

# TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION .....	1
1. Les spectroscopies moléculaires et leurs applications.....	1
2. Les vibrations des molécules et des cristaux.....	2
<b>Guide de lecture du chapitre 1</b>	
<b>Des spectroscopies en général et des spectroscopies vibrationnelles en particulier .....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 1 - ÉLÉMENTS DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE : GÉNÉRALITÉS .....</b>	<b>11</b>
1.1. Nature et propriétés de la lumière : rappel sur les ondes électromagnétiques.....	11
1.1.1. La lumière comme onde électromagnétique .....	11
1.1.2. Constantes optiques d'un milieu isotrope .....	15
1.1.3. La lumière comme corpuscule : le photon.....	16
1.2. Etats stationnaires et transition en spectroscopie moléculaire .....	17
1.2.1. Niveaux d'énergie, états stationnaires et transition .....	17
1.2.2. Spectroscopies atomique et moléculaire.....	18
1.2.3. Population des niveaux d'énergie.....	20
1.3. Interactions rayonnement-matière - Règles de sélection .....	22
1.4. L'approximation de Born-Oppenheimer .....	24
1.5. Spectres vibroniques, spectres de rovibration et de rotation.....	27
1.5.1. Transitions vibroniques .....	27
1.5.2. Transitions de rovibration.....	28
1.5.3. Transitions de rotation .....	30
1.6. Spectroscopies permettant l'observation des transitions vibrationnelles.....	32
1.7. Mesure de l'absorption d'un échantillon (loi de Beer-Lambert) et de la réflectivité spéculaire ou diffuse en spectroscopie infrarouge .....	34
1.7.1. Réflexion, réfraction et absorption.....	34
1.7.2. Loi de Beer-Lambert et mesures de l'absorption.....	37
1.7.3. Spectres de vibration des solutions et des substances amorphes, déterminés par réflexion.....	40
<b>Guide de lecture des chapitre 2 et 3</b>	
<b>Du concept de vibrateur diatomique à celui de mode normal .....</b>	<b>43</b>
<b>Chapitre 2 - SPECTROSCOPIE DE VIBRATION : LE CONCEPT DE VIBRATEUR .....</b>	<b>45</b>
2.1. L'oscillateur harmonique comme modèle du vibrateur diatomique.....	45
2.1.1. L'oscillateur monodimensionnel.....	46
2.1.2. L'approximation harmonique .....	47

2.2. Etude du mouvement du vibreur harmonique en mécanique classique .....	48
2.3. Les fonctions d'onde et niveaux d'énergie quantiques de l'oscillateur harmonique .....	50
2.4. Anharmonicité mécanique des vibrations moléculaires et niveaux d'énergie de l'oscillateur anharmonique .....	54
2.5. Les règles de sélection du vibreur diatomique en spectroscopie d'absorption .....	58
2.5.1. Transitions permises dans le cadre de l'hypothèse de double harmonicité, mécanique et électrique, du vibreur diatomique .....	58
2.5.2. Transitions permises par suite de l'anharmonicité électrique du vibreur diatomique .....	59
2.5.3. Population des niveaux de vibration en fonction de la température .....	60
2.5.4. Intensité d'une bande d'absorption .....	61
<b>Compléments 2 - Spectres de rotation et de rovibration</b> .....	64
C2.1. Rotation des molécules diatomiques hétéronucléaires .....	65
C2.1.1. Le modèle du rotateur rigide .....	65
C2.1.2. Le rotateur réel : nécessité d'une correction de distorsion centrifuge .....	70
C2.2. Rotation des molécules polyatomiques ( $N > 2$ ) .....	71
C2.2.1. Cas des molécules linéaires .....	71
C2.2.2. Cas des molécules sphériques .....	72
C2.2.3. Cas des toupies symétriques .....	73
C2.2.4. Cas des toupies asymétriques .....	74
C2.3. Spectres de rovibration des molécules hétérodiatomiques .....	74
C2.3.1. Spectres à branches P et R .....	74
C2.3.2. Spectre à branches P, Q et R .....	77
<b>Etudes de cas et exercices corrigés 2</b> .....	79
E2.1 - Le spectre de vibration (pure) de la molécule $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ Détermination d'une correction d'anharmonicité .....	79
E2.2 - Population des niveaux de vibration d'une molécule diatomique .....	81
E2.3 - Spectre de rotation d'une molécule diatomique HCl .....	82
E2.4 - Population des niveaux de rotation d'une molécule diatomique .....	84
E2.5 - Spectre de rovibration à branches P et R : exemple de $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ et de ses isotopologues .....	86
E2.6 - Spectre de rovibration à branches P et R : exemple de CO .....	90
E2.7 - Spectre de rovibration à branches P, Q et R : exemple de NO .....	92
<b>Chapitre 3 - MÉCANIQUE VIBRATIONNELLE DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES :</b> <b>LES MODES NORMAUX</b> .....	95
3.1. Les équations du mouvement en coordonnées "de déplacement" cartésiennes et pondérées .....	96
3.1.1. Energie cinétique .....	96
3.1.2. Energie potentielle .....	97
3.1.3. Les équations de Lagrange .....	98
3.2. Compatibilité des équations du mouvement et équation séculaire .....	99
3.3. Propriétés des mouvements de vibrations et notion de mode normal .....	101
3.3.1. Nombre de modes normaux .....	102

3.3.2. Solution $\lambda_1$ .....	104
3.3.3. Solution $\lambda_2$ .....	105
3.3.4. Solution $\lambda_3$ .....	105
3.4. Modes normaux et coordonnées normales.....	105
<b>Compléments 3 - Structures fines et profils des bandes de vibration des molécules polyatomiques (N &gt; 2) - De l'état gazeux aux milieux solvants</b> .....	109
C3.1. Complexité des spectres de roivibration des molécules polyatomiques .....	109
C3.1.1. Spectres de roivibration des molécules linéaires .....	110
C3.1.2. Spectres de roivibration des molécules "sphériques" .....	111
C3.1.3. Spectres de roivibration des molécules "toupies symétriques" .....	112
C3.1.4. Spectres de roivibration des molécules "toupies asymétriques" .....	112
C3.1.5. Influence du spin nucléaire sur les spectres de roivibration .....	113
C3.2. Les spectres de roivibration dans les milieux isotropes non dilués .....	115
C3.2.1. Perturbation des structures rotationnelles des bandes de vibration .....	115
C3.2.2. Remarques sur les effets de solvant affectant les spectres de vibration .....	118
<b>Etudes de cas et exercices corrigés 3</b> .....	120
E3.1 - Structure fine de la bande d'élongation et de la bande de pliage de la molécule X-C-N (groupe de symétrie $C_{\infty v}$ ) .....	120
E3.2 - Le spectre de roivibration de la molécule linéaire $CO_2$ ( $D_{\infty h}$ ) .....	123
E3.3 - Spectre de roivibration d'une toupie sphérique : le cas du méthane .....	126

## Guide de lecture des chapitres 4 et 5

### Symétrie et activité des modes de vibration en infrarouge et en Raman

<b>Applications à la détermination des structures des molécules polyatomiques</b> .....	129
---	-----

#### Chapitre 4 - SYMÉTRIE DES MOUVEMENTS DE VIBRATION

<b>LES MODES NORMAUX DE VIBRATION COMME BASES DE REPRÉSENTATION</b> .....	131
---	-----

4.1. Symétrie des coordonnées normales .....	132
4.1.1. Invariance de la fonction énergie potentielle .....	132
4.1.2. Mode normal de vibration non dégénéré .....	132
4.1.3. Modes normaux de vibration dégénérés .....	133
4.2. Détermination des modes normaux de vibration d'une molécule .....	137
4.2.1. Principe de la détermination : utilisation du théorème de Wigner .....	137
4.2.2. Caractères de la représentation réductible $\Gamma_d$ .....	139
4.2.3. Détermination de l'ensemble des modes normaux d'une molécule .....	142
4.3. Utilisation des coordonnées internes :	
participation d'une coordonnée interne à un mode normal particulier .....	144
4.3.1. Les coordonnées internes comme base de représentation du groupe .....	145
4.3.2. Participation des coordonnées internes aux modes normaux .....	147
4.3.3. Du choix du groupe de symétrie et la notion de symétrie locale.....	147

<b>Etudes de cas et exercices corrigés 4</b> .....	148
--	-----

E4.1 - Détermination des modes d'élongation M-X des molécules de haute symétrie $MX_n$ (avec $n = 2$ à $6$ ).....	148
E4.2 - Les schémas de vibration des molécules $MX_n$ .....	152
E4.3 - Détermination indirecte et directe de modes de déformation - Relation de redondance .....	155

**Chapitre 5 - ACTIVITÉS DES MODES DE VIBRATION****APPLICATIONS À LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES MOLÉCULAIRES** ..... 159

## 5.1. Fonctions d'onde de vibration et coordonnées normales ..... 160

5.1.1. Solutions de l'équation de Schrödinger en coordonnées normales  
 Dégénérescence. Etat fondamental et états excités..... 160

5.1.2. Solutions de l'équation de Schrödinger en coordonnées polaires ..... 163

5.1.3. Etats fondamental et excités de vibration des molécules polyatomiques..... 164

5.1.4. Symétrie des fonctions d'onde de l'état fondamental  
 et des premiers états excités..... 165

5.2. Modes actifs et transitions permises en spectroscopie infrarouge dans le  
cadre de la double approximation d'harmonicité électrique et mécanique ..... 167

5.2.1. Moment dipolaire oscillant au cours de la vibration normale..... 167

5.2.2. Les règles quantiques de sélection..... 168

5.2.3. Intensités des bandes ..... 171

5.3. Règles de sélection découlant de la symétrie moléculaire :  
application du théorème sur le produit direct..... 174

5.3.1. Transitions fondamentales..... 174

5.3.2. Transitions harmoniques et de combinaison des modes non dégénérés..... 175

5.3.3. Transitions harmoniques des modes dégénérés ..... 176

5.3.4. Activité des modes de vibration en spectroscopie Raman  
(première information) et règle d'exclusion ..... 178

5.3.5. Confrontation des observations expérimentales aux prévisions théoriques  
Application à l'attribution des bandes et à la détermination des structures  
moléculaires ..... 179

**Etudes de cas et exercices corrigés 5**..... 181

E5.1 - Détermination de la symétrie des modes de vibration : cas de  $W(CO)_5PH_3$ ..... 181

E5.2 - Contribution à la détermination des structures par confrontation des prévisions théoriques  
et des données expérimentales : cas des dérivés du cobalt carbonyle monomères et dimères..... 183

E5.3 - Evaluation des rapports d'intensité des bandes d'absorption  
à partir des schémas vibrationnels ..... 187

E5.4 - Détermination de l'activité des bandes de combinaison et harmoniques :  
cas du molybdène hexacarbonyle liquide..... 191

E5.5 - Détermination de la symétrie des modes à partir des structures des bandes  
de ro vibration : cas d'une molécule linéaire, l'acétylène ..... 197

**Guide de lecture des chapitres 6 et 7****Des fréquences aux champs de forces moléculaires** ..... 199**Chapitre 6 - MÉCANIQUE VIBRATIONNELLE : ANALYSE EN COORDONNÉES NORMALES** ..... 201

6.1. La notion de couplage de deux vibrateurs  
et de constante de force d'interaction ..... 202

6.2. Les équations de Lagrange :  
leurs expressions au moyen des différents types de coordonnées ..... 207

6.2.1. Forme matricielle générale des équations de Lagrange :  
valeurs propres et vecteurs propres ..... 207

6.2.2. Valeurs propres $\Lambda$ et vecteurs propres $P$ du produit matriciel $D^{-1}K$ Expression des coordonnées normales.....	208
6.2.3. Matrices $D$ et $K$ associées spécifiquement aux différents systèmes de coordonnées .....	210
6.3. La méthode des matrices $F$ et $G$ de Wilson : principe et applications.....	213
6.3.1. Principe du calcul des éléments de la matrice $G$ .....	213
6.3.2. Un exemple de calcul des éléments $g_{ii}$ de la matrice $G$ : cas des coordonnées internes "élongation" et "pliage" (stretching et bending) de la molécule $YX_2$ coudée et symétrique (cas de la molécule d'eau).....	214
6.3.3. Utilisation des coordonnées de symétrie $S_i$ Factorisation du déterminant séculaire .....	217
6.4. Construction des coordonnées de symétrie : l'opération de projection.....	221
6.5. Les champs de forces et leur détermination.....	224
6.5.1. Les types de champs de forces.....	224
6.5.2. Résolution de l'équation séculaire et ajustement du champ de forces aux données expérimentales .....	228
6.6. Fréquences des dérivés isotopologues - Utilisation et prévision .....	230
6.6.1. Utilisation des fréquences des dérivés isotopologues dans le calcul des champs de forces .....	231
6.6.2. Règles de calcul des fréquences des dérivés isotopologues.....	232
<b>Etudes de cas et exercices corrigés 6</b> .....	238
<i>E6.1 - Réflexion sur les systèmes de coordonnées</i> .....	238
<i>E6.2 - Construction des coordonnées internes de symétrie :</i> <i>cas des élongations des molécules <math>NH_3</math>, <math>CH_4</math>, <math>CH_3Cl</math> et <math>MX_6</math></i> .....	239
<i>E6.3 - Construction des coordonnées internes et des coordonnées externes de symétrie :</i> <i>cas des déplacements d'un complexe plan carré <math>MX_4</math></i> .....	245
<i>E6.4 - Etablissement d'une matrice <math>G</math> à partir des tables d'éléments <math>g_{ii}</math></i> .....	249
<i>E6.5 - Exemple d'une analyse en coordonnées normales : cas du nickel tétracarbonyle</i> .....	253
<b>Chapitre 7 - LES EFFETS DE COUPLAGE - ÉTUDE DE QUELQUES CAS CARACTÉRISTIQUES</b> .....	257
7.1. Les effets de couplage dans les molécules triatomiques.....	258
7.1.1. Du choix des éléments des matrices des énergies cinétique et potentielle : effets mécaniques et électroniques .....	259
7.1.2. Couplage entre les deux vibreurs d'un édifice triatomique linéaire non-symétrique : effet du rapport de leurs constantes de force .....	262
7.1.3. Couplage entre les vibreurs $X-Y$ et $Y-Z$ des molécules linéaires non-symétriques $X-Y-Z$ : effet de la masse de $X$ .....	266
7.1.4. Couplage entre les vibreurs $X-Y$ des molécules symétriques $X-Y-X$ coudées : Effet d'une variation de l'angle $\theta$ .....	271
7.1.5. Couplage entre les vibreurs $X-Y$ dans le cas des molécules $XY_4$ de haute symétrie présentant un mode dégénéré : exemple des complexes tétrahydrures métalliques $[MH_4]^n$ .....	275
7.2. Couplage entre les vibrations d'élongation et de déformation des molécules symétriques $X-Y-X$ coudées : cas de la molécule d'eau.....	279

7.3. Etude par fragments : cas des métaux carbonyles et de leurs dérivés .....	282
7.3.1. Effet de couplage à distance des vibrateurs C–O : ses conséquences .....	282
7.3.2. Couplage entre les vibrateurs M–C et C–O des fragments linéaires M–C–O.....	286
7.4. Participation des coordonnées internes aux modes normaux et localisation de l'énergie de vibration de ces modes.....	288
7.4.1. Principe du calcul de la distribution de l'énergie potentielle.....	288
7.4.2. Participation des coordonnées internes d'élongation C–X et C–N aux modes normaux des molécules linéaires X–C–N (X = H, D ou T) .....	290
7.4.3. Distribution de l'énergie potentielle dans des molécules complexes.....	295
<b>Etudes de cas et exercices corrigés 7 - Utilisation des champs de force approchés dans l'étude des complexes <math>M(\text{CO})_{6-n} L_n</math> : méthode de Cotton-Kraihanzel.....</b>	<b>298</b>
E7.1 - Etude vibrationnelle de la molécule $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ : les modes d'élongation C–O et leur attribution .....	298
E7.2 - Etude des champs de force simplifiés dans la série des composés $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n} [\text{P}(\text{OMe})_3]_n$ .....	305

## Guide de lecture du chapitre 8

<b>L'intérêt grandissant de la spectroscopie RAMAN .....</b>	<b>309</b>
--	------------

<b>Chapitre 8 - LES BASES DE LA SPECTROGRAPHIE RAMAN .....</b>	<b>311</b>
8.1. Diffusions Rayleigh et Raman .....	312
8.1.1. Historique.....	312
8.1.2. Principe d'une expérience Raman .....	312
8.1.3. Le dispositif expérimental.....	314
8.2. Approches élémentaires de l'effet Raman .....	315
8.2.1. Polarisabilité et moment induit .....	315
8.2.2. Perte et gain d'énergie du photon incident .....	317
8.3. Propriétés du tenseur de polarisabilité et état de polarisation de la lumière diffusée .....	319
8.3.1. Tenseur et ellipsoïde de polarisabilité .....	319
8.3.2. Orientation du moment induit .....	320
8.3.3. Symétrie moléculaire et orientation de l'ellipsoïde .....	322
8.3.4. Polarisation de la diffusion Rayleigh.....	323
8.4. Règles de sélection des transitions et polarisation des raies de diffusion .....	326
8.4.1. Règles quantiques de sélection .....	326
8.4.2. Variation du tenseur de polarisabilité au cours de la vibration.....	327
8.4.3. Règles de sélection des transitions et activité des modes normaux en spectroscopie Raman.....	329
8.4.4. Dépolarisation des raies Raman et symétrie des modes fondamentaux .....	332
8.4.5. Activités des modes harmoniques ou de combinaison .....	334
8.5. Applications pratiques des règles de sélection et de dépolarisation en spectrographie Raman conventionnelle .....	334
8.5.1. Principe de la mesure du taux de dépolarisation des raies de diffusion Raman ..	334
8.5.2. Attribution des fréquences aux modes de vibrations prévisibles par comparaison des spectres infrarouge et Raman .....	336

8.6. Les effets Raman de résonance, en solution et "exalté de surface" .....	339
8.6.1. Aperçu sur la théorie vibronique de la polarisabilité	
Diffusion Raman dans les conditions de résonance .....	339
8.6.2. Spécificités et applications de la diffusion Raman de résonance .....	343
8.6.3. Diffusion Raman exaltée de surface (DRES) .....	346
8.7. Les effets Raman "non linéaires" .....	349
8.7.1. Diffusion spontanée : effets hyper-Rayleigh et hyper-Raman .....	351
8.7.2. Effet Raman stimulé .....	352
8.7.3. Les spectroscopies Raman mettant en œuvre l'hypermultiplicité cubique .....	352
<b>Etudes de cas et exercices corrigés 8</b> .....	356
E8.1 - Etude du spectre de rotation de la molécule $^{15}\text{N}_2$ .....	356
E8.2 - Etudes du spectre de rotation et de rovibration de la molécule $^{16}\text{O}_2$ .....	358
E8.3 - Les spectres RAMAN du tétrachlorure de carbone et du chloroforme ;	
attribution des bandes .....	361
E8.4 - Une étude vibrationnelle en solution aqueuse : l'intérêt de la spectroscopie RAMAN .....	365

## Guide de lecture des chapitres 9 et 10

### Des corrélations en général

<b>et des spectroscopies de vibration des cristaux en particulier</b> .....	369
---	-----

<b>Chapitre 9 - CORRÉLATIONS DE SYMÉTRIE ET APPLICATIONS</b> .....	371
9.1. Symétrie locale du champ de force moléculaire .....	372
9.2. Corrélations descendantes des représentations	
et filiations des modes de vibration .....	374
9.2.1. Sous-groupes et diagrammes de corrélation descendante .....	375
9.2.2. Filiations des fréquences de vibration .....	377
9.3. Détermination des modes normaux	
par la méthode des corrélations ascendantes .....	381
9.4. Détermination des modes normaux	
au moyen de tables de contributions vibrationnelles .....	384
9.4.1. Contribution vibrationnelle	
d'un ensemble d'atomes équivalents d'une molécule .....	385
9.4.2. Table des contributions vibrationnelles des ensembles d'atomes équivalents	
placés sur les différents sites de symétrie locale du groupe $I_h$ .....	388
9.4.3. Utilisation des "tables de calcul" dans le cas de molécules	
présentant plusieurs ensembles différents d'atomes équivalents .....	391
9.5. Calcul des fréquences des dérivés de substitution isotopiques : règle du	
produit (de Teller-Redlich) dans le cas d'un abaissement de symétrie .....	393
<b>Etudes de cas et exercices corrigés 9</b> .....	396
E9.1 - Détermination de la table des corrélations descendantes	
des représentations du groupe $I_h$ au sous-groupe $D_{2h}$ .....	396
E9.2 - Du choix des axes communs lors de l'établissement des tables de corrélation .....	398
E9.3 - Détermination du nombre de vibrations normales d'une symétrie	
à partir des degrés de liberté des atomes équivalents d'une molécule .....	399
E9.4 - Etude d'un polyoxométallate .....	401

E9.5 - Comparaison des constantes de force d'élongation des ligands $AO_4$ en solution (de symétrie $T_d$ ) et $\eta^1$ - coordonnés (de symétrie $C_{3v}$ ) .....	403
E9.6 - Du choix du groupe de symétrie pour la construction des coordonnées de symétrie .....	407
<b>Chapitre 10 - INTRODUCTION À LA SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE DES CRISTAUX</b> .....	411
10.1. Les vibrations des solides .....	412
10.1.1. Introduction à la dynamique des réseaux cristallins .....	413
10.1.2. Les modes de vibration des cristaux moléculaires : internes et externes .....	420
10.1.3. L'interaction rayonnement-matière : observation en absorption des modes de vibration de vecteur d'onde nul.....	422
10.2. Analyse vibrationnelle des cristaux .....	424
10.2.1. La molécule au sein d'un environnement cristallin : conséquences observables.....	424
10.2.2. Symétrie du site, symétrie du contenu de la maille et groupe facteur .....	426
10.2.3. Mise en oeuvre des méthodes d'analyse vibrationnelle des cristaux .....	432
10.3. Spectres des monocristaux et études des modes de vibration d'un cristal .....	449
10.3.1. Spectres des monocristaux en lumière polarisée .....	449
10.3.2. Spectroscopie des cristaux et biréfringence .....	458
10.3.3. Particularités des spectres infrarouge et Raman résultant des propriétés électroniques des solides : modes transversaux et longitudinaux .....	459
10.4. Spectres Raman du second ordre .....	466
10.5. Les spectres de réflexion des cristaux et leur interprétation .....	470
10.5.1. Propriétés optiques d'un solide - Absorption et réflexion.....	470
10.5.2. Interprétation des spectres de réflexion des cristaux ioniques .....	472
<b>Compléments 10 - La diffusion inélastique des neutrons (INS)</b> .....	477
C10.1. La préparation des neutrons et les mesures de diffusion.....	477
C10.2. Diffusion élastique ou inélastique, cohérente ou incohérente .....	478
C10.3. Obtention des courbes de dispersion des phonons par diffusion inélastique des neutrons.....	480
C10.4. Spectroscopie de diffusion inélastique des neutrons .....	482
<b>Etudes de cas et exercices corrigés 10</b> .....	487
E10.1 - Etude des spectres de vibration de deux structures cristallines apparentées : cas du silicium et de la blende - Application de la "méthode analytique" dans le cas de groupes d'espace non-symorphiques.....	487
E10.2 - Etude du spectre de vibration de l'aragonite .....	491
E10.3 - Analyse des spectres RAMAN et infrarouge d'un cristal de tétrabromoplatinate(II) de potassium, exemple d'un cristal ionique comportant à la fois des modes de réseau et des modes internes .....	493
E10.4 - Etude du spectre de réflexion du zircon .....	497
<b>Annexe 1 - LES SPECTROMÈTRES</b>	
<b>PRINCIPES DES INSTRUMENTS DISPERSIFS ET INTERFÉROMÉTRIQUES</b> .....	505
A1.1. Principe de l'interféromètre de Michelson .....	507
A1.2. La transformée de Fourier .....	509
A1.3. Les avantages de la spectrométrie par transformée de Fourier .....	511



<b>Annexe 2 - EXEMPLES D'APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE DE VIBRATION EN CHIMIE</b> .....	513
A2.1. Identification et dosage de substances connues.....	513
A2.2. Caractérisations de substances inconnues .....	516
A2.3. Discussion des modes de liaisons .....	518
A2.4. Les spectroscopies vibrationnelles dans quelques domaines de la chimie.....	519
<b>Annexe 3 - SYMÉTRIE MOLÉCULAIRE - NOTIONS DE THÉORIE DES GROUPES DE SYMÉTRIE PONCTUELLE</b> .....	523
A3.1. Notions élémentaires de théorie des groupes de symétrie .....	523
A3.1.1. Définition d'un groupe et de ses éléments (cas général) .....	523
A3.1.2. Les éléments et les opérations de symétrie.....	524
A3.1.3. Les principaux groupes d'opération de symétrie .....	526
A3.2. Représentation des groupes d'opérations de symétrie .....	530
A3.2.1. Matrices représentatives d'un groupe d'opérations de symétrie .....	530
A3.2.2. Une approche naïve : les représentations comme expression d'un comportement en termes de symétrie .....	531
A3.2.3. Réduction d'une matrice - Représentations irréductibles .....	533
A3.3. Détermination des caractères de la représentation $\Gamma$ d'une grandeur prise pour base de représentation - Réduction d'une représentation .....	537
A3.3.1. Détermination des caractères de la représentation d'une base .....	537
A3.3.2. Théorème de Wigner-Poincaré : réduction d'une représentation .....	538
A3.4. Caractères de représentation d'une grandeur vectorielle Cas des vecteurs translation et moment dipolaire.....	539
A3.4.1. Transformation des coordonnées.....	539
A3.4.2. Caractères des représentations des vecteurs translation et moment dipolaire .....	541
A3.5. Produit direct des représentations.....	541
A3.5.1. Produit direct de deux représentations .....	541
A3.5.2. Produits directs symétrique et antisymétrique.....	543
A3.5.3. Caractères de représentation de la polarisabilité.....	543
A3.6. Présentation et lecture des tables des caractères.....	545
A3.7. Théorie des groupes et mécanique quantique.....	546
A3.7.1. Propriétés de l'hamiltonien et des fonctions d'ondes .....	546
A3.7.2. Les fonctions d'ondes comme bases pour la représentation du groupe de symétrie auquel la molécule appartient.....	547
A3.7.3. Applications de la notion de produit direct en mécanique quantique .....	548
<b>Annexe 4 - "AU-DELÀ DE LA FONCTION POTENTIELLE HARMONIQUE"</b> .....	553
A4.1. Couplage des vibrateurs dans les états vibrationnels d'énergie élevée : passage des modes normaux aux modes locaux.....	553
A4.2. Modes mixtes des complexes de l'hydrogène moléculaire .....	557
A4.3. Couplage d'un mode de combinaison (ou d'un mode harmonique) et d'un mode fondamental : résonance de Fermi.....	561

A4.4. Dédoublément dû à l'inversion des molécules $XY_3$ Fonction énergie potentielle à double minimum.....	563
A4.5. Les vibrations de torsion.....	566
<b>Annexe 5 - LES CHAMPS DE FORCE EN CHIMIE THÉORIQUE ET EN MÉCANIQUE MOLÉCULAIRE</b> .....	569
A5.1. Les champs de forces calculés <i>ab initio</i> par la mécanique quantique .....	569
A5.2. Les champs de forces empiriques de la mécanique moléculaire .....	571
<b>Annexe 6 - LES LASERS</b> .....	573
A6.1. Principe des lasers - Emission induite et effet "laser".....	573
A6.2. Quelques exemples de lasers .....	577
A6.3. Laser et spectroscopies.....	581
<b>Annexe 7 - INSTRUMENTATION ET MÉTHODES DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN</b> .....	583
A7.1. Le renouveau de la spectroscopie Raman .....	583
A7.2. La spectroscopie Raman dans le proche infrarouge.....	586
A7.3. Spectromètre "passe-partout" .....	587
A7.4. Microspectrométrie et cartographie Raman .....	589
A7.5. Spectres Raman "résolus dans le temps" .....	592
<b>Annexe 8 - SYMÉTRIE DES RÉSEAUX ET GROUPES D'ESPACE</b> .....	593
A8.1. Réseaux et mailles, motifs .....	593
A8.2. Symétrie ponctuelle des réseaux .....	594
A8.3. Les 32 groupes cristallographiques de symétrie ponctuelle .....	597
A8.4. Les groupes d'espace.....	601
<b>Annexe 9 - RÉSEAU RÉCIPROQUE ET ZONES DE BRILLOUIN</b> .....	603
A9.1. Espace direct et espace réciproque .....	603
A9.2. Réseau réciproque et conditions de diffraction.....	606
<b>Table 1 - ÉLÉMENTS DES MATRICES <math>G</math></b> .....	613
<b>Table 2 - PRODUITS DIRECTS DES REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES</b> .....	619
<b>Table 3 - TABLES DE CORRÉLATION</b> .....	623
<b>Table 4 - FORMULES DE CALCUL DES VIBRATIONS NORMALES</b> .....	627
<b>Table 5 - TABLE DES TENSEURS DE POLARISABILITÉ DES 32 CLASSES DE SYMÉTRIE CRISTALLOGRAPHIQUE</b> .....	633
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	637
<b>INDEX</b> .....	643
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	665