z}$ $3m + 2m_{2x} + 2m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 2$ $3m + 2m_{2x} + m_{2y} + 2m_{2z} + m_0 - 2$ $3m + m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0 - 2$
D_3 ($N = 6m + 3m_2 + 2m_3 + m_0$)	A_1 A_2 E	18	$3m + m_2 + m_3$ $3m + 2m_2 + m_3 + m_0 - 2$ $6m + 3m_2 + 2m_3 + m_0 - 2$

D_3 $(N = 8m + 4m_2 + 4m_2 + 2m_4 + m_0)$	A_1 A_2 B_1 B_2 E	19	$3m + m_2 + m_2 + m_4$ $3m + 2m_2 + 2m_2 + m_4 + m_0 - 2$ $3m + m_2 + 2m_2$ $3m + 2m_2 + m_2$ $6m + 3m_2 + 3m_2 + 2m_4 + m_0 - 2$
D_6 $(N = 12m + 6m_2 + 6m_2 + 2m_6 + m_0)$	A_1 A_2 B_1 B_2 E_1 E_2	21	$3m + m_2 + m_2 + m_4$ $3m + 2m_2 + 2m_2 + m_6 + m_0 - 2$ $3m + m_2 + 2m_2$ $3m + 2m_2 + m_2$ $6m + 3m_2 + 3m_2 + 2m_6 + m_0 - 2$ $6m + 3m_2 + 3m_2$
$D_{2h} \equiv V_h$ $(N = 8m + 4m_{xy} + 4m_{xz} + 4m_{yz} + 2m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0)$	A_v A_u B_{1v} B_{1u} B_{2v} B_{2u} B_{3v} B_{3u}	32	$3m + 2m_{xy} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z}$ $3m + m_{xy} + m_{xz} + m_{yz}$ $3m + 2m_{xy} + m_{xz} + m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} - 1$ $3m + m_{xy} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 1$ $3m + m_{xy} + 2m_{xz} + m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} - 1$ $3m + 2m_{xy} + m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 1$ $3m + m_{xy} + m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2y} + m_{2z} - 1$ $3m + 2m_{xy} + 2m_{xz} + m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 1$
C_{2v} $(N = 4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0)$	A_1 A_2 B_2 B_3	11	$3m + m_{xz} + m_{yz} + m_0 - 1$ $3m + m_{xz} + m_{yz} - 1$ $3m + 2m_{xz} + m_{yz} + m_0 - 2$ $3m + m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 2$
C_{3v} $(N = 6m + 3m + m_0)$	A_1 A_2 E	12	$3m + 2m + m_0 - 1$ $3m + m - 1$ $6m + 3m + m_0 - 2$
C	A_1	13	$3m + 2m + 2m_d + m_0 - 1$

$(N = 8m + 4m + 4m + m_0)$	A_2 B_1 B_2 E		$3m + m + m_d - 1$ $3m + 2m + m_d$ $3m + m + 2m_d$ $6m + 3m + 3m + m_0 - 2$
C $(N = 10m + 5m_e + m_0)$	A_1 A_2 E_1 E_2	14	$3m + 2m + m_0 - 1$ $3m + m - 1$ $6m + 3m + m_0 - 2$ $6m + 3m$
C $(N = 12m + 6m_e + 6m_d + m_0)$	A_1 A_2 B_1 B_2 E_1 E_2	15	$3m + 2m + 2m_d + m_0 - 1$ $3m + m + m_d - 1$ $3m + 2m_v + m_d$ $3m + m_v + 2m_d$ $6m + 3m + 3m_d + m_0 - 2$ $6m + 3m_v + 3m_d$
C $(N = m_0)$	Σ^1 Σ^{-1} Π $\Delta, \phi \dots$	16	$m_0 - 1$ 0 $m_0 - 2$ 0
C_{2h} $(N = 4m + 2m_h + 2m_2 + m_0)$	A_v A_u B_v B_u	22	$3m + 2m_h + m_2 - 1$ $3m + m_h + m_2 + m_0 - 1$ $3m + m_h + 2m_2 - 2$ $3m + 2m_h + 2m_2 + 2m_0 - 2$
C_{3h} $(N = 6m + 3m_h + 2m_3 + m_0)$	A' A'' E' E''	23	$3m + 2m_h + m_3 - 1$ $3m + m_h + m_3 + m_0 - 1$ $3m + 2m_h + m_3 + m_0 - 1$ $3m + m_h + m_3 - 1$
C_{4h} $(N = 8m + 4m_h + 2m_4 + m_0)$	A_v A_u B_v B_u E_v E_u	24	$3m + 2m_h + m_4 - 1$ $3m + m_h + m_4 + m_0 - 1$ $3m + 2m_h$ $3m + m_h$ $3m + m_h + m_4 - 1$ $3m + 2m_h + m_4 + m_0 - 1$

C_{6h} $(N = 12m + 6m_h + 2m_6 + m_0)$	A_v A_u B_v B_u E_{1v} E_{1u} E_{2v} E_{2u}	26	$3m + 2m_h + m_6 - 1$ $3m + m_h + m_6 + m_0 - 1$ $3m + m_h$ $3m + 2m_h$ $3m + m_h + m_6 - 1$ $3m + 2m_h$ $3m + m_h$
D_{3h} $(N = 12m + 6m + 6m_h + 3m_2 + 2m_3 + m_0)$	A_1' A_1'' A_2' A_2'' E' E''	33	$3m + 2m + 2m_h + m_2 + m_3$ $3m + m + m_h$ $3m + m + 2m_h + m_2 - 1$ $3m + 2m + m_h + m_2 + m_3 + m_0 - 1$ $6m + 3m + 4m_h + 2m_2 + m_3 + m_0 - 1$ $6m + 3m + 2m_h + m_2 + m_3 - 1$
D_{4h} $(N = 16m + 8m + 8m_d + 8m_h + 4m_2 + 4m + m_0)$	A_{1g} A_{1u} A_{2g} A_{2u} B_{1g} B_{1u} B_{2g} B_{2u} E_g E_u	34	$3m + 2m + 2m_d + 2m_h + m_2 + m_2 + m$ $3m + m + m_d + m_h$ $3m + m + m_d + 2m_h + m_2 + m_2 - 1$ $3m + 2m + 2m_d + m_h + m_2 + m_2 + m_4 + m_0 - 1$ $3m + 2m + m_d + 2m_h + m_2 + m_2$ $3m + m + 2m_d + m_h + m_2$ $3m + 2m + m_d + m_h + m_2$ $6m + 3m + 3m_d + 2m_h + 2m_2 + m_2 + m_4 - 1$ $6m + 3m + 3m_d + 4m_h + 2m_2 + m_2 + m_4 + m_0 - 1$
D_{5h}	A_1'	35	$3m + 2m + 2m_h + m_2 + m$

$(N = 20m + 10m_h + 10m_2 + 2m_0)$	A_1'' A_2' A_2'' E_1' E_1'' E_2' E_2''		$3m + m_h$ $3m + 2m_h + m_2 - 1$ $3m + 2m_h + m_2 + m_0 - 1$ $6m + 3m_h + m_2 + m_0 - 1$ $6m + 3m_h + 2m_2 + m_5 - 1$ $6m + 3m_h + 4m_2$ $6m + 3m_h + 4m_2$ $6m + 3m_h + 2m_2$
D_{6h} $(N = 24m + 12m_d + 12m_h + 6m_2 + m_0)$	A_{1g} A_{1u} A_{2g} A_{2u} B_{1g} B_{1u} B_{2g} B_{2u} E_{1g} E_{1u} E_{2g} E_{2u}	36	$3m + 2m_d + 2m_h + m_2 + m_6$ $3m + m_d + m_h$ $3m + m_d + 2m_h + m_2 + m_2 - 1$ $3m + 2m_d + m_h + m_2 + m_2 + m_6 + m_0 - 1$ $3m + m_d + 2m_h + m_2 + m_2$ $3m + 2m_d + m_h + m_2$ $3m + m_d + 2m_h + m_2 + m_2$ $6m + 3m_d + 2m_h + m_2 + m_2 + m_6 - 1$ $6m + 3m_d + 4m_h + 2m_2 + 2m_2$ $6m + 3m_d + 2m_h + m_2 + m_2$
$D_{2d} \equiv V_d (\equiv S_4)$ $(N = 8m + 4m_d + 4m_2 + 2m_4 + m_0)$	A_1 A_2 B_1 B_2 E	27	$3m + 2m_d + m_2 - m_4$ $3m + m_d + 2m_2 - 1$ $3m + m_d + m_2$ $3m + 2m_d + 2m_2 + m_4 + m_0 - 1$ $6m + 3m_d + 3m_2 + 2m_4 + m_0 - 2$

$D_{3d}(\equiv S_4)$ $(N = 12m + 6m_d + 6m_2 + 2m_6 + m_0)$	A_{1g} A_{1u} A_{2g} A_{2u} E_g E_u	28	$3m + 2m_d + m_2 - m_6$ $3m + m_d + m_2$ $3m + m_d + 2m_2 - 1$ $3m + 2m_d + 2m_2 + m_6 + m_0 - 1$ $6m + 3m_d + 3m_2 + m_6 + m_0 - 1$
$D_{4d}(\equiv S_4)$ $(N = 16m + 8m_d + 8m_2 + 2m_3 + m_0)$	A_1 A_2 B_1 B_2 E_1 E_2 E_3	29	$3m + 2m_d + m_2 + m_8$ $3m + m_d + 2m_2 - 1$ $3m + m_d + m_2$ $3m + 2m_d + 2m_2 + m_8 + m_0 - 1$ $6m + 3m_d + 3m_2$ $6m + 3m_d + 3m_2 + m_8 - 1$
$D_{\infty h}$ $(N = 2m_\infty + m_0)$	Σ_g^+ Σ_u^+ Σ_g^-, Σ_u^- Π_g Π_u $\Delta_g, \Delta_u, \Phi_g$	37	m_∞ $m_\infty + m_0 - 1$ 0 $m_\infty - 1$ $m_\infty + m_0 - 1$ 0
T $(N = 12m + 6m_2 + 4m_3 + m_0)$	A E F	42	$3m + m_2 + m_3$ $3m + m_2 + m_3$ $9m + 5m_2 + 3m_3 + m_0 - 2$
T_d $(N = 24m + 12m_d + 6m_2 + 4m_3 + m_0)$	A_1 A_2 E F_1 F_2	41	$3m + 2m_d + m_2 + m_3$ $3m + m_d$ $6m + 3m_d + m_2 + m_3$ $9m + 4m_d + 2m_2 + m_3 - 1$ $9m + 5m_d + 3m_2 + 2m_3 + m_0 - 1$

O_h $(N = 48m + 24m_h + 24m_d + 12m_2 + 8m_3 + m_0)$		43	$3m + 2m_h + 2m_d + m_2 + m_3 + m_4$ $3m + m_h + m_d$ $3m + 2m_h + m_d + m_2$ $3m + m_h + 2m_d + m_2 + m_3$ $6m + 4m_h + 3m_d + 2m_2 + m_3 + m_4$ $6m + 2m_h + 3m_d + m_2 + m_3$ $9m + 4m_h + 4m_d + 2m_2 + m_3 + m_4$ $- 1$ $9m + 5m_h + 5m_d + 3m_2 + 2m_3$ $+ 2m_4 + m_0 - 1$ $9m + 4m_h + 5m_d + 2m_2 + 2m_3 + m_4$ $9m + 5m_h + 4m_d + 2m_2 + m_3 + m_4$
--	--	----	---

Définitions

Elément de symétrie : axe, plan, centre

Noyaux équivalents : on passe de l'un à l'autre par une opération de symétrie.

m = nombre d'ensembles de noyaux équivalents situés sur aucun élément de symétrie

m_0 = nombre d'ensembles de noyaux situés sur tous les éléments de symétrie

m_{xy}, m_{xz}, m_{yz} = nombre d'ensembles de noyaux équivalents situés sur les plans $0_{xy}, 0_{xz}, 0_{yz}$ mais non situés sur les axes contenus dans ces plans.

$m_2, m_3, m_4 \dots$ = nombre d'ensembles de noyaux équivalents situés sur les axes d'ordre 2, 3, 4... mais non situés à leur intersection avec un autre élément

$m'_2, m_{2x}, m_{2y}, m_{2z} \dots$ = nombre d'ensembles de noyaux équivalents situés sur les axes d'ordre 2 (de type C_2^1) mais non situés à leur intersection avec un autre élément.

m_v, m_α, m_h = m = nombre d'ensembles de noyaux équivalents situés sur les plans de symétrie de type $\sigma_r, \sigma_\alpha, \sigma_n$ mais non situés sur autre élément .

IV. Cas des molécules linéaires

1) Molécules linéaires non symétrique : groupe $C_{\infty v}$

Rotations autour de l'axe 0_z + symétries par rapport à des plans contenant l'axe. C'est un groupe non abélien.

$$\sigma_v C_z(\varphi) \sigma_v = C_z(-\varphi) \Rightarrow C_z(\varphi) \text{ et } C_z(-\varphi) \text{ même classe}$$

Les σ_v sont équivalents \Leftrightarrow les σ_v sont dans la même classe.

D'où la table de caractères : (voir 4^{ème} cours, table A.16)

$C_{\infty v}$	I	$2C(\varphi)$	$\infty\sigma_v$	
Σ^+	1	1	1	T_z
Σ^-	1	1	-1	R_z
Π	2	$2\cos\varphi$	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$
Δ	2	$2\cos 2\varphi$	0	
ϕ	2	$2\cos 3\varphi$	0	

On trouve pour le nombre de vibrations normales d'un type de symétrie

$$C_{\infty v}, N = m_0 \begin{cases} \text{nombre } (\Sigma^+) = m_0 - 1 \\ \text{nombre } (\Sigma^-) = 0 \\ \text{nombre } (\Pi) = m_0 - 2 \\ \text{nombre } (\Delta, \phi, \dots) = 0 \end{cases}$$

Cas de N_2O : $m_0 = 3, 2\Sigma^+v_1 \text{ et } v_3, 1\Pi v_2$

2) Molécule linéaire symétrique : groupe $D_{\infty h}$

$D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$, d'où la table de caractères : (voir 4^{ème} cours, table A.3)

$D_{\infty h}$	I	$2C(\varphi)$	$\infty\sigma_v$	i	$2S(\varphi)$	∞C_2	
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1	
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1	T_z
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1	R_z
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1	
Π_g	2	$2\cos\varphi$	0	2	$-2\cos\varphi$	0	(R_x, R_y)
Π_u	2	$2\cos\varphi$	0	-2	$2\cos\varphi$	0	(T_x, T_y)

$$\begin{array}{l} \Delta_g \\ \Delta_u \end{array} \left| \begin{array}{cccccc} 2 & 2\cos 2\varphi & 0 & 2 & 2\cos 2\varphi & 0 \\ 1 & 2\cos 2\varphi & 0 & -2 & -2\cos 2\varphi & 0 \end{array} \right|$$

Attention : $iC(\varphi) = S(\varphi + \pi)$ et $i\sigma_v = C_2$

On trouve pour le nombre de vibrations normales d'un type de symétrie donnée :

$$D_{\infty h}, N = m_0 + 2m_{\infty} \begin{cases} nb(\Sigma_g^+) = m_{\infty} \\ nb(\Sigma_u^+) = m_{\infty} + m_0 - 1 \\ nb(\Pi_g) = m_{\infty} - 1 \\ nb(\Pi_u) = m_{\infty} + m_0 - 1 \\ nb(\Sigma_g^-, \Sigma_u^-, \Delta_g, \Delta_u, \dots) = 0 \end{cases}$$

$$\text{Cas de CO}_2 \begin{cases} m_0 = 1 \\ m_{\infty} = 1 \end{cases}$$

$$\Sigma_g^+ \quad v_1$$

$$\Sigma_u^+ \quad v_3$$

$$\Pi_u \quad v_2$$

V. Type de symétrie des états vibrationnels

- **Modes non dégénérés $d_s = 1$, dimension 1**

Le caractère ne peut être que ± 1 ($q' = \pm q$) , les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique à une dimension fait intervenir des polynômes d'Hermite de parité $(1)^v$ en q

$$\Rightarrow \psi_{v_n}(-q) = \psi_{v_n}(q), \quad v_n \text{ pair} \quad \psi_{v_n}(-q) = -\psi_{v_n}(q) \quad v_n \text{ impair}$$

- **Modes doublement dégénérés $d_s = 2$, dimension 2**

Ou coordonnées $\{p, \varphi\}$,

$$\psi_{v_\ell}(p, \varphi) = e^{i\ell\varphi} e^{-p^2/2} \quad \text{polynôme}(p^2)$$

Dans les opérations de symétrie du groupe $C_{\infty v}$ on $D_{\infty h}$ seul le facteur $e^{i\ell\varphi}$ est à considérer.

$\psi_v|\ell|$ et $\psi_v - |\ell|$ constituent la base d'une représentation de dimension 2 caractérisée par $|\ell|$

$$C_{\infty v} \ell = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad \psi_{v\ell} \text{ de type } \Sigma^+, \Pi, \Delta, \dots$$

$$D_{\infty h} \ell = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \quad \psi_{v\ell} \text{ de type } \Sigma_g^+, \Pi_g, \Delta_g, \dots \ell \text{ pair, } v \text{ pair}$$

$$\Sigma_u^+, \Pi_u, \Delta_u, \dots \ell \text{ impair } v \text{ impair}$$

D'où les résultats pour les molécules triatomiques linéaires (figure I pour $C_{\infty v}$ figure II pour $D_{\infty h}$)

- **Symétrie du produit de fonctions d'onde vibrationnelles**

$\psi_{vib} = \prod_s \psi_{vs}$, les ψ_{vs} ont une symétrie bien déterminée

$\Gamma(\psi_{vib}) = \prod_s \Gamma(\psi_{vs})$, les ψ_{vs} ont la symétrie des $Q_{5\sigma}^{v3}$.

On procède de proche en proche

$$\Gamma(\psi_{vs} \psi_{vs'}) = \underbrace{\Gamma(\psi_{vs})}_{D^{(\mu)}} \times \underbrace{\Gamma(\psi_{vs'})}_{D^{(v)}}$$

Modes différents ($s \neq s'$)

On utilise les propriétés du produit de Kröonecker de deux représentations $D^{(\mu)}$ et $D^{(v)}$ avec $\mu \neq v$ du même groupe et on applique la règle : $\mathcal{X}^{(\mu \times v)}(R) = \mathcal{X}^{(\mu)}(R) \times \mathcal{X}^{(v)}(R)$. La réduction de la représentation produit conduit aux tables de la page 22.

Même mode ($s = s'$)

Le produit $D^{(\mu)}$ et $D^{(v)}$ est toujours réductible en :

$$D^{(\mu)} \times D^{(v)} = [D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}] + \{D^{(\mu)} \times D^{(\mu)}\}$$

\updownarrow	Produit symétrisé	Produit antisymétrisé
Base $\psi_i \varphi_k$	Base $\psi_i \varphi_k + \psi_k \varphi_i$	Base $\psi_i \varphi_k - \psi_k \varphi_i$
	$\frac{1}{2} n(n+1)$ Fonctions	$\frac{1}{2} n(n-1)$ Fonctions

Pour le produit symétrisé on a :

$$[\mathcal{X} \times \mathcal{X}](R) = \frac{1}{2} [(\mathcal{X}(R))^2 - \mathcal{X}(R^2)]$$

Pour le produit antisymétrisé on a :

$$\{\mathcal{X} \times \mathcal{X}\}(R) = \frac{1}{2} [(\mathcal{X}(R))^2 - \mathcal{X}(R^2)]$$

Si $\psi \equiv \varphi$ (même fonctions de base) le produit antisymétrisé n'existe.

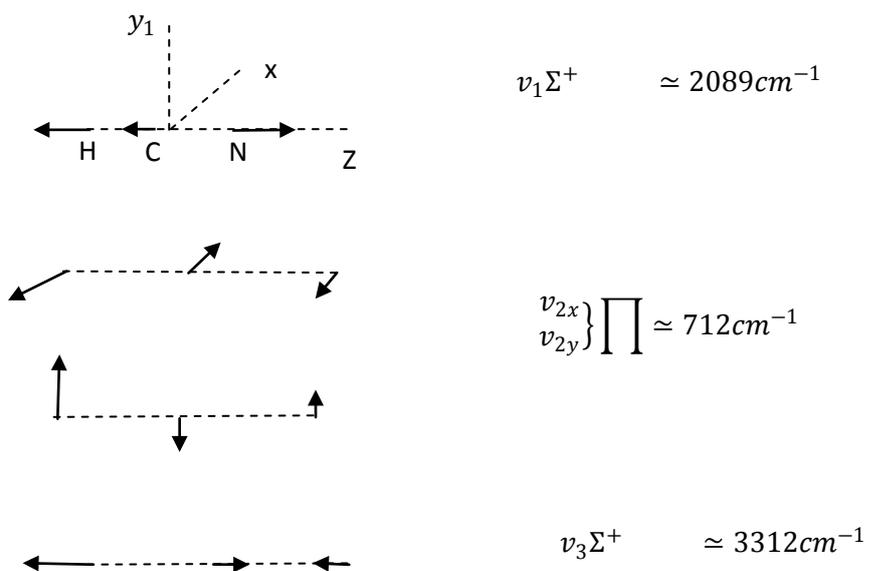
Molécule linéaire du type XYZ (N2O, HCN, ...)

$C_{\infty v}$	I	$2C_{\infty}^{\varphi}$	$\infty\sigma_v$	
Σ^+	1	1	1	$\mu_z, q_1, q_3, \psi_{v_1}, \psi_{v_3}$
Σ^-	1	1	-1	J_z
Π	2	$2\cos\varphi$	0	$(\Gamma_x, \Gamma_y); (J_x, J_y); (q_{21}, q_{22})$
Δ	2	$2\cos 2\varphi$	0	
ϕ	2	$2\cos 3\varphi$	0	

Lorsque $\ell_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $\psi_{v_2\ell_2}$ est du type $\Sigma^+, \Pi, \Delta, \dots$

C'est aussi le groupe de symétrie des molécules diatomiques hétéronucléaires ainsi que celui de toutes les molécules linéaires non symétriques (voir le nombre de vibrations normales de chaque type de symétrie).

Exemple de HCN



Molécule linéaire du type XY_2 (CO_2 , ...)

$D_{\infty h}$	I	$2C_{\infty}^{\varphi}$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\varphi}$	∞C_2	
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1	q_1, ψ_{v_1}
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1	μ_z, q_3
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1	J_z
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1	
Π_g	2	$2\cos\varphi$	0	2	$-2\cos\varphi$	0	(J_x, J_y)
Π_u	2	$2\cos\varphi$	0	-2	$2\cos\varphi$	0	$(q_{21}, q_{22}), (\Gamma_x, \Gamma_y)$
Δ_g	2	$2\cos 2\varphi$	0	2	$2\cos 2\varphi$	0	
Δ_u	2	$2\cos 2\varphi$	0	-2	$-2\cos 2\varphi$	0	

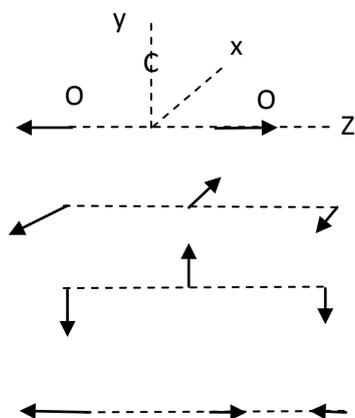
Lorsque $\ell_2 = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ $\psi_{v_1 v_2 \ell_2 v_3}$ est du type $\Sigma^+, \Pi, \Delta, \dots$

Lorsque $v_2 + v_3$ est pair $\psi_{v_1 v_2 \ell_2 v_3}$ est du type g

$v_2 + v_3$ est pair $\psi_{v_1 v_2 \ell_2 v_3}$ est du type u

C'est aussi le groupe de symétrie des molécules diatomiques homonucléaires ainsi que celui de toutes les molécules linéaires non symétriques (voir le nombre de vibrations normales de chaque type de symétrie)

Exemple de CO_2



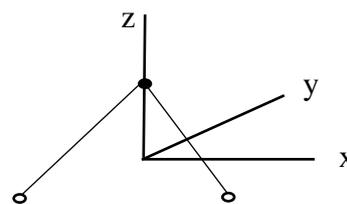
$$v_1 \Sigma_g^+ \approx 1285 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_2 \Pi_u \approx 667 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_3 \Sigma_u^+ \approx 2349 \text{ cm}^{-1}$$

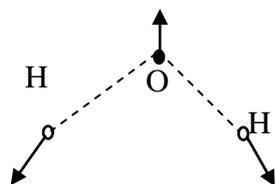
Molécule non linéaire du type XY₂ (H₂O, ...)

C_{2v}	I	C_2^z	σ_{xz}	σ_{yz}	
A ₁	1	1	1	1	$\mu_z, q_1, q_2, \psi_{v_1}$
A ₂	1	1	-1	-1	J_z
B ₁	1	-1	1	-1	μ_x, J_y, q_3
B ₂	1	-1	-1	1	μ_y, J_x

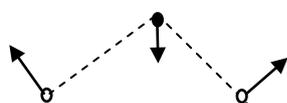


ψ_{v_3} de type A₁ si v_3 pair et ψ_{v_3} de type B₁ si v_3 impair (voir le nombre de vibrations normales de chaque type de symétrie p.7)

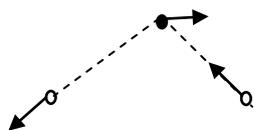
Exemple de H₂O



$$v_1 A_1 \quad \simeq 3652 \text{ cm}^{-1}$$



$$v_2 A_1 \quad \simeq 1595 \text{ cm}^{-1}$$



$$v_3 B_1 \quad \simeq 3756 \text{ cm}^{-1}$$

Molécule linéaire du type XYZ₃ (CH₃cl, ...)

(Voir table A.12 4^{ème} cours)

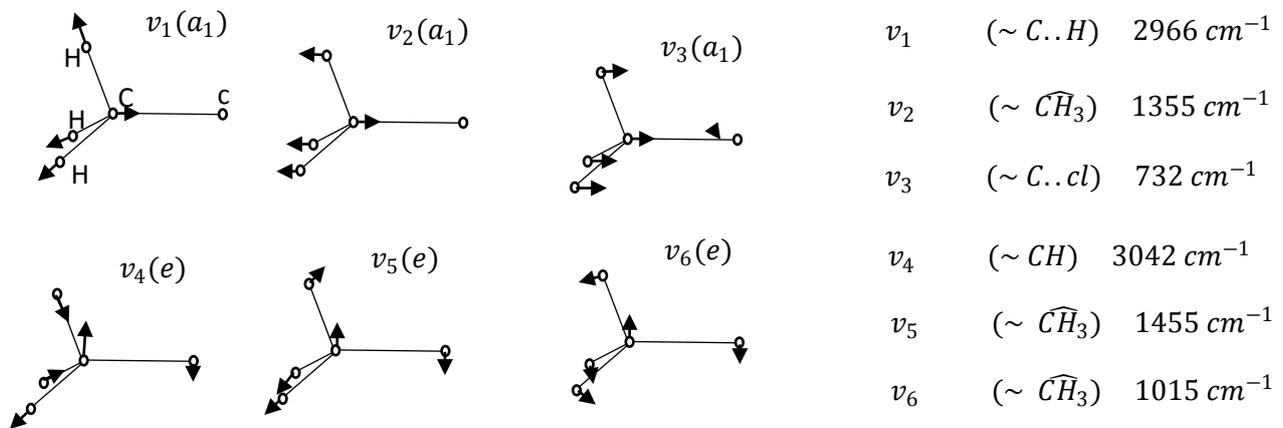
C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	$\mu_z, q_1, q_2, q_3, \psi_{v_1}, \psi_{v_2}, \psi_{v_3}$
A_2	1	1	-1	J_z
E	2	-1	0	$(\mu_x, \mu_y); (J_x, J_y); (q_{41}, q_{42}); (q_{51}, q_{52}); (q_{61}, q_{62})$

$$\Gamma[\psi_{v_4=2}] = A_1 + E \quad (\ell_4 = 0 \text{ et } \ell_4 = \pm 2)$$

$$\Gamma[\psi_{v_4=1, v_5=1}] = A_1 + A_2 + E \quad \begin{cases} (\ell_4 = \pm 1, \ell_5 = \pm 1); \\ (\ell_4 = \pm 1, \ell_5 = \pm 1); \\ (\ell_4 = \pm 1, \ell_5 = \pm 1) \end{cases}$$

Symétrique $\ell_4 + \ell_5 = 0$, antisymétrique $\ell_4 + \ell_5 = \pm 2$

Exemple de CH₃cl : Modes normaux de vibration de CH₃cl



Pour les vibrations doublement dégénérées v_4, v_5 et v_6 seule une des 2 composantes a été représentée.

Molécule sphérique du type XY_4 (CH_4, \dots)

T_α	I	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_\alpha$	
A_1	1	1	1	1	1	q_1
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	(q_{21}, q_{22})
F_1	3	0	-1	1	-1	(J_x, J_y, J_z)
F_2	3	0	-1	-1	1	$(\mu_x, \mu_y, \mu_z), (q_{31}, q_{32}, q_{33}), (q_{41}, q_{42}, q_{43})$

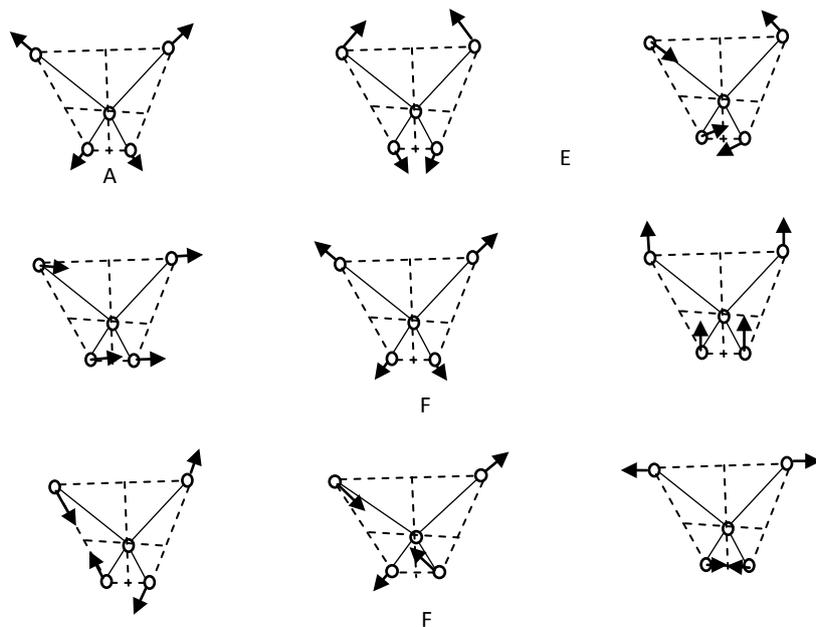
Nombre de vibrations normales de type de symétrie donné (voir p.13)

$$T_\alpha: N = 24m + 12m_\alpha + 6m_2 + 4m_3 + m_0$$

$$\begin{cases} A_1 & 3m + 2m_\alpha + m_2 + m_3 \\ A_2 & 3m + m_\alpha \\ E & 6m + 3m_\alpha + m_2 + m_3 \\ F_1 & 9m + 4m_\alpha + 2m_2 + m_3 - 1 \\ F_2 & 9m + 5m_\alpha + 3m_2 + 2m_3 + m_0 - 1 \end{cases}$$

Exemple de CH_4

$$\begin{array}{ll} v_1 & 2914 \text{ cm}^{-1} \\ v_2 & \sim 1526 \text{ cm}^{-1} \end{array} \quad \begin{array}{ll} v_3 & 3020 \text{ cm}^{-1} \\ v_4 & 1306 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$



Pour CH_4 $N=5$
 $3N-6=9$
 $m = 0$
 $m_0 = 1$
 $m_\alpha = 1$
 $nb(A_1) = 1 \rightarrow v_1$
 $nb(A_2) = 0$
 $nb(E) = 1 \rightarrow v_2$
 $nb(F_1) = 0$
 $nb(F_2) = 2 \rightarrow v_3, v_4$

Types de symétrie des états vibrationnels où 2 modes différents sont excités

Groupe ponctuel	Vibrations excités	Etat résultant	Vibrations excités	Etat résultant	Vibrations excités	Etat résultant	Vibrations excités	Etat résultant
C_{2v}	$a_2 \cdot b_1$	B_2	$a_2 \cdot b_2$	B_1	$b_1 \cdot b_2$	A_2		
C_{2h}	$a_u \cdot b_g$	B_u	$a_u \cdot b_u$	B_g	$b_g \cdot b_u$	A_u		
$D_2 \equiv V[D_{2h} \equiv V_h]^{18}$	$a \cdot b_i$	B_i	$b_1 \cdot b_2$	B_3	$b_1 \cdot b_2$	B_2	$b_2 \cdot b_3$	B_1
$D_{3h}[C_{3v}, D_2, C_{3h}, C_3]^{19}$	$a_1'' \cdot a_2'$ $a_1' \cdot e'$ $a_2' \cdot e'$	A_2'' E' E'	$a_1'' \cdot a_2''$ $a_1' \cdot e''$ $a_2' \cdot e''$	A_2'' E'' E''	$a_2'' \cdot a_2'$ $a_1'' \cdot e'$ $a_2'' \cdot e'$	A_2'' E'' E''	$a_1'' \cdot e''$ $a_2'' \cdot e''$	E' E'
$C_{4v}, D_4, D_{2d}, \equiv V_d[D_{4h}]$	$b_2 \cdot b_1$ $a_1 \cdot e$	B_2 E	$a_2 \cdot b_2$ $a_2 \cdot e$	B_1 E	$b_1 \cdot b_2$ $b_1 \cdot e$	A_2 E	$b_2 \cdot e$	E
$D_{5h}[C_{5v}, D_5, C_{5h}, C_5]^{21}$	$a_1'' \cdot a_2'$ $a_1' \cdot e_1'$ $a_1'' \cdot e_1'$ $a_2' \cdot e_1'$ $a_2'' \cdot e_1'$	A_2'' E_1' E_1'' E_1' E_1''	$a_1'' \cdot a_2''$ $a_1' \cdot e_1''$ $a_1'' \cdot e_1''$ $a_2' \cdot e_1''$ $a_2'' \cdot e_1''$	A_2' E_1'' E_1' E_1'' E_1'	$a_2' \cdot a_2''$ $a_1' \cdot e_2'$ $a_1'' \cdot e_2'$ $a_2' \cdot e_2'$ $a_2'' \cdot e_2'$	A_1'' E_2' E_2'' E_2' E_2''	$a_1'' \cdot e_2''$ $a_1'' \cdot e_2''$ $a_2' \cdot e_2''$ $a_2'' \cdot e_2''$	E_2'' E_2' E_2'' E_2'
$C_{6v}, D_6[D_{6h}, D_{2d}, C_{6h}, C_6]$	$a_2 \cdot b_1$ $a_1 \cdot e_1$ $b_1 \cdot e_1$	B_2 E_1 E_2	$a_2 \cdot b_2$ $a_2 \cdot e_2$ $b_1 \cdot e_2$	B_1 E_2 E_1	$b_1 \cdot b_2$ $a_2 \cdot e_1$ $b_2 \cdot e_1$	A_2 E_1 E_2	$a_2 \cdot e_2$ $b_2 \cdot e_2$	E_2 E_1
D_{4d}, C_{8v}, D_8	$a_2 \cdot b_1$ $a_1 \cdot e_1$ $a_1 \cdot e_2$ $a_1 \cdot e_3$	B_2 E_1 E_2 E_3	$a_2 \cdot b_2$ $a_2 \cdot e_1$ $a_2 \cdot e_2$ $a_2 \cdot e_3$	B_1 E_1 E_2 E_3	$b_1 \cdot b_2$ $b_1 \cdot e_1$ $b_1 \cdot e_2$ $b_1 \cdot e_3$	A_2 E_3 E_2 E_1	$b_2 \cdot e_1$ $b_2 \cdot e_2$ $b_2 \cdot e_3$	E_1 E_2 E_3
$C_{\infty v}[D_{\infty h}]^{23}$	$\sigma^+ \cdot \pi$	Π	$\sigma^+ \cdot \Delta$	Δ	$\sigma^- \cdot \pi$	Π	$\sigma^- \cdot \pi$	Δ
$T_d, O[O_h, T]^{24}$	$a_1 \cdot e$ $a_2 \cdot e$	E E	$a_2 \cdot b_1$ $a_2 \cdot b_1$	F_1 F_2	$a_1 \cdot f_1$ $a_2 \cdot f_2$	F_2 F_1		

Groupe ponctuel	Vibrations excités	Etat résultant	Vibrations excités	Etat résultant
$D_{3h} [C_{3v}, D_3, C_{3h}, C_3]^{19}$	$e' \cdot e'$ $e' \cdot e''$	$A_1' + A_2' + E'$ $A_1' + A_2' + E'$	$e'' \cdot e''$	$A_1' + A_2'$ $+ E'$
$D_{4h} [C_{4v}, D_4, D_{2d} \equiv V_h, C_{4h}, C_4, S_4]^{25}$	$e_g \cdot e_g$ $e_g \cdot e_u$	$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g}$ $+ B_{2g}$ $A_{1u} + A_{2u} + B_{1u}$ $+ B_{2u}$	$e_u \cdot e_u$	$A_{1g} + A_{2g}$ $+ B_{1g} + B_{2g}$
$D [C_2, D_2, C_2, C_2]$	$e_1' \cdot e_1'$ $e_1' \cdot e_1''$ $e_1' \cdot e_2'$ $e_1' \cdot e_2''$ $e_1'' \cdot e_1''$	$A_1' + A_2' + E_2'$ $A_1'' + A_2'' + E_2''$ $E_1' + E_2'$ $E_1'' + E_2''$ $A_1' + A_2' + E_2'$	$e_1'' \cdot e_2'$ $e_1'' \cdot e_2''$ $e_2' \cdot e_2'$ $e_1' \cdot e_2''$ $e_2'' \cdot e_2''$	$E_1'' + E_2''$ $E_1' + E_2'$ $A_1' + A_2'$ $+ E_1'$ $A_1'' + A_2''$ $+ E_1''$ $A_1' + A_2'$ $+ E_1'$
$C_2, D_6 [D_{6h}, D_3, C_2, C_2, S_6]$	$e_1 \cdot e_1$ $e_2 \cdot e_2$	$A_1 + A_2 + E_2$ $A_1 + A_2 + E_2$	$e_1 \cdot e_2$	$B_1 + B_2 + E_1$
D_3, C_2, D_2	$e_1 \cdot e_1$ $e_1 \cdot e_2$ $e_1 \cdot e_3$	$A_1 + A_2 + E_2$ $E_1 + E_3$ $B_1 + B_2 + E_2$	$e_2 \cdot e_1$ $e_2 \cdot e_2$ $e_2 \cdot e_3$	$A_1 + A_2 + B_1$ $+ B_2$ $E_1 + E_3$ $A_1 + A_2 + E_2$
$C_3 [D_3]^{23}$	$\pi \cdot \pi$ $\pi \cdot z$ $\pi \cdot \varphi$	$\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta$ $\Pi + \Phi$ $\Delta + \Gamma$	$z \cdot z$ $z \cdot \varphi$ $\varphi \cdot \varphi$	$\Sigma^+ + \Sigma^- + \Gamma$ $\Pi + H$ $\Sigma^+ + \Sigma^- + I$

$T, O[O, T]$	e, e	$A_1 + A_2 + E$	f_1, f_2	$A_1 + E + F_1$
	e, f_1	$F_1 + F_2$	f_1, f_2	$+ F_2$
	e, f_2	$F_1 + F_2$	f_1, f_2	$A_2 + E + F_1$ $+ F_2$ $A_1 + E + F_1$ $+ F_2$

Types de symétrie des états vibrationnels ou plusieurs quanta d'un même mode sont excités

Groupe ponctuel	Vibrations excités	Etat résultant	Vibrations excités	Etat résultant
$D_{3h}[C_{3v}, D_3, C_{3h}, C_3]^{19}$	$(e')^2$ $(e')^3$ $(e')^4$ $(e')^5$ $(e')^6$	$A_1' + E'$ $A_1' + A_2' + E'$ $A_1' + 2E'$ $A_1' + A_2' + 2E'$ $2A_1' + A_2' + 2E'$	$(e'')^2$ $(e'')^3$ $(e'')^4$ $(e'')^5$ $(e'')^6$	$A_1' + E'$ $A_1'' + A_2''$ $+ E''$ $A_1' + 2E'$ $A_1'' + A_2''$ $+ 2E''$ $2A_1' + A_2'$ $+ 2E'$
$D_{4h}[C_{4v}, D_4, D_{2d} \equiv V_d, C_{4h}, C_4, S_4]^{20}$	$(e_g)^2$ $(e_g)^3$ $(e_g)^4$ $(e_g)^5$ $(e_g)^6$	$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g}$ $2E_g$ $2A_{1z} + A_{2g} + B_{1g}$ $+ B_{2g}$ $3E_g$ $2A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g}$ $+ 2B_{2g}$	$(e_u)^2$ $(e_u)^3$ $(e_u)^4$ $(e_u)^5$ $(e_u)^6$	$A_{1g} + B_{1g}$ $+ B_{2g}$ $2E_u$ $2A_{1z} + A_{2g}$ $+ B_{1g} + B_{2g}$ $3E_u$ $2A_{1g} + A_{2g}$ $+ 2B_{1g}$ $+ 2B_{2g}$
$D_{5h}[C_{5v}, D_5, C_{5h}, C_5]^{21}$	$(e_1')^2$	$A_1' + E_2'$	$(e_1'')^2$	$A_1' + E_2'$

	$(e_1')^3$ $(e_1')^4$ $(e_2')^2$ $(e_2')^3$ $(e_2')^4$	$E_1' + E_2'$ $A_1' + E_1' + E_2'$ $A_1' + E_1'$ $E_1' + E_2'$ $A_1' + E_1' + E_2'$	$(e_1'')^3$ $(e_1'')^4$ $(e_2'')^2$ $(e_2'')^3$ $(e_2'')^4$	$E_1'' + E_2''$ $A_1' + E_1'$ $+ E_2'$ $A_1' + E_1'$ $E_1'' + E_2''$ $A_1' + E_1'$ $+ E_2'$
$C, D_4[D_{6h}, D_{3d}, C_{6h}, C_6, S_6]^{22}$	$(e_1)^2$ $(e_1)^3$ $(e_1)^4$ $(e_1)^5$ $(e_1)^6$	$A_1 + E_2$ $B_1 + B_2 + E_1$ $A_1 + 2E_2$ $B_1 + B_2 + 2E_1$ $2A_1 + A_2 + 2E_2$	$(e_2)^2$ $(e_2)^3$ $(e_2)^4$ $(e_2)^5$ $(e_2)^6$	$A_1 + E_2$ $A_1 + A_2 + E_2$ $A_1 + 2E_2$ $A_1 + A_2 + 2E_2$ $2A_1 + A_2$ $+ 2E_2$
D, C, D	$(e_1)^2$ $(e_1)^3$ $(e_1)^4$ $(e_3)^2$ $(e_3)^3$	$A_1 + E_2$ $E_1 + E_2$ $A_1 + B_1 + B_2 + E_2$ $B_1 + B_2 + E_1$ $A_1 + E_2$ $E_1 + E_3$	$(e_2)^2$ $(e_2)^3$ $(e_2)^4$ $(e_3)^4$	$A_1 + B_1 + B_2$ $2E_2$ $2A_1 + A_2 + B_1$ $+ B_2$ $A_1 + B_1 + B_2$ $+ E_2$
$D_{3h}[C]^{25}$	$(\pi_g)^2$ $(\pi_g)^3$ $(\pi_g)^4$ $(\pi_g)^5$ $(\pi_g)^6$	$\Sigma_g^+ + \Delta_g$ $\Pi_g + \Phi_g$ $\Sigma_g^+ + \Delta_g + \Gamma_g$ $\Pi_g + \Phi_g + H_g$ $\Sigma_g^+ + \Delta_g + \Gamma_g + I_g$	$(\pi_u)^2$ $(\pi_u)^3$ $(\pi_u)^4$ $(\pi_u)^5$ $(\pi_u)^6$	$\Sigma_g^+ + \Delta_g$ $\Pi_u + \Phi_u$ $\Sigma_g^+ + \Delta_g + \Gamma_g$ $\Pi_u + \Phi_u$ $+ H_u$ $\Sigma_g^+ + \Delta_g + \Gamma_g$ $+ I_g$

$T, O[O_h, T]^{21}$	$(e)^2$	$A_1 + E$	$(e)^3$	$A_1 + A_2 + 2E$
	$(e)^3$	$A_1 + A_2 + E$	$(e)^6$	$2A_1 + A_2$
	$(e)^4$	$A_1 + 2E$	$(e)^7$	$+ 2E$
	$(f_1)^2$	$A_1 + E + F_2$	$(f_2)^2$	$A_1 + A_2 + 3E$
	$(f_1)^3$	$A_2 + 2F_1 + F_2$	$(f_2)^3$	$A_1 + E + F_2$
	$(f_1)^4$	$2A_1 + 2E + F_1 + 2F_2$	$(f_2)^4$	$A_1 + F_1 + 2F_2$
	$(f_1)^5$	$A_2 + E + 4F_1 + 2F_2$	$(f_2)^5$	$2A_1 + 2E + F_1$
	$(f_1)^6$	$3A_1 + A_2 + 3E + 2F_1$	$(f_2)^6$	$+ 2F_2$
	$(f_1)^7$	$+ 4F_2$	$(f_2)^7$	$A_1 + E + 2F_1$
		$2A_2 + 2E + 6F_1$		$+ 4F_2$
	$+ 4F_2$		$3A_1 + A_2$	
			$+ 3E + 2F_1$	
			$+ 4F_2$	
			$2A_2 + 2E$	
			$+ 4F_1 + 6F_2$	