

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des rayonnements

Par

BADAoui Fadila

Sur le thème

*Ajustement des paramètres de l'Hamiltonien relatif à la
bande ν_3 – GS de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$*

Soutenu le : 26/06/2019 devant le jury composé de :

Mr. DJAAFRI Abdelkader	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. MESKINE Mohamed	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. KAAROUR Abdelkrim	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Mlle. SAADAOUI Fatiha	MAB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2018 – 2019

Dédicaces

Grâce à Allah « el Kadir »

Je dédie ce modeste travail à:

Mon père, qui est surement fier de trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie .Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mes frères « Djillali, Khaled » et mes sœurs «Dhaiba, Houria, Imen, Noura, Naima » qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

Mes chères sœurs Fatma zohra et Farida qui ont partagé leurs moments de vie inoubliables avec moi.

Je tiens aussi à dédier ce travail à mes deux familles « Badaoui » et « Moussaoui » qui m'ont soutenues tout au long mes études.

Mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec qui j'ai partagé les meilleurs moments, de ma vie « Abd Raouf, Hadj, Salih, Ikram, Zohra ».

Mes copines : Aicha, Fatima, Asma, Zahia, Khawla.

A tous les professeurs de l'université de Saida.

A celui qui était avec moi par son encouragement et m'aidé à la réalisation de ce travail :

«Dr : Meskine Mohamed»

A tous mes collègues la promotion de physique des Rayonnements 2018-2019

Badaoui Fadila

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au département de physique, à la faculté de Sciences de l'université Dr. TAHAR MOULAY SAIDA.

D'abord, je remercie Dieu le tout puissant. C'est grâce à lui que j'ai en le foie et la force pour accomplir ce travail.

*J'adresse le grand remerciement à mon encadreur Docteur **Mesquine Mohamed**, qui a proposé le thème de ce mémoire, pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude, pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.*

Mes plus sincères remerciements aussi aux membres de jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Je remercie également tous mes anciens professeurs. De plus, je remercie tous à l'ensemble des permanents du département de physique et les professionnels de la bibliothèque.

A mes parents, je dis un immense merci. Je suis infiniment reconnaissante pour votre soutien et vos encouragements. Je remercie également mes frères et sœurs, ainsi que mes amis, ceux et celles là que je porte dans mon cœur, et qui m'ont toujours encouragée supporté moralement ; voilà j'en ai terminé mais si vous n'avez pas tout la, Tout peut se résumer en ces quelques mots : Merci à tous pour votre présence et votre soutien Indéfectible.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	01
Chapitre I Généralités sur la spectroscopie rovibrationnelle	04
I-1 Introduction	04
I-2 Niveaux d'énergie	04
I-2-1 Approximation de Born-Oppenheimer	05
I-2-2 Niveaux d'énergie Rotationnels	06
I-2-3 Niveaux d'énergie vibrationnels	13
I-2-4 Niveaux d'énergie rovibrationnels	19
I-2-5 Spectre de vibration-rotation	21
I-3 Symétries moléculaires	22
I-3-1 Symétrie moléculaire	22
I-3-2 Eléments de symétrie d'une molécule	23
I-4 Théorie des groupes et notions de caractères	25
I-4-1 Le groupe T_d	25
I-4-2 Les modes normaux de vibration des molécules Tétraédriques	27
Chapitre II Formalisme Tétraédrique	38
II-1 Introduction	38
II-2 Développement complet de l'Hamiltoniens des molécules tétraédriques XY_4	38
II-2-1 Opérateurs rotationnels	38
II-2-2 Opérateurs vibrationnels	39
II-2-3 Opérateurs rovibrationnels	41
II-3 Moment dipolaire initial	42
II-3-1 Moment dipolaire initial	42
II-3-2 Opérateur de moment dipolaire	43
II-4 Règles de sélection	45
Chapitre III Méthode d'Analyse et programmes utilisés	46
III-1 Méthode d'Analyse Utilisée	46
III-1-1 Introduction	46
III-1-2 Analyse des niveaux par l'utilisation de la méthode des moindres carrés pondérée	46
III-2 Programmes utilisés	49
Chapitre IV Calcul du spectre des transitions rovibrationnelles de la bande ν_3-GS	53
IV-1 Introduction	53
IV-2 Analyse des niveaux	56

IV-2-1	Introduction	56
IV-2-2	Résultats et discussion	57
IV-2-3	Prédiction du spectre IR de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$	63
IV-3	Analyse du spectre selon la variation de J_{max}	68
	Conclusion générale	70
	Références bibliographiques	71
	Résumé	

Liste des figures

I-1	Diagramme des niveaux d'énergie rovibrationnels	05
I-2	Modèle mécanique du rotateur rigide	08
I-3	Positions des niveaux d'énergie de rotation	10
I-4	Molécule triatomique linéaire	11
I-5	Molécules de type sphérique	11
I-6	Spectre électromagnétique et domaine d'observation de la vibration	13
I-7	Oscillateur harmonique classique	17
I-8	Courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique quantique, montrant les premiers niveaux d'énergie de vibration.	18
I-9	Modèle mécanique d'une molécule en vibration et en rotation. Le vecteur P représente le moment cinétique de la molécule	19
I-10	Niveaux d'énergie rovibrationnels	20
I-11	Spectre de rotation-vibration de HCl, montrant les branches P et R avec absence de la raie interdite correspondant à $\Delta J = 0$	21
I-12	Transitions de vibration-rotation de la bande fondamentale	21
I-13	Effet de l'opération sur modèle carré	22
I-14	La rotation de 180° d'une molécule d'eau autour d'un axe la laisse inchangée, ainsi que la réflexion au travers de deux plans miroirs	23
I-15	Effet de l'opération de l'axe	23
I-16	Effet de l'opération de plan	24
I-17	Effet de l'opération d'inversion i .	24
I-18	Effets des opérations des Rotations impropres	25
I-19	Géométrie d'une molécule tétraédrique	26
III-1	L'onglet "Creat a job" dans XTDS	52
III-2	Organigramme des programmes utilisés dans le calcul	53
IV-1	Les 4 modes fondamentaux de vibrations de la molécule XY_4	54
IV-2	Comparaison entre le spectre stimule et le spectre expérimentale de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$	60
IV-3	Comparaison entre le spectre stimule et le spectre expérimentale de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ dans la région $[1444.0-1451.0] \text{ cm}^{-1}$	60

IV-4	Comparaison entre le spectre stimule et le spectre expérimentale de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ dans la région $[1522.7\text{-}1523.4] \text{ cm}^{-1}$	61
IV-5	Comparaison entre le spectre stimule et le spectre expérimentale de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ dans la région $[1596.0\text{-}1601.0] \text{ cm}^{-1}$	61
IV-6	Répartitions des niveaux d'énergies réduits de niveau ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$	62
IV-7	Schéma explicatif de la prédiction d'un spectre	63
IV-8	Spectre infrarouge de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ pour différents valeurs de J_{max}	69

Liste des tableaux

I-1	Symétrie moléculaire et les opérations de symétrie	25
I-2	Table de caractères de groupe T_d	26
I-3	Le produit $A_1 \otimes A_1$	28
I-4	Le produit $A_1 \otimes A_2$	29
I-5	Le produit $A_1 \otimes E$	29
I-6	Le produit $A_1 \otimes F_1$	30
I-7	Le produit $A_1 \otimes F_2$	30
I-8	Le produit $A_2 \otimes A_2$	31
I-9	Le produit $A_2 \otimes E$	31
I-10	Le produit $A_2 \otimes F_1$	32
I-11	Le produit $A_2 \otimes F_2$	32
I-12	Le produit $E \otimes E$	33
I-13	Le produit $E \otimes F_1$	33
I-14	Le produit $E \otimes F_2$	34
I-15	Le produit $F_1 \otimes F_1$	34
I-16	Le produit $F_1 \otimes F_2$	35
I-17	Le produit $F_2 \otimes F_2$	35
I-18	Le caractères de la représentation Γ_{vib}	36
I-19	Table de caractères de la représentation Γ_{vib}	37
I-20	Les modes normaux de vibration des molécules tétraédriques	37
IV-1	Les paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$	58
IV-2	Statistiques de calcul du spectre infrarouge de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ pour $J_{max} = 31$	59
IV-3	Prédiction du spectre calculé des transitions rovibrationnelles de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$	64
IV-4	Effet de la variation de J_{max} sur le calcul du spectre infrarouge de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$.	69

Introduction générale

Introduction:

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible. L'infrarouge lointain, allant approximativement de 400 à 10 cm^{-1} (1000 – $25\text{ }\mu\text{m}$, en pratique gamme 1000 – $30\text{ }\mu\text{m}$), mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle. Le rayonnement infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} (25 – $2,5\text{ }\mu\text{m}$, en pratique gamme 30 – $1,4\text{ }\mu\text{m}$) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure rovibrationnelle associée. Le proche infrarouge, plus énergétique, allant approximativement de 14000 à $4\text{ }000\text{ cm}^{-1}$ ($2,5$ – $0,7\text{ }\mu\text{m}$, en pratique gamme $1,4$ – $0,8\text{ }\mu\text{m}$) peut exciter les vibrations harmoniques.

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par le couplage vibronique associé. Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent. En particulier, dans les approximations de Born-Oppenheimer et harmonique, lorsque l'Hamiltonien moléculaire correspondant à l'état fondamental électronique peut être approximé par un oscillateur harmonique au voisinage de la géométrie moléculaire d'équilibre, les fréquences de résonance sont déterminées par les modes normaux correspondant à la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental électronique moléculaire. Néanmoins, les fréquences de résonance peuvent être dans une première approche liées à la force de la liaison, et aux masses atomiques de terminaison. Donc, la fréquence des vibrations peut être associée à une liaison particulière.

Introduction

Les travaux consacrés à l'étude des spectres de vibration - rotation des molécules (toupie sphérique) de type XY_4 ou XY_6 font appel à des méthodes spécifiques caractérisées principalement par une utilisation très large de la théorie des groupes et des techniques tensorielles associées.

Historiquement, Shaffer, Nielson et Thomas (1939) [1] ont considéré en détail l'Hamiltonien de vibration rotation des molécules tétraédriques XY_4 . Au second ordre d'approximation, à la même époque, Jahn (1938) [2] interprète la structure fine des niveaux d'énergie de la bande fondamentale ν_4 .

Toute fois, les travaux utilisés sont ceux de Hecht en (1960) [3] et Moret Bailly (1961) [4] construisent les fonctions d'ondes et les opérateurs de l'Hamiltonien sous forme de tenseurs sphériques irréductibles en employant la théorie des groupes. Ainsi Hecht (1960) [5] étend le développement jusqu'au troisième ordre et considère en détail les termes vibrationnels anharmoniques.

Moret Bailly (1960) [6] et grâce à la théorie des tenseurs sphériques adaptée à la symétrie cubique développe un Hamiltonien transformé formel quasi diagonal jusqu'au quatrième ordre.

Dorney et Watson [7] étudient ensuite (en 1972) l'Hamiltonien effectif relatif aux niveaux de base tandis que Kirschner et al [8], Ozier [9], Hilico et Champion et al [10] développent des formalismes s'appliquant aux états excités.

Tous les travaux antérieurs ont contribué et ont conduit ensuite J. P. Champion [11] à proposer une méthode générale systématique de construction des opérateurs de l'Hamiltonien (formalisme tétraédrique).

Avec le même principe de construction des opérateurs tensoriels que celui de J. P. Champion, M. Loete (1984) [12] propose un développement formel du moment dipolaire des molécules tétraédrique.

C'est ces deux formalismes qui seront utilisés dans nos programmes pour le calcul, d'une part des niveaux d'énergie (modèle de champion), et d'autre part dans le calcul des intensités rovibrationnelles, et plus précisément dans le calcul des opérateurs du moment dipolaire (modèle de Loete).

Introduction

Dans cette étude où nous nous sommes proposé d'étudier les fréquences du spectre infrarouge de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ dans la région $1432 - 1601 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le premier chapitre, et vu l'importance des notions de base de la spectroscopie moléculaire, nous avons tenu à rappeler les notions fondamentales de la théorie des représentations utilisée dans notre modèle théorique, pour déterminer la symétrie des modes de vibration et les niveaux d'énergie rovibrationnels des molécules tétraédriques.

Le deuxième chapitre sera consacré au formalisme tensoriel adapté aux molécules tétraédriques XY_4 .

La méthode d'analyse utilisée dans l'ajustement des paramètres de l'Hamiltonien ainsi que les logiciels utilisés dans les calculs seront donnés dans un troisième chapitre.

Nous allons présenter et discuter les résultats obtenus lors de cette étude dans un dernier chapitre, et on terminera par une conclusion.

CHAPITRE I :

***Généralités sur la
spectroscopie
rovibrationnelle***

I-1- Introduction:

La spectroscopie est l'étude expérimentale du spectre d'un phénomène physique, c'est-à-dire de sa décomposition sur une échelle d'énergie, ou toute autre grandeur se ramenant à une énergie (fréquence, longueur d'onde, etc.).

Historiquement, ce terme s'appliquait à la décomposition, par exemple par un prisme, de la lumière visible émise (spectrométrie d'émission) ou absorbée (spectrométrie d'absorption) par l'objet à étudier.

Aujourd'hui, ce principe est décliné en une multitude de techniques expérimentales spécialisées qui trouvent des applications dans quasiment tous les domaines de la physique au sens large : astronomie, biophysique, chimie, physique atomique, physique des plasmas, physique nucléaire, physique du solide, mécanique, acoustique, etc.

Le spectre de rotation-vibration traduit les mouvements de rotation et de vibration de la molécule. La molécule est considérée comme un rotateur rigide et un oscillateur harmonique. Chaque mouvement garde ses caractéristiques (Ces niveaux d'énergie, Ces nombres quantiques et Ces règles de sélection). Il existe toutefois des liens entre ces deux mouvements, associés à la variation de la distance interatomique lors du mouvement de vibration.

Ce phénomène rend les constantes de rotation légèrement dépendantes du nombre quantique de vibration, ce qui se traduit par l'ajout de termes de correction. Par ailleurs, l'effet sur ces mêmes constantes de la substitution d'un atome par un de ses isotopes peut aisément être déterminé à partir des valeurs des masses réduites des deux versions de la molécule.

I-2- Niveaux d'énergie :

Un niveau d'énergie est une quantité mesurable utilisée pour décrire l'ensemble des systèmes en mécanique quantique et dans la physique en général. A chaque niveau d'énergie correspond un état stationnaire dont le système pourra s'échapper que s'il échange de l'énergie avec un milieu extérieur. Le schéma ci-dessous figure (I-1) présente deux de ces états processus d'échange d'énergie.

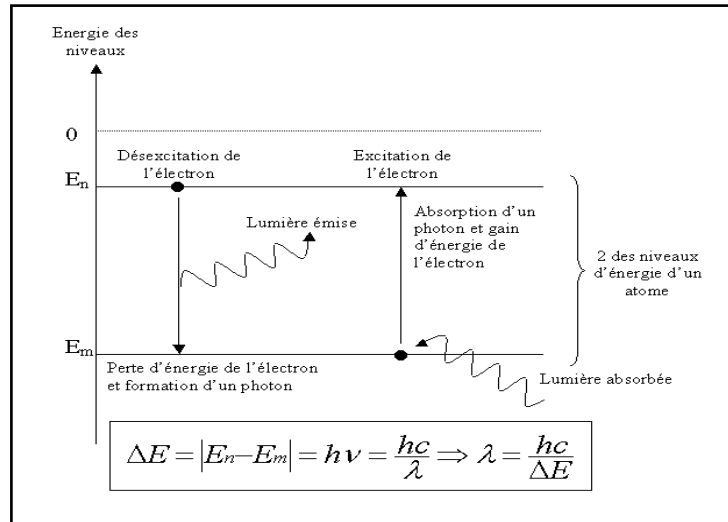


Figure (I-1) : Diagramme des niveaux d'énergie rovibrationnels.

I-2-1- Approximation de Born-Oppenheimer:

L'approximation de Born-Oppenheimer, suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes. La fonction d'onde nucléaire s'écrit [11-12]:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I-1})$$

L'équation de Schrödinger décrit une particule par sa fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{I-2})$$

Où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système défini par :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}, t) \quad (\text{I-3})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le deuxième au potentiel. Dans notre cas, nous utiliserons l'équation de Schrödinger indépendante du temps (stationnaire) qui, pour un système à N électrons et M noyaux, s'écrit sous la forme:

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (\text{I-4})$$

\hat{H} Étant l'opérateur hamiltonien pour le système formé de M noyaux et de N électrons. E_i est la valeur propre de \hat{H} . Les Coordonnées \vec{r}_i regroupent les variables d'espace et de spin de l'électron i, les coordonnées \vec{R}_j celles du noyau k. \hat{H} peut se décomposer ainsi :

$$H_{total} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{I-5})$$

Le premier terme désignant l'énergie cinétique des noyaux, le second celui des électrons et les trois derniers représentant les énergies potentielles d'interaction entre: noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons. Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3N + 3M$) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes (tridimensionnels à plusieurs corps), leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser.

Devant l'impossibilité à trouver une solution exacte de l'équation (1,3) dans le cas des systèmes poly électroniques à N corps, il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices.

L'Hamiltonien de l'équation (1,2) peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique :

$$H_{total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{I-6})$$

Ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés.

I-2-2- Niveaux d'énergie Rotationnels :

Pour rendre compte des observations expérimentales, il est difficile de ne pas prendre en compte la distorsion des molécules sous l'action de la force centrifuge. On devra donc passer du modèle d'un rotateur rigide à celui d'un rotateur déformable sous l'action de cette force.

Dans le modèle du rotateur rigide, on considère le cas de la molécule diatomique AB qui possède un moment dipolaire permanent. Le centre des coordonnées est placé au centre de gravité. La distance AB étant fixe, le mouvement peut être caractérisé par les variations des coordonnées angulaires θ et ϕ . Ce mouvement est le même que celui d'une particule unique de masse m telle que [13] :

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad (\text{I-7})$$

La position du centre de masse d'une molécule diatomique est décrite par l'égalité suivante :

$$m_A r_A = m_B r_B \quad (\text{I-8})$$

Où r_A et r_B sont les distances respectives des atomes A et B au centre de masse.

$$\begin{cases} r_A = r - r_B \\ r_B = r - r_A \end{cases} \quad (\text{I-9})$$

Avec :

$|r| = |r_A| + |r_B|$ Centre de coordonnées. Ce qui permet de récrire l'expression (I-9) des deux manières suivantes :

$$\begin{cases} m_A r_A = m_B (r - r_A) \\ m_B r_B = m_A (r - r_B) \end{cases} \quad (\text{I-10})$$

Transformons maintenant ces deux expressions de la façon suivante :

$$\begin{cases} m_A r_A + m_B r_A = m_B r \\ m_B r_B + m_A r_B = m_A r \end{cases} \quad (\text{I-11})$$

On en tire:

$$\begin{cases} r_A = \frac{m_B}{m_A + m_B} r \\ r_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} r \end{cases} \quad (\text{I-12})$$

Par définition le moment d'inertie I s'écrit :

$$I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2 = m r^2 \quad (\text{I-13})$$

En substituant dans cette équation les expressions de r_A et r_B données en(1,11), on obtient :

$$\begin{cases} I = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} r^2 = \mu r^2 \\ \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \end{cases} \quad (\text{I-14})$$

μ : est appelé la masse réduite de la molécule.

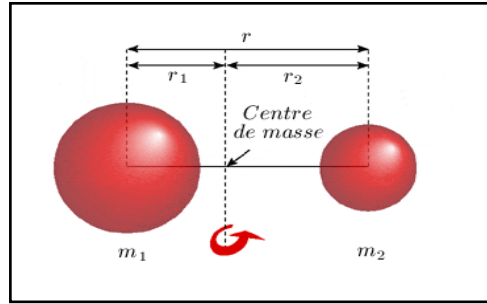


Figure (I-2). Modèle mécanique du rotateur rigide.

En mécanique classique, l'énergie de rotation d'un tel système est essentiellement son énergie cinétique de rotation serait :

$$E_{rotation} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}r^2\left(\frac{v}{r}\right)^2 \quad (\text{I-15})$$

En désignant ici par ω la vitesse angulaire et par I le moment d'inertie, v la vitesse tangentielle.

$$E_{rotation} = \frac{1}{2}\mu r^2 \omega^2 = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (\text{I-16})$$

Le moment cinétique M étant égale à $I \omega$, on peut reformuler l'énergie de rotation sous la forme :

$$E_{rotation} = \frac{1}{2} \frac{M^2}{I} \quad (\text{I-17})$$

En mécanique quantique, la valeur propre de l'énergie E est obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement d'une particule de masse m autour d'un centre G , soit :

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} E\Psi = 0 \quad (\text{I-18})$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} E\Psi = 0 \quad (\text{I-19})$$

Ψ est la fonction d'onde, E l'énergie du rotateur, μ la masse réduite et h la constante de Planck.

Cette équation est analogue à celle décrivant le mouvement de l'électron autour du noyau dans l'atome d'hydrogène, à cela qu'on se trouve placé ici dans un cas où la particule se déplace à une distance moyenne (r) constante du centre G et qu'il devient par conséquent inutile de rechercher une fonction radiale. Dès lors, la fonction d'onde ne dépend que des coordonnées angulaires et correspond à la seule partie angulaire $\Psi(\theta, \varphi)$ de la fonction propre de l'hydrogène.

$$\Psi(\theta, \varphi) = Y_{J,m} = N \cdot P_J^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{I-20})$$

Où N : est une constante de normalisation et $P_J^{|m|}(\cos \theta)$ un polynôme de LEGENDRE.

Les nombres quantiques J et m sont entiers (m est ici valeur propre de l'opérateur J_z), avec $J \geq 0$, nombre quantique de rotation, $-J \leq m \leq +J$.

Le moment cinétique associé est quantifié :

$$|\vec{M}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \quad (\text{I-21})$$

Avec : $M_z = m\hbar$

Et par suite, l'expression de l'énergie de rotation est quantifiée, dépend de J et s'écrit :

$$E(J) = \frac{1}{2}I \frac{M^2}{I^2} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (\text{I-22})$$

B : Constante spectroscopique de rotation qui vaut : $B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$.

Alors que :

$$E(J) = BJ(J+1) \quad (\text{I-23})$$

J est le nombre quantique de rotation qui peut prendre les valeurs : $J = 0, 1, 2, \dots$

On remarquera que $E(J)$ et B sont de même dimension et s'expriment dans la même unité. Il est possible d'obtenir directement la valeur de la constante spectroscopique de rotation sur un spectre. On définit alors une expression de l'énergie identique à (I-20), mais à une constante près, appelée terme et noté $F(J)$.

En spectroscopie infrarouge, lorsque les spectres sont tracés par rapport à une échelle graduée, les termes contiennent implicitement la constante B/hc , en nombre d'onde :

$$F(J) = \frac{E(J)}{hc} = \frac{B}{hc} J(J+1) \quad (\text{I-24})$$

On pose $\tilde{B} = \frac{B}{hc}$ et d'écrire un terme sous la forme :

$$F(J) = \tilde{B}J(J+1) \quad (\text{I-25})$$

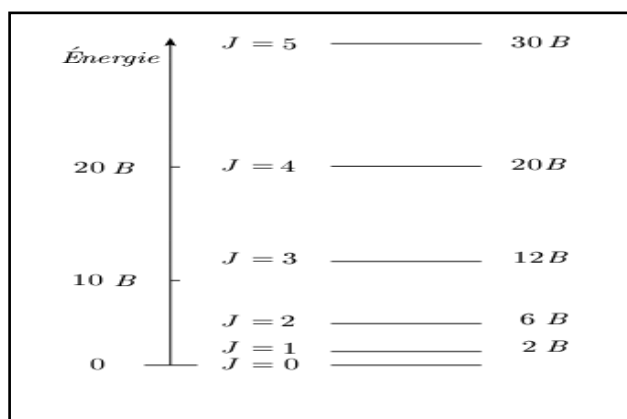


Figure (I-3). Positions des niveaux d'énergie de rotation.

Le diagramme de niveaux d'énergie de la molécule en rotation apparaît comme une série de lignes horizontales représentant les niveaux possibles (figure I-3). Ces niveaux d'énergie possibles correspondent aux valeurs $J = 0, 1, 2, \dots$ alors que, compte tenu des règles de sélection ($\Delta J = \pm 1$) régissant le passage d'un niveau d'énergie à un autre, l'écart entre deux raies successives du spectre de rotation est constant et égal à $2\tilde{B}$.

Concernant la rotation des molécules polyatomiques ($N > 2$), selon les valeurs respectives des trois moments d'inertie principaux I_a, I_b et I_c , on peut distinguer plusieurs cas. On prend alors pour convention générale de nommer les trois axes principaux d'inertie a, b et c de telle sorte que $I_a \leq I_b \leq I_c$.

Dans le cas des molécules linéaires, le modèle mécanique choisi pour représenter la molécule diatomique peut s'étendre aux molécules polyatomiques linéaires. La mécanique quantique permet de la même façon d'obtenir les niveaux d'énergie de rotation possibles.

Il s'agit de molécules-comme par exemple HCN ou N_2O - pour lesquelles on a la relation suivante entre les moments d'inertie :

$$I_c = I_b > I_a = 0 \quad (\text{I-26})$$

La formule est identique à celle correspondant aux molécules diatomiques :

$$E(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = B J(J+1) \quad (\text{I-27})$$

Avec : $I = I_b = I_c$

Soit le terme spectral :

$$F(J) = \frac{E(J)}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I c} J(J+1) \quad (\text{I-28})$$

Où :

$$F(J) = \tilde{B}J(J+1) \quad (\text{I-29})$$

La dégénérescence des niveaux est $g = 2J + 1$ et on a les mêmes règles de sélection $\Delta J \pm 1$.

Par exemple d'une molécule triatomique linéaire (figure 1,4). Comme il n'y a que deux liaisons dont il faut déterminer la longueur, deux molécules isotopiquement différentes suffiront pour obtenir les deux équations nécessaires à la connaissance complète de la géométrie moléculaire.

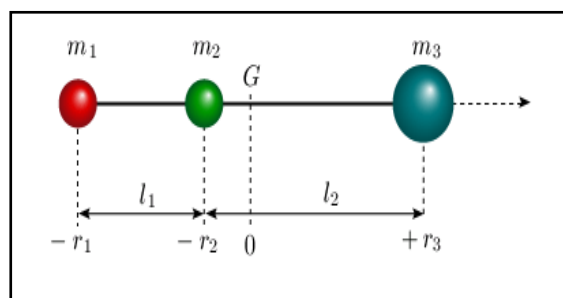


Figure (I-4). Molécule triatomique linéaire.

Dans le cas des molécules non linéaires de type sphérique, les molécules dont les trois moments d'inertie sont égaux sont dites de type sphérique. Il s'agit de molécules appartenant aux groupes cubiques –comme par exemple les molécules de méthane(CH_4) et de soufre hexafluoré (SF_6) ou icosaédriques pour lesquelles les moments d'inertie sont identiques.

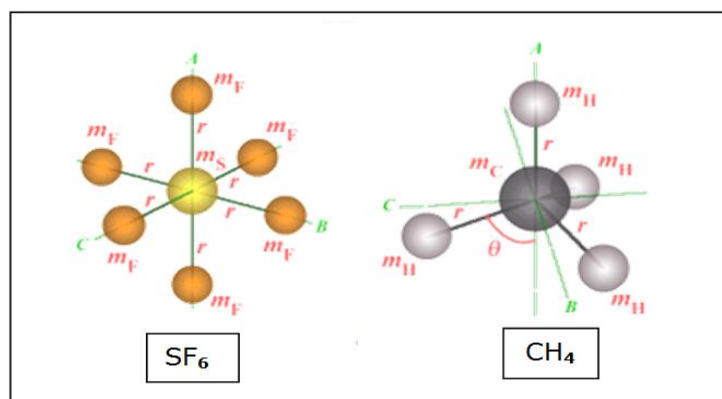


Figure (I-5). Molécules de type sphérique.

Soit :

$$I_c = I_b = I_a \quad (\text{I-30})$$

L'énergie de rotation dépend du nombre quantique J :

$$E(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c} J(J+1) = B J(J+1) \quad (\text{I-31})$$

Ou :

$$E(J) = \frac{E(J)}{hc} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c} J(J+1) = \tilde{B} J(J+1) \quad (\text{I-32})$$

La dégénérescence des niveaux est $g = (2J + 1)^2$ car les fonctions de rotation dépendent des nombres quantiques J, K et M , tels que K et prennent-indépendamment l'un de l'autre- pour un J donné, $2J + 1$ valeurs de $-J$ à $+J$, les deux signes $(-)$ et $(+)$ correspondant aux deux sens de rotation possibles. On n'observe pas de spectre de rotation pure en absorption infrarouge de ces molécules puisqu'elles n'ont pas de moment dipolaire permanent.

Pour les molécules de type toupie symétrique, Ils ont deux moments d'inertie égaux sont dites de type **toupie symétrique**. Il s'agit de molécules possédant un axe de symétrie principal d'ordre supérieur à 2, c'est à dire qu'elles sont inchangées lors d'une rotation autour de cet axe de $360^\circ / N$, avec $N > 2$, dont deux types de toupies symétriques : Par exemple les molécules pentachlorure de phosphore (PCl_5) ou l'ammoniac (NH_3) cas où les moments d'inertie répondent à la relation :

$$I_a < I_b = I_c \quad (\text{I-33})$$

L'énergie de rotation dépend du nombre quantique J et du nombre quantique K , composante du moment angulaire sur l'axe principal :

Pour la toupie symétrique allongée, $(\tilde{A} - \tilde{B}) > 0$:

$$F(J, |K|) = \frac{E(J, |K|)}{hc} = \tilde{B} J(J+1) - (\tilde{A} - \tilde{B}) K^2 \quad (\text{I-34})$$

Pour la toupie symétrique aplatie, $(\tilde{C} - \tilde{B}) < 0$ et

$$F(J, |K|) = \frac{E(J, |K|)}{hc} = \tilde{B} J(J+1) - (\tilde{C} - \tilde{B}) K^2 \quad (\text{I-35})$$

La dégénérescence des niveaux est :

$$\begin{cases} g = 2(2J + 1) & \text{si } |K| > 0 \\ g = 2J + 1 & \text{si } |K| = 0 \end{cases} \quad (\text{I-36})$$

Les règles de sélection sont :

$$\begin{cases} \Delta K = 0 \text{ et } \Delta J = \pm 1 & \text{si } K = 0 \\ \Delta K = 0 \text{ et } \Delta J = 0 \pm 1 & \text{si } |K| \neq 0 \end{cases} \quad (\text{I-37})$$

Pour les molécules de type toupies asymétriques, possèdent trois moments d'inertie différents. Les niveaux d'énergie de rotation d'une telle molécule ne peuvent plus être représentés par une seule équation en fonction de ses moments d'inertie. Plusieurs nombres quantiques entrent en jeu, dépendant de chacun des moments d'inertie. Le spectre devient très compliqué et chaque molécule constitue un problème indépendant.

Il s'agit de molécules –comme par exemple H_2O – dont les moments d'inertie sont inégaux :

$$I_a < I_b < I_c \quad (\text{I-38})$$

I-2-3- Niveaux d'énergie vibrationnels :

Malheureusement les mesures en micro-ondes et dans l'infrarouge lointain sont délicates et il n'est pas toujours possible d'observer les seules mouvements de rotation de la molécule. Si on descend dans l'échelle des longueurs d'onde les mesures deviennent plus faciles mais à la rotation pure de la molécule se superpose sa vibration, les spectres deviennent un peu plus compliqués, nous allons voir qu'on peut extraire une somme d'information importantes.

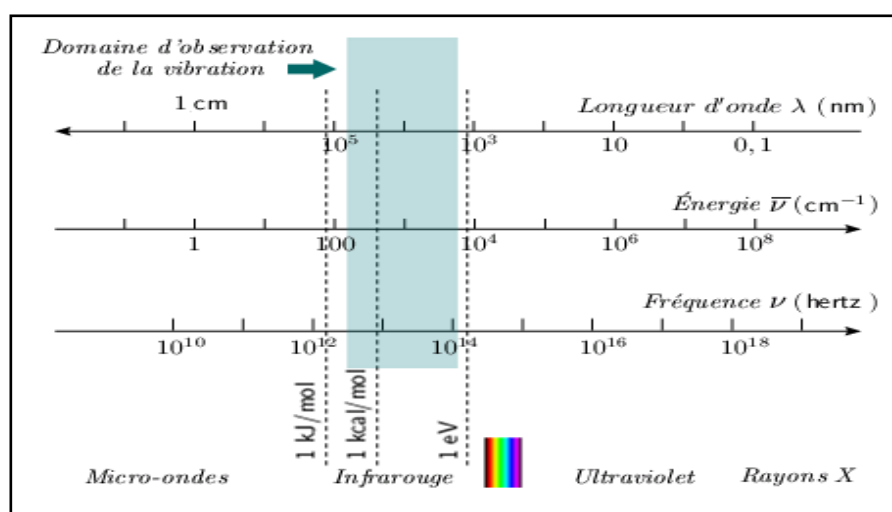


Figure (I-6). Spectre électromagnétique et domaine d'observation de la vibration.

Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie rovibrationnelle

Dans le cas de l'oscillateur harmonique - Molécule diatomique, on peut représenter l'oscillateur à une dimension sous forme d'un système mécanique formé d'une masse se déplaçant suivant un axe, cette masse étant retenue à un point d'attache fixe par un ressort sans masse. La pesanteur n'a évidemment pas à être introduite dans la discussion. La seule force à considérer résulte de la tension du ressort f , elle est proportionnelle au déplacement et s'oppose, soit :

$$dF = -f dr \quad (\text{I-39})$$

Cette expression est supposée décrire le comportement d'un vibreur réel, dans le cas la plus simple une liaison chimique, dont f est alors la constante de force.

La force dérive du potentiel et l'énergie potentielle s'obtiendra donc à partir de :

$$V = \int_{r_e}^r f dr \quad (\text{I-40})$$

Soit :

$$V = \frac{1}{2} f (r - r_e)^2 \quad (\text{I-41})$$

En prenant pour nulle l'énergie potentielle à l'équilibre ($r = r_e$), un allongement $\Delta r = r - r_e$ par rapport à la position d'équilibre correspondra l'apparition d'une énergie potentielle :

$$V = \frac{1}{2} f \Delta r^2 \quad (\text{I-42})$$

On peut aussi représenter l'oscillateur sous la forme d'un système constitué de deux masses ponctuelles m_A et m_B reliées par un ressort sans masse.

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad (\text{I-43})$$

D'une façon général, l'énergie potentielle V d'une molécule diatomique est une fonction de la distance interatomique et peut être représentée par une courbe $V(r)$. Au voisinage de la position d'équilibre, le développement en série de Taylor de $V(r)$ est de la forme :

$$V(r) = V(r_e) + \left(\frac{dV}{dr}\right)_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \dots \quad (\text{I-44})$$

Dans l'approximation harmonique, les termes d'ordre supérieur à deux en $(r - r_e)$ sont considérés comme négligeables.

Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie rovibrationnelle

Si l'on prend l'origine de l'énergie pour $r = r_e$, l'on a :

$$V(r_e) = 0 \quad (\text{I-45})$$

Et comme cette position correspond aussi à un minimum :

$$\left(\frac{dV}{dr}\right)_{r=r_e} = 0 \quad (\text{I-46})$$

On pose :

$$\left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_{r=r_e} = f \quad (\text{I-47})$$

On retrouve :

$$V = \frac{1}{2}f\Delta r^2 \quad (\text{I-48})$$

Cette expression définit une parabole de courbure f et de l'approximation harmonique consiste à assimiler cette parabole, dite osculatrice, à la courbe d'énergie potentielle.

En mécanique classique, le modèle le plus simple pouvant représenter la vibration d'une molécule est l'oscillateur harmonique. Un tel oscillateur est défini comme un point de masse m rappelé vers une position d'équilibre par une force, appelée force de rappel, proportionnelle à la distance du point à sa position d'équilibre. Plus précisément, si F est la force et k la constante de proportionnalité, appelée constante de rappel, la loi fondamentale de la mécanique (deuxième loi de Newton).

Pour expliciter une telle équation dans le cas d'un oscillateur harmonique, on doit exprimer son énergie cinétique T et son énergie potentielle V .

Soit ici pour deux atomes A et B l'énergie cinétique T est de la forme:

$$T = \frac{1}{2}mv^2, 2T = m_A\dot{r}_A^2 + m_B\dot{r}_B^2 \quad (\text{I-49})$$

Cette expression peut se mettre sous une forme plus simple en prenant l'origine au centre de gravité. Ceci implique que :

$$m_A r_A + m_B r_B = 0 \quad (\text{I-50})$$

Et en posant : $\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} = \frac{1}{m}$

Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie rovibrationnelle

Où m est la masse réduite du couple d'atomes, et $r_B - r_A = r$, on obtient :

$$2T = m\dot{r}^2 \quad (\text{I-51})$$

La position de repos de l'oscillateur étant prise pour origine, l'énergie cinétique s'exprime pour un allongement Δr :

$$2T = m\Delta\dot{r}^2 \quad (\text{I-52})$$

Et l'énergie potentielle s'écrivant :

$$V = \frac{1}{2}f\Delta r^2 \quad (\text{I-53})$$

L'équation de Lagrange devient :

$$m\Delta\ddot{r} + f\Delta\dot{r} = 0 \quad (\text{I-54})$$

Soit: $\omega^2 = \frac{f}{m}$ on vérifie que cette équation différentielle a pour solution générale :

$$\Delta r = A \cos(\omega t + \varphi) \quad (\text{I-55})$$

Notons que la phase φ du mouvement peut être prise égale à zéro, un choix arbitraire de l'origine du temps étant en conséquence parfaitement justifié, d'où :

$$\Delta r = A \cos \omega t \quad (\text{I-56})$$

En reportant Δr dans l'équation de Lagrange, on vérifie effectivement que :

$$A(-m\omega^2 \cos \omega t + f \cos \omega t) = 0 \quad (\text{I-57})$$

On a : ω est la pulsation (en rad s^{-1}) de ce mouvement et s'exprime par : $\omega = 2\pi\nu$

D'où :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (\text{I-58})$$

La fréquence ν s'exprime en hertz (Hz).

Cependant, pour caractériser une bande d'absorption en spectroscopie vibrationnelle, on utilise le plus souvent non pas sa fréquence, mais son nombre d'onde $\tilde{\nu}$, qui s'écrit :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (\text{I-59})$$

$\tilde{\nu}$ le nombre d'onde s'exprime en cm^{-1} .

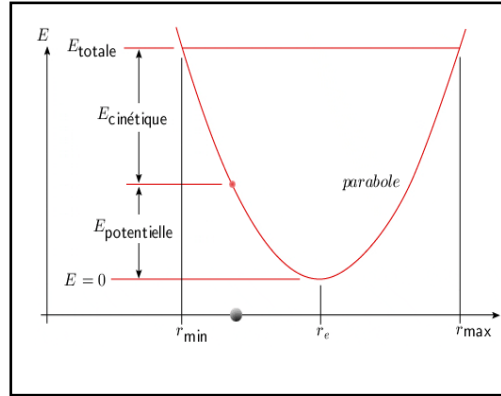


Figure (I-7). Oscillateur harmonique classique.

En mécanique quantique, nous avons ci-dessus l'énergie potentielle d'une particule matérielle de masse m assujettie à se déplacer sur un axe ; elle est égale à :

$$V = \frac{1}{2} f \Delta r^2 \quad (\text{I-60})$$

L'opérateur Hamiltonien est déterminé par le principe de correspondance à partir de l'expression classique de l'énergie $E = T + V$, on sait qu'il s'écrit :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial \Delta r^2} + \frac{1}{2} f \Delta r^2 \quad (\text{I-61})$$

Cet opérateur permet de déterminer les fonctions d'onde Ψ du système et les propres correspondantes de son énergie. En prenant pour variable le déplacement dit pondéré $\Delta r \sqrt{m} = q$, il vient donc :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} m \frac{\partial^2}{\partial q^2} + \frac{1}{2} f \frac{q^2}{m} \quad (\text{I-62})$$

Puisque : $f/m = \omega^2$, on peut écrire l'équation aux valeurs propres ($H\Psi = E\Psi$) sous la forme plus explicite :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial q^2} + \frac{1}{2} \omega^2 q^2 \Psi = E\Psi \quad (\text{I-63})$$

Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie rovibrationnelle

E : L'énergie totale de la molécule et Ψ est la fonction d'onde.

Qui met en évidence la participation du paramètre ω^2 , c'est-à-dire de la fréquence.

La résolution de ce type d'équation. Elle permet d'obtenir :

$$E(v) = (v + 1/2)h\nu \quad (\text{I-64})$$

Expression dans laquelle v est le nombre quantique de vibration (entier nul ou positif).

La fréquence ν est identique à celle déterminée précédemment pour l'oscillateur harmonique en mécanique classique :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f/m} \quad (\text{I-65})$$

Faisant usage du nombre d'onde signalé plus haut, l'expression du terme vibrationnel est :

$$G(v) = \frac{E(v)}{hc} = \omega_e(v + 1/2) \quad (\text{I-66})$$

Où ω_e est la fréquence vibrationnelle de l'oscillateur harmonique exprimée en cm^{-1} : $\omega_e = \nu_e/c$

L'énergie de la molécule ne peut posséder que certaines valeurs bien définies; on parle alors de valeurs discrètes. Sur le diagramme représentant l'énergie potentielle (figure 1-8), les niveaux d'énergie totale possibles sont représentés par des lignes horizontales équidistantes. L'intersection de ces lignes horizontales avec la parabole représente les elongations minimale et maximale de la liaison, où l'énergie potentielle est égale à l'énergie totale.

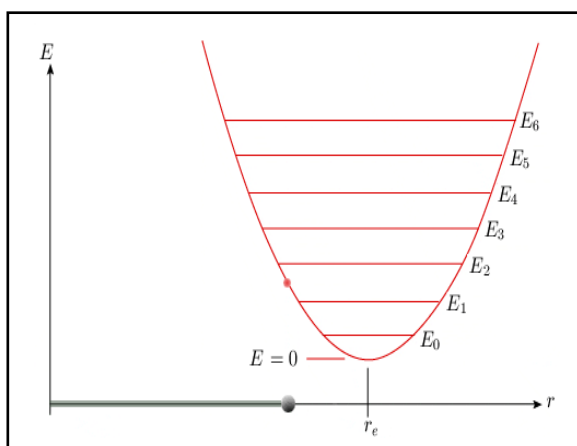


Figure (I-8). Courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique quantique, montrant les premiers niveaux d'énergie de vibration.

1-2-4- Niveaux d'énergie rovibrationnels

Ces molécules possèdent un moment dipolaire permanent et donc absorbent (ou émettent) dans l'infrarouge. On observe deux types de spectres : spectres à branches P et R et spectres à branches P, R et Q

Le modèle le plus simple pouvant représenter la rotation et la vibration d'une molécule autour de son centre de masse est l'oscillateur harmonique tournant (ou rotateur vibrant). Un tel oscillateur est défini comme un point de masse μ , appelée masse réduite, tournant à une distance r autour d'un axe de rotation fixe. Cette distance r n'est pas constante, mais oscille autour d'une valeur r_e appelée position d'équilibre (figure 1.9). Cette oscillation est due à une force de rappel proportionnelle au déplacement par rapport à cette position d'équilibre.

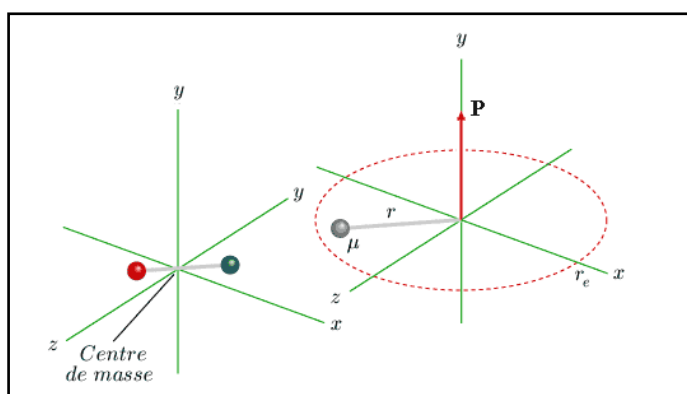


Figure (I-9). Modèle mécanique d'une molécule en vibration et en rotation. Le vecteur \mathbf{P} représente le moment cinétique de la molécule.

L'énergie d'un oscillateur tournant est donnée par la somme des énergies associées à chaque mouvement, soit :

$$E = E_{rotation} + E_{oscillation} = \frac{1}{2}I\omega^2 + \frac{1}{2}kA^2 \quad (\text{I-67})$$

I : Le moment d'inertie, k la constante de rappel (qui décrit la rigidité de la liaison) et A l'amplitude de l'oscillation.

Selon la mécanique quantique, l'énergie d'un objet ou d'un système confiné (c'est-à-dire dont la position est limitée à un domaine fini), ou encore soumis à des conditions périodiques, ne peut prendre que certaines valeurs prédéfinies. Ces valeurs discrètes, appelées niveaux d'énergie, sont reliées à des nombres entiers, les nombres quantiques v et J , associés respectivement à la vibration et à la rotation.

Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie rovibrationnelle

L'étude de l'Hamiltonien de rotation-vibration de la molécule diatomique aboutit à la séparation des variables rotationnelles et vibrationnelles de sorte que la résolution de l'équation de Schrödinger est effectuée séparément sur ces deux types de variables.

L'énergie de vibration-rotation s'écrit alors :

$$E_{totale} = E_{vib} + E_{rot} \quad (\text{I-68})$$

$$E(v, J) = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots + BJ(J + 1) + \dots \quad (\text{I-69})$$

Où les (...) représentent les termes correctifs par rapport aux modèles de base (harmonique et rigide). Ou encore, le terme total s'écrit :

$$T(v, J) = \frac{E(v, J)}{hc} = \tilde{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots + \tilde{B}J(J + 1) + \dots \quad (\text{I-70})$$

En application les règle de sélection respectives $\Delta v = +1$ (absorption) et $\Delta J = \pm 1$, on observe un spectre à deux branches :

Raies de branche *P* (située aux basses fréquences) pour : $\Delta v = 1$ avec $\Delta J = -1$

$$\tilde{\nu}_{p(J)} = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{B}J \quad (\text{I-71})$$

Raies de branche *R* (située aux hautes fréquences) pour : $\Delta v = 1$ avec $\Delta J = +1$

$$\tilde{\nu}_{R(J)} = \tilde{\nu}_e + 2\tilde{B}J \quad (\text{I-72})$$

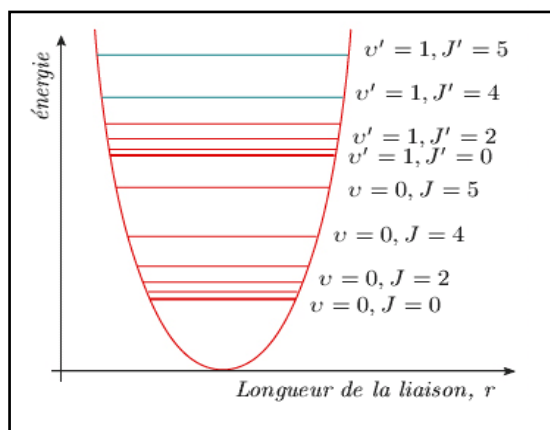


Figure (1-10). Niveaux d'énergie rovibrationnels.

La branche P correspond à une série de raies équidistantes vers les fréquences inférieures à ν_0 . Dans certains cas ΔJ peut être nul et la raie résultante de fréquence ν_0 appelée branche Q. Elle est interdite dans certaines molécules c'est-à-dire qu'elle n'apparaît pas (cas de HCl).

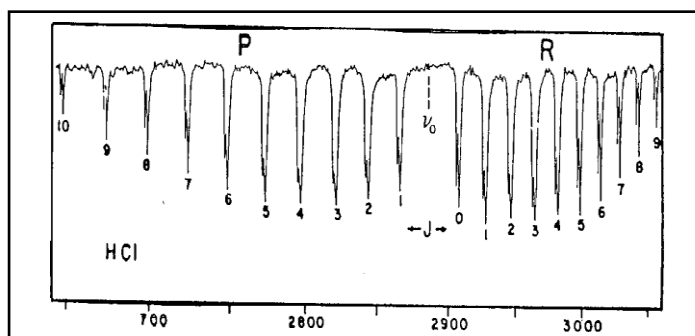


Figure (I-11). Spectre de rotation-vibration de HCl, montrant les branches P et R avec absence de la raie interdite correspondant à $\Delta J = 0$.

I-2-5- Spectre de vibration-rotation :

Un résultat important de la mécanique quantique est que les transitions entre niveaux d'énergie ne sont pas toutes possibles, et que certaines, tout en étant possibles, sont beaucoup moins probables que d'autres. On démontre que les transitions possibles pour l'oscillateur tournant sont toujours :

$$J \rightarrow J + 1 : \text{Branche } R \text{ (Riche).}$$

$$J \rightarrow J - 1 : \text{Branche } P \text{ (Pauvre).}$$

A la transition interdite $J = 0 \rightarrow J' = 0$ (vibration pure) correspond sur le spectre la branche Q.

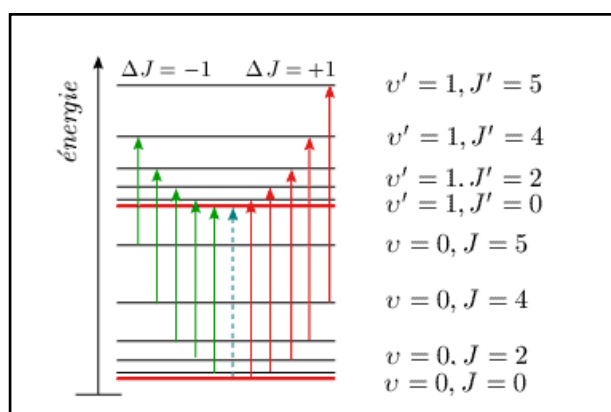


Figure (I-12). Transitions de vibration-rotation de la bande fondamentale.

I-3- Symétrie moléculaire :

I-3-1- Définitions :

L'étude des symétries d'une molécule est fondée sur l'étude de son infrastructure géométrique constituée par les noyaux de ses atomes (atomes supposés occuper des positions fixes dans l'espace). La molécule peut contenir des noyaux identiques et occupants, dans l'infrastructure, des positions équivalentes du point de vue physique. Dans la théorie de la symétrie moléculaire, Nous considérerons, parmi les permutations de noyaux identiques et physiquement équivalents, les permutations obtenues par des rotations de l'infrastructure considérée comme un solide indéformable, on par des symétries par rapport à un plan (on obtient alors l'image dans un miroir de l'infrastructure), on encore par des combinaisons de ces deux types de transformation.

La symétrie d'une molécule est déterminée par la totalité des opérations de symétrie qu'elle possède. Toute opération de symétrie a pour but de placer un modèle, dans une position équivalente, C'est-à-dire que chaque point du modèle dans la position finale coïncide avec un point équivalent dans la position initiale; Deux positions équivalentes ne peuvent être discernées à première vue: elles ne sont discernables que si les points caractéristiques du modèle sont repérés par exemple, en numération [14-15].

Soit par exemple un modèle carré représenté sur la figure (I-13)

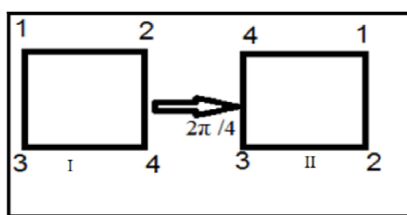


Figure (I-13): Effet de l'opération sur modèle carré.

Symétrie : Un objet possède une symétrie, si en lui appliquant une transformation (une opération de symétrie), l'objet ne peut pas être distingué de sa géométrie de départ.

Opérations de symétrie : Une opération de symétrie est un mouvement d'objet tel qu'après exécution de ce mouvement chaque point de l'objet coïncide avec un point équivalent de l'objet dans sa position initial. Par exemple si nous prenons une molécule d'eau et que nous la tournons de

180° selon un axe traversant l'atome d'oxygène, elle sera inchangée. De même elle sera inchangée par réflexion au travers de deux plans miroirs.

Exemple :

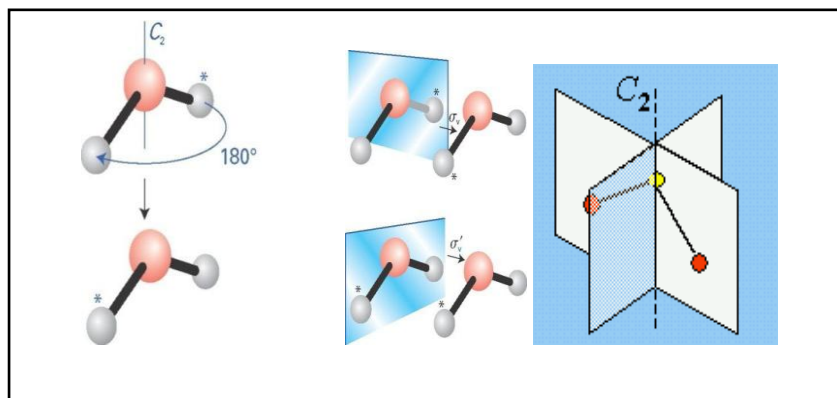


Figure (I-14): La rotation de 180° d'une molécule d'eau autour d'un axe la laisse inchangée, ainsi que la réflexion au travers de deux plans miroirs.

Chaque opération de symétrie possède un **élément de symétrie**, qui sera un axe un plan ou un point suivant l'opération effectuée. L'élément de symétrie est constitué des points qui restent en place au cours de l'opération. Pour une rotation, par exemple, la ligne de points qui restent en place constitue l'axe de symétrie. Pour une réflexion ces points constituent un plan de symétrie.

I-3-2- Eléments de symétrie d'une molécule :

Opération E : L'identité, correspond à une rotation de 360° . Tous les objets, peu importe leur symétrie globale, possèdent l'identité comme opération de symétrie.

Opération C_n : La rotation d'ordre n , c'est à dire d'un angle de $2\pi/n$ laisse la molécule inchangée, autour d'un axe qui passe par le centre d'origine. On appelle n la multiplicité et un axe de rotation d'ordre n .

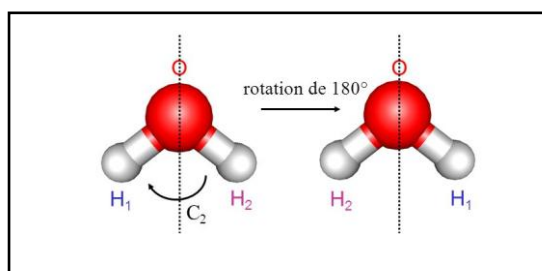


Figure (1-15) : Effet de l'opération de l'axe.

Opération σ : Le plan de symétrie. La réflexion au travers de ce plan laisse la molécule inchangée. Un plan de réflexion passe toujours par le centre d'origine de l'objet (i.e. de la molécule).

$$\begin{cases} \sigma^n = E & \text{Si } n \text{ est pair} \\ \sigma^n = \sigma & \text{Si } n \text{ est impair} \end{cases}$$

σ_h : Plan de réflexion perpendiculaire à l'axe de rotation principal (l'axe avec la multiplicité la plus haute) C_n

σ_v : Plan de réflexion perpendiculaire à σ_h qui contient l'axe principal C_n , à travers des atomes.

σ_d : Plan de réflexion perpendiculaire à σ_h , contient C_n , et se situe entre deux axes C_2 , à travers des liaisons chimiques.

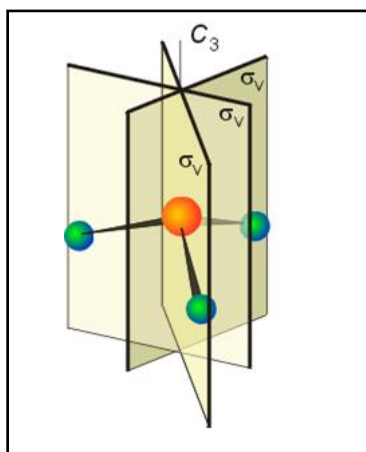


Figure (1-16). Effet de l'opération de plan.

Opération i : L'opération d'inversion i a pour effet d'inverser tous les atomes de la molécule par rapport à un point. Si les molécules avant et après l'opération coïncident, il s'agit d'un centre de symétrie. Si le centre de symétrie coïncide avec l'origine des coordonnées, l'opérateur i a pour effet de changer le signe des coordonnées selon : $i(x, y, z) = (-x, -y, -z)$.

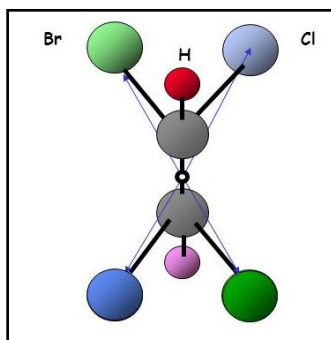


Figure (1-17) : Effet de l'opération d'inversion i .

L'opération de rotation-réflexion S_n : Appelée aussi rotation impropre consiste en une rotation de $2\pi/n$ autour d'un axe de rotation suivie d'une réflexion dans un plan perpendiculaire à cet axe. Si la molécule reste inchangée lors de cette opération, on dit qu'elle possède un axe impropre de rotation.

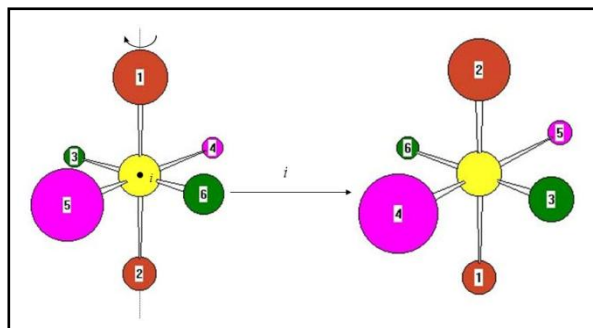


Figure (I-18) : Effets des opérations des Rotations impropres.

Tableau (I-1) : Symétrie moléculaire et les opérations de symétrie.

Elément de symétries	Opération
Axe de rotation C_n	Rotation d'un angle de $2\pi/n$ par rapport à l'axe de rotation C_n .
Axe de rotation impropre S_n	Rotation de $2\pi/n$ puis réflexion par rapport au plan perpendiculaire à l'axe C_n .
Plan vertical σ_v	Réflexion par rapport à un plan.
Plan horizontal σ_h	Réflexion par rapport à un plan.
Centre d'inversion i	Inversion.
Aucun E	Ne rien faire à la molécule.

I-4- Théorie des groupes et notions de caractères :

Puisque notre travail consiste à étudier une bande d'une molécule tétraédrique, nous rappelons brièvement les éléments de symétrie de ce groupe.

I-4-1- Le groupe T_d :

Dans le but d'étudier les niveaux d'énergie des molécules « toupies sphériques » à symétrie tétraédrique, on établit une relation entre les éléments matriciels réduits d'opérateurs tensoriels relativement à un groupe $O(3)$ et les éléments matriciels réduits de leurs composantes tensorielles relativement à un sous-groupe T_d . On précise les symétries des différents systèmes dynamiques participant à l'énergie de vibration-rotation des molécules XY_4 . On donne une forme totalement tensorielle de l'Hamiltonien correspondant.

Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie rovibrationnelle

Les éléments de symétrie d'un tétraèdre régulier : 4 axes d'ordres 3, 3 axes d'ordres 2, 6 plans σ_d et 3 axes impropres d'ordres 3. C'est le groupe des molécules tétraédriques telles le méthane.

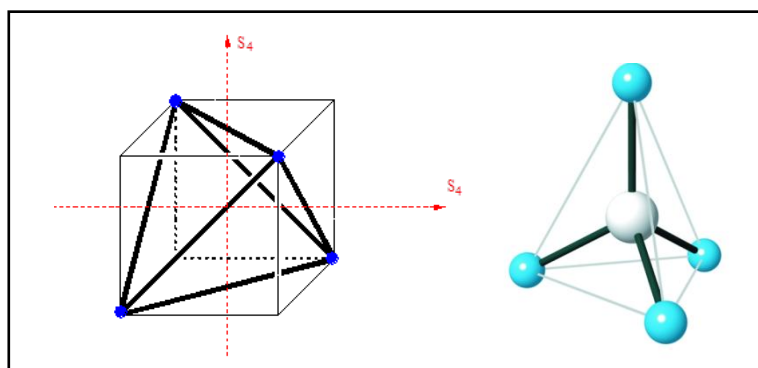


Figure (I-19) : Géométrie d'une molécule tétraédrique.

Chaque groupe ponctuel possède sa table de caractères (ou table caractéristique) que vous trouverez ci-dessous. Dans ce tableau, Les colonnes sont les classes de symétrie qui regroupent les éléments de symétrie caractéristiques du groupe ponctuel. Le symbole utilisé est celui d'un élément de symétrie (par exemple un axe C_2 , un plan σ_v). En fait ce symbole représente l'opération de symétrie associé à l'élément de symétrie symbolisé. Donc le symbole C_2 représente l'opération de symétrie : rotation de π autour de l'axe C_2 . [16]

Tableau (I-2) : Table de caractères de groupe T_d

Td	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Fonctions linéaires	Fonctions quadratiques
A_1	1	1	1	1	1		$X^2 + Y^2 + Z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2Z^2 - X^2 - Y^2; X^2 - Y^2)$
F_1	3	0	-1	1	-1	$(R_X; R_Y; R_Z)$	
F_2	3	0	-1	-1	1	$(T_X; T_Y; T_Z)$	(XY, XZ, YZ)

A_1, A_2 : Représentation a une dimension.

E : Représentation a deux dimensions.

F_1, F_2 : Représentation a trois dimensions.

I-4-2- Les modes normaux de vibration des molécules Tétraédriques :

Un mode de vibration d'une molécule est un mouvement pour lequel tous les atomes de la molécule vibrent en phase, à la même fréquence mais dans des directions ou avec des amplitudes différentes. Ce n'est pas toujours facile de reconnaître dans un mouvement désordonné les modes de vibration qui le composent mais on peut toujours le décomposer dans les modes de vibration de la molécule (formant ainsi une combinaison linéaire des modes). Il est donc important de connaître ces modes. Chaque atome d'une molécule a 3 degrés de liberté ; il y a donc $3N$ degrés de liberté dans une molécule formée de N atomes.

Mais comme parmi ces $3N$ degrés il y en a 3 pour la translation globale de la molécule et 3 pour sa rotation, il n'en reste que $3N-6$ pour les mouvements relatifs des atomes formant ce que l'on appelle les modes de vibration de la molécule. Il faut toutefois ajouter que pour une molécule linéaire, il n'y a que $3N-5$ modes de vibration puisque il n'y a pas de degré de liberté associé à la rotation de la molécule autour de son axe principal (il n'y a pas de moment d'inertie autour de cet axe). En résumé [14] :

$3N - 6$ degrés de liberté pour une molécule non linéaire.

$3N - 5$ degrés de liberté pour une molécule linéaire.

Théorème : L'énumération a_μ des représentations irréductibles Γ_μ . Contenant dans une représentation réductible Γ est :

$$a_\mu = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i k \chi_i^\mu \chi_i^\Gamma \quad (\text{I-73})$$

g : Ordre du groupe.

g_i : Nombre d'éléments (l'ordre) de la $i^{\text{ème}}$ classe d'opérations.

χ_i^μ : Caractère de la matrice des opérateurs de cette classe dans la RI .

χ_i^Γ : Caractère de la matrice du ou des opérateur(s) de cette classe k dans la RR .

La méthode des opérateurs de projection nous permet de déterminer une base qui sert à décomposer une représentation réductible comme suit :

$$P^{(\mu)} \cdot f_g^{(\nu)} = \frac{g}{n_\mu} \cdot \delta_{\mu\nu} \cdot \delta_{ig} \cdot f_i^{(\mu)} \quad (\text{I-74})$$

Avec :

$$P^{(\mu)} = \sum \chi^{*(\mu)}(g) \cdot g \quad (\text{I-75})$$

Où :

$$P^{(\mu)} \cdot f_g^{(\nu)} = \frac{g}{n_\mu} \cdot \delta_{\mu\nu} \cdot \delta_{ig} \cdot f_i^{(\mu)} \quad (\text{I-76})$$

$P^{(\mu)}$: Opérateur de projection dans la base de la représentation irréductible Γ_μ .

$f_g^{(\nu)}$: Vecteurs de base de la représentation irréductible Γ_ν .

$\chi^{*(\mu)}(g)$: Le complexe conjugué de $\chi^{(\mu)}(g)$.

$\delta_{\mu\nu}, \delta_{ig}$: Symboles de Kronecker.

$f_i^{(\mu)}$: Vecteurs de base de la représentation irréductible Γ_μ .

n_μ : La dimension de la représentation Γ_μ .

Exemple : Multiplication des représentations dans le groupe T_d de la molécule XY_4 :

- $A_1 \otimes A_1$:

Tableau (I-3). Le produit $A_1 \otimes A_1$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$A_1 \otimes A_1$	1	1	1	1	1

$$a(A_1) = \frac{1}{24} (1 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 8 + 1 \times 1 \times 3 + 1 \times 1 \times 6 + 1 \times 1 \times 6) = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24} (1 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 8 + 1 \times 1 \times 3 + 1 \times -1 \times 6 + 1 \times -1 \times 6) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24} (2 \times 1 \times 1 + 1 \times -1 \times 8 + 1 \times 2 \times 3 + 1 \times 0 \times 6 + 1 \times 0 \times 6) = 0$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24} (3 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 8 + 1 \times -1 \times 3 + 1 \times 1 \times 6 + 1 \times -1 \times 6) = 0$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24} (3 \times 1 \times 1 + 0 \times 1 \times 8 + 1 \times -1 \times 3 + 1 \times -1 \times 6 + 1 \times 1 \times 6) = 0$$

$$A_1 \otimes A_1 = A_1$$

• $A_1 \otimes A_2$:

Tableau (I-4). Le produit $A_1 \otimes A_2$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$A_1 \otimes A_2$	1	1	1	-1	-1

$$a(A_1) = \frac{1}{24}(1 \times 1 \times 1 + 8 \times 1 \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times -1 \times 1 + 6 \times -1 \times 1) = 0$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24}(1 \times 1 \times 1 + 8 \times 1 \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times -1 \times -1 + 6 \times -1 \times -1) = 1$$

$$a(E) = \frac{1}{24}(1 \times 1 \times 2 + 8 \times 1 \times -1 + 3 \times 1 \times 2 + 6 \times -1 \times 0 + 6 \times -1 \times 0) = 0$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24}(1 \times 1 \times 3 + 8 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times -1 + 6 \times -1 \times 1 + 6 \times -1 \times -1) = 0$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24}(1 \times 1 \times 3 + 8 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times -1 + 6 \times -1 \times -1 + 6 \times -1 \times 1) = 0$$

$$A_1 \otimes A_2 = A_2$$

• $A_1 \otimes E$:

Tableau (I-5). Le produit $A_1 \otimes E$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$A_1 \otimes E$	2	-1	2	0	0

$$a(A_1) = \frac{1}{24}(1 \times 2 \times 1 + 8 \times -1 \times 1 + 3 \times 2 \times 1 + 6 \times 0 \times 1 + 6 \times 0 \times 1) = 0$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24}(1 \times 2 \times 1 + 8 \times -1 \times 1 + 3 \times 2 \times 1 + 6 \times 0 \times -1 + 6 \times 0 \times -1) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24}(1 \times 2 \times 2 + 8 \times -1 \times -1 + 3 \times 2 \times 2 + 6 \times 0 \times 0 + 6 \times 0 \times 0) = 1$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24}(1 \times 2 \times 3 + 8 \times -1 \times 0 + 3 \times 2 \times -1 + 6 \times 0 \times 1 + 6 \times 0 \times -1) = 0$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24}(1 \times 2 \times 3 + 8 \times -1 \times 0 + 3 \times 2 \times -1 + 6 \times 0 \times -1 + 6 \times 0 \times 1) = 0$$

$$A_1 \otimes E = E$$

• $A_1 \otimes F_1$:

Tableau (I-6). Le produit $A_1 \otimes F_1$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$A_1 \otimes F_1$	3	0	-1	1	-1

$$a(A_1) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times -1 \times 1 + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times -1 \times 1) = 0$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times -1 \times 1 + 6 \times 1 \times -1 + 6 \times -1 \times -1) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 2 + 8 \times 0 \times -1 + 3 \times -1 \times 2 + 6 \times 1 \times 0 + 6 \times -1 \times 0) = 0$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -1 \times -1 + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times -1 \times -1) = 1$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -1 \times -1 + 6 \times 1 \times -1 + 6 \times -1 \times 1) = 0$$

$$A_1 \otimes F_1 = F_1$$

• $A_1 \otimes F_2$:

Tableau (I-7). Le produit $A_1 \otimes F_2$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$A_1 \otimes F_2$	3	0	-1	-1	1

$$a(A_1) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times -1 \times 1 + 6 \times -1 \times 1 + 6 \times 1 \times 1) = 0$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times -1 \times 1 + 6 \times -1 \times -1 + 6 \times 1 \times -1) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 2 + 8 \times 0 \times -1 + 3 \times -1 \times 2 + 6 \times -1 \times 0 + 6 \times 1 \times 0) = 0$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -1 \times -1 + 6 \times -1 \times 1 + 6 \times 1 \times -1) = 0$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -1 \times -1 + 6 \times -1 \times -1 + 6 \times 1 \times 1) = 1$$

$$A_1 \otimes F_2 = F_2$$

• $A_2 \otimes A_2$:

Tableau (I-8). Le produit $A_2 \otimes A_2$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$A_2 \otimes A_2$	1	1	1	1	1

$$a(A_1) = \frac{1}{24}(1 \times 1 \times 1 + 8 \times 1 \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times 1) = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24}(1 \times 1 \times 1 + 8 \times 1 \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times -1 + 6 \times 1 \times -1) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24}(1 \times 1 \times 2 + 8 \times 1 \times -1 + 3 \times 1 \times 2 + 6 \times 1 \times 0 + 6 \times 1 \times 0) = 0$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24}(1 \times 1 \times 3 + 8 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times -1 + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times -1) = 0$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24}(1 \times 1 \times 3 + 8 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times -1 + 6 \times 1 \times -1 + 6 \times 1 \times 1) = 0$$

$$A_2 \otimes A_2 = A_1$$

• $A_2 \otimes E$:

Tableau (I-9). Le produit $A_2 \otimes E$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$A_2 \otimes E$	2	-1	2	0	0

$$a(A_1) = \frac{1}{24}(1 \times 2 \times 1 + 8 \times -1 \times 1 + 3 \times 2 \times 1 + 6 \times 0 \times 1 + 6 \times 0 \times 1) = 0$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24}(1 \times 2 \times 1 + 8 \times -1 \times 1 + 3 \times 2 \times 1 + 6 \times 0 \times -1 + 6 \times 0 \times -1) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24}(1 \times 2 \times 2 + 8 \times -1 \times -1 + 3 \times 2 \times 2 + 6 \times 0 \times 0 + 6 \times 0 \times 0) = 1$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24}(1 \times 2 \times 3 + 8 \times -1 \times 0 + 3 \times 2 \times -1 + 6 \times 0 \times 1 + 6 \times 0 \times -1) = 0$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24}(1 \times 2 \times 3 + 8 \times -1 \times 0 + 3 \times 2 \times -1 + 6 \times 0 \times -1 + 6 \times 0 \times 1) = 0$$

$$A_2 \otimes E = E$$

• $A_2 \otimes F_1$:

Tableau (I-10). Le produit $A_2 \otimes F_1$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$A_2 \otimes F_1$	3	0	-1	-1	1

$$a(A_1) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times -1 \times 1 + 6 \times -1 \times 1 + 6 \times 1 \times 1) = 0$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times -1 \times 1 + 6 \times -1 \times -1 + 6 \times 1 \times -1) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 2 + 8 \times 0 \times -1 + 3 \times -1 \times 2 + 6 \times -1 \times 0 + 6 \times 1 \times 0) = 0$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -1 \times -1 + 6 \times -1 \times 1 + 6 \times 1 \times -1) = 0$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -1 \times -1 + 6 \times -1 \times -1 + 6 \times 1 \times 1) = 1$$

$$A_2 \otimes F_1 = F_2$$

• $A_2 \otimes F_2$:

Tableau (I-11). Le produit $A_2 \otimes F_2$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$A_2 \otimes F_2$	3	0	-1	1	-1

$$a(A_1) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times -1 \times 1 + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times -1 \times 1) = 0$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times -1 \times 1 + 6 \times 1 \times -1 + 6 \times -1 \times -1) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times -1 \times 1 + 6 \times 1 \times -1 + 6 \times -1 \times -1) = 0$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -1 \times -1 + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times -1 \times -1) = 1$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -1 \times -1 + 6 \times 1 \times -1 + 6 \times -1 \times 1) = 0$$

$$A_2 \otimes F_2 = F_1$$

• $E \otimes E$:

Tableau (I-12). Le produit $E \otimes E$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$E \otimes E$	4	1	4	0	0

$$a(A_1) = \frac{1}{24} (1 \times 4 \times 1 + 8 \times 1 \times 1 + 3 \times 4 \times 1 + 6 \times 0 \times 1 + 6 \times 0 \times 1) = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24} (1 \times 4 \times 1 + 8 \times 1 \times 1 + 3 \times 4 \times 1 + 6 \times 0 \times -1 + 6 \times 0 \times -1) = 1$$

$$a(E) = \frac{1}{24} (1 \times 4 \times 2 + 8 \times 1 \times -1 + 3 \times 4 \times 2 + 6 \times 0 \times 0 + 6 \times 0 \times 0) = 1$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24} (1 \times 4 \times 3 + 8 \times 1 \times 0 + 3 \times 4 \times -1 + 6 \times 0 \times 1 + 6 \times 0 \times -1) = 0$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24} (1 \times 4 \times 3 + 8 \times 1 \times 0 + 3 \times 4 \times -1 + 6 \times 0 \times -1 + 6 \times 0 \times 1) = 0$$

$$E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$$

• $E \otimes F_1$:

Tableau (I-13). Le produit $E \otimes F_1$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$E \otimes F_1$	6	0	-2	0	0

$$a(A_1) = \frac{1}{24} (1 \times 6 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times -2 \times 1 + 6 \times 0 \times 1 + 6 \times 0 \times 1) = 0$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24} (1 \times 6 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times -2 \times 1 + 6 \times 0 \times -1 + 6 \times 0 \times -1) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24} (1 \times 6 \times 2 + 8 \times 0 \times -1 + 3 \times -2 \times 2 + 6 \times 0 \times 0 + 6 \times 0 \times 0) = 0$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24} (1 \times 6 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -2 \times -1 + 6 \times 0 \times 1 + 6 \times 0 \times -1) = 1$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24} (1 \times 6 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -2 \times -1 + 6 \times 0 \times -1 + 6 \times 0 \times 1) = 1$$

$$E \otimes F_1 = F_1 \oplus F_2$$

- $E \otimes F_2$:

Tableau (I-14). Le produit $E \otimes F_2$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$E \otimes F_2$	6	0	-2	0	0

$$a(A_1) = \frac{1}{24}(1 \times 6 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times -2 \times 1 + 6 \times 0 \times 1 + 6 \times 0 \times 1) = 0$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24}(1 \times 6 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times -2 \times 1 + 6 \times 0 \times -1 + 6 \times 0 \times -1) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24}(1 \times 6 \times 2 + 8 \times 0 \times -1 + 3 \times -2 \times 2 + 6 \times 0 \times 0 + 6 \times 0 \times 0) = 0$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24}(1 \times 6 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -2 \times -1 + 6 \times 0 \times 1 + 6 \times 0 \times -1) = 1$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24}(1 \times 6 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -2 \times -1 + 6 \times 0 \times -1 + 6 \times 0 \times 1) = 1$$

$$E \otimes F_2 = F_1 \oplus F_2$$

- $F_1 \otimes F_1$:

Tableau (I-15). Le produit $F_1 \otimes F_1$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$F_1 \otimes F_1$	9	0	1	1	1

$$a(A_1) = \frac{1}{24}(1 \times 9 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times 1) = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24}(1 \times 9 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times -1 + 6 \times 1 \times -1) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24}(1 \times 9 \times 2 + 8 \times 0 \times -1 + 3 \times 1 \times 2 + 6 \times 1 \times 0 + 6 \times 1 \times 0) = 1$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24}(1 \times 9 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times 1 \times -1 + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times -1) = 1$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24}(1 \times 9 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times 1 \times -1 + 6 \times 1 \times -1 + 6 \times 1 \times 1) = 1$$

$$F_1 \otimes F_1 = A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$$

• $F_1 \otimes F_2$:

Tableau (I-16). Le produit $F_1 \otimes F_2$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$F_1 \otimes F_2$	9	0	1	-1	-1

$$a(A_1) = \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times -1 \times 1 + 6 \times -1 \times 1) = 0$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times -1 \times -1 + 6 \times -1 \times -1) = 1$$

$$a(E) = \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 2 + 8 \times 0 \times -1 + 3 \times 1 \times 2 + 6 \times -1 \times 0 + 6 \times -1 \times 0) = 1$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times 1 \times -1 + 6 \times -1 \times 1 + 6 \times -1 \times -1) = 1$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times 1 \times -1 + 6 \times -1 \times -1 + 6 \times -1 \times 1) = 1$$

$$F_1 \otimes F_2 = A_2 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$$

• $F_2 \otimes F_2$:

Tableau (I-17). Le produit $F_2 \otimes F_2$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
$F_2 \otimes F_2$	9	0	1	1	1

$$a(A_1) = \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times 1) = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times -1 + 6 \times 1 \times -1) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 2 + 8 \times 0 \times -1 + 3 \times 1 \times 2 + 6 \times 1 \times 0 + 6 \times 1 \times 0) = 1$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times 1 \times -1 + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times -1) = 1$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times 1 \times -1 + 6 \times 1 \times -1 + 6 \times 1 \times 1) = 1$$

$$F_2 \otimes F_2 = A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$$

Les coordonnées normales de vibrations et leur type de symétrie de la molécule tétraédrique (T_d).

Le caractère d'une symétrie R vérifie :

$$\chi_0(R) = n_R \cdot \chi_R \quad (\text{I-77})$$

Où :

n_R : Le nombre des noyaux que R laisse dans leurs positions initiales.

$$\begin{cases} \chi_R = 1 + 2 \cos \alpha & \text{Si } R = C(\alpha) \\ \chi_R = -1 + 2 \cos \alpha & \text{Si } R = S(\alpha) \end{cases} \quad (\text{I-78})$$

Le caractère $\chi_t(R)$ vaut :

$$\chi_0(R) = \chi_R \quad (\text{I-79})$$

Tableau (I-18) : Le caractères de la représentation Γ_{vib} .

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
n_r	5	2	1	1	3
χ_R	3	0	-1	-1	1
Γ_{vib}	9	0	1	-1	3

n_r : Le nombre d'atomes non déplacés par la symétrie R .

χ_R : Le caractère correspondant à la symétrie R .

Γ_{vib} : Le caractère de la représentation réductible vibrationnelle.

Si la rotation est propre, on a :

$$\begin{cases} \chi_R = 1 + 2 \cos \alpha \\ \chi_{vib} = (n_r - 2)\chi_R \end{cases} \quad (\text{I-80})$$

Si la rotation est impropre, on a :

$$\begin{cases} \chi_R = -1 + 2 \cos \alpha \\ \chi_{vib} = n_r \cdot \chi_R \end{cases} \quad (\text{I-81})$$

En utilisant la table de caractère des molécules tétraédriques et la table de caractère de Γ_{vib} (**Tableau (I-3)**) et la formule (**I-73**), on peut déterminer la symétrie des modes fondamentaux de vibration de ce type de molécules.

Tableau (I-19). Table de caractères de la représentation Γ_{vib}

T_d	E	$8C3$	$3C2$	$6S4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
χ_i^Γ	9	0	1	-1	3

$$\begin{aligned} a(A_1) &= \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times -1 \times 1 + 6 \times 3 \times 1) = 1 \\ a(A_2) &= \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 1 + 8 \times 0 \times 1 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times -1 \times 1 + 6 \times 3 \times -1) = 0 \\ a(E) &= \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 2 + 8 \times 0 \times -1 + 3 \times 1 \times 2 + 6 \times -1 \times 0 + 6 \times 3 \times 0) = 1 \\ a(F_1) &= \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times 1 \times -1 + 6 \times -1 \times 1 + 6 \times 3 \times -1) = 0 \\ a(F_2) &= \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times 1 \times -1 + 6 \times -1 \times -1 + 6 \times 3 \times 1) = 2 \end{aligned}$$

$$\Gamma_{vib} = A_1 \oplus E \oplus 2F_2$$

On peut conclure que, les molécules tétraédriques possèdent quatre modes fondamentaux de vibration :

Tableau (I-20) : Les modes normaux de vibration des molécules tétraédriques.

<i>Mode de vibration</i>	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
<i>Symétrie</i>	A_1	E	F_2	F_2

CHAPITRE II :

Formalisme

Tétraédrique

II-1- Introduction :

Lors de ce chapitre nous allons présenter le développement de l'Hamiltonien de la Molécule tétraédrique XY_4 . Nous d'écrivons d'une explication pratique aux problèmes d'interprétation des spectres, nous laisse proposer l'utilisation de ce formalisme qui n'a pas été conçu dans le but de fournir des explications théoriques au sens strict du terme d'un phénomène observé.

Ce formalisme est basé sur une méthode générale de construction de tous les opérateurs de vibration-rotation.

Dans ce chapitre notons que pour tous les modes de vibrations et pour tous les états vibrationnels de la molécule, que la forme des opérateurs et des fonctions de base est la même.

Sur le plan théorique, nous avons aussi entrepris une étude sur le moment dipolaire des molécules tétraédriques XY_4 . Elle comprend dans un premier temps l'écriture d'un développement formel du moment dipolaire ; puis les éléments matriciels et les règles de sélection.

Enfin, les avantages résultants de la forme tensorielle des opérateurs et des fonctions d'ondes sont conservés grâce à l'utilisation de la théorie des groupes. Une formule relativement simple à programmer exprimant le théorème de Wigner Eckart nous permet de calculer les éléments matriciels de tous les opérateurs.

II-2- Développement complet de l'Hamiltoniens des molécules tétraédriques XY_4 :

II-2-1- Opérateurs rotationnels

Les opérateurs rotationnels sont construits à partir de l'opérateur tensoriel élémentaire $A^{(l_g)}$ de composantes $(2P_x / h, 2P_y / h, 2P_z / h)$. Morlet Bailly et sous la forme tensorielle dans (O3) a exprimé les opérateurs rotationnels $R^{\Omega(k_g, n\Gamma)}$ qui représentent des tenseurs sphériques irréductibles de rang k sous forme d'un polynôme homogène par rapport à (P_x, P_y, P_z) tel que [4]:

$$R^{\Omega(k_g, n\Gamma)} = \underbrace{[A^{(l_g)} \otimes A^{(l_g)} \otimes \dots \otimes A^{(l_g)}]_{\Omega \text{ opérateurs}}}_{\Omega \text{ opérateurs}}^{((k_g, n\Gamma))} \quad (\text{II-1})$$

Où le rang k prend les valeurs :

$$k = \Omega, \Omega - 2, \dots, 1 \text{ ou } 0 \quad (\text{II-2})$$

$R^{\Omega(k_g, n\Gamma)}$: est un polynôme homogène de degré Ω par rapport aux composantes P_x, P_y, P_z , (il représente un tenseur sphérique irréductible de rang k).

g : qui indique la parité des opérateurs rotationnels dans le groupe $O(3)$, sera omis par la suite.

Γ : désigne la symétrie des représentations.

n : distingue les représentations de même symétrie.

II-2-2- Opérateurs vibrationnels

Pour définir l'opérateur vibrationnel, il faut tout d'abord coupler tous les opérateurs de créations entre eux pour former un tenseur de symétrie Γ_1 ; puis tous les opérateurs d'annihilations entre eux pour former un autre tenseur de symétrie Γ_2 .

Les deux tenseurs ainsi obtenus sont coupler pour former l'opérateur vibrationnel final donné par :

$$\varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2 (\Gamma)} = \frac{1}{N} e^{i\Phi} \otimes \left(A_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2 (\Gamma)} + \varepsilon (-1)^{\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma} \otimes B_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_2 \Gamma_2 \alpha_1 \Gamma_1 (\Gamma)} \right) \quad (\text{II-3})$$

Telle que :

$$\varepsilon = \begin{cases} -1 & \text{si cet opérateur est un polynome impair} \\ +1 & \text{si cet opérateur est un polynome pair} \end{cases} \quad (\text{II-4})$$

N : facteur de normalisation

$$e^{i\Phi} = \begin{cases} +1 & \text{pour } \varepsilon = 1 \\ -i & \text{pour } \varepsilon = -1 \end{cases} \quad (\text{II-5})$$

$$-(-1)^\Gamma = \begin{cases} +1 & \text{si } \Gamma = A_1, E \text{ ou } F_2 \\ -i & \text{si } \Gamma = A_2, E \text{ ou } F_{21} \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

Les étapes suivies dans la construction des opérateurs vibrationnels est comme suivant : [17-18]

- En coupant n_s opérateurs de créations $a_s^{+(C)}$:

$$a_s^{+(C)} = \frac{1}{2}(q_{s\sigma} - iq_{s\bar{\sigma}})^{(C)} \quad (\text{II-7})$$

$$\underbrace{\left(a_s^{+(C)} \otimes a_s^{+(C)} \otimes \dots \dots a_s^{+(C)}\right)^{\alpha_1 \Gamma_1}}_{n_s \text{ opérateurs}} = a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1 \Gamma_1)} \quad (\text{II-8})$$

Avec :

α_1 : Distingue les tenseurs de même symétrie et précise les couplages intermédiaires.

C : Symétrie dans T_d de l'oscillateur S .

σ : Distingue les composantes des représentations associées.

Tel que :

$$\left\{ \begin{array}{llll} C = A_1 & \text{pour} & S = 1 & \text{et} \quad \sigma = 1 \\ C = E & \text{pour} & S = 2 & \text{et} \quad \sigma = 1,2 \\ C = F_2 & \text{pour} & S = 3 \text{ ou } 4 & \text{et} \quad \sigma = 1,2,3 \end{array} \right\} \quad (\text{II-9})$$

S : peuvent être les mêmes ou différents.

$\{n_s\}$: la suite des nombres S .

- En couplant m_s opérateurs d'annihilations $a_s^{(C)}$:

$$a_s^{(C)} = \frac{\sqrt{2}}{2}(q_{s\sigma} - iq_{s\bar{\sigma}})^{(C)} \quad (\text{II-10})$$

$$\underbrace{\left(a_s^{(C)} \otimes a_s^{(C)} \otimes \dots \dots a_s^{(C)}\right)^{\alpha_2 \Gamma_2}}_{m_s \text{ opérateurs}} = a_{\{m_s\}}^{+(\alpha_2 \Gamma_2)} \quad (\text{II-11})$$

- En couplant les deux tenseurs obtenus pour construire deux opérateurs vibrationnels :

$$A_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (\Gamma)} = \left(a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1 \Gamma_1)} \otimes a_{\{m_s\}}^{+(\alpha_2 \Gamma_2)}\right)^{(\Gamma)} \quad (\text{II-12})$$

$$B_{\{m_s\}\{n_s\}}^{\Gamma_2 \Gamma_1 (\Gamma)} = \left(a_{\{m_s\}}^{(\alpha_2 \Gamma_2)} \otimes a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1 \Gamma_1)}\right)^{(\Gamma)} \quad (\text{II-13})$$

Tel que :

$$\Delta(\Gamma_1\Gamma_2\Gamma) = 0 \quad (\text{II-14})$$

II-2-3- Opérateurs rovibrationnels

L'Hamiltonien d'une molécule quelconque est totalement symétrique dans le groupe de recouvrement de la molécule. En particulier, l'Hamiltonien rovibrationnel des molécules toupie sphérique XY₄ sont totalement sphérique dans le groupe T_d. Ils doivent également vérifiées les propriétés d'hermiticité et d'invariance dans un renversement du temps suivant le formalisme développé dans ce travail.

Leur forme générale est suivante [19] :

$$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k_g,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = \left(R^{\Omega(k_g,n\Gamma)} \otimes (-1)^K \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma} \right)^{(A_l)} \quad (\text{II-18})$$

Le degré de ces opérateurs est :

$$d_{RV} = \Omega + \sum_s (n_s + m_s) \quad (\text{II-19})$$

A partir des opérateurs définis dans les paragraphes précédents, on peut construire l'hamiltonien rovibrationnel complet sous la forme :

$$H = \sum_{\text{tous les indices}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \otimes T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad (\text{II-20})$$

Dans cette équation, $t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ sont les paramètres de l'hamiltonien et les $T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ sont les opérateurs rovibrationnels définis comme étant :

$$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = B \left(R^{\Omega(k_g,n\Gamma)} \otimes \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma} \right) \quad (\text{II-21})$$

Où B : est donné par [20] :

$$B = \begin{cases} \sqrt{\Gamma_1} \left(\frac{-\sqrt{3}}{4} \right)^{\frac{\Omega}{2}} & \text{pour } (k,n\Gamma) = (0,nA_l) \\ 1 & \text{pour } (k,n\Gamma) \neq (0,nA_l) \end{cases} \quad (\text{II-22})$$

II-3- Moment dipolaire:

II-3-1- Moment dipolaire initial :

L'approximation de Born-Oppenheimer nous permet d'écrire le moment dipolaire \vec{M} comme étant une somme de deux termes ; l'un est un terme électronique \vec{M}_e et l'autre est purement nucléaire \vec{M}_N [12-17]:

$$\vec{M} = \vec{M}_e + \vec{M}_N \quad (\text{II-47})$$

Le moment dipolaire moyen dans un état électronique donné ne dépend que des coordonnées des noyaux :

$$\langle \Psi | \vec{M} | \Psi \rangle = \langle \Psi_N | \vec{\mu} | \Psi_N \rangle \quad (\text{II-48})$$

Et :

$$\vec{\mu} = \langle \Psi_e | \vec{M}_e | \Psi \rangle + \vec{M}_N \quad (\text{II-49})$$

La projection de $\vec{\mu}$ sur l'axe (OZ) du repère lié à la molécule s'écrit :

$$\mu_Z = \sum_{\alpha} \lambda_{Z\alpha} \mu_{\alpha} \quad (\text{II-50})$$

Où :

μ_Z : Projection de $\vec{\mu}$ sur l'axe (OZ).

$\lambda_{Z\alpha}$: Cosinus directeurs de (OZ).

μ_{α} : Représente une composante de $\vec{\mu}$.

Les composantes μ_{α} du moment dipolaire dans le repère lié à la molécule peuvent être développées en série des $q_{s\sigma}$:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{0\alpha} + \lambda \mu_{1\alpha} + \lambda^2 \mu_{2\alpha} + \dots \quad (\text{II-51})$$

Avec :

$$\mu_{0\alpha} = \mu_{e\alpha} + \sum_K \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_K} q_K \quad (\text{II-52})$$

$$\mu_{1\alpha} = \frac{1}{2!} \sum_{K,L} \frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial q_K \partial q_L} q_K q_L \quad (\text{II-53})$$

$$\mu_{2\alpha} = \frac{1}{3!} \sum_{K,l,i} \frac{\partial^3 \mu_{\alpha}}{\partial q_K \partial q_l \partial q_i} q_K q_l q_i \quad (\text{II-54})$$

Où :

$\mu_{e\alpha}$: présente le moment dipolaire permanent (nul pour les molécules tétraédriques).

Les trois composantes de μ_{α} du moment $\vec{\mu}$ dans le repère lié à la molécule constituent un tenseur de symétrie F_2 qui s'écrit comme étant une somme purement vibrationnelle :

$$\mu_{\alpha}^{(F_2)} = \sum_{\text{tous les indices}} \mu_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2} \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}\alpha}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2 (F_2)} \quad (\text{II.55})$$

Les coefficients $\mu_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2}$ s'expriment en fonction des dérivées partielles du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales. Du fait des propriétés de symétrie, ces coefficients sont indépendants de α .

$\varepsilon=+1$; puisque l'opérateur est nécessairement pair par rapport au P_K .

II-3-2- Opérateur de moment dipolaire

L'équation (II-55), nous donne les composantes de moment dipolaire non transformé dans le repère lié à la molécule où les $\mu_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2}$ sont les paramètres de moment dipolaire initial.

Après une série de transformation nous obtenons les composantes du moment dipolaire transformé par couplage dans T_d [21-22].

$$\tilde{\mu}_{\alpha}^{(F_2)} = \sum_{\text{tous les indices}} \mu^{\Omega(K_r, n_r, \Gamma_r) \alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2} \otimes \left(R^{\Omega(K_r, n_r, \Gamma_r)} \otimes (-1)^{K_r} \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2 (\Gamma_v)} \right)_{(\alpha)}^{F_2} \quad (\text{II-67})$$

On peut simplifier cette écriture :

$$\tilde{\mu}_{\alpha}^{(F_2)} = \sum_i \tilde{\mu}^{(i)} M_{\alpha}^{((i)(F_2))} \quad (\text{II-68})$$

Où :

$M_{\alpha}^{((i)(F_2))}$ Représente l'opérateur rovibrationnel du moment dipolaire.

Les coefficients $\tilde{\mu}^{(i)}$ s'expriment en fonction des dérivées partielles du moment dipolaire et également en fonction des paramètres de l'Hamiltonien via les transformations de contact.

L'opérateur du moment dipolaire s'écrit de façon analogue du moment de transition effectif, après des transformations de contact dans la forme tensorielle comme suivant [23]:

$$O = \left(R^{\Omega(K_r, n_r, \Gamma_r)} \otimes {}^\varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2 \Gamma_{\nu(C)}} \right) \quad (\text{II-69})$$

Où :

$$\begin{cases} \{n_s\} = n_1, n_2, n_3, n_4 \\ \{m_s\} = m_1, m_2, m_3, m_4 \end{cases} \quad (\text{II-70})$$

Dans une transformation de contact, C Prend la représentation A_1 pour l'Hamiltonien et F_2 pour le moment dipolaire effectif.

Les trois cosinus directeurs $\lambda_{Z\alpha}$ sont les composantes d'un tenseur de symétrie $C_\alpha^{(lu)}$ dans $O(3)$ ou F_2 dans T_d .

$$C_\alpha^{(lu, F_2)} = \lambda_{Z\alpha} \quad (\text{II-71})$$

A l'aide de (II-66) on peut écrire :

$$\tilde{\mu}_Z = \frac{1}{2} \sum_\alpha C_\alpha^{(lu, F_2)} \tilde{\mu}_\alpha^{F_2} + \tilde{\mu}_\alpha^{F_2} C_\alpha^{(lu, F_2)} \quad (\text{II-72})$$

On obtient donc :

$$\tilde{\mu}_Z = \sqrt{3} \sum_i \mu^{(i)} \left[C^{(lu)(F_2)} \otimes M^{(i)(F_2)} \right] \quad (\text{II-73})$$

Où :

i : résume l'ensemble des indices rotationnels et vibrationnels des opérateurs et des paramètres.

En vue d'une simplification de la nomenclature des niveaux, il est convenu d'utiliser que les fonctions rotationnelles (J_q). Dans ces conditions et pour ce qui concerne l'absorption dipolaire, il est nécessaire d'effectuer un changement de parité au niveau de l'opérateur de transition. C'est-à-dire de remplacer $(1u, F_2)$ par $(1g, F_2)$ pour les cosinus.

II-4- Règles de sélection :

Si les éléments matriciels [11]:

$$\langle \Psi_{\nu r} | \mu_Z | \Psi_{\nu r} \rangle = \sum \langle \Psi_{\nu} | \mu_{\alpha} | \Psi_{\nu} \rangle \langle \Psi_r | \lambda_Z | \Psi_r \rangle \quad (\text{II-79})$$

Sont non nuls, nous pouvons dire qu'une transition est active.

Les règles de sélection rotationnelles sont :

$$\Delta J = -1, 0, +1 \quad (\text{II-80})$$

Aux quelles correspondent les branches P , Q , R .

Les règles de sélection rovibrationnelles dans le groupe T_d présentées dans le premier chapitre sont :

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \quad ; \quad E \leftrightarrow E \quad ; \quad F_1 \leftrightarrow F_2$$

CHAPITRE III :

***Méthode d'Analyse
et programmes
utilisés***

III-1- Méthode d'Analyse Utilisée :

III-1- Introduction :

En générale, les valeurs observées des grandeurs à analyser et leur précision ont des ordres très variables. Pour déterminer les paramètres de l'Hamiltonien (ou du moment dipolaire) ; on utilise dans la plupart des cas la méthode des moindres carrés pondérées, qui est souvent utilisée en spectroscopie moléculaire. [12]

III-2- Analyse des niveaux par l'utilisation de la méthode des moindres carrés pondérée :

Dans le but de rapprocher le plus possible les transitions calculées aux transitions observées, en utilisant cette méthode qui nous permet de minimiser une quantité dépendante des énergies de transition observées et des paramètres de l'Hamiltonien. Qui s'écrit sous la forme :

$$Q = \sum_{i=1}^N \left(\frac{{}^{(o)}E_i - {}^{(c)}E_i}{\Delta E_i} \right)^2 + \sum_{j=1}^n \left(\frac{{}^{(o)}t_j - {}^{(c)}t_j}{\Delta t_j} \right)^2 \quad (\text{III-1})$$

Où ces termes représentent respectivement :

${}^{(o)}E_i$: La $i^{\text{ème}}$ valeur de la transition observée

${}^{(c)}E_i$: La $i^{\text{ème}}$ valeur de la transition calculée.

ΔE_i : L'estimation de l'incertitude de la transition observée.

N : Le nombre des transitions utilisées.

${}^{(o)}t_j$: La $j^{\text{ème}}$ valeur du paramètre observé.

${}^{(c)}t_j$: La $j^{\text{ème}}$ valeur du paramètre calculé.

Δt_j : L'estimation de l'incertitude du paramètre observé.

n : Le nombre total des paramètres utilisés.

L'énergie calculée dépend des paramètres t_j , ce qui nous permet d'écrire sa différentielle totale sous la forme :

$$\begin{cases} d^{(c)}E_i = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial^{(c)}E_i}{\partial t_j} \right) d^{(c)}t_j \\ d^{(c)}E_i = \sum_{j=1}^n a_i^j d^{(c)}t_j \end{cases} \quad (\text{III-2})$$

Avec :

$$a_i^j = \left(\frac{\partial^{(c)}E_i}{\partial t_j} \right) \quad (\text{III-3})$$

On peut calculer $^{(c)}E_i^{n+1}$ à la $(n+1)$ $i^{\text{ème}}$ itération en faisant la somme de la transition calculée n $i^{\text{ème}}$ et la quantité $d^{(c)}E_i$ (sa différentielle totale :

$$^{(c)}E_i^{n+1} = ^{(c)}E_i^n + d^{(c)}E_i \quad (\text{III-4})$$

De la même façon que $^{(c)}E_i^{n+1}$; le paramètre $^{(c)}t_l^{n+1}$ à la $(n+1)$ $i^{\text{ème}}$ itération s'obtient par :

$$^{(c)}t_l^{n+1} = ^{(c)}t_l^n + d^{(c)}t_l \quad (\text{III-5})$$

Voulons calculer la dérivée de la quantité Q par rapport à un paramètre t_j nous obtenons ainsi :

$$\frac{1}{2} \frac{\partial Q}{\partial t_l} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\Delta E_i^2} \left(^{(o)}E_i - ^{(c)}E_i \right) \frac{\partial ^{(o)}E_i}{\partial t_l} + \frac{1}{\partial t_l^2} \left(^{(o)}t_l - ^{(c)}t_l \right) \quad (\text{III-6})$$

Si les paramètres sont indépendants, ceci sera vrai.

On introduit les relations (III-4) et (III-5) dans (III-6), on obtient :

$$\frac{1}{2} \frac{\partial Q}{\partial t_l} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{\Delta E_i^2} \left(^{(o)}E_i - ^{(c)}E_i - d^{(c)}E_i \right) a_i^l \right\} + \frac{1}{\Delta t_l^2} \left(^{(o)}t_l - ^{(c)}t_l - d^{(c)}t_l \right) \quad (\text{III-7})$$

$$\frac{-1}{2} \frac{\partial Q}{\partial t_l} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{\Delta E_i^2} \left(^{(o)}E_i - \sum_{j=1}^n a_i^j d^{(c)}t_j \right) a_i^l \right\} + \frac{1}{\Delta t_l^2} \left(^{(oc)}t_l - d^{(c)}t_l \right) \quad (\text{III-8})$$

Avec :

$$\begin{cases} ^{(oc)}E_i = ^{(o)}E_i - ^{(c)}E_i \\ ^{(oc)}t_l = ^{(o)}t_l - ^{(c)}t_l \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

Alors :

$$\begin{aligned} \frac{-1}{2} \frac{\partial Q}{\partial t_l} &= \sum_{i=1}^N \frac{{}^{(oc)}E_i a_i^l}{\Delta E_i^2} - \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{a_i^l}{\Delta E_i^2} \sum_{j=1}^n a_i^l d^{(c)} t_j \right\} + \frac{1}{\Delta t_l^2} ({}^{(oc)}t_l - d^{(c)} t_l) \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{{}^{(oc)}E_i a_i^l}{\Delta E_i^2} - \sum_{j=1}^n \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{a_i^l a_i^j}{\Delta E_i^2} \right\} d^{(c)} t_j + \frac{1}{\Delta t_l^2} ({}^{(oc)}t_l - d^{(c)} t_l) \end{aligned} \quad (\text{III-10})$$

On peut écrire cette équation sous la forme :

$$\frac{-1}{2} \frac{\partial Q}{\partial t_l} = Y_{tl} + Y_{El} - \sum_{j=1}^n (A_{El}^j + A_{tl}^j) d^{(c)} t_j \quad (\text{III-11})$$

Avec :

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^N \frac{{}^{(oc)}E_i a_i^l}{\Delta E_i^2} = Y_{El} \\ \sum_{i=1}^N \frac{a_i^l a_i^j}{\Delta E_i^2} = Y_{El}^j \end{cases} \quad (\text{III-12})$$

$$\left\{ \frac{{}^{(oc)}t_l}{\Delta t_l} = Y_{tl} \right. \quad (\text{III-13})$$

$$A_{tl}^j = \begin{cases} 0 & \text{si } j \neq l \\ \frac{1}{\Delta t_l^2} & \text{si } j = l \end{cases} \quad (\text{III-14})$$

Le système ci-dessous nous permet de minimiser l'expression Q par rapport à l'ensemble des paramètres :

$$\begin{cases} \frac{\partial Q}{\partial t_1} = 0 \\ \vdots \\ \frac{\partial Q}{\partial t_l} = 0 \\ \vdots \\ \frac{\partial Q}{\partial t_n} = 0 \end{cases} \quad n \text{ équations} \quad (\text{III-15})$$

Pour l'équation (III-11) :

$$\frac{\partial Q}{\partial t_l} = 0 \Rightarrow Y_{El} + Y_{tl} = \sum_{j=1}^n (A_{El}^j + A_{tl}^j) d^{(c)} t_j \quad (\text{III-16})$$

Le système **(III.15)** est un système de « n » équations à « n » dimensions. Car l'équation **(III-11)** est à « n » inconnus qui sont les variations a des paramètres.

Alors, on peut schématiser **(III-15)** par :

$$Y = AX \quad \text{(III-17)}$$

Avec :

Y, X : Deux matrices (n, l) .

A : Une matrice (n, n)

Les variations des paramètres sont obtenus par la résolution du système **(III-15)** et le calcul de $d^{(c)}t$ nous permet de calculer les nouvelles valeurs des paramètres grâce à l'équation **(III-5)**.

L'écart type pondéré est donner par :

$$E. Q. M = \sqrt{\left(\frac{\sum_{i=1}^N p_i^{(oc)} E_i^2}{\sum_{i=1}^N p_i} \right)} \quad \text{(III-18)}$$

Où les P_i : Sont les poids donnés par :

$$p_i = \frac{1}{\Delta E_i^2} \quad \text{(III-17)}$$

III-2- Programmes utilisés :

Le logiciel STDS (Spherical Top Data Software) est un ensemble de programmes développé à Dijon, l'université de Bourgogne, dans le but d'étudier les molécules tétraédriques XY_4 (groupe ponctuel T_d), en basant sur la définition de schéma polyades du méthane [23].

On a obtenu une version de ce logiciel à partir du site :

<http://www.u-bourgogne.fr/LPUB/shtds.html>

Notre travail a été réalisé en utilisant le logiciel STDS. Une fois le STDS est installé, sept (7) répertoire vont apparaître nommés /STDSDIR décrits comme suit :

- 1) STDSDIR /bin
- 2) STDSDIR /ctrp

- 3) STDSDIR /exp
- 4) STDSDIR /gtd
- 5) STDSDIR /jobs
- 6) STDSDIR /para
- 7) STDSDIR /prog

Chaque répertoire contient :

- 1. **STDSDIR /bin/ :** Contient les exécutables (les programmes compilés en fortran seulement).
- 2. **STDSDIR /ctrp/ :** Contient les fichiers de contrôle pour l'ajustement disposé par la molécule.
Exemple: STDSDIR /ctrp/CF4/0001
- 3. **STDSDIR /exp/ :** Contient les fichiers de tache disposés par la molécule et par le type de transition.
Exemple: CF₄
- 4. **STDSDIR /gtd/ :** Contient les éléments nécessaires pour le calcul des éléments matriciels.
- 5. **STDSDIR /jobs/ :** Contient spect
 - **Calcul des spectres :**
TRANSITIONS STDS (format output)
HITRAN HITRAN (format output)
 - **Calcul des niveaux d'énergie :** LEVELS
 - **Analyse des données :** Fit_examples
- 6. **STDSDIR /para/ :** Contient les paramètres de l'Hamiltonien, moment dipolaire et la polarisabilité disposée par la molécule.
Exemple : STDSDIR /para/CF4/0001_GS
- 7. **STDSDIR/prog/ :** Contient trois sous répertoires :
- 8. **Exe :** Le manuscrit de STDS qui produit les fichiers ASCII de prévision dans l'annuaire de fonctionnement à partir de n'importe quel dossier de paramètre.

Le manuscrit STDH, qui fait la même chose que STDS ; mais produit un rendement dans le format HITRAN.

TDS_PARAMETER_199 qui contient toute une rangée du programme fortran.

Il est adapté pour exécuter les jobs fournis dans cette version.

Compilation de tous les programmes de paquet après l'installation. Elle peut être exécutée si TDS_PARAMETER_199 a été modifié ou les différentes opérations de compilations sont nécessaires.

Dossiers d'exag et de passx qui emploient par les jobs.

- **ppr** : Contient les fichiers F77 des différents programmes principaux.
- **ssp** : Contient les sources F77 des sous programmes (subroutines) et des différentes fonctions.

Des systèmes disponibles des molécules et des bandes peuvent être trouvées dans :

- STDS DIR /jobs/TRANSITIONS/Test_all script
- STDS DIR /jobs/LEVELS/Test_all script

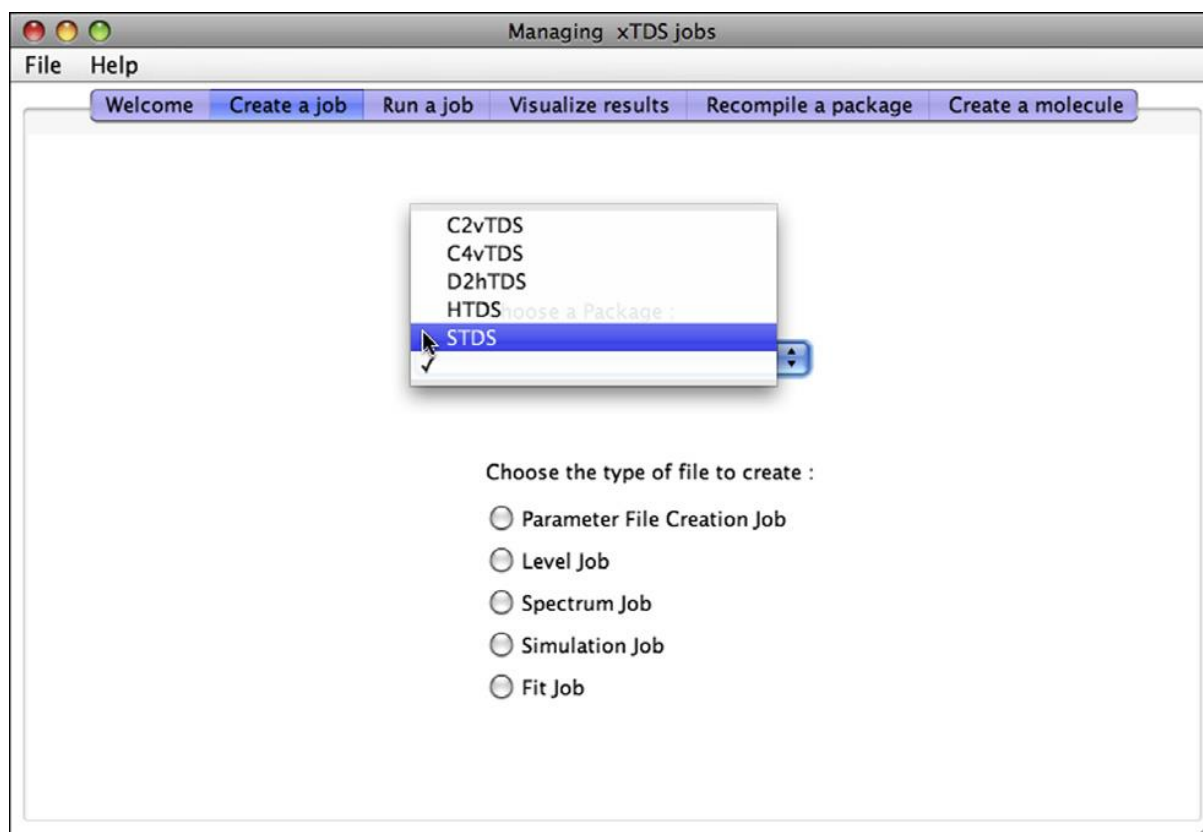


Figure (III -1). L'onglet "Creat a job" dans XTDS [23-30].

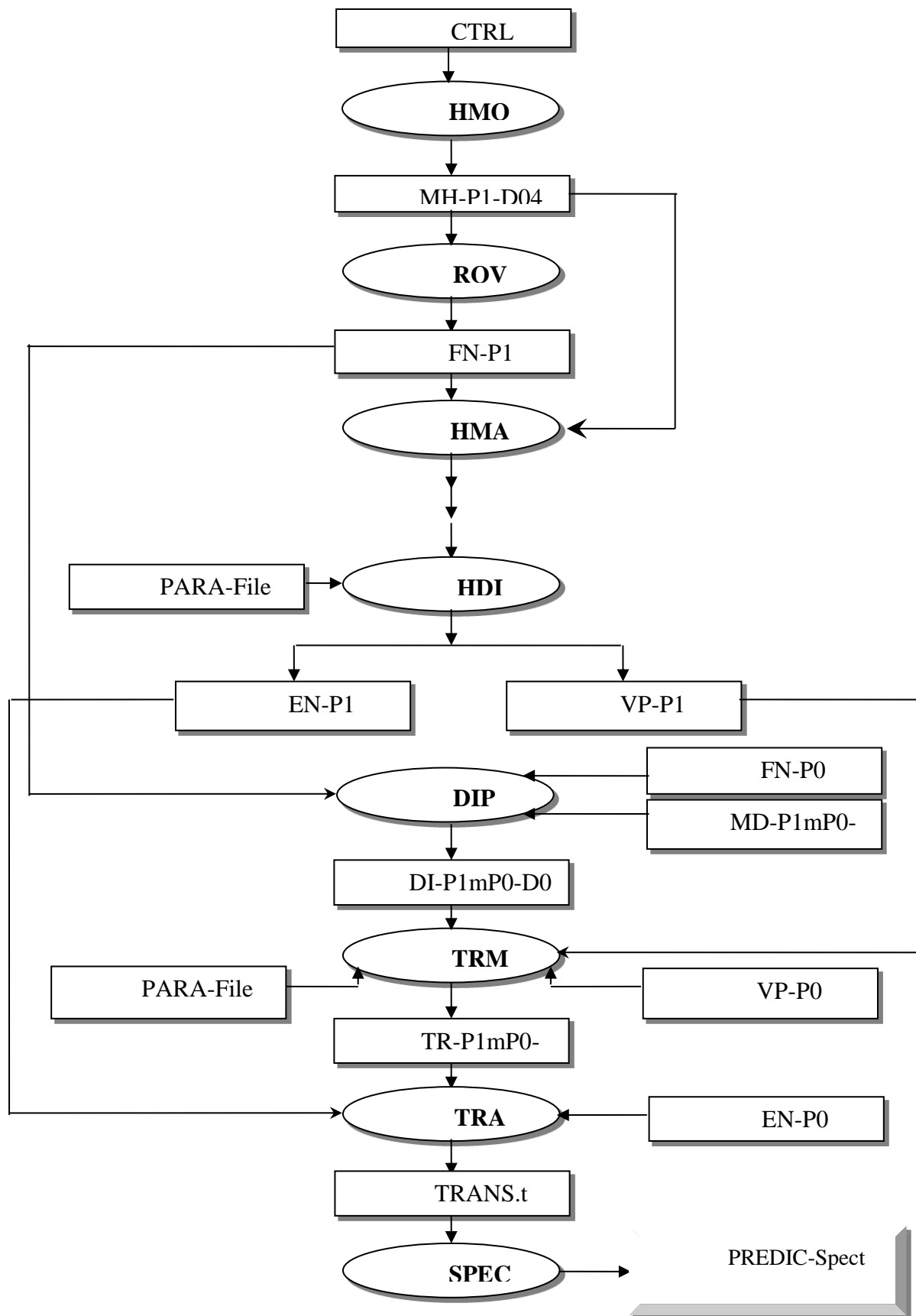


Figure (III -2). Organigramme des programmes utilisés dans le calcul.

CHAPITRE IV :

Calcul du spectre des transitions rovibrationnelles de la bande ν_3 -GS

IV- CALCUL DU SPECTRE DES TRANSITIONS ROVIBRATIONNELLES DE LA BANDE ν_3 – GS :

IV-1- Introduction :

Dans ce travail on s'est proposé d'étudier la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$. Précisément, nous nous sommes intéressés aux fréquences du spectre rovibrationnel de la bande en question.

Donnons tout d'abord les notions théoriques sur notre travail.

- Les molécules tétraédriques XY_4 appartenant au groupe de symétrie T_d (GeF_4 , CH_4 , CD_4 ,.....) ont des atomes Y aux sommets d'un tétraèdre et l'atome X à son centre.
- Les vibrations des atomes et les rotations possibles de la molécule, ainsi que les interactions entre les vibrations et les rotations correspondent à des énergies.
- Ces énergies sont propres à chaque molécule appartenant au groupe T_d . ce qui veut dire que deux molécules du groupe T_d ayant des atomes X (ou Y) différents n'ont pas le même ensemble de niveaux d'énergie (chaque molécule à un spectre propre).
- Ces molécules tétraédriques ont quatre modes de vibrations normaux. :
 - La vibration non dégénérée ν_1 de symétrie A_1
 - La vibration doublement dégénérée ν_2 de symétrie E
 - La vibration triplement dégénérée ν_3 de symétrie F_1
 - La vibration triplement dégénérée ν_4 de symétrie F_2

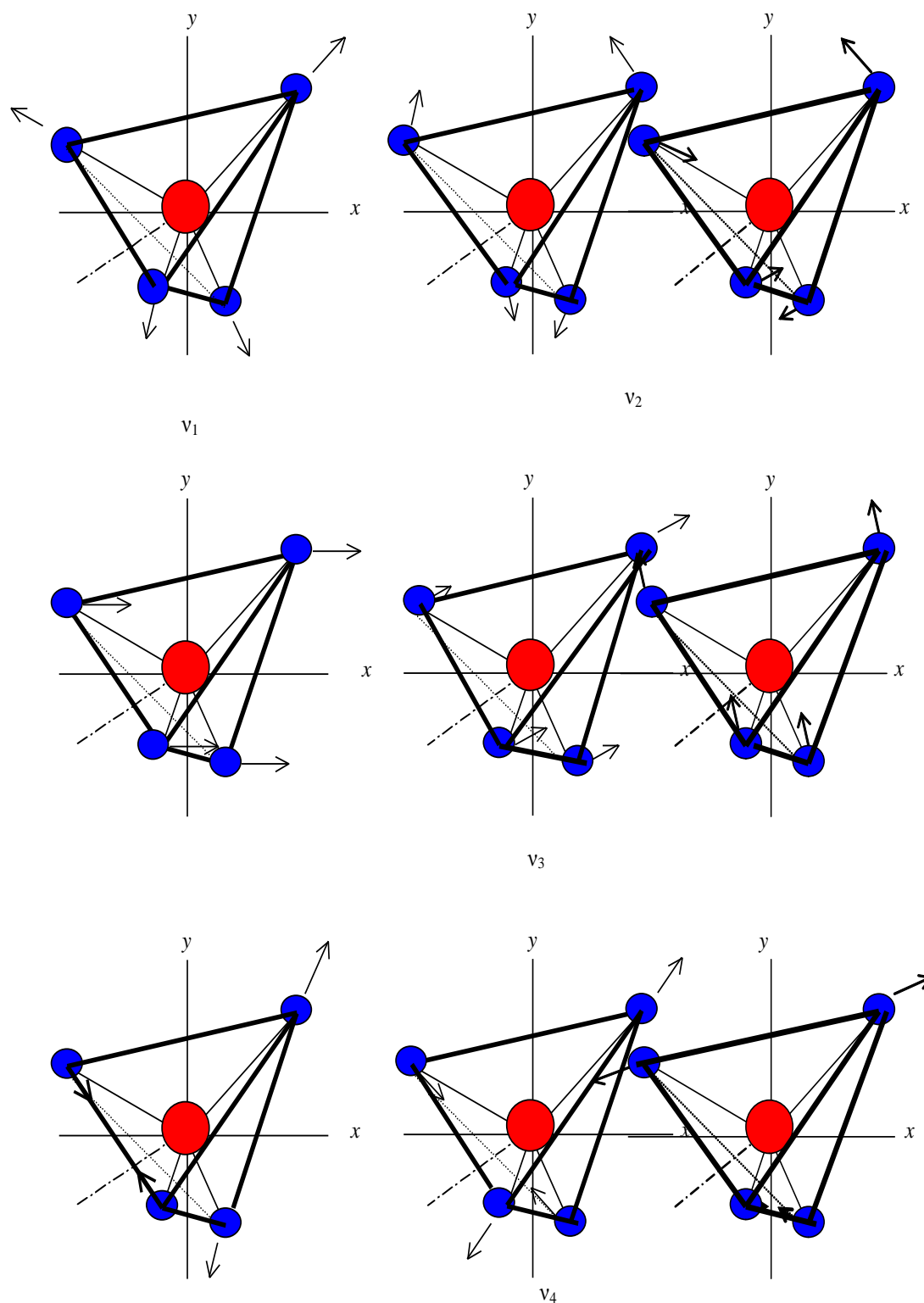


Figure (IV-1). Les 4 modes fondamentaux de vibrations de la molécule XY_4

Comme nous le savons, il existe quatre types des niveaux d'énergies rovibrationnelles ν_s qui sont :

- Le niveau de base où tous les ν_s sont nuls.
- Les niveaux fondamentaux où un seul ν_s est non nul et égal 1.
- Les niveaux harmoniques où un seul ν_s est non nul et différent de 1.
- Les niveaux de combinaisons où plusieurs ν_s sont non nuls.

Dans ce travail, nous allons donc analyser et calculer le spectre des transitions rovibrationnelles entre le niveau ν_3 et le niveau de base de la molécule $^{70}\text{GeF}_4$.

La bande ν_3 est l'ensemble des transitions rovibrationnelles entre les niveaux rovibrationnels ayant le nombre quantique $\nu_3 = 1$ et les niveaux de base.

La variation de nombre quantique rotationnel J peut nous donner l'ensemble des niveaux rovibrationnels possibles.

Le niveau vibrationnel ν_3 se décompose en sous-niveaux vibrationnels caractérisés par des nombres quantiques secondaires l_s et par leurs symétries dans le groupe T_d .

On peut obtenir des niveaux rovibrationnels appartenant au même niveau vibrationnel par la variation des nombres quantiques rotationnels J .

État vibratoire supérieur

#	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	C_v
1	[[0(0,0A1)* 0(0,0A1)* 1(1,0F2)]F2* 0(0,0A1)]F2 >				

État vibratoire inférieur

#	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	C_v
1	[[0(0,0A1)* 0(0,0A1)* 0(0,0A1)]A1* 0(0,0A1)]A1 >				

IV-2- Analyse des niveaux :

IV-2-1- Introduction :

Dans cette étude, on s'est proposé d'approfondir cette l'étude et l'analyser les données expérimentales enregistrées par G. Pierre et al [31]. Le premier travail qu'ont s'est fixé, c'est de déterminer et grâce à la méthode des moindres carrée développée au paragraphe (III-1) le meilleur jeu de paramètres analysé grâce aux données expérimentales. En plus de cela, on s'est proposé d'étudier le comportement de la fenêtre de fréquences rovibrationnelles en fonction de nombre quantique rotationnel J.

Il n'existe pas énormément d'études à haute résolution sur les molécules de type MD_4 ($M = C, Si, Ge$ ou Sn), et dernièrement Ouardi et al [32-33], et en se basant sur des études antérieurs sur la molécule $^{12}CD_4$ [34-37], ont réanalysé simultanément deux polyades froides, et ont ensuite étudié les ambiguïtés de l'Hamiltonien relatif à la bande ν_3 .

Concernant la molécule GeD_4 , la connaissance spectroscopique de GeD_4 est intéressante en elle-même car elle ajouterait des informations précieuses sur la structure du Ge. Il est donc difficile de surmonter les difficultés dues aux isotopes pour obtenir des spectres détaillés et les analyser. De plus, puisque seul l'ensemble des paramètres rovibrationnels peuvent fournir l'information nécessaire pour déterminer la structure d'équilibre, l'étude doit être aussi globale que possible. Une autre question intéressante concernant cette molécule serait de voir comment les harmoniques de GeD_4 s'intègrent entre SiD_4 (qui ne montre pas de comportement en mode local) et SnD_4 (local Mode à $\nu_{stretching}=3$ [31]).

Les études les plus intéressantes sur $^{70}GeD_4$ a été faite par G. Pierre et al [31], qui ont réalisé un ajustement global des quatre modes fondamentaux, en utilisant les spectres infrarouges à transformée de Fourier de la diade ν_2/ν_4 (bending), et de la diade ν_1/ν_3 (stretching), (Enregistré à Wuppertal), ainsi qu'un spectre Raman de ν_1 (enregistré à Madrid). Dans cette étude, et en raison de la forte interaction entre ν_2 et ν_4 , des raies interdites apparaissent dans le spectre infrarouge de la diade ν_2/ν_4 , ce qu'ils ont obligé de réajuster certains paramètres de l'état de base GS.

L'analyse a été réalisée grâce aux programmes de STDS, inclus dans le logiciel XTDS développé à Dijon pour les molécules tétraédriques [30].

IV-2-2- Résultats et discussion :

Dans ce travail, on a fait une analyse complète du spectre des transitions rovibrationnelles de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$, dans la région ($1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$), et en utilisant les résultats de cette analyse, M. Meskine et al [38] ont réalisé une étude des ambiguïtés de l'Hamiltonien effectif de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$, pour des états triplement dégénérés de symétrie F_2 .

On a utilisé 37 paramètres relatifs à la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ dont dix relatifs au niveau de base GS et 27 relatifs au niveau ν_3 . Ces paramètres sont trouvés par M.MESKINE et al [38] en analysant un nombre total de $N = 292$ positions de raies expérimentales.

L'ensemble de paramètres utilisé dans le développement de l'Hamiltonien de la bande en question à l'ordre 6 pour les deux niveaux ont été reportés dans le tableau ci-dessous :

Où les différents termes (colonnes) de ce tableau représentent :

N^0 : Indice permettant de numérotter les différents paramètres.

$\Omega(k; n\Gamma)$: Les caractéristiques de l'opérateur relatif au paramètre i .

n_s : Le nombre de fois que \hat{a}^+ été couplé pour former un tenseur de symétrie Γ_1 .

m_s : Le nombre de fois que \hat{a}^- a été couplé pour former un tenseur de symétrie Γ_2 .

Γ : La symétrie de l'opérateur rovibrationnel.

H_{mn} : Le degré de polynôme rovibrationnel.

Tableau (IV-1). Les paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$

i	$\Omega(k, n\Gamma)$	$n_s \Gamma_1$	$m_s \Gamma_2$	Γ	Hmn	Fr _{dm}	Value/cm-1	St.Dev./cm-1
1	2(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	02	219	0.13530621757E+01	0.5350026E-05
2	4(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	04	138	-0.69907356536E-05	0.1025361E-07
3	4(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	04	204	-0.23128537549E-06	0.1802006E-08
4	6(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	06	125	0.14199288967E-08	0.1447164E-10
5	6(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	06	133	-0.99809021829E-10	0.1812672E-11
6	6(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1	06	238	-0.53995106439E-11	0.1187474E-11
7	8(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	08	179	-0.95445566289E-12	0.1270761E-13
8	8(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	08	189	0.22514185600E-14	0.7187264E-15
9	8(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1	08	254	-0.40931452574E-14	0.6613908E-15
10	8(8,0A1)	0000A1	0000A1	A1	08	665	-0.60917092706E-14	0.2145794E-15
11	0(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	20	364	0.15234145693E+04	0.1873398E-03
12	1(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1	21	234	-0.15079997791E+00	0.6144655E-04
13	2(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	22	153	-0.53102914623E-02	0.1683114E-05
14	2(2,0E)	0010F2	0010F2	E	22	222	0.11254146411E-02	0.3153372E-05
15	2(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2	22	185	-0.14677019608E-02	0.3302980E-05
16	3(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1	23	159	-0.88457309216E-05	0.1048176E-06
17	3(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1	23	498	0.48135487465E-05	0.6593604E-07
18	4(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	24	205	0.15415423721E-06	0.2941765E-08
19	4(2,0E)	0010F2	0010F2	E	24	160	-0.28154438162E-07	0.4417620E-08
20	4(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2	24	147	0.12867025317E-06	0.4739168E-08
21	4(4,0A1)	0010F2	0010F2	A1	24	923	-0.43010231687E-07	0.5987515E-09
22	4(4,0E)	0010F2	0010F2	E	24	407	0.10026192067E-06	0.3223223E-08
23	4(4,0F2)	0010F2	0010F2	F2	24	489	-0.22441030758E-06	0.3280000E-08
24	5(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1	25	16	0.27785054377E-09	0.1396153E-09
25	5(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1	25	25	-0.56374220941E-08	0.2045838E-09
26	5(5,0F1)	0010F2	0010F2	F1	25	23	-0.36724177571E-08	0.2415683E-09
27	5(5,1F1)	0010F2	0010F2	F1	25	38	-0.20626991084E-08	0.2137261E-09
28	6(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	26	48	-0.55699373194E-10	0.4030311E-11
29	6(2,0E)	0010F2	0010F2	E	26	20	0.30713008580E-10	0.5018097E-11
30	6(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2	26	19	-0.21902493934E-11	0.5641215E-11
31	6(4,0A1)	0010F2	0010F2	A1	26	112	-0.10675527459E-10	0.6990166E-12
32	6(4,0E)	0010F2	0010F2	E	26	54	-0.20012908627E-10	0.3296757E-11
33	6(4,0F2)	0010F2	0010F2	F2	26	35	0.33695220061E-10	0.7574150E-11
34	6(6,0A1)	0010F2	0010F2	A1	26	210	0.79042810789E-11	0.5200389E-12
35	6(6,0E)	0010F2	0010F2	E	26	100	-0.11234726317E-10	0.2394661E-11
36	6(6,0F2)	0010F2	0010F2	F2	26	62	0.10860507490E-09	0.7117622E-11
37	6(6,1F2)	0010F2	0010F2	F2	26	47	0.53740134952E-10	0.5393926E-11

Ce jeu de paramètres nous a permis d'obtenir un spectre dans la fenêtre 1400 – 1600 cm^{-1} ; pour une valeur maximale de nombre quantique rotationnel $J_{\text{max}} = 31$, avec un écart quadratique moyen de $0,605 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ très proche de la précision expérimentale.

Dans la figure (IV-1), nous présentons une comparaison entre le spectre calculé et le spectre expérimentale, chargée par le logiciel SPVIEW, qui nous permet de faire des zoom pour mieux voir la comparaison dans des petites fenêtres de fréquences ou encore raie par raie.

Cette option est utilisée pour obtenir les figures **Figure (IV -3). Figure (IV -4). Figure (IV -5).**

D'après la valeur de l'écart quadratique moyen de $0,605.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, qui est très proche de la précision expérimentale, et la comparaison entre les deux spectres, nous pouvons dire que notre jeu de paramètres utilisé est parfait.

Tableau (IV-2). Statistiques de calcul du spectre infrarouge de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ pour

$J_{\max} = 31$	
	12222
Nombre de Transitions Calculées	
Premières Transitions	1432.601289 3.55E-03 P 31 F1
Les Transitions les plus fortes	1547.942578 2.21E+02 R 8 F2
Dernières Transitions	1601.333585 1.13E+00 R 29 F1
La raie la plus intensité à Jmax	1601.293507 3.56E+00 R 30 F1
Intensité Sommet:	
0.68E+05 $\text{cm}^{-2}.\text{atm}^{-1}$	Avec seuil = 0.10E-03
EQM	0.605 .E-03 cm^{-1}

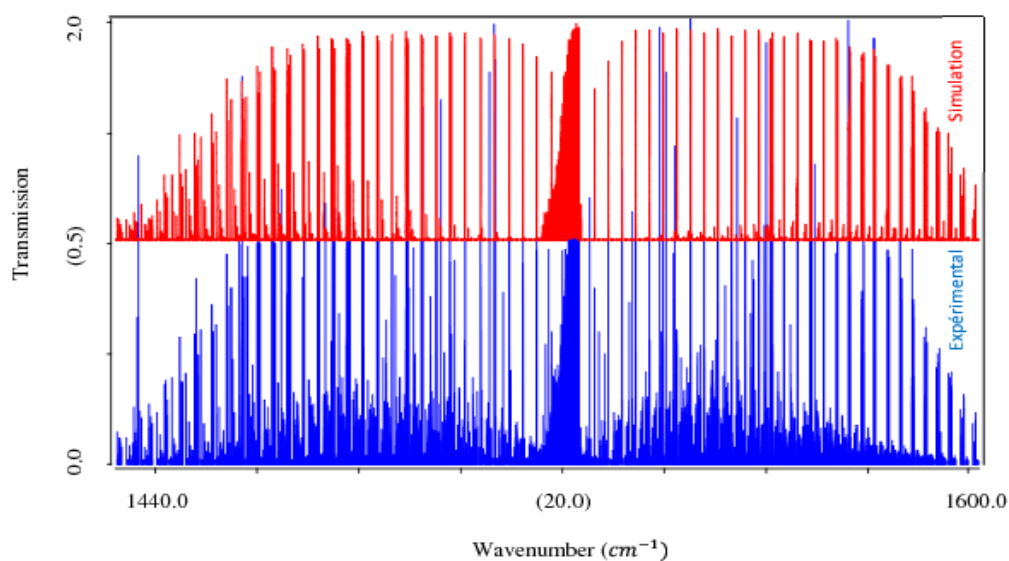


Figure (IV -2). Comparaison entre le spectre simulé et le spectre expérimental de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$

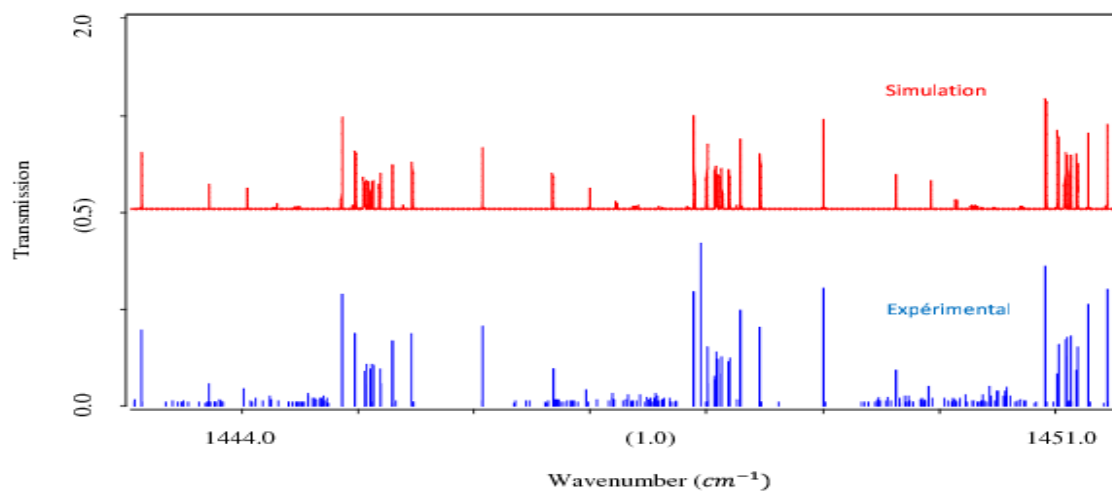


Figure (IV -3). Comparaison entre le spectre simulé et le spectre expérimental de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ dans la région $[1444.0-1451.0] \text{ cm}^{-1}$

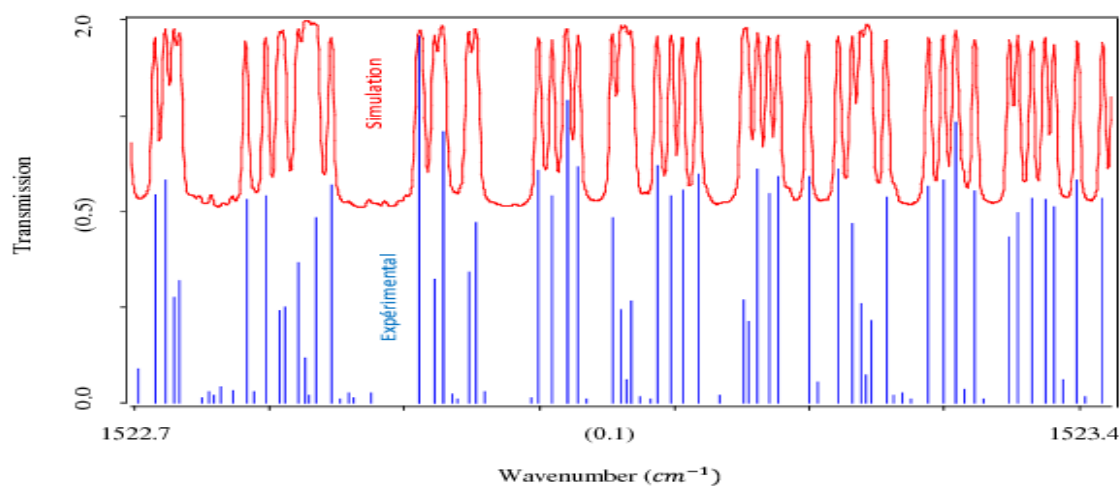


Figure (IV -4). Comparaison entre le spectre simulé et le spectre expérimental de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ dans la région $[1522.7\text{-}1523.4] \text{ cm}^{-1}$

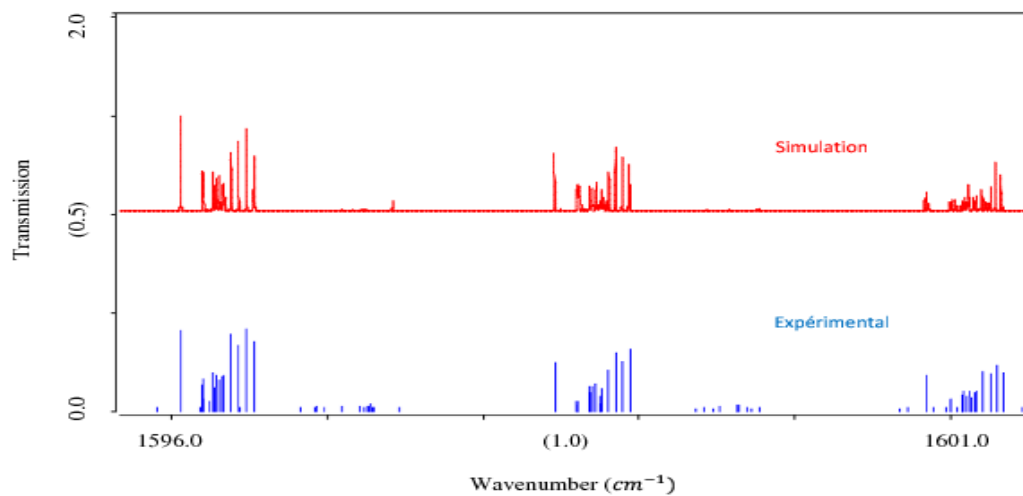


Figure (IV -5). Comparaison entre le spectre simulé et le spectre expérimental de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ dans la région $[1596.0\text{-}1601.0] \text{ cm}^{-1}$

La figure (IV-6) montre la répartition des niveaux d'énergie réduits calculés en fonction de nombre quantique rotationnel J . Ces niveaux sont calculés par la relation :

$$E_{red} = E - B_0 J(J + 1) + \dots \quad (\text{IV-1})$$

$$\tilde{\nu}_{red}^c = \tilde{\nu}^c - \sum_{\Omega} t_{\{GS\}\{GS\}}^{\Omega(0,0A_1)A_1A_1} \cdot (J(J + 1))^{\Omega/2} \quad (\text{IV-2})$$

$$\tilde{\nu}_{red}^c = \frac{E}{hc} - B_0 \cdot J(J + 1) + D_0 \cdot J^2(J + 1)^2 + \dots \quad (\text{IV-3})$$

G. Pierre et al [31], grâce à l'analyse Raman ont déterminés la valeur numérique de la constante rotationnelle B_0 qui vaut :

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 c I_0} = (0.13530621757\text{E} + 01 \pm 01\ 0.5350026\text{E} - 05) \text{cm}^{-1} \quad (\text{IV-4})$$

B_0 Est la valeur du paramètre qui correspond à $i = 1$ dans le tableau (IV-1).

$$t_{\{0\}\{0\}}^{2(0,0A_1)A_1A_1} = B_0 = 0.13530621757\text{E} + 01 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{IV-5})$$

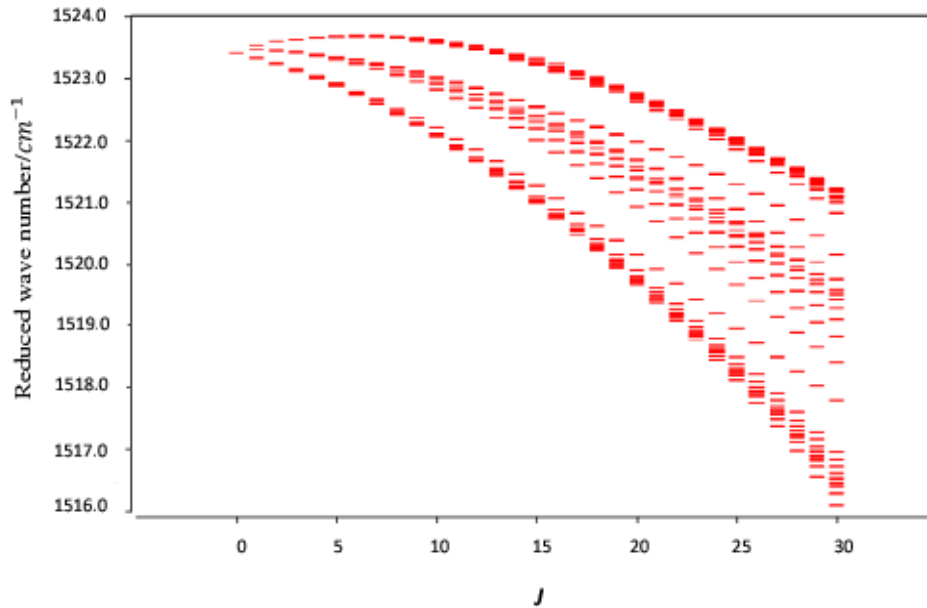


Figure (IV-6). Répartitions des niveaux d'énergies réduits de niveau ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$

IV-2-3- Prédiction du spectre IR de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$:

Notre but est d'analyser le spectre calculé, pour cela on a pu déterminer et prédire l'origine des transitions rovibrationnelles de ce spectre. Cela veut dire, qu'on peut attribuer les caractéristiques d'une raie calculée à une raie observée.

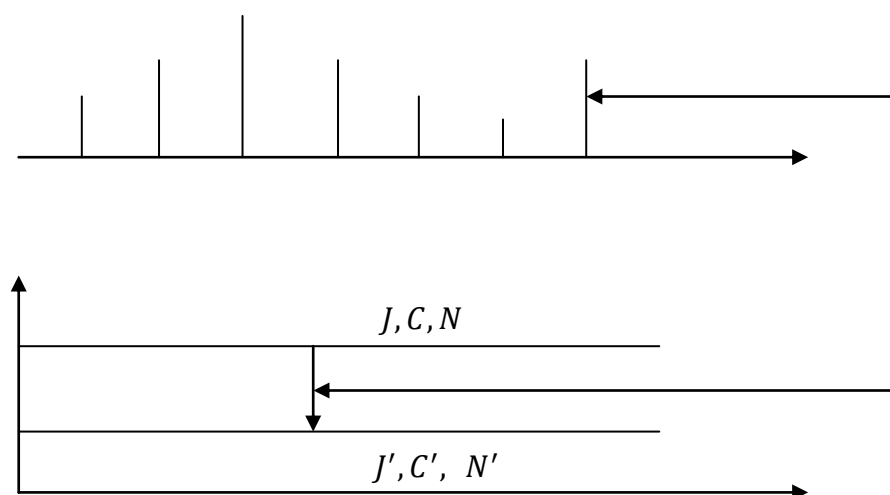


Figure (IV-7). Schéma explicatif de la prédiction d'un spectre.

Vu au nombre important des raies calculées (12222 raies), on a choisi de reporter les caractéristiques des premiers raies qui correspond à $J_{\text{sup}}=06$ dans le tableau **(IV-3)**:

Tableau (IV-3). Prédiction du spectre calculé des transitions rovibrationnelles de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$

Fréquence	Intensité	J"C"	n" #vib"	J C n #vib	Energie inf	Population inf
1520.708061	1.82E+01	P 1 F1	1 1 100%	0 F2 1 1 100%	2.706096	0.103553E-01
1526.250593	4.64E+01	R 0 A1	1 1 100%	1 A2 1 1 100%	0.000000	0.291495E-02
1517.923254	3.54E+01	P 2 E	1 1 100%	1 E 1 1 100%	8.118110	0.112041E-01
1517.918992	5.32E+01	P 2 F2	1 1 100%	1 F1 1 1 100%	8.118130	0.168062E-01
1523.474533	5.48E+01	Q 1 F1	1 1 100%	1 F2 1 1 100%	2.706096	0.103553E-01
1515.112557	7.08E+01	P 3 A2	1 1 100%	2 A1 1 1 100%	16.235862	0.188410E-01
1523.451575	5.93E+01	Q 2 E	1 1 100%	2 E 1 1 100%	8.118110	0.112041E-01
1523.238624	6.77E-02	Q 2 F2	1 1 100%	2 F1 1 1 100%	8.118130	0.168062E-01
1523.455914	8.89E+01	Q 2 F2	1 1 100%	2 F1 2 1 100%	8.118130	0.168062E-01
1515.120992	8.49E+01	P 3 F2	1 1 100%	2 F1 1 1 100%	16.235762	0.226092E-01
1515.338282	6.47E-02	P 3 F2	1 1 100%	2 F1 2 1 100%	16.235762	0.226092E-01
1528.657633	3.18E-03	R 1 F1	1 1 100%	2 F2 1 1 100%	2.706096	0.103553E-01
1529.005357	9.17E+01	R 1 F1	1 1 100%	2 F2 2 1 100%	2.706096	0.103553E-01
1515.128047	8.50E+01	P 3 F1	1 1 100%	2 F2 1 1 100%	16.235682	0.226092E-01
1515.475772	2.95E-03	P 3 F1	1 1 100%	2 F2 2 1 100%	16.235682	0.226092E-01
1523.435934	9.97E+01	Q 3 A2	1 1 100%	3 A1 1 1 100%	16.235862	0.188410E-01
1512.327958	9.38E+01	P 4 A1	1 1 100%	3 A2 1 1 100%	27.058180	0.229703E-01
1531.256849	2.19E-02	R 2 E	1 1 100%	3 E 1 1 100%	8.118110	0.112041E-01
1531.749637	8.34E+01	R 2 E	1 1 100%	3 E 2 1 100%	8.118110	0.112041E-01
1512.316540	7.51E+01	P 4 E	1 1 100%	3 E 1 1 100%	27.058419	0.183762E-01
1512.809328	1.97E-02	P 4 E	1 1 100%	3 E 2 1 100%	27.058419	0.183762E-01
1531.242807	7.23E-03	R 2 F2	1 1 100%	3 F1 1 1 100%	8.118130	0.168062E-01
1531.543560	3.91E-02	R 2 F2	1 1 100%	3 F1 2 1 100%	8.118130	0.168062E-01
1531.748450	1.25E+02	R 2 F2	1 1 100%	3 F1 3 1 100%	8.118130	0.168062E-01
1523.125175	1.92E-01	Q 3 F2	1 1 100%	3 F1 1 1 100%	16.235762	0.226092E-01
1523.425928	1.19E+02	Q 3 F2	1 1 100%	3 F1 2 1 100%	16.235762	0.226092E-01
1523.630818	3.60E-02	Q 3 F2	1 1 100%	3 F1 3 1 100%	16.235762	0.226092E-01
1512.302221	1.12E+02	P 4 F2	1 1 100%	3 F1 1 1 100%	27.058717	0.275643E-01
1512.602973	1.79E-01	P 4 F2	1 1 100%	3 F1 2 1 100%	27.058717	0.275643E-01
1512.807863	7.76E-03	P 4 F2	1 1 100%	3 F1 3 1 100%	27.058717	0.275643E-01
1523.143760	1.09E-01	Q 3 F1	1 1 100%	3 F2 1 1 100%	16.235682	0.226092E-01
1523.417389	1.20E+02	Q 3 F1	1 1 100%	3 F2 2 1 100%	16.235682	0.226092E-01
1512.321123	1.13E+02	P 4 F1	1 1 100%	3 F2 1 1 100%	27.058319	0.275644E-01
1512.594751	1.03E-01	P 4 F1	1 1 100%	3 F2 2 1 100%	27.058319	0.275644E-01
1534.476840	1.29E+02	R 3 A2	1 1 100%	4 A1 1 1 100%	16.235862	0.188410E-01
1523.364890	1.22E+02	Q 4 A1	1 1 100%	4 A2 1 1 100%	27.058180	0.229703E-01
1523.010629	3.93E-01	Q 4 E	1 1 100%	4 E 1 1 100%	27.058419	0.183762E-01
1523.381592	9.68E+01	Q 4 E	1 1 100%	4 E 2 1 100%	27.058419	0.183762E-01
1509.483024	8.98E+01	P 5 E	1 1 100%	4 E 1 1 100%	40.586024	0.210163E-01
1509.853987	3.64E-01	P 5 E	1 1 100%	4 E 2 1 100%	40.586024	0.210163E-01
1533.854329	2.72E-02	R 3 F2	1 1 100%	4 F1 1 1 100%	16.235762	0.226092E-01
1534.221606	1.40E-01	R 3 F2	1 1 100%	4 F1 2 1 100%	16.235762	0.226092E-01
1534.480493	1.55E+02	R 3 F2	1 1 100%	4 F1 3 1 100%	16.235762	0.226092E-01

Suite du tableau (IV-3).

Fréquence	Intensité	J"C"	n" #vib"	J C n #vib	Energie inf	Population inf
1523.031374	1.79E-02	Q	4 F2 1 1 100%	4 F1 1 1 100%	27.058717	0.275643E-01
1523.398651	1.46E+02	Q	4 F2 1 1 100%	4 F1 2 1 100%	27.058717	0.275643E-01
1523.657538	1.33E-01	Q	4 F2 1 1 100%	4 F1 3 1 100%	27.058717	0.275643E-01
1509.504754	1.35E+02	P	5 F2 1 1 100%	4 F1 1 1 100%	40.585336	0.315246E-01
1509.872031	1.78E-02	P	5 F2 1 1 100%	4 F1 2 1 100%	40.585336	0.315246E-01
1510.130919	2.26E-02	P	5 F2 1 1 100%	4 F1 3 1 100%	40.585336	0.315246E-01
1533.830251	6.31E-02	R	3 F1 1 1 100%	4 F2 1 1 100%	16.235682	0.226092E-01
1533.861974	1.12E-02	R	3 F1 1 1 100%	4 F2 2 1 100%	16.235682	0.226092E-01
1534.197265	6.33E-02	R	3 F1 1 1 100%	4 F2 3 1 100%	16.235682	0.226092E-01
1534.483235	1.55E+02	R	3 F1 1 1 100%	4 F2 4 1 100%	16.235682	0.226092E-01
1523.007613	2.47E-01	Q	4 F1 1 1 100%	4 F2 1 1 100%	27.058319	0.275644E-01
1523.039336	1.55E-01	Q	4 F1 1 1 100%	4 F2 2 1 100%	27.058319	0.275644E-01
1523.374628	1.45E+02	Q	4 F1 1 1 100%	4 F2 3 1 100%	27.058319	0.275644E-01
1523.660597	5.63E-02	Q	4 F1 1 1 100%	4 F2 4 1 100%	27.058319	0.275644E-01
1509.480862	1.30E-02	P	5 F1 1 1 100%	4 F2 1 1 100%	40.585070	0.315246E-01
1509.479781	1.35E+02	P	5 F1 2 1 100%	4 F2 1 1 100%	40.586152	0.315244E-01
1509.512585	1.35E+02	P	5 F1 1 1 100%	4 F2 2 1 100%	40.585070	0.315246E-01
1509.511504	1.64E-02	P	5 F1 2 1 100%	4 F2 2 1 100%	40.586152	0.315244E-01
1509.847877	1.49E-01	P	5 F1 1 1 100%	4 F2 3 1 100%	40.585070	0.315246E-01
1509.846795	2.21E-01	P	5 F1 2 1 100%	4 F2 3 1 100%	40.586152	0.315244E-01
1510.133846	7.88E-03	P	5 F1 1 1 100%	4 F2 4 1 100%	40.585070	0.315246E-01
1510.132765	6.01E-02	P	5 F1 2 1 100%	4 F2 4 1 100%	40.586152	0.315244E-01
1506.681991	1.27E+02	P	6 A2 1 1 100%	5 A1 1 1 100%	56.815744	0.286685E-01
1536.402040	1.62E-01	R	4 A1 1 1 100%	5 A2 1 1 100%	27.058180	0.229703E-01
1537.208058	1.50E+02	R	4 A1 1 1 100%	5 A2 2 1 100%	27.058180	0.229703E-01
1506.642615	1.27E+02	P	6 A1 1 1 100%	5 A2 1 1 100%	56.817605	0.286682E-01
1507.448633	1.37E-01	P	6 A1 1 1 100%	5 A2 2 1 100%	56.817605	0.286682E-01
1536.448403	3.27E-02	R	4 E 1 1 100%	5 E 1 1 100%	27.058419	0.183762E-01
1536.876148	2.90E-01	R	4 E 1 1 100%	5 E 2 1 100%	27.058419	0.183762E-01
1537.202984	1.20E+02	R	4 E 1 1 100%	5 E 3 1 100%	27.058419	0.183762E-01
1522.920798	8.03E-02	Q	5 E 1 1 100%	5 E 1 1 100%	40.586024	0.210163E-01
1523.348543	1.11E+02	Q	5 E 1 1 100%	5 E 2 1 100%	40.586024	0.210163E-01
1523.675379	2.74E-01	Q	5 E 1 1 100%	5 E 3 1 100%	40.586024	0.210163E-01
1506.691547	1.01E+02	P	6 E 1 1 100%	5 E 1 1 100%	56.815274	0.229348E-01
1507.119293	7.77E-02	P	6 E 1 1 100%	5 E 2 1 100%	56.815274	0.229348E-01
1507.446128	2.34E-02	P	6 E 1 1 100%	5 E 3 1 100%	56.815274	0.229348E-01
1536.412101	1.65E-02	R	4 F2 1 1 100%	5 F1 1 1 100%	27.058717	0.275643E-01
1536.445674	2.74E-02	R	4 F2 1 1 100%	5 F1 2 1 100%	27.058717	0.275643E-01
1536.849539	1.40E-02	R	4 F2 1 1 100%	5 F1 3 1 100%	27.058717	0.275643E-01
1537.195798	1.80E+02	R	4 F2 1 1 100%	5 F1 4 1 100%	27.058717	0.275643E-01
1522.885482	9.90E-01	Q	5 F2 1 1 100%	5 F1 1 1 100%	40.585336	0.315246E-01
1522.919054	1.80E-01	Q	5 F2 1 1 100%	5 F1 2 1 100%	40.585336	0.315246E-01
1523.322919	1.66E+02	Q	5 F2 1 1 100%	5 F1 3 1 100%	40.585336	0.315246E-01

Suite du tableau (IV-3).

Fréquence	Intensité	J"C"	n" #vib"	J C n #vib	Energie inf	Population inf
1523.669178	1.19E-02	Q	5 F2 1 1 100%	5 F1 4 1 100%	40.585336	0.315246E-01
1506.655427	9.33E-02	P	6 F2 1 1 100%	5 F1 1 1 100%	56.815391	0.344022E-01
1506.653834	1.51E+02	P	6 F2 2 1 100%	5 F1 1 1 100%	56.816984	0.344019E-01
1506.688999	1.52E+02	P	6 F2 1 1 100%	5 F1 2 1 100%	56.815391	0.344022E-01
1506.687406	1.13E-01	P	6 F2 2 1 100%	5 F1 2 1 100%	56.816984	0.344019E-01
1507.092865	1.86E-01	P	6 F2 1 1 100%	5 F1 3 1 100%	56.815391	0.344022E-01
1507.091271	8.82E-01	P	6 F2 2 1 100%	5 F1 3 1 100%	56.816984	0.344019E-01
1507.439123	2.12E-02	P	6 F2 1 1 100%	5 F1 4 1 100%	56.815391	0.344022E-01
1507.437530	1.70E-02	P	6 F2 2 1 100%	5 F1 4 1 100%	56.816984	0.344019E-01
1536.406862	1.03E-01	R	4 F1 1 1 100%	5 F2 1 1 100%	27.058319	0.275644E-01
1536.835816	1.02E-01	R	4 F1 1 1 100%	5 F2 2 1 100%	27.058319	0.275644E-01
1536.882367	1.69E-01	R	4 F1 1 1 100%	5 F2 3 1 100%	27.058319	0.275644E-01
1537.205124	1.80E+02	R	4 F1 1 1 100%	5 F2 4 1 100%	27.058319	0.275644E-01
1522.880111	3.61E-01	Q	5 F1 1 1 100%	5 F2 1 1 100%	40.585070	0.315246E-01
1522.879030	1.04E-01	Q	5 F1 2 1 100%	5 F2 1 1 100%	40.586152	0.315244E-01
1523.309066	1.66E+02	Q	5 F1 1 1 100%	5 F2 2 1 100%	40.585070	0.315246E-01
1523.307984	5.45E-02	Q	5 F1 2 1 100%	5 F2 2 1 100%	40.586152	0.315244E-01
1523.355616	5.17E-02	Q	5 F1 1 1 100%	5 F2 3 1 100%	40.585070	0.315246E-01
1523.354535	1.66E+02	Q	5 F1 2 1 100%	5 F2 3 1 100%	40.586152	0.315244E-01
1523.678373	8.15E-02	Q	5 F1 1 1 100%	5 F2 4 1 100%	40.585070	0.315246E-01
1523.677291	1.67E-01	Q	5 F1 2 1 100%	5 F2 4 1 100%	40.586152	0.315244E-01
1506.647867	1.52E+02	P	6 F1 1 1 100%	5 F2 1 1 100%	56.817314	0.344019E-01
1507.076822	3.16E-01	P	6 F1 1 1 100%	5 F2 2 1 100%	56.817314	0.344019E-01
1507.123372	1.07E-01	P	6 F1 1 1 100%	5 F2 3 1 100%	56.817314	0.344019E-01
1507.446129	8.94E-02	P	6 F1 1 1 100%	5 F2 4 1 100%	56.817314	0.344019E-01
1522.757039	1.87E+00	Q	6 A2 1 1 100%	6 A1 1 1 100%	56.815744	0.286685E-01
1523.257143	1.50E+02	Q	6 A2 1 1 100%	6 A1 2 1 100%	56.815744	0.286685E-01
1503.822790	1.35E+02	P	7 A2 1 1 100%	6 A1 1 1 100%	75.749993	0.301420E-01
1504.322895	1.69E+00	P	7 A2 1 1 100%	6 A1 2 1 100%	75.749993	0.301420E-01
1523.308157	1.52E+02	Q	6 A1 1 1 100%	6 A2 1 1 100%	56.817605	0.286682E-01
1538.972906	7.36E-02	R	5 E 1 1 100%	6 E 1 1 100%	40.586024	0.210163E-01
1539.467312	6.53E-02	R	5 E 1 1 100%	6 E 2 1 100%	40.586024	0.210163E-01
1539.904132	1.33E+02	R	5 E 1 1 100%	6 E 3 1 100%	40.586024	0.210163E-01
1522.743655	5.63E-01	Q	6 E 1 1 100%	6 E 1 1 100%	56.815274	0.229348E-01
1523.238061	1.21E+02	Q	6 E 1 1 100%	6 E 2 1 100%	56.815274	0.229348E-01
1523.674881	5.11E-02	Q	6 E 1 1 100%	6 E 3 1 100%	56.815274	0.229348E-01
1503.807782	1.09E+02	P	7 E 1 1 100%	6 E 1 1 100%	75.751147	0.241134E-01
1504.302188	4.99E-01	P	7 E 1 1 100%	6 E 2 1 100%	75.751147	0.241134E-01
1504.739008	6.82E-02	P	7 E 1 1 100%	6 E 3 1 100%	75.751147	0.241134E-01
1538.978483	5.53E-02	R	5 F2 1 1 100%	6 F1 1 1 100%	40.585336	0.315246E-01
1539.021429	1.45E-02	R	5 F2 1 1 100%	6 F1 2 1 100%	40.585336	0.315246E-01
1539.472345	1.67E-01	R	5 F2 1 1 100%	6 F1 3 1 100%	40.585336	0.315246E-01
1539.520332	6.55E-01	R	5 F2 1 1 100%	6 F1 4 1 100%	40.585336	0.315246E-01
1539.915763	1.98E+02	R	5 F2 1 1 100%	6 F1 5 1 100%	40.585336	0.315246E-01

Suite du tableau (IV-3).

Fréquence	Intensité	J"C"	n" #vib"	J C n #vib	Energie inf	Population inf
1522.748428	1.05E+00	Q	6 F2 1 1 100%	6 F1 1 1 100%	56.815391	0.344022E-01
1522.746835	2.76E-01	Q	6 F2 2 1 100%	6 F1 1 1 100%	56.816984	0.344019E-01
1522.791375	8.59E-02	Q	6 F2 1 1 100%	6 F1 2 1 100%	56.815391	0.344022E-01
1522.789781	1.06E-01	Q	6 F2 2 1 100%	6 F1 2 1 100%	56.816984	0.344019E-01
1523.242291	1.80E+02	Q	6 F2 1 1 100%	6 F1 3 1 100%	56.815391	0.344022E-01
1523.240697	5.79E-01	Q	6 F2 2 1 100%	6 F1 3 1 100%	56.816984	0.344019E-01
1523.290278	5.38E-01	Q	6 F2 1 1 100%	6 F1 4 1 100%	56.815391	0.344022E-01
1523.288684	1.80E+02	Q	6 F2 2 1 100%	6 F1 4 1 100%	56.816984	0.344019E-01
1523.685709	1.07E-01	Q	6 F2 1 1 100%	6 F1 5 1 100%	56.815391	0.344022E-01
1523.684115	6.49E-01	Q	6 F2 2 1 100%	6 F1 5 1 100%	56.816984	0.344019E-01
1503.815829	1.14E-01	P	7 F2 1 1 100%	6 F1 1 1 100%	75.747990	0.361707E-01
1503.813075	1.62E+02	P	7 F2 2 1 100%	6 F1 1 1 100%	75.750744	0.361702E-01
1503.858775	1.63E+02	P	7 F2 1 1 100%	6 F1 2 1 100%	75.747990	0.361707E-01
1503.856022	1.40E-01	P	7 F2 2 1 100%	6 F1 2 1 100%	75.750744	0.361702E-01
1504.309691	8.04E-02	P	7 F2 1 1 100%	6 F1 3 1 100%	75.747990	0.361707E-01
1504.306937	8.62E-01	P	7 F2 2 1 100%	6 F1 3 1 100%	75.750744	0.361702E-01
1504.357678	1.19E-01	P	7 F2 1 1 100%	6 F1 4 1 100%	75.747990	0.361707E-01
1504.354925	3.07E-01	P	7 F2 2 1 100%	6 F1 4 1 100%	75.750744	0.361702E-01
1504.753109	1.07E-02	P	7 F2 1 1 100%	6 F1 5 1 100%	75.747990	0.361707E-01
1504.750355	4.19E-02	P	7 F2 2 1 100%	6 F1 5 1 100%	75.750744	0.361702E-01
1538.966015	2.44E-01	R	5 F1 1 1 100%	6 F2 1 1 100%	40.585070	0.315246E-01
1538.964933	1.24E-02	R	5 F1 2 1 100%	6 F2 1 1 100%	40.586152	0.315244E-01
1539.025607	6.29E-03	R	5 F1 1 1 100%	6 F2 2 1 100%	40.585070	0.315246E-01
1539.024525	7.27E-02	R	5 F1 2 1 100%	6 F2 2 1 100%	40.586152	0.315244E-01
1539.531511	2.38E-01	R	5 F1 1 1 100%	6 F2 3 1 100%	40.585070	0.315246E-01
1539.530430	9.93E-02	R	5 F1 2 1 100%	6 F2 3 1 100%	40.586152	0.315244E-01
1539.903079	8.19E-03	R	5 F1 1 1 100%	6 F2 4 1 100%	40.585070	0.315246E-01
1539.901998	1.99E+02	R	5 F1 2 1 100%	6 F2 4 1 100%	40.586152	0.315244E-01
1539.919572	1.99E+02	R	5 F1 1 1 100%	6 F2 5 1 100%	40.585070	0.315246E-01
1539.918490	6.73E-03	R	5 F1 2 1 100%	6 F2 5 1 100%	40.586152	0.315244E-01
1522.733771	1.88E-01	Q	6 F1 1 1 100%	6 F2 1 1 100%	56.817314	0.344019E-01
1522.793363	8.78E-02	Q	6 F1 1 1 100%	6 F2 2 1 100%	56.817314	0.344019E-01
1523.299267	1.81E+02	Q	6 F1 1 1 100%	6 F2 3 1 100%	56.817314	0.344019E-01
1523.670835	9.02E-02	Q	6 F1 1 1 100%	6 F2 4 1 100%	56.817314	0.344019E-01
1523.687328	2.35E-01	Q	6 F1 1 1 100%	6 F2 5 1 100%	56.817314	0.344019E-01
1503.803353	4.30E-03	P	7 F1 1 1 100%	6 F2 1 1 100%	75.747732	0.361708E-01
1503.799319	1.63E+02	P	7 F1 2 1 100%	6 F2 1 1 100%	75.751765	0.361700E-01
1503.862945	1.64E+02	P	7 F1 1 1 100%	6 F2 2 1 100%	75.747732	0.361708E-01
1503.858912	5.66E-03	P	7 F1 2 1 100%	6 F2 2 1 100%	75.751765	0.361700E-01
1504.368850	8.48E-02	P	7 F1 1 1 100%	6 F2 3 1 100%	75.747732	0.361708E-01
1504.364816	1.78E-01	P	7 F1 2 1 100%	6 F2 3 1 100%	75.751765	0.361700E-01
1504.740418	5.62E-02	P	7 F1 1 1 100%	6 F2 4 1 100%	75.747732	0.361708E-01
1504.736384	1.30E-02	P	7 F1 2 1 100%	6 F2 4 1 100%	75.751765	0.361700E-01
1504.756910	4.32E-03	P	7 F1 1 1 100%	6 F2 5 1 100%	75.747732	0.361708E-01
1504.752877	1.87E-01	P	7 F1 2 1 100%	6 F2 5 1 100%	75.751765	0.361700E-01

Les différentes colonnes de ce tableau représentent :

- **1^{ère} colonne** : La fréquence de transitions rovibrationnelles en cm^{-1} .
- **2^{ème} colonne**: L'intensité calculée pour chaque transition en $\text{atm}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.
- **3^{ème} colonne**: La branche de raie spécifique à chaque transition.
- **4^{ème} colonne et 9^{ème} colonne**: Le nombre quantique rotationnel de niveau vibrationnel inférieur et supérieur respectivement.
- **5^{ème} colonne et 10^{ème} colonne**: La symétrie de niveau vibrationnel inférieur et supérieur respectivement.
- **6^{ème} colonne et 11^{ème} colonne**: l'indice permettant la distinction entre deux niveaux de même symétrie.
- **7^{ème} colonne et 12^{ème} colonne**: l'indice de niveau vibrationnel inférieur et supérieur respectivement.
- **8^{ème} colonne et 13^{ème} colonne**: pourcentage de vibration de niveau inférieur et supérieur respectivement.
- **14^{ème} colonne**: L'énergie de niveau inférieur.

IV-3- Analyse du spectre selon la variation de J_{max} :

Nous nous sommes basé sur la variation de la valeur de J_{max} pour voir comment varie les tests statistiques en fonction de nombre des données expérimentales.

En d'autres termes, nous avons montré que dans l'analyse des fréquences et pour la détermination des paramètres de l'hamiltonien, il vaut mieux avoir le maximum de données expérimentales. En ce qui concerne l'étude statistique basée sur l'augmentation du J_{max} , (voir tableau (IV-4), nous avons montré que quand J_{max} augmente, la fenêtre de fréquences de la bande ν_3 s'élargit, et nous avons illustré ces résultats graphiquement dans la figure (IV-8).

On peut visualiser à l'aide de logiciel SPVIEW un nombre important de spectres. Dans le but de bien visualiser la différences entres les spectres et comme titre d'exemple, on a

visualiser dans la figure (IV-8), que quatre fenêtres de fréquences pour différentes valeurs de J_{max} , (10, 20, 30, 40) , pour vérifier l'effet de J_{max} dans le calcul.

Tableau (IV-4). Effet de la variation de J_{max} sur le calcul du spectre infrarouge de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$.

J_{max}	Nombres de rais calculés	Fréquences minimales	Fréquences maximales	Transition la plus intense	L'intensité sommet
10	671	1492.315037	1550.662593	1547.942578	0.23E+05
15	2009	1477.735024	1563.835246	1547.942578	0.45E+05
20	4349	1462.924535	1576.693935	1547.942578	0.58E+05
25	7674	1447.915448	1589.204526	1547.942578	0.66E+05
30	12222	1432.601289	1601.333585	1547.942578	0.68E+05
35	17099	1416.619282	1613.498278	1547.942578	0.68E+05
40	20741	1400.350453	1626.187819	1547.942578	0.69E+05

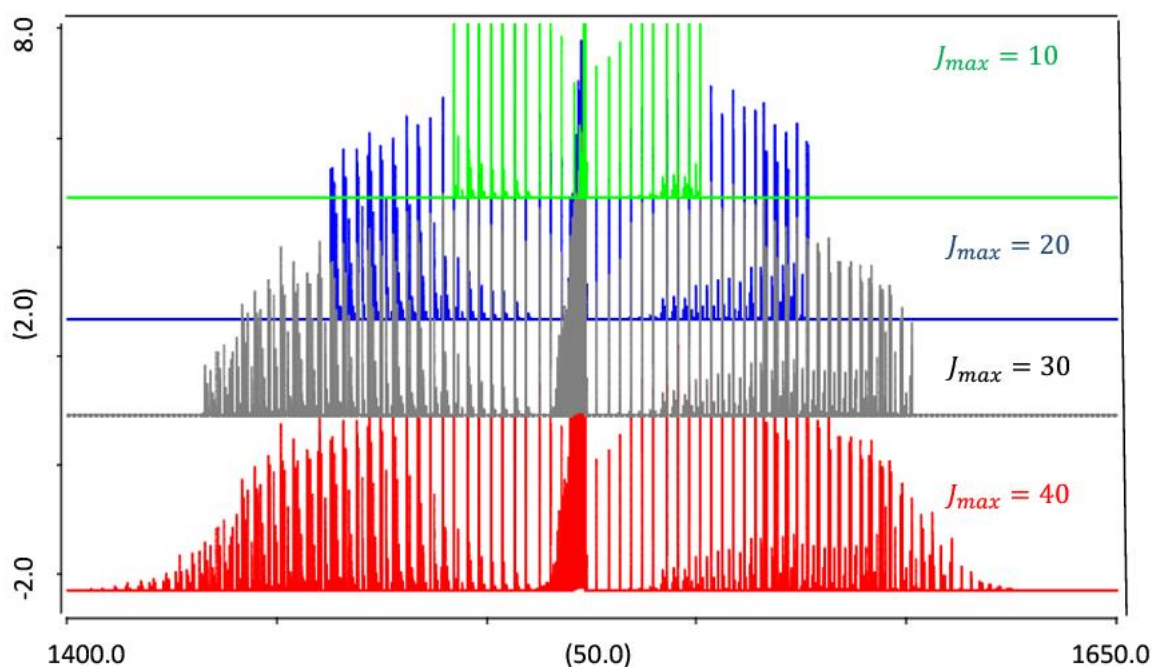


Figure (IV-8). Spectre infrarouge de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ pour différents valeurs de J_{max} .

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE :

Dans ce travail, on a fait une analyse complète du spectre des transitions rovibrationnelles de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$, dans la région (1400 – 1600 cm^{-1}). En utilisant un ensemble de 37 (dont 10 sont relatifs au niveau de base GS) paramètres de l'Hamiltonien développé à l'ordre 6.

Sur la base d'un spectre expérimental [7], et l'utilisation des deux logiciels XTDS et SPVIEW, on a pu attribuer 292 raies, qui nous ont permis ensuite de déterminer 27 paramètres relatifs au niveau ν_3 , avec un $EQM = 0,605.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ très proche de la précision expérimentale, pour une valeur de $J_{max} = 31$.

On a aussi fait une analyse du spectre en fait varier la valeur de nombre quantique rotationnel J_{max} , cette analyse nous permis de voir que la fenêtre des fréquences dépend de la valeur de J_{max} . Cette étude permis d'obtenir toutes les raies observées.

Comme perspectives et sur la base de notre ensemble de 292 ajustements de données expérimentales pour ν_3 de $^{70}\text{GeD}_4$, nous pouvons faire plus tard une analyse globale des intensités et on peut vérifier les ambiguïtés de l'Hamiltonien effectif de l'état triplement dégénéré F_2 , que, et en accord avec la théorie. Puisque aucun des paramètres de type q^2J^5 ne peut être déterminé à partir de données expérimentales d'une manière unique, et ces paramètres ne peuvent pas être considérés comme des constantes spectroscopiques.

***Références
bibliographiques***

Références bibliographiques

- [1] Wave H. Shaffer, Harald H. Nielsen, and L. H. Thomas. Phys. Rev. 56, 895. (November 1939). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.895>
- [2] H.A. Jahn, Proc. R. Soc, A168, 469. (1938). <https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0187>
- [3] K. T. Hecht, J. Mol. Spectrosc, Volume 5, Issues 1–6, Pages 355-389, (1961). [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(61\)90102-3](https://doi.org/10.1016/0022-2852(61)90102-3)
- [4] J. Moret-Bailly, Cah. Phys. 15 -237. (1961)
- [5] K. T. Hecht, J. Mol. Spectrosc, Volume 5, Issues 1–6, , Pages 390-404. (1961). [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(61\)90103-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(61)90103-5)
- [6] J. Moret Bailly, Thèse d'état, Université de Bourgogne, Dijon, France, (1961).
- [7] A. J. Dorney, J. Watson . J. Mol. Spectrosc. Volume 42, Issue 1, Pages 135-148. (April 1972). [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(72\)90150-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(72)90150-6)
- [8] S. M. Kirschner, J. K. G. Watson. J. Mol. Spectrosc. Volume 47, Issue 2, Pages 234-242, (August 1973). [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(73\)90007-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(73)90007-6)
- [9] Irving Ozier. J. Mol. Spectrosc. Volume 53, Issue 3, , Pages 336-345. (December 1974). [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(74\)90070-8](https://doi.org/10.1016/0022-2852(74)90070-8)
- [10] J. C. Hilico, J. P. Champion, G. Pierre. J. Mol. Spectrosc. Volume 60, Issues 1–3, 30, Pages 422-425. (March 1976). [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(76\)90147-8](https://doi.org/10.1016/0022-2852(76)90147-8)
- [11] J. P. Champion, Thèse d'état, Université de Bourgogne, Dijon, France, (1978).
- [12] M. Loete, Thèse d'état, Université de Bourgogne, Dijon, France, (1961).
- [13] Lev Davidovitch Landau et Evgueni Mikhaïlovitch Lifchitz; « Mécanique quantique » ; troisième édition, MIR ; MOSCOU (1974). Réimpression (1984).
- [14] D. S. Scholland, «La symétrie moléculaire » ; collection ''Enseignement de chimie'' GOULLIER VILARS
- [15] P. Barchwitz, « Spectroscopie atomique et moléculaire ». Edition Masson (1971)
- [16] M. Meskine, Mémoire de MAGISTER, Université e SAIDA, Avril (2006).
- [17] M. Loete. Can. J. Phys, 61(8): 1242-1259. (1983). <https://doi.org/10.1139/p83-158>
- [18] M. Meskine, Thèse de DOCTORAT, Université e SAIDA, Janvier (2015).

Références bibliographiques

- [19] J-P. Champion, G. Pierre, F. Michelot, and J. Moret Bailly. Can. J. Phys, 55 512,(1977). <https://doi.org/10.1139/p77-070>
- [20] A. Mourbat, M. Loete, J. Mol. Spectrosc. Volume 189, Issue 1, Pages 16-28. (May 1998). <https://doi.org/10.1006/jmsp.1997.7484>
- [21] S. Toumi, O. Ouardi, , J. C. Hilico, M. Loete, L. R. Brown. Nijmegen; The 17th colloquium on high resolution molecular arnehen; (Netherlands) 9-13 (Septembre 2001).
- [22] J. Moret Bailly, J. Mol. Spectrosc, Volume 15, Issue 3, Pages 344-354. (March 1965). [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(65\)90150-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(65)90150-5).
- [23] J-P. Champion, M. Loete, and G. Pierre. Spherical top spectra. Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium, Academic Press, San Diego, pp.339-422, (1992).
- [24] V. Boudon, J.P. Champion, T. Gabard, M. Loete, F. Michelot, G.Pierre, M. Rotger, C. Wenger, and M. Rey. J. Mol. Spectrosc, Volume 228, Issue 2, Pages 620-634 (December 2004). <https://doi.org/10.1016/j.jms.2004.02.022>
- [25] A. Nikitin, J.P. Champion, and V.G. Tyuterev. J. Mol. Spectrosc, Volume 182, Issue 1, Pages 72-84. (March 1997). <https://doi.org/10.1006/jmsp.1996.7185>
- [26] A. Nikitin, J-P. Champion, and V.G. Tyuterev. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Volume 82, Issues 1-4, Pages 239-249. (Novembre 2003). [https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(03\)00156-0](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(03)00156-0)
- [27] Ch. Wenger, W. Raballand, M. Rotger, and V. Boudon. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Volume 95, Issue 4, Pages 521-538. (November 2005). <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2004.11.012>
- [28] Ch. Wenger, M. Rotger, and V. Boudon. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Volume 74, Issue 5, Pages 621-636, (September 2002). [https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(01\)00275-8](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(01)00275-8)
- [29] Ch. Wenger, M. Rotger, and V. Boudon. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Volume 93, Issue 4, Pages 429-446. (July 2005). <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2004.08.039>
- [30] Ch.Wenger, V.Boudon, M.Rotger, M.Sanzharov, J.-P.Champion. J. Mol. Spectrosc. Volume 251, Issues 1-2, Pages 102-113. (October 2008). <https://doi.org/10.1016/j.jms.2008.01.011>
- [31] G. Pierre, V. Boudon, E.B. MKadmi, H. Burger, D. Bermejo et R. Martinez. J. Mol. Spectrosc. Volume 216, Issue 2, Pages 408-418. (December 2002). <https://doi.org/10.1006/jmsp.2002.8662>
- [32] O. Ouardi, A.Kaarour, and M.Meskine, J. Mol. Spectrosc. Volume 306, , Pages 26-32. (December 2014). <https://doi.org/10.1016/j.jms.2014.10.004>

Références bibliographiques

- [33] O. Ouardi, and A.Kaarour, J. Mol. Spectrosc. [Volume 312](#), , Pages 58-67. (June 2015). <https://doi.org/10.1016/j.jms.2015.03.015>
- [34] M.Loete, J.C.Hilico, A.Valentin, J.Chazelas, L.Henry, J. Mol. Spectrosc. [Volume 99, Issue 1](#), Pages 63-86. (May 1983). [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(83\)90293-X](https://doi.org/10.1016/0022-2852(83)90293-X)
- [35] G. Poussigue, E. Pascaud, and G. Guelachvili, J. Mol. Spectrosc. [Volume 111, Issue 2](#), Pages 235-274. (June 1985). [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(85\)90004-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(85)90004-9)
- [36] W.A. Kreiner, A.G. Robiette, Can. J. Phys. 57(11): 1969-1981, (1979). <https://doi.org/10.1139/p79-270>
- [37] W.A. Kreiner, A.G. Robiette, J. Chem. Phys. 74, 3713-3717 (1981). <https://doi.org/10.1063/1.441599>
- [38] Mohamed Meskine, Abdelkrim Kaarour, Okkacha Ouardi. Can. J. Physics, 2017, 95(6): 535- 47, <https://doi.org/10.1139/cjp-2016-0951>

Résumé. La première étape de ce travail consiste à analyser les positions des raies de transitions rovibrationnelles de la bande ν_3 de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$, qui se trouve dans la fenêtre 1400–1600 cm^{-1} . Dans cette analyse, ou l'Hamiltonien des molécules tétraédriques est développé à l'ordre 6, 37 paramètres (dont 10 relatifs au niveau de base GS) interviennent dans le développement de l'Hamiltonien. L'ensemble des programmes XTDS et SPVIEW, développés à l'institut interdisciplinaire de Bourgogne (ICB Dijon France), sont utilisés dans toutes nos analyses et nos calculs de spectres. L'analyse des 292 données expérimentales nous ont permis de déterminer 27 paramètres relatifs à la bande ν_3 , pour une valeur de $J_{\text{max}}=31$, et avec un $\text{EQM}=0.605 \text{ cm}^{-1}$, très proche de la précision expérimentale.

Mots clé: $^{70}\text{GeD}_4$, Spectre infrarouge à haute résolution, formalisme tétraédrique tensoriel, Analyse des raies rovibrationnelles, XTDS et SPVIEW.

Abstract. We report the analysis of $^{70}\text{GeD}_4$ line positions from high-resolution rovibrational spectra, including accurate lines in the region 1400–1600 cm^{-1} . In this analysis, 292 data points are fitted using an effective Hamiltonian expanded up to the seventh order for the ν_3 fundamental band. For the assignments and analysis, we use the SPVIEW and XTDS software programs that implement the tensorial formalism developed in the Dijon group for tetrahedral molecules. Experimental transitions are assigned up to $J \leq 31$ for the ν_3 cold band. Among the 37 parameters of the effective Hamiltonian for the ν_3 fundamental band (of which 10 are relative to the Ground State (GS or P_0), and 27 are relative to ν_3), 27 relative to ν_3 were fitted. The 27 parameters for ν_3 allow very good simulations to be made. For this study, a total of 292 line positions were used in the least squares adjustment characterized by the root mean square deviation d_{RMS} for line positions: 0.605 cm^{-1} .

Keywords: $^{70}\text{GeD}_4$, high-resolution infrared spectra, tetrahedral tensorial formalism, rovibrational line position analysis, XTDS and SPVIEW.

ملخص. تتمثل الخطوة الأولى من هذا العمل في تحليل مواقع خطوط الطيف الجزيئي للشريط ν_3 من جزيء $^{70}\text{GeD}_4$ ، والذي يقع في إطار 1400-1600 سم⁻¹. في هذا التحليل ، حيث تم تطوير 37 معامل هاميلتون للجزيئات رباعي السطوح للدرجة 6 ، (بما في ذلك 10 نسبة إلى المستوى القاعدي GS). باستخدام برنامجي XTDS و SPVIEW ، التي تم تطويرها في معهد متعدد التخصصات في بورغوني (ICB Dijon France) ، في جميع التحليلات والحسابات الطيفية الخاصة بنا. سمح لنا تحليل 292 خط من البيانات التجريبية بتحديد 27 معامل تتعلق بالشريط ν_3 ، لقيمة العدد الكمي الدوراني الأساسي $J_{\text{max}} = 31$ ، ومع انحراف تربيعي متوسط $\text{EQM} = 0.605 \text{ cm}^{-1}$ ، قريب جدًا من الدقة التجريبية.

الكلمات المفتاحية: $^{70}\text{GeD}_4$ ، الطيف بالأشعة تحت الحمراء عالي الدقة ، شكلية رباعي السطوح ، تحليل خط الاهتزازات ، XTDS و SPVIEW.