

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de
l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université
Dr. Moulay Tahar- Saïda-

Faculté des sciences



Département De Physique
Mémoire De Licence système (L.M.D)
Spécialité Spectroscopie moléculaire
Option physique

Thème

**SPECTRE DES TRANSITIONS ROVIBRATIONNELLES de la
Bande ν_4 (0001-GS) de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$**

Présenté Par :

- ♦ GUERROUDJ ASMAA
- ♦ ABBAD NASSIMA

Encadré Par :

A.KAAROUR

Soutenu le : juin 2015

Promotion 2014-2015

Remerciements

Je tiens tous d'abord a remercier Dieu le tous puissant et miséricordieux, qui

M'a donnée la force et la volonté d'accomplir ce modeste travail.

*Nous tenons à remercier chaleureusement notre promoteur **Mr.KAAROUR***

Pour son aide et son encadrement, ses encouragements et surtout sa

Compréhension durant toute la période de préparation de ce mémoire.

*Nous remercions également l'honorable jury qui a bien voulu examiner notre
Travail.*

Nos remerciements s'étendent également à tous les professeurs qui nous ont
enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos
études

Spécialement : **OUARDI, DJAAFRI, SAADAOUI, MESKINE**

Enfin, je tiens exprimer mes remerciements a tous mes amis de la promotion

Chacun a son nom, et a tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin

A la réalisation de ce modeste travail.

Dédicace

Je dédie le fruit de cet effort aux deux bougies qui ont veillé pour mon avenir :

*A mon adorable maman «**ZOULIKHA** » pour tous les efforts qu'elle a fournis pour devenir ce que j'en suis. Merci pour m'avoir donné cette force de réussir et de toujours aller au bout de ce qu'on entreprend.*

*A mon chère père «**ABDELHAFID**» qui m'a soutenu et a été toujours à mes côtés et m'a permis d'arriver où j'en suis aujourd'hui. C'est son soutien inébranlable qui me mène sur le chemin de la réussite.*

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mon

*Mari «**LAIDAOUI MOHAMED**» qui a joué le rôle dans mon étude.*

*A mes chers frères : **MOURAD, REDA, BACHIR, SID AHMED***

*A toutes mes proches amies : **SOUAD, CHAFIKA, ISMAHANE, ZINEB***

*A mon binôme : **ASMAA** qui a partagé avec moi ce laborieux travail.*

*A tout la famille : **ABBAD et LAIDAOUI***

*A mes grand-mère : **YAMINA, FATIMA ZOHRA***

**Enfin à toute ma promotion du Spectroscopie 2014-2015*

NASSIMA

Dédicace

Je dédie le fruit de cet effort aux deux bougies qui ont veillé pour mon avenir :

*A mon adorable maman «**ZOHRA**» pour tous les efforts qu'elle a fournis pour devenir ce que j'en suis. Merci pour m'avoir donné cette force de réussir et de toujours aller au bout de ce qu'on entreprend.*

*A mon chère père «**MIMOUN**» qui m'a soutenu et a été toujours à mes côtés et m'a permis d'arriver où j'en suis aujourd'hui. C'est son soutien inébranlable qui me mène sur le chemin de la réussite.*

*A mes chers frères: **KHALED, MOURAD, MUSTAPHA,***

ABD SLAM, OUSSAMA

*A mes chères sœurs : **AMINA, FATIMA, ALIA***

*A qui m'a beaucoup aider durant mon cursus et qui ma partagé tous les moments difficiles, à mon adorable sœur : **SAFIA***

A toutes mes proches amies.

*A mon binôme : **NASSIMA** qui a partagé avec moi ce laborieux travail.*

*A toute la famille **GUERROUDJ** et **ABD ELLI***

*A tous ceux qui me sont chers spécialement les petites :**RADIA, HOUDA, ILHAM, ISRAE, ANFAL***

**Enfin à toute ma promotion du Spectroscopie 2014-2015*

ASMAA

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Listes des figures

Liste des tableaux

I. Introduction général.....	1-11
I-1.Spectroscopie	1
I-2.Le rayonnement électromagnétique.....	1
I-3.Notion de théorie des groupes.....	2-3
I-4.La spectroscopie infrarouge.....	3
I-4-1.Le rayonnement infrarouge.....	3-4
I-4-2.Spectre de rotation.....	4
I-5.Nombre quantique et niveaux de rotation	4
I-6.Vibration moléculaires.....	5
I-7.L'énergie de rotation-vibration.....	5-6
I-7-1.Fréquence des transitions.....	6-8
I-7-2.Bandes de vibration.....	8-9
I-7-3.Interaction vibrationnelles.....	9
I-7-4.Modes de vibration.....	9-10
I-8.Spectroscopie de rotation.....	10
I-9.Spectroscopie de vibration.....	10
I -10.étude de vibration.....	10-11
I-11. Le spectre	11
CHAPITRE I : symétrie moléculaire.....	12-28
II-1. Introduction.....	12

II-2.Symétrie et groupe.....	12-18
II-2-1.Symétrie.....	12
II-2-2.Opération de symétrie.....	12-13
II-2-3.éléments de symétrie d'une molécule.....	13-18
II-3.Classification des molécules relative	18-22
II-3-1.Groupes ponctuels.....	18-22
II-3-1-1.Groupes ponctuels de symétrie.....	20-22
II-4.Théorie des groupes.....	22-24
II-5.Représentation, espace et bases.....	25-28
II-5-1.Définition.....	25
II-5-2.Un première espace de représentation.....	25
II-5-3.D'autres espace de représentation.....	25-26
II-5-4.Représentation réductible et irréductible.....	26-28
Chapitre II : étude de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$	29-44
III-1.Introduction de la molécule silane.....	29-31
III-1-1.Efféts de silicium sur la santé	31
III-1-2.Les applications du silane.....	31
III-1-2-1.Pour l'environnement.....	31
III-1-2-2.Dans l'industrie.....	32
III-2.La symétrie de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$	32-41
III-2-1.Les opérations de $^{28}\text{SiH}_4$	32
III-2-2.Les éléments symétrie de $^{28}\text{SiH}_4$	32-34
III-2-2-1.L'identité.....	32
III-2-2-2.La rotation propre C_n	33
III-2-2-3.La rotation impropre S_n	33-34
III-2-2-4.Le plan σ_d	34
III-3.Exemple.....	35-41

III-3-1.Les différentes symétrie de NH ₃	35-41
III-4.Définition de groupe tétraédrique(Td).....	41-44
III-4-1.La molécule Td.....	42
III-4-2.La table de caractère de groupe Td.....	42-44
Chapitre III : étude de la bande ν_4 -GS de ²⁸ SiH ₄	45-64
IV-Etude de la bande ν_4 -GS de la molécule ²⁸ SiH ₄	45-48
IV-1.Utilisation du logiciel XTDS dans le calcul du spectre de la bande ν_4 -GS de la molécule ²⁸ SiH ₄	45
IV- 1-1. Présentation du logiciel XTDS	45-46
IV- 1-2. Création de scripts avec XTDS	46-48
IV-2.Paramètres de l'Hamiltonien.....	48-50
IV-3. Opérateurs Rotationnels	50-51
IV-4. Opérateurs Vibrationnels	51-52
IV-5. Méthodes numériques utilisées dans les analyses des données Expérimentales.....	52
IV-6. Ajustement des paramètres de l'Hamiltonien par la méthode des Moindres carrés itératives	52-55
IV-7.Calcul de spectre ν_4 -GS de la molécule ²⁸ SiH ₄	55-62
IV-7-1 .Paramètres de l'Hamiltonien	55-57
IV-7-2. Spectre calculé.....	58-62
IV-8.Visualisation du spectre simulé par le logiciel XTDS.....	63
IV -9.Visualisation du diagramme énergétique.....	64
Conclusion.....	65

Bibliographie

LISTES DES FIGURES

FIGURE (1) : domaine de l'infrarouge dans le spectre électromagnétique.

Figure (2): diagramme des raies possibles dans une transition $v''=0 \rightarrow v'=1$.

Figure(3) : vibration d'élongation et de déformation angulaires.

Figure(4) : exemple d'opérations de symétrie.

Figure(5) : effet de l'opération de l'axe.

Figure(6) : effet de l'opération de plan.

Figure(7) : l'élément de symétrie par rapport un plan.

Figure(8) : effet de l'opération d'inversion 'i' sur la molécule de SF₆.

Figure(9) : la symétrie par rapport un point 'i'.

Figure(10) : effets des opérations des rotations impropres.

Figure(11) : tableau(1) synoptique des différents groupes ponctuels.

Figure(12) : Procédure dichotomique d'identification du groupe de symétrie d'une molécule. A chaque question (?) la réponse « oui » correspond à une flèche bleue, la réponse « non » à une flèche rouge pointillée.

Figure(13) : la molécule S_iH₄.

Figure(14) : axes de rotation propres C₃.

Figure(15) : axes de rotation impropre S₄.

Figure(16) : le plan σ_d .

Figure(17) : les modes normaux de vibrations de molécule 28SiH₄.

Figure(18): Les paquets XSTD...

Figure(19) : L'application de XTDS

Figure(20) : Ongle céate ajob de XTDS

Figure(21) : comparaison entre les grandeurs microscopiques et macroscopiques.

Figure(22) : relation entre spectre numérique et spectre graphique.

Figure(23) : Spectre calculé Chargé par XTDS.

Figure(24) : Diagramme énergétique de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$.

LISTE DES TABLEAUX

Table (1) : tableau synoptique des différents groupes ponctuels, de leurs éléments de symétrie, ainsi que des molécules leur appartenant.

Table (2) : Table de caractère du groupe C_{2v} .

Table (3) : Table de caractère de groupe C_{3v} de la molécule NH_3 .

Table (4) : Table de caractère de groupe T_d de molécule SiH_4 .

Table (5) : Paramètres de l'Hamiltonien relatifs à la molécule $^{28}SiH_4$.

Table (6) : Extrait du tableau du spectre rovibrationnel relatif à $^{28}SiH_4$.

I- Introduction général :

I-1.Spectroscopie :

La spectroscopie, ou spectrométrie, 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.

On analyse par spectroscopie non seulement la lumière visible, mais aussi le rayonnement électromagnétique dans toutes les gammes de fréquence, les ondes élastiques comme le son ou les ondes sismiques, ou encore des particules (l'usage du terme « spectroscopie » est toutefois inapproprié, car on ne mesure pas à proprement parler l'énergie mais plutôt la masse des particules).

I-2- Le rayonnement électromagnétique :

La région visible du spectre de la lumière solaire ne représente qu'une petite partie du spectre total.

Il existe d'autres régions invisibles caractérisées par des longueurs d'ondes différentes et précisées dans le tableau ci-dessous.

Dans ce même tableau, sont résumées les différentes manières avec lesquelles ces radiations interagissent avec la matière.

Les radiations infrarouges forment un spectre très étendu entre le spectre visible (0.8 mm) et les ondes radio millimétriques.

L'étude de ces radiations devient difficile au-delà de 40 ou 50 mm, à cause de la faiblesse des sources, mais l'infrarouge proche et moyen est déjà très utilisé.

Les infrarouges modifient les vibrations et rotations moléculaires, technique utilisée par la spectroscopie à absorption infrarouge.

Le rayonnement électromagnétique et ses interactions avec la matière peuvent être considérées sous deux aspects différents; en termes de théorie ondulatoire ou bien de théorie quantique.

I-3-Notion de théorie des groupes :

La remarque la plus importante que l'on peut faire au sujet de la collection

D'électrons et de noyaux qui constituent une molécule est, que les positions des noyaux les uns par rapport aux autres définissent une infrastructure presque rigide qui donne à la molécule une structure géométrique de solide.

C'est l'un des faits fondamentaux de la chimie que de telles descriptions aient un sens, bien que l'on sache que les noyaux ne sont pas liés de manière absolument rigide les uns aux autres.

Ce fait est à la base de l'approximation de **Born-Oppenheimer**, point de départ de l'étude théorique des molécules.

Cette approximation divise en trois le problème de la dynamique des particules constituant une molécule:

- Translations et rotations de l'infrastructure moléculaire prise dans son ensemble;
- vibrations des noyaux autour de leur position d'équilibre dans l'infrastructure;
- Mouvements des électrons relativement à l'infrastructure moléculaire.

Une séparation aussi nette du mouvement total d'une molécule en parties

Indépendantes est, évidemment, une approximation. Il n'en reste pas moins que c'est une très bonne approximation et, qu'elle conduit à une interprétation de nombreuses propriétés moléculaires.

La description des mouvements des électrons d'une part, des vibrations de toute la molécule d'autre part, se fait en prenant pour référence l'état d'équilibre de l'infrastructure formée par les noyaux de la molécule.

La symétrie de cette infrastructure dans son état d'équilibre détermine, d'une façon très précise, la nature qualitative des états vibratoires et électroniques possibles ainsi que les transitions qui peuvent se produire entre ces états.

La théorie mathématique des groupes nous donne une méthode systématique pour décrire cette symétrie et pour analyser ces conséquences; elle fournit à l'expérimentateur un outil pour interpréter et expliquer ses résultats d'expérience, et au théoricien, un guide indispensable pour affronter le problème complexe de la corrélation des résultats expérimentaux avec la structure des molécules.

Il découle de cette théorie, d'une part, une méthode systématique de "classification" des états électroniques et vibratoires d'une molécule, qu'ils soient fondamentaux ou excités, d'autre part une méthode de détermination des "règles de sélection" qui régissent les transitions entre ces divers états. Cette théorie peut, par exemple, nous dire avec précision combien de bandes de forte intensité devraient être observées dans le spectre infrarouge d'une molécule d'un certain type.

La théorie fournit une base de concepts grâce auxquels le lien qui unit les propriétés d'une molécule et sa symétrie, peut être mis en évidence.

Un des premiers exemples de cette utilisation de la théorie des groupes a été son application à l'étude des vibrations moléculaires; un exemple plus récent est l'interprétation des structures électroniques et des spectres complexes de métaux de transition. [1]

I-4-LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

I-4-1-Le rayonnement infrarouge :

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par : **Frédéric Wilhelm Herschel**. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes.

Le domaine infrarouges 'étend de 0,8 μm à 1000 μm .

Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}) (**Figure 1**).

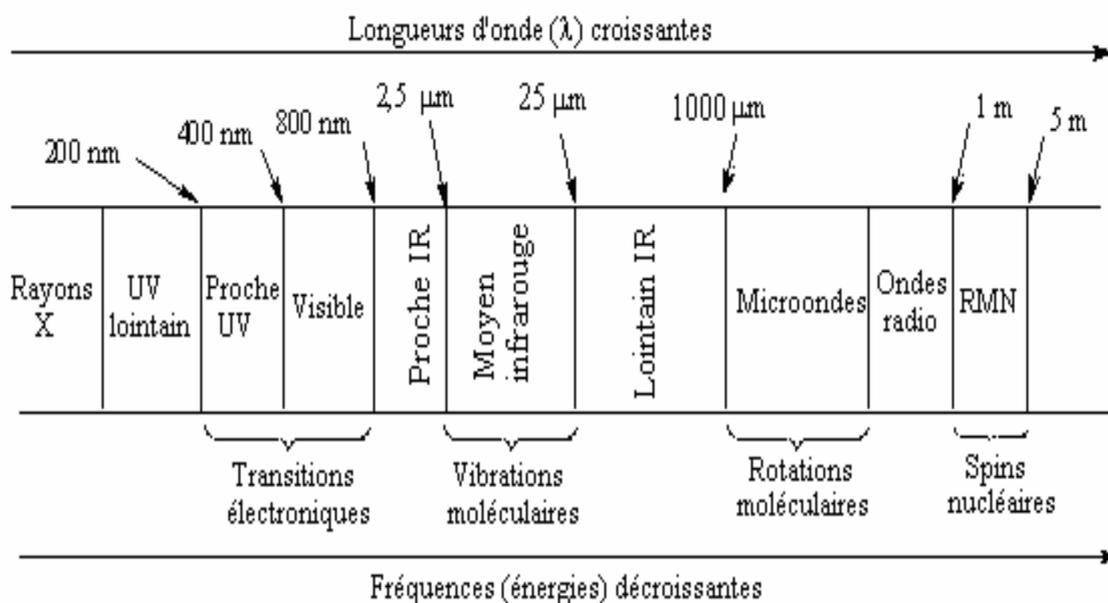


Figure 1 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

Les radiations infrarouges traversent facilement l'atmosphère, même brumeuse.

On Utilise cette propriété en photographie aérienne, pour prendre des vues

Panoramiques par temps couvert.

L'infrarouge sert aussi au chauffage domestique Ou industriel et au séchage des vernis et peintures, du bois, des cuirs, des papiers et Pellicules photographiques, à la déshydratation des fruits et légumes.

L'une des applications militaires les plus importantes concerne l'autoguidage par infrarouge des missiles.

L'infrarouge peut aussi servir pour les appareils de visée nocturne. En thérapie, les rayons infrarouges activent les processus cellulaires, en particulier la cicatrisation.

Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence.

Même si les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyenne IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé.

Les spectromètres IR sont construits à partir d'éléments principaux, avec quelques différences au niveau des matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine de l'IR exploité et selon le type d'interaction entre la matière et le rayonnement. [2]

I-4-2-Spectres de rotation :

On classe les molécules (après analyse de leurs éléments de symétrie) en quatre catégories :

- les molécules linéaires : un des moments d'inertie est nul.
Les niveaux D'énergie ont même expression que dans le cas des molécules diatomiques.
- les toupies sphériques : les trois moments d'inertie sont égaux ; le moment Dipolaire est nul ; elles n'ont pas de spectre de rotation en absorption.
- les toupies symétriques : deux moments d'inertie égaux ; non linéaires et ayant un axe de symétrie supérieur à deux.
- les toupies asymétriques : les trois moments d'inertie sont différents.

I-5-Nombres quantiques et niveau de rotation :

Le mouvement de rotation d'une molécule est caractérisé par trois nombres quantiques K, J et M qui mesure respectivement la composante du moment cinétique sur un axe Oz lié à la molécule.

Dans le cas des toupies sphériques, l'énergie de rotation est indépendante de J, et vaut pour les molécules linéaires :

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

Dans le cas des toupies symétriques, l'énergie de rotation dépend de J et K et vaut :

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_x} \right) K^2 \quad (2)$$

Avec :

I_x et I_z moments d'inertie suivant les axes O_x et O_z .

Avec une toupie asymétrique les calculs sont beaucoup plus complexes.

I-6-Vibrations moléculaires :

Les calculs des énergies de vibration pour une molécule polyatomique sont très complexes, car les N atomes qui la composent forment un système de N oscillateurs couplés.

Un tel système possède 3N degrés de liberté dont 3 pour la rotation et 3 pour la Translation, il reste donc 3N-6 mouvements internes constituant les **vibrations Fondamentales** (3N-5 pour les molécules linéaires).

Le mouvement résulte donc de la superposition de (3N-6) vibrations, et pour chacune d'elles, les atomes effectuent des oscillations de même fréquence, fréquence toutefois différente suivant les vibrations.

Notons que des considérations de symétrie jouent un rôle primordial dans la Détermination des vibrations fondamentales, et on peut même dans certains cas prévoir la forme des vibrations. Ces considérations permettent également de déterminer les **vibrations actives**.

En effet, l'émission ou l'absorption de raies vibrationnelles exigent qu'il y ait Variation du moment dipolaire électrique de la molécule au cours de l'oscillation.

L'analyse du spectre infrarouge et le dénombrement des bandes fondamentales de vibration-rotation apportent donc de sérieux renseignements sur la symétrie de la molécule, ce qui peut permettre de lever l'indétermination entre plusieurs structures possibles.

Enfin, on peut reconnaître le mode symétrie d'une oscillation en analysant la Structure rotationnelle de la bande de vibration-rotation correspondante.

I-7-L'énergie de rotation-vibration :

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.

La solution obtenue pour l'énergie est de la forme :

$$E_{vj} = E_{vib} + E_{rot}$$

Par ailleurs, il existe aussi une dépendance vibrationnelle de l'énergie de rotation liée à la déformation de la molécule sous l'effet de la vibration. Ainsi, en restant dans l'état électronique fondamental, la molécule de CO peut absorber des radiations infrarouges.

Les transitions mettent alors en jeu des niveaux d'énergie différents. Si E'' est l'énergie du niveau absorbant et E' l'énergie du niveau excité atteint après absorption, on a :

$$\frac{E''}{hc}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_0\left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) + B'' J''(J''+1) \quad (3)$$

$$\frac{E'}{hc}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_0\left(\nu' + \frac{1}{2}\right) + B' J' (J'+1) \quad (4)$$

Dans chacune de ces deux équations, le premier terme représente l'énergie de vibration et le second l'énergie de rotation.

$\bar{\nu}_0$ est le nombre d'onde de la vibration de la molécule Diatomique considérée comme un oscillateur harmonique, dans l'état électronique étudié, B' et B'' sont respectivement les constantes de rotation des états vibrationnels v' et v'' exprimées en cm^{-1} .

Chaque constante de rotation dépend du moment d'inertie de la molécule dans l'état considéré, ce moment d'inertie variant d'un état à l'autre du fait de l'augmentation de l'amplitude de la vibration quand v augmente. Ainsi :

$$B' = \frac{h}{8\pi^2 I' C} \quad (5)$$

$$B'' = \frac{h}{8\pi^2 I'' C} \quad (6)$$

Avec :

$$I = \mu \cdot r^2 \quad (7)$$

I : représente le moment d'inertie.

C : la célérité de la lumière.

h : la constante de Planck.

μ : la masse réduite.

r : la distance internucléaire.

I-7-1-Fréquences des transitions :

Pour qu'une transition de rotation-vibration entre les niveaux $(v'', J'') \rightarrow (v', J')$ soit observée, il faut d'abord que la transition satisfasse aux règles de sélection vibrationnelles, autrement dit qu'elle appartienne à une bande permise.

Il faut ensuite que la transition soit permise par les règles de sélection rotationnelles de la bande considérée. En absorption, ces règles de sélection sont :

- pour la vibration, $\Delta v = v' - v'' = +1, +2, \dots$ ¹ (8)

- pour la rotation, $\Delta J = J' - J'' = \pm 1$ (9)

Cette dernière règle est valable pour toutes les molécules diatomiques usuelles à l'exception de NO.

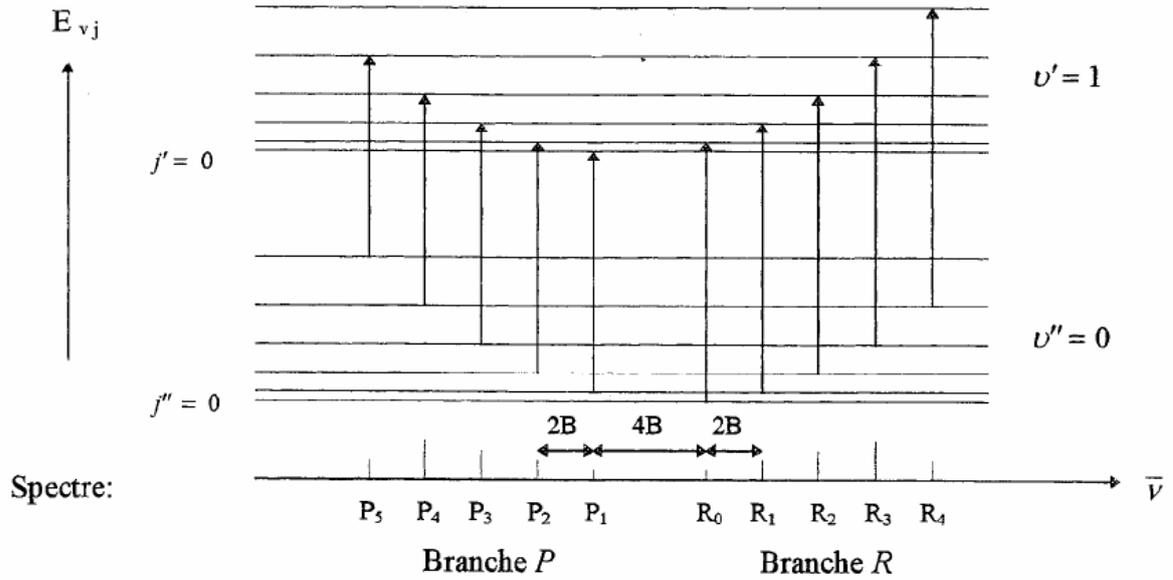


Fig 2 : Diagramme des raies possibles dans une transition $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$.

L'ensemble des raies pour lesquelles $\Delta J = +1$ constitue la branche R et l'ensemble des raies pour lesquelles $\Delta J = -1$ constitue la branche P (voir figure 2).

Les nombres d'onde des raies constituant les branches R et P sont :

$$\mathbf{J'' \rightarrow J' = J'' + 1}$$

$$\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_0 + 2B' + (3B' - B'') J'' + (B' - B'') J''^2 \quad (10)$$

$$\mathbf{J'' \rightarrow J' = J'' - 1}$$

$$\bar{\nu}_P = \bar{\nu}_0 + (B' - B'') J'' + (B' - B'') J''^2 \quad (11)$$

Par un choix judicieux des combinaisons des relations 10 et 11 on peut mettre en évidence les constantes rotationnelles B' et B'' :

$$\bar{\nu}_R(J''-1) - \bar{\nu}_P(J''+1) = 2B'' (2J'' + 1) \quad (12)$$

$$\bar{\nu}_R(J'') - \bar{\nu}_P(J'') = 2B' (2J'' + 1) \quad (13)$$

Les différences $\bar{\nu}_R - \bar{\nu}_P$ considérées varient linéairement en fonction de $(2J''+1)$.

Les constantes rotationnelles s'obtiennent à partir des coefficients directeurs des pentes et peuvent être déterminées expérimentalement.

En fait, ce modèle s'avère peu performant pour rendre compte de la variation des nombres d'onde rotationnels. On peut l'améliorer en tenant compte de la distorsion centrifuge.

En appelant D le coefficient de distorsion centrifuge, les équations (14) et (15) deviennent :

$$\frac{E''}{hc}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_0\left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) + B'' J'' (J'' + 1) - D'' J''^2 (J'' + 1)^2 \quad (14)$$

$$\frac{E'}{hc}(\text{cm}^{-1}) = \bar{\nu}_0\left(\nu' + \frac{1}{2}\right) + B' J' (J' + 1) - D' J'^2 (J' + 1)^2 \quad (15)$$

La transition entre deux niveaux rovibrationnels $(\bar{\nu}' = 0, J'') \rightarrow (\bar{\nu}'' = 1, J')$ est donnée par la relation :

$$\frac{\Delta E}{hc} = \bar{\nu}' + B' J' (J' + 1) - D' J'^2 (J' + 1)^2 - B'' J'' (J'' + 1) + D'' J''^2 (J'' + 1)^2 \quad (16)$$

Avec les mêmes règles de transition, c'est-à-dire $\Delta J = +1$ pour la branche R et $\Delta J = -1$ pour la branche P.

De la même manière, les constantes rotationnelles B' et B'', D' et D'' s'obtiennent expérimentalement à partir des relations suivantes : [3]

$$\frac{\bar{\nu}_{r, (J-1)} - \bar{\nu}_{p, (J''+1)}}{(2J''+1)} = (2B'' - 3D'') - D'' (2J'' + 1)^2 \quad (17)$$

$$\frac{\bar{\nu}_{r, (J)} - \bar{\nu}_{p, (J'')}}{(2J''+1)} = (2B'' - 3D'') - D'' (2J'' + 1)^2 \quad (18)$$

I-7-2-BANDES DE VIBRATION-ROTATION DANS L'INFRAROUGE :

L'énergie mécanique d'une molécule isolée résulte de la réunion de trois termes quantifiés indépendants correspondant à son énergie de rotation E_{Rot} , de vibration E_{Vib} et électronique moléculaire E_{Elec} .

$$\mathbf{E}_{\text{Tot}} = \mathbf{E}_{\text{Rot}} + \mathbf{E}_{\text{Vib}} + \mathbf{E}_{\text{Elec}} \quad (19)$$

Les valeurs de ces énergies sont très différentes entre elles.

Comme la plupart des échantillons sont sous forme condensée liquide ou solide plutôt que d'espèces isolées, il se produit de nombreuses interactions dipôle-dipôle qui perturbe les niveaux d'énergie, donc les longueurs d'onde d'absorption. On est donc toujours en présence de spectres formés de pics élargis appelés bandes, pouvant s'étendre sur des dizaines de cm^{-1} qu'aucun appareil ne permet de décomposer en transitions individuelles.

Pour les petites molécules di- ou triatomiques à l'état gazeux sous faible pression, la situation est différente.

On observe des spectres qui permettent de distinguer les divers états énergétiques sous forme de bandes fines et régulières.

I-7-3-INTERACTIONS VIBRATIONNELLES :

Pour modéliser les vibrations des liaisons, on se réfère à l'oscillateur harmonique, ensemble formé par deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan et réunies par un ressort. Si on écarte les deux masses d'une valeur x_0 par rapport à la distance d'équilibre r_e , et qu'on relâche le système, celui-ci se met à osciller avec une période qui est fonction de la constante de raideur du ressort k ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) et des masses en présence.

On calcule la fréquence à partir de la loi de Hooke :

$$\nu_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K/\mu} \quad (20)$$

Avec :
$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

μ : représente la masse réduite du système.

Le modèle précédent est utilisable à l'échelle de la liaison chimique, à condition de faire intervenir l'aspect quantique qui régit les espèces aux dimensions atomiques.

Une liaison dont la fréquence de vibration est ν , pourra absorber une radiation lumineuse à condition que sa fréquence soit identique.

Son énergie s'accroîtra du quantum $\Delta E = h\nu$. Selon cette théorie l'expression suivante donne les valeurs possibles de E_{vib} :

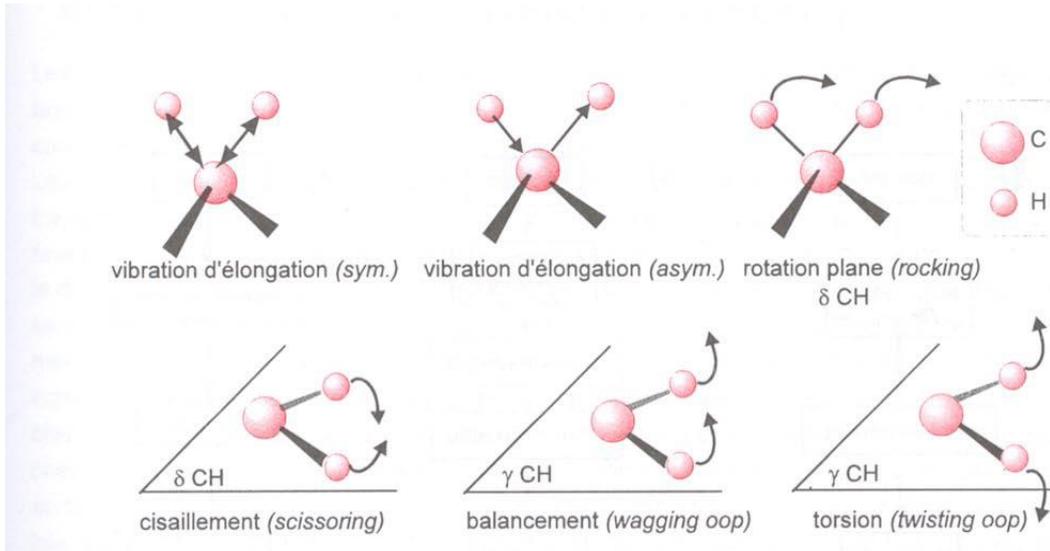
$$E = h \nu (v + 1/2) \quad (21)$$

$V = 0, 1, 2, \dots$ est appelé nombre quantique de vibration.

A température ordinaire, les molécules sont encore dans l'état non excité $V=0$.

I-7-4-MODES DE VIBRATION :

Les mouvements moléculaires les plus connus sont les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformations angulaires. Elles sont représentées sur la figure (3).



Figure(3) : Vibrations d'élongation et de déformation angulaires.

I-8-Spectroscopie de rotation :

Le domaine de la spectroscopie de la rotation se limite aux micro-ondes ; les transition se font entre les niveaux rotationnelles d'un niveau vibrationnel, tout en respectant les règles de sélection.

I-9-Spectroscopie de vibration :

La spectroscopie vibrationnelle d'une molécule composée de n -atomes a $3n$ degrés de liberté, dont six sont des translations et des rotations de la molécule elle-même.

Cela laisse $3n-6$ degrés de liberté de la vibration ($3n-5$ si la molécule est linéaire).

Les modes de vibration sont souvent donnés par des noms descriptifs qui décrit les différentes déformations de la molécule (flexions, ciseaux, bascule et de torsion).

I-10-Étude des vibrations :

Les vibrations incessantes des noyaux autour de leur position d'équilibre peuvent être décomposées en une superposition de mouvements simples :

les modes normaux.

On peut montrer que pour chaque molécule présentes des modes normaux de vibration et chaque mode est représenté par RI du groupe ponctuel de la molécule en question.

Pour les déterminer, la méthode la plus générale consiste à réduire la représentation constituée de tous les mouvements atomiques possibles. Chaque atome y apporte trois vecteurs déplacement ; selon x , y et z .

Une molécule à n atomes présente donc $3n$ modes de déplacement.

On doit leur retirer les déplacements d'ensemble ; les translations (représentations de base x , y , z ou T_x, T_y et T_z dans les tables caractères) et les rotations (R_x , R_y et R_z).

Il ne reste alors plus que les modes normaux de vibration, au nombre de $3n-6$. Ce nombre est réduit à $3n-5$ dans le cas des molécules linéaires.

En effet, la rotation d'ensemble autour de l'axe moléculaire est \perp invisible \perp . [4]

I-11.Le spectre :

Lorsqu'une molécule est chauffée ou elle subit une décharge électrique, un de ses électrons de sa couche périphérique, ou plus rarement des couches Internes, passe du niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur appelé : Niveau excité.

Ce phénomène s'appelle l'absorption. Lorsque l'électron redescend, il émet de nouveau de l'énergie sous forme lumineuse, (photon) C'est l'émission.

Un spectre constitue l'ensemble des raies résultant de la décomposition d'une lumière complexe et, plus généralement, il montre également la répartition de l'intensité en fonction de la fréquence de l'énergie.

Il existe deux types des spectres :

-le spectre d'absorption :

Les atomes peuvent non seulement émettre de la lumière mais également en absorber.

On peut constater ceci en faisant passer de la lumière blanche à travers un gaz froid avant de la disperser par un prisme.

Lorsqu'un gaz à basse pression et à basse température est traversé par de la lumière blanche, le spectre de la lumière transmise est constitué de raies noires se détachant sur le fond coloré du spectre de la lumière blanche : c'est un spectre de raies d'absorption.

La propriété importante de ce spectre de raies d'absorption est que ses raies se produisent au même endroit que les raies d'émission : le gaz absorbe les radiations qu'il serait capable d'émettre s'il était chaud.

-Spectre d'émission :

Si on analyse la lumière émise par une lampe à vapeur de sodium (gaz peu dense et chaud) à l'aide d'un prisme, on constate que le spectre de la lumière émise est constitué de deux raies fines très intenses dans la partie jaune du spectre, se détachant sur fond noir.

Un gaz, à basse pression et à température élevée, émet une lumière constituée d'un nombre restreint de radiations : on obtient un spectre de raies d'émission.

II-1. Introduction :

Une opération de symétrie est un déplacement, selon des règles bien définies, d'un point ou d'un ensemble de points, par rapport à un élément géométrique qui peut être un point (centre), une droite (axe) ou un plan.

Bien que l'opération soit toujours liée logiquement à l'élément, il convient de ne pas confondre ces deux notions. Le symbole mathématique de l'opération est l'opérateur.

Le produit \hat{O} de deux (ou plusieurs) opérations $\hat{O}1$ et $\hat{O}2$ est l'opération résultant de l'exécution successive de ces opérations ; symboliquement

$\hat{O} = \hat{O}1.\hat{O}2$ signifie qu'on a transformé un objet selon $\hat{O}2$ puis que le résultat obtenu est à son tour transformé selon $\hat{O}1$.

Si une molécule coïncide avec elle-même après avoir subi une opération de Symétrie \hat{O} par rapport à un élément O, on dit qu'elle admet cet élément O comme élément de symétrie.

Dans la suite, pour ne pas alourdir l'écriture, on utilisera le même symbole pour désigner l'élément et l'opération.

L'opération identité, en général notée E correspond à la transformation de chaque point en lui-même. [5]

II-2. Symétries et Groupes:

II-2-1 .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.

II-2-2. Opérations de symétrie :

L'opération de symétrie c'est le mouvement de déplacement d'un objet le conduisant soit à une position équivalente soit à une position identique.

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 :

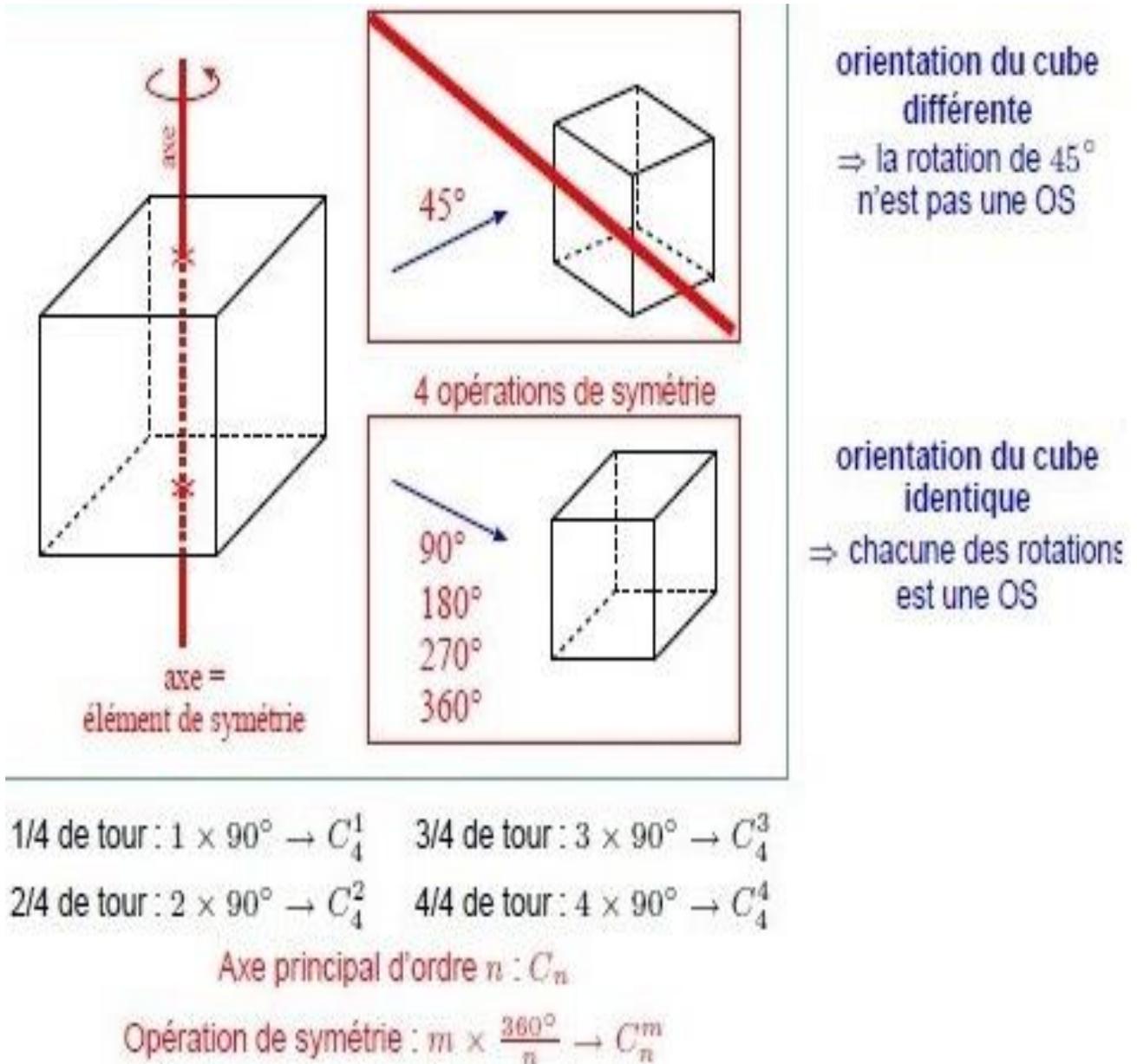


Figure. (4) : Exemple d'opération de symétrie.

II-2-3. Eléments de symétrie d'une molécule :

- Opération E :

Elle consiste à laisser la molécule inchangée. Le symbole E utilisé pour désigner cette opération viendrait de l'allemand Einheit (unité).

- Opération C_n :

L'opération C_n consiste à appliquer à la molécule une rotation de $2\pi/n$ dans le sens des aiguilles d'une montre. Si on obtient, après la rotation de $2\pi/n$, une molécule qu'il est

impossible de la distinguer de la molécule de départ, on a affaire à un axe de rotation d'ordre¹ n. Si la molécule possède plusieurs axes de symétrie, l'axe qui a la valeur n la plus élevée est l'axe principal : exemple le cas de la molécule du benzène (elle contient un nombre élevé d'axes de rotations, à savoir un axe C_6 , un axe C_3 , un axe C_6 et 6 axes C_2'' et C_2').

L'axe C_6 est l'axe principal.

La rotation de 180° autour d'un axe est noté C_2^1 .

L'application successive de deux rotations de 180° est noté C_2^2 , il vient $C_2^1 \cdot C_2^1 = C_2^2 = E$. La rotation dans le sens contraire des aiguille d'une montre est notée C_2^{-1} .

En général un axe d'ordre pair supérieur à 2 contient des axes d'ordre pair moins élevé. Ainsi C_8 contient des axes C_4 et C_2 .

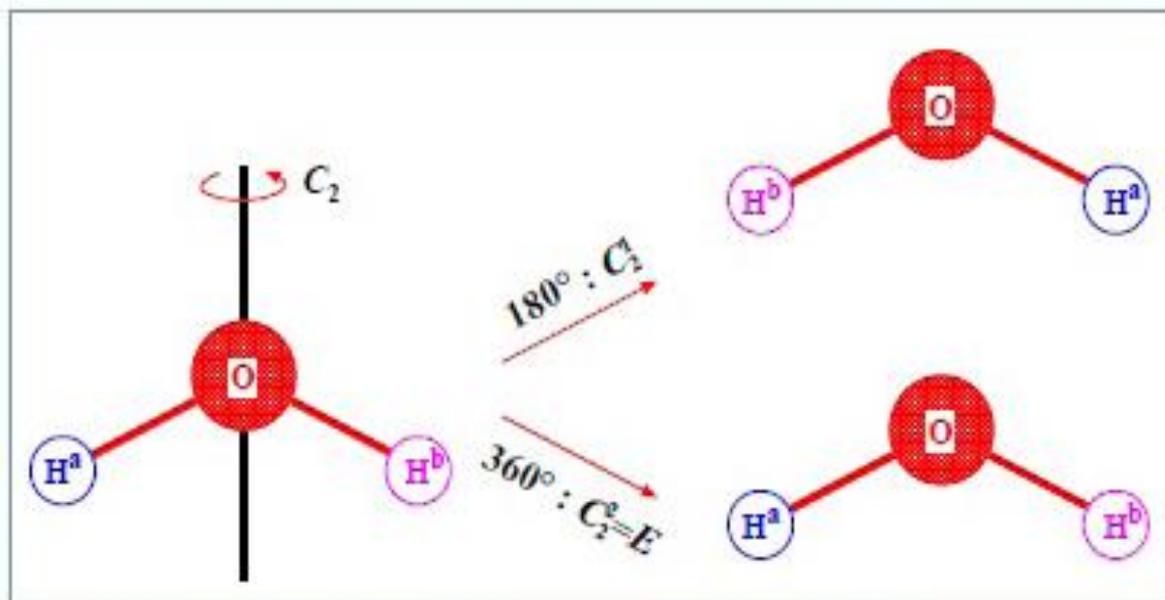
De façon générale. On peut écrire :

$$C_n^k = C_n C_n \dots C_n \text{ (k fois)}$$

$$C_n^n = E$$

$$C_n \cdot C_n^{-1} = C_n^{-1} \cdot C_n = E$$

¹ Stricto sensu, la molécule n'est pas identique à la molécule de départ mais on se peut la sauf en numérotant les atomes.



l'axe C_2 engendre une seule OS : C_2^1

Figure (5) : Effet de l'opération de l'axe.

- Opération σ :

Elle consiste à considérer la réflexion de la molécule dans un plan (un miroir) passant par le centre de cette dernière.

Si les atomes sont dans des positions équivalentes après réflexion dans un plan et si les deux molécules (obtenues avant et après application de l'opération de symétrie) ne peuvent être distinguées, il s'agit d'une opération de symétrie.

Notons que $\sigma^2 = E$ et l'opération σ coïncide avec son inverse.

Les plans de réflexion sont généralement affectés des indices V (vertical) h (horizontal) et d (dièdre).

² La lettre grecque σ viendrait de l'allemand spiegel (miroir)

Les plans σ_v contiennent cet axe mais aussi les axes C_2' qui lui sont perpendiculaires.

Les plans σ_d sont aussi verticaux et contiennent l'axe principal ainsi que les axes de symétrie C_2'' qui lui sont perpendiculaires.

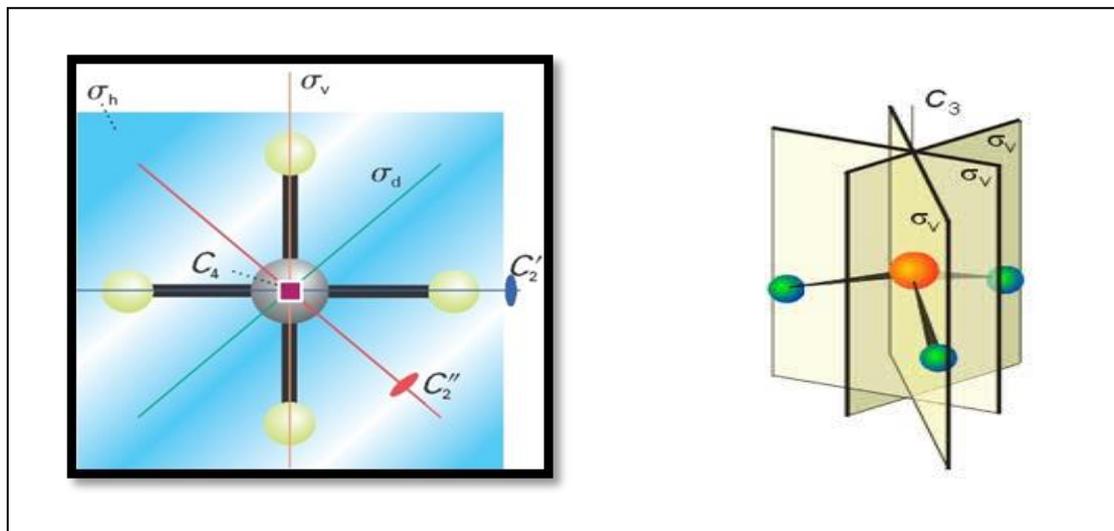


Figure (6) : Effet de l'opération de plan.

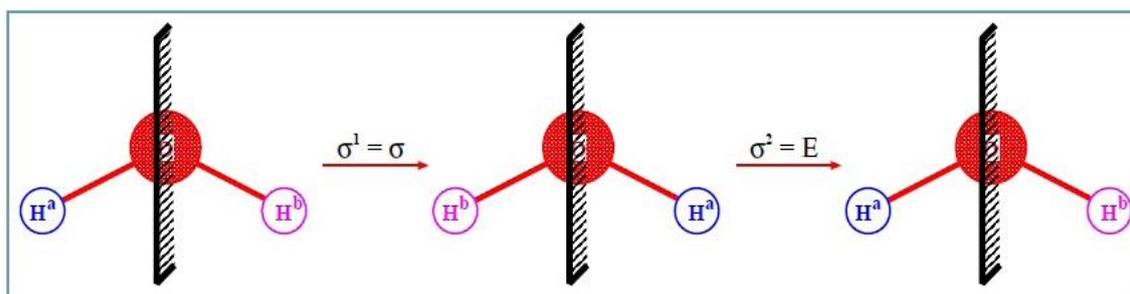
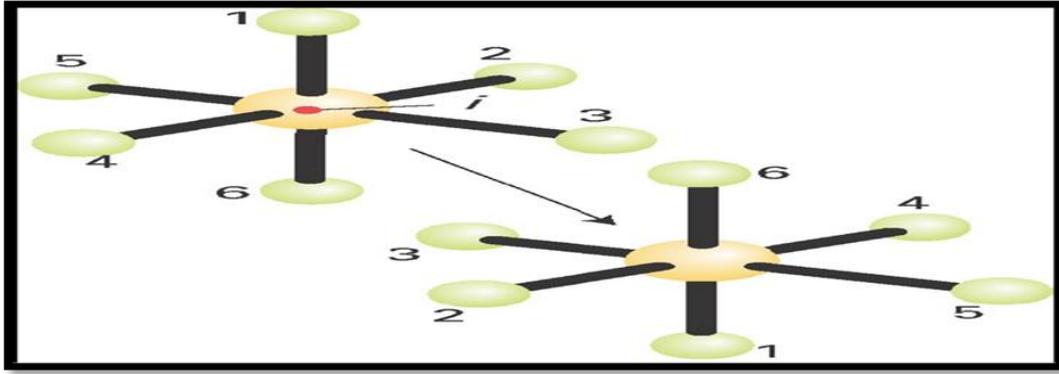


Figure (7) : L'élément de symétrie par rapport un plan.

- 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(8) : Effet de l'opération d'inversion i sur la molécule de SF_6 .

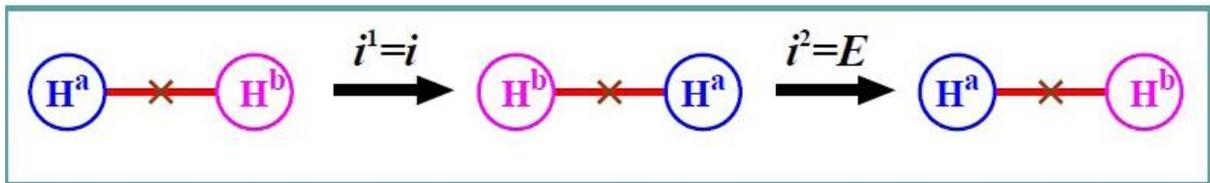
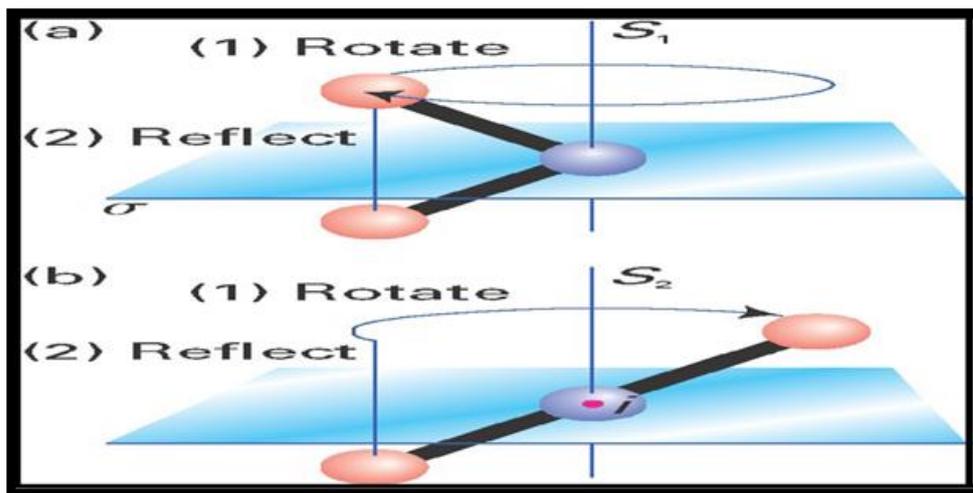


Figure (9) : La symétrie par rapport un point i .

- 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(10) : Effets des opérations des Rotations impropres.

Element de symmetries	Operation
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	Reflex ion / plan
Plan horizontal, σ_h	Reflex ion / plan
Centre diversion, I	Inversion
Aurum, E	Ne rien faire à la molécule

II-3. Classification des molécules relative à leur symétrie :

II-3-1. Groupes ponctuels :

Une molécule ne peut posséder tous les éléments de symétrie, aussi on groupe les molécules possédant les mêmes éléments de symétrie, et on les classe par rapport à ces éléments. Ces groupes de symétrie sont appelés **groupes ponctuels** (car il y a au moins un point dans la molécule qui est inchangé).

- 1). C_1 contient seulement l'identité.
- 2). C_i contient l'identité et un centre d'inversion.
- 3). C_s contient l'identité et un plan de réflexion.
- 4). C_n contient l'identité et un axe de rotation d'ordre n.
- 5). C_{nv} contient l'identité, un axe de rotation d'ordre n et n miroirs σ_v .
- 6). C_{nh} contient l'identité, un axe de rotation d'ordre n et 1 miroir σ_h .
- 7). D_n contient l'identité, un axe de rotation d'ordre n et n axes d'ordres 2.
- 8). D_{nh} comme D_n avec en plus un miroir σ_h .
- 9). D_{nd} comme D_n avec en plus n miroirs σ_d .
- 10). S_n contient l'identité et un axe impropre d'ordre n.

Les groupes suivants sont les groupes cubiques qui contiennent plusieurs axes principaux. Ils sont séparés en groupes tétraédriques et octaédriques. Il existe également le groupe icosaédrique qui n'est pas liste ici.

- 11). T_d contient tous les éléments de symétrie d'un tétraèdre régulier : 8 axes d'ordres 3, 3 d'ordres 2, 6 σ_d et 6 axes impropres d'ordres 4.
- 12). T comme T_d mais sans miroirs.
- 13). T_h comme T avec en plus un centre d'inversion.
- 14). O_h contient tous les éléments de symétrie d'un octaèdre régulier : 6 axes d'ordres 4, 8 d'ordres 3, 6 d'ordres 2, 8 axes impropres d'ordres 6, 6 d'ordres 4, 3 σ_h , 6 σ_d et un centre d'inversion.
- 15). O comme O_h mais sans les plans de réflexions. [6]

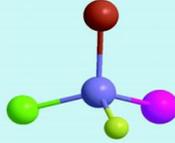
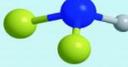
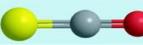
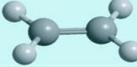
Point group	Symmetry elements	Shape	Examples
C_1	E		SiClBrF
C_2	E, C_2		H ₂ O ₂
C_s	E, σ		NHF ₂
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$		H ₂ O, SO ₂ Cl ₂
C_{3v}	$E, 2C_3, 3\sigma_v$		NH ₃ , PCl ₃ , POCl ₃
$C_{\infty v}$	$E, C_2, 2C_\phi, \infty\sigma_v$		CO, HCl, OCS
D_{2h}	$E, 3C_2, i, 3\sigma$		N ₂ O ₄ , B ₂ H ₆
D_{3h}	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$		BF ₃ , PCl ₅
D_{4h}	$E, 2C_4, C_2, 2C'_2, 2C''_2, i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$		XeF ₄ , <i>trans</i> -[MA ₄ B ₂]
$D_{\infty h}$	$E, 2\infty C'_2, 2C_\phi, i, \infty\sigma_v, 2S_\phi$		H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₂
T_d	$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$		CH ₄ , SiCl ₄
O_h	$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2, i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$		SF ₆

Figure (11): Tableau(1) synoptique des différents groupes ponctuels, de leurs éléments de symétrie, ainsi que des molécules leur appartenant [6].

II-3-1-1 .Les groupes ponctuels de symétrie :

Nous venons de voir qu'en combinant convenablement des opérations de symétrie on obtenait un groupe ponctuel .Toutes les combinaisons ne sont pas possibles : par exemple, une molécule ne peut orienter un axe C_3 et un autre axe C_4 colinéaires enfin, plusieurs combinaisons impliquent souvent l'existence d'autre éléments.

Nous avons déjà vu que deux C_2 perpendiculaires engendrent un troisième C_2 perpendiculaire aux deux autres : Si une molécule possède un axe $C_2(z)$ et un $\sigma_v(x y)$ perpendiculaire à $C_2(z)$, elle présentera ainsi l'élément i , etc.....la nomenclature tient compte de tout cela et donne le nombre minimum d'éléments à connaître .pour définir complètement le groupe.

1)-les groupes C_n :

Quand il n'existe qu'un axe C_n et aucun autre élément de symétrie à part I , on dit que l'objet appartient au groupe ponctuel C_n .

2)-les groupes S_n :

Seulement un axe impropre S_n .ces groupes ne sont utilisés que pour n pair, car pour n impair ils se ramènent à d'autres groupes.

S_2 : équivalent à i est noté C_i Ex : ClBrHC-CHBrCl trans.

S_4 : implique C_2 .

S_6 : implique C_3 et i etc.

3)-les groupes C_{nv} :

Une axe C_n et n plans verticaux σ_v passant par l'axe

C_{1v} : un seul plan de symétrie, ce qui s'écrit conventionnellement C_s .

C_{2v} : H2O ion formicantes HCOO- "ionique".

C_{3v} : NH3; CH3Cl; ∞

C_{4v} : PtCL4

C_{5v} : les molécules X_5Y_{10} non planes.

$C_{\infty v}$: les molécules linéaires asymétriques (HCN).

4)-les groupes D_n :

Un axe C_n plus n axes C_2 répartis régulièrement dans un plan perpendiculaire à C_n , le symbole D vient du mot "dièdre".

D_1 : équivalent à C_2 ;

D_2 : souvent désigné par V (de *vierergruppe* ; $D_2 \equiv V$).

5)-les groupes C_{nh} :

Un axe C_n plus un plan σ_h perpendiculaire à C_n

C_{1h} : équivalent à C_s . EX ion $C_2H_2Cl_2$ trans N_2F_2 trans.

6)-les groupes D_{nh} :

Un axe C_n plus n axes C_2 perpendiculaires à C_n plus n plans σ_d passant par C_n et bissecteur des n C_2 ce groupe dérive donc de D_n avec en plus les n plans σ_d .

D_{1d} : ne peut exister, car σ_d n'a pas de sens s'il est tout seul.

D_{2d} : s'écrit aussi V_d . EX l'allène $CH_2=C=CH_2$; Les plans contenant les $=CH_2$ étant perpendiculaire.

7)-le groupe D_{nh} :

Un axe C_n plus σ_v faisant entre eux un angle de $2\pi/2n$ comme dans C_{nv} , plus un plan σ_h normale C_n .

Ces éléments de symétrie entretiennent aussi la présence de n C_2 qui sont les intersections de σ_v avec la σ_h .

D_{1h} : identique à C_{2v} .

D_{2h} : s'écrit également V_h EX C_2H_4 plan.

D_{3h} : les molécules planes NO_3^- , CO_3^{2-} .

D_h : les modèles linéaires symétriques CO_2 .

8)-les groupes T :

Ce sont les groupes tétraédriques qui font partie des groupes cubiques, les groupes tétraédriques se subdivisent en trois groupes :

- **les groupes T** : D_2 + quatre axes C_3 disposés comme dans le tétraèdre régulier EX le néopentane $C(CH_3)_4$.

Ce groupe est donc de symétrie inférieure à celle du tétraèdre régulier.

-**le groupe T_d** : l'un des groupes les plus importants c'est ce lui du tétraèdre régulier (D_2), plus 4 C_3 plus 6 σ_d bissectant chaque paire de C_3 EX : NH_4^+ CH_4 .

-**le groupe T_h** : si on ajoute à la symétrie T_d un centre d'inversion i , on obtient les groupes T_h EX aucune molécule connue à ce jour.

9)-le groupe O :

Ces groupes appartiennent également au groupe cubique et se subdivisent en deux groupes.

-**le groupe O** : Les éléments de symétrie sont : 3 C_4 mutuellement perpendiculaires plus 4 C_3 respectivement de même orientation que le C_2 et le C_3 du tétraèdre. En conséquence le groupe O possède aussi 6 C_2 en plus des C_2 coïncidant avec les C_4 . Ce groupe est moins symétrique que l'octaèdre régulier.

-**les groupes O_h** : c'est le groupe de l'octaèdre régulier qui dérive du groupe O en lui ajoutant un centre d'inversion donc : $O + I \rightarrow O_h$

Ex : SF_6 , $PtCl_6^-$, etc. [7].

II-4. La théorie des groupes :

La théorie des groupes est très utilisée en chimie. Elle sert par exemple à simplifier l'écriture de l'Hamiltonien d'une molécule en exploitant les symétries de la molécule. Elle permet de calculer les orbitales moléculaires comme somme d'orbitales atomiques et de prédire le type de déformation que va subir une molécule en spectroscopie infrarouge (IR). En spectroscopie, elle permet de savoir si une transition sera visible dans un spectre infrarouge et/ou dans un spectre Raman, selon la symétrie de sa déformation.

Chaque molécule possède une symétrie qui peut être déterminée à l'aide du synoptique dans la boîte déroulante ci-dessous. Une fois le groupe ponctuel de symétrie trouvé, on utilise la table de caractères correspondante 1.

La théorie des groupes est aussi très utilisée en physique théorique, notamment pour le développement des théories de jauge.

Les groupes donnent lieu à des tables de représentation irréductibles. Par exemple, pour l'eau, les éléments de symétrie de H₂O : un axe d'ordre 2 et deux plans σ_v , s1 et s2. Les opérations correspondantes font coïncider la molécule avec elle-même, soit en laissant chaque atome inchangé (s1 et E) soit en permutant les deux hydrogènes.

Les tables de caractères constituent les données de base sur les groupes de symétrie.

La table de caractère du groupe C_{2v} est présentée en **Table 2**

- Dans la ligne du haut, figurent les quatre opérations de symétrie du groupe.
- Dans la colonne de gauche, les diverses représentations irréductibles.
- A l'intersection des lignes et des colonnes on a porté le caractère de la RI de chaque élément. Dans ce cas particulier, toutes les RI sont de dimension 1, de sorte que le caractère se confond ici avec l'unique élément des matrices constituant ces RI : il vaut +1 ou -1 selon qu'un objet appartenant à cette RI est symétrique ou antisymétrique par rapport à l'élément correspondant.
- Les deux colonnes de droite contiennent des renseignements complémentaires précieux pour l'utilisateur : il y est indiqué à quelle RI appartiennent certaines variables utiles.

On y retrouve x, y, z. Les R_i sont les vecteurs axiaux de rotation.

C _{2v}	E	C ₂	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linaire fonctions	quadratique fonctions
A ₁	1	1	1	1	Z	x ² ; y ² ; z ²
A ₂	1	1	-1	-1	R _z	Xy
B ₁	1	-1	1	-1	x; R _y	Xz
B ₂	1	-1	-1	1	y; R _x	Yz

Table 2 : Table de caractères du groupe C_{2v}.

Remarque :

La RI à laquelle appartient le produit de deux coordonnées spatiales, par exemple xy, peut être établie facilement : la symétrie d'un produit de deux fonctions par rapport à un élément donné obéit à la règle évidente :

Symétrique × symétrique = antisymétrique × antisymétrique = symétrique

Symétrique × antisymétrique = antisymétrique.

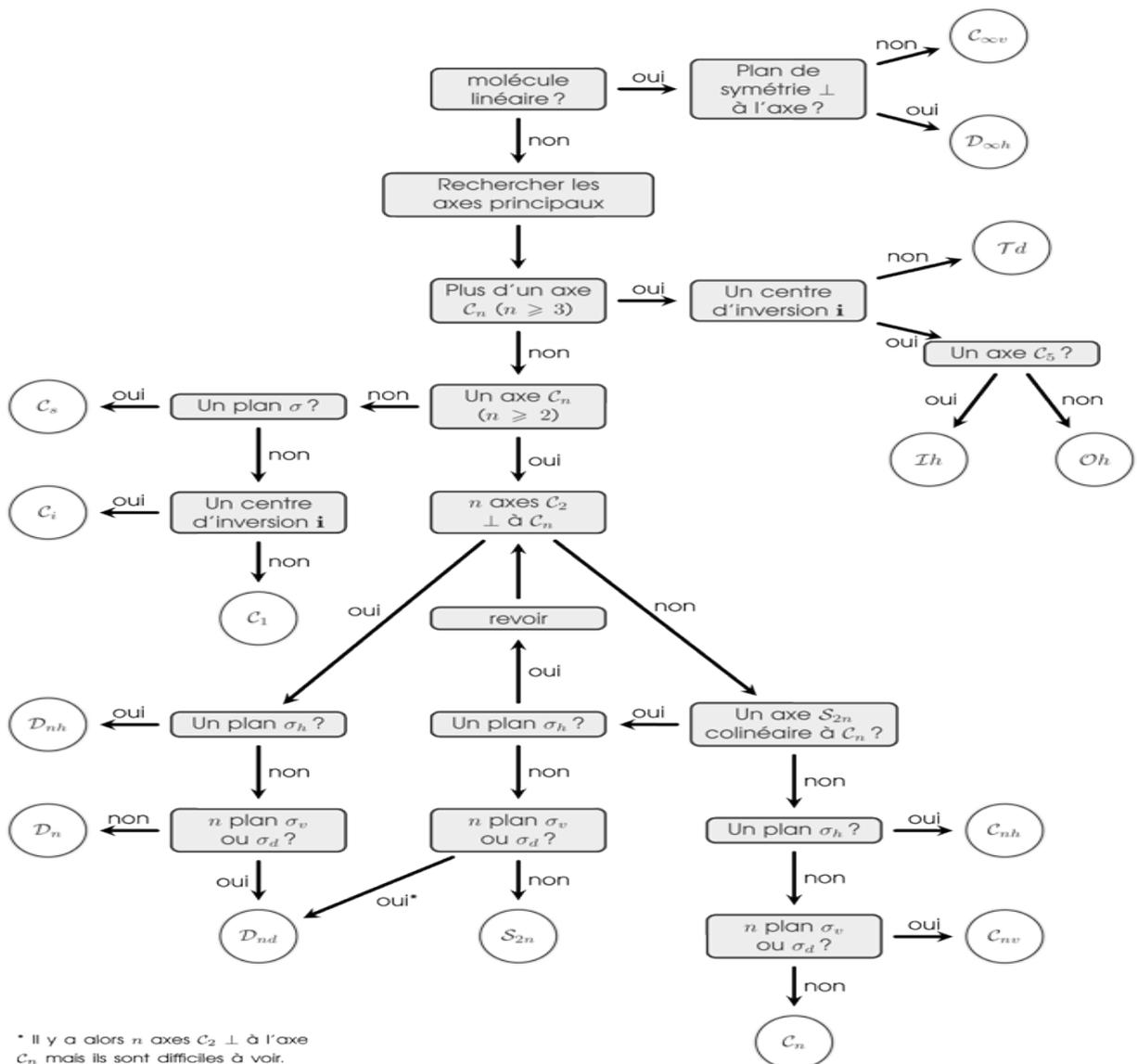
Dans ce groupe, A × B = B, B × B = A etc.

Et relation analogues pour les indices 1 et 2.

De la sorte, la symétrie de xy est B₁ × B₂ = A₂.

Certaines propriétés du groupe C_{2v} sont communes à tous les groupes ne possédant pas d'axe D d'ordre supérieur à 2 :

- Il y a autant de représentations irréductibles que d'éléments et d'opérations de Symétrie.
- Les représentations irréductibles sont d'ordre 1
- Les caractères sont uniquement -1 ou +1 correspondant à antisymétrique ou symétrique respectivement, pour un objet appartenant à une des RI.



Figure(12) : Procédure dichotomique d'identification du groupe de symétrie d'une molécule. A chaque question (?) la réponse « oui » correspond à une flèche bleue, la réponse « non » à une flèche rouge pointillée.

II-5. Représentation, espaces et bases de représentation d'un groupe :

II -5-1. Définitions :

On appelle représentation d'un groupe, généralement notée G , un ensemble d'éléments pouvant être substitués aux éléments du groupe en conservant leur table de multiplication. Une représentation évidente (« triviale ») est obtenue en associant le nombre 1 à chaque élément.

En revanche, on ne peut pas substituer tous les éléments par -1, car, par exemple, on ne vérifierait plus $E.E = E$.

D'autres représentations peuvent être établies si les conditions **i** et **ii** sont satisfaites :

- i) il existe un espace vectoriel de dimension n , muni d'une base quelconque ;
- ii) tout élément de cet espace est transformé linéairement, par chaque opération du groupe, en un élément du même espace.

Alors, à chaque opération de symétrie peut être associée la matrice de cette transformation linéaire, qui est une matrice carrée $n \times n$ dont l'expression dépend de la base.

L'espace vectoriel constitue un espace de représentations, cette base est la base de la représentation et n est la dimension de la représentation.

II -5-2. Un premier espace de représentations : l'espace euclidien

L'espace géométrique euclidien à trois dimensions est évidemment un espace de Représentations.

Tout point M de cet espace, défini par trois coordonnées x, y, z dans un repère (une base) $R(i, j, k)$ donné, se transforme par une opération de symétrie \hat{O}_i en un point M' dont les coordonnées x', y' et z' sont des combinaisons linéaires de x, y et z .

Sous forme matricielle, La matrice 3×3 (O_i) représente l'opération \hat{O}_i et l'ensemble des matrices associées à toutes les opérations du groupe est une représentation de ce groupe, en l'occurrence une représentation de dimension trois.

II -5-3. D'autres espaces de représentations :

L'intérêt de la théorie des groupes en chimie provient du fait qu'un certain nombre de caractéristiques des molécules peuvent être décrites à partir d'éléments d'espaces vectoriels, qui peuvent servir d'espaces de représentations.

Ces caractéristiques doivent refléter les propriétés de symétrie de la molécule (puisque ces opérations font coïncider la molécule avec elle-même).

Il en résulte des conditions mathématiques qui permettent leur détermination Rapide.

Les orbitales moléculaires sont, dans la méthode CLOA, des vecteurs d'un espace de représentation du groupe moléculaire, s'exprimant en fonction des OA qui constituent une base de représentations. En se limitant aux couches de valence, cette base est de dimension 6 pour H_2O (2s et 2p de O, 2 orbitales 1s des H), de dimension 12 pour l'éthylène etc.

Les déformations et déplacements moléculaires, donnant lieu en particulier à la spectroscopie de vibration peuvent être décrites par les trois paramètres de position de

doit donc appartenir au sous-espace V'' et être une combinaison linéaire des vecteurs f_{m+1}, \dots, f_n .

Si nous donnons successivement à f'' les valeurs f_{m+1}, \dots, f_n , nous obtiendrons un ensemble de relations faisant suite à (') :

$$\left. \begin{aligned} O_R f_{m+1} &= 0 \cdot f_1 + \dots + 0 \cdot f_m \\ &+ [D(R)]_{m+1, m+1} f_{m+1} + \dots + [D(R)]_{n, m+1} f_n, \\ O_R f_n &= 0 \cdot f_1 + \dots + 0 \cdot f_m \\ &+ [D(R)]_{m+1, n} f_{m+1} + \dots + [D(R)]_{n, n} f_n, \end{aligned} \right\} \quad (*)$$

Si on peut trouver pour la représentation initiale Γ une base ortho normale qui puisse se subdiviser, de cette façon, en deux ensembles indépendants de vecteurs de base, nous dirons que Γ est une représentation réductible.

Si une telle base n'existe pas, Γ est une représentation irréductible.

Si Γ est une représentation réductible, c'est-à-dire s'il est possible de trouver une base ortho normale pour laquelle on a les relations (*), alors, par rapport à cette base, toutes les matrices de Γ ont la même forme réduite :

par rapport à cette base, toutes les matrices de Γ ont la même forme réduite :

$$\left(\begin{array}{cc|cc} [D(R)]_{11} & \dots & [D(R)]_{1m} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ [D(R)]_{m1} & \dots & [D(R)]_{mm} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \hline 0 & \dots & \dots & 0 & [D(R)]_{m+1, m+1} & \dots & \dots & [D(R)]_{m+1, n} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & [D(R)]_{n, m+1} & \dots & [D(R)]_{n, n} & \dots \end{array} \right)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{m \text{ colonnes}}$
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{(n-m) \text{ colonnes}}$

Notons $D'(R)$ la matrice $m \times m$ du coin supérieur gauche de $D(R)$ et $D''(R)$ la matrice $(n-m) \times (n-m)$ du coin inférieur droit de $D(R)$.

$D(R)$ est alors somme directe de $D'(R)$ et $D''(R)$ et nous pouvons écrire (2) sous la forme schématique

$$D(R) = \begin{pmatrix} D'(R) & 0 \\ 0 & D''(R) \end{pmatrix}$$

D'après la forme de (1. α - β) il est clair qu'aux deux sous-espaces stables de l'espace initial V , V' de base f_1, f_2, \dots, f_m et V'' de base f_{m+1}, \dots, f_n correspondent deux représentations indépendantes du groupe des opérateurs O_R .

Nous avons une représentation Γ' du groupe dans V' de matrices $D'(R)$ et une représentation Γ'' dans V'' de matrices $D''(R)$.

Le lien entre la représentation initiale Γ et les règles de sélection qui régissent les transitions entre les états vibrationnels ou électroniques de la molécule. Avant d'en arriver à ces applications, nous devons décrire les représentations irréductibles des groupes ponctuels moléculaires.

Nous en tirerons des règles simples (fondées sur les caractères des représentations irréductibles) que nous permettrons de décomposer toute représentation donnée en représentations irréductibles. [9]

III-1. Introduction de la molécule silane :

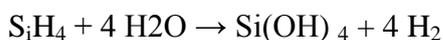
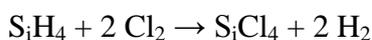
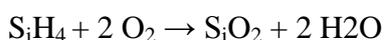
Le silane est le composé de formule SiH₄, analogue structurel silice du méthane.

Il donne son nom aux silanes, des composés chimiques de formule **SiH_{2n+2}**.

Il fait partie de la famille des hydrures composés de silicium et d'hydrogène, qui peuvent être vus comme les analogues silices des alcanes.

C'est un gaz incolore à la température ambiante.

À la différence des alcanes, les silanes sont des réducteurs forts qui brûlent dans l'air, explosent dans le chlore et s'hydrolysent rapidement selon respectivement :



D'une manière générale, les silanes sont plus réactifs que les alcanes correspondants. La réaction avec l'eau est très difficile dans l'eau pure, mais se trouve considérablement facilitée avec un acide fort ou simplement en présence de traces basiques.

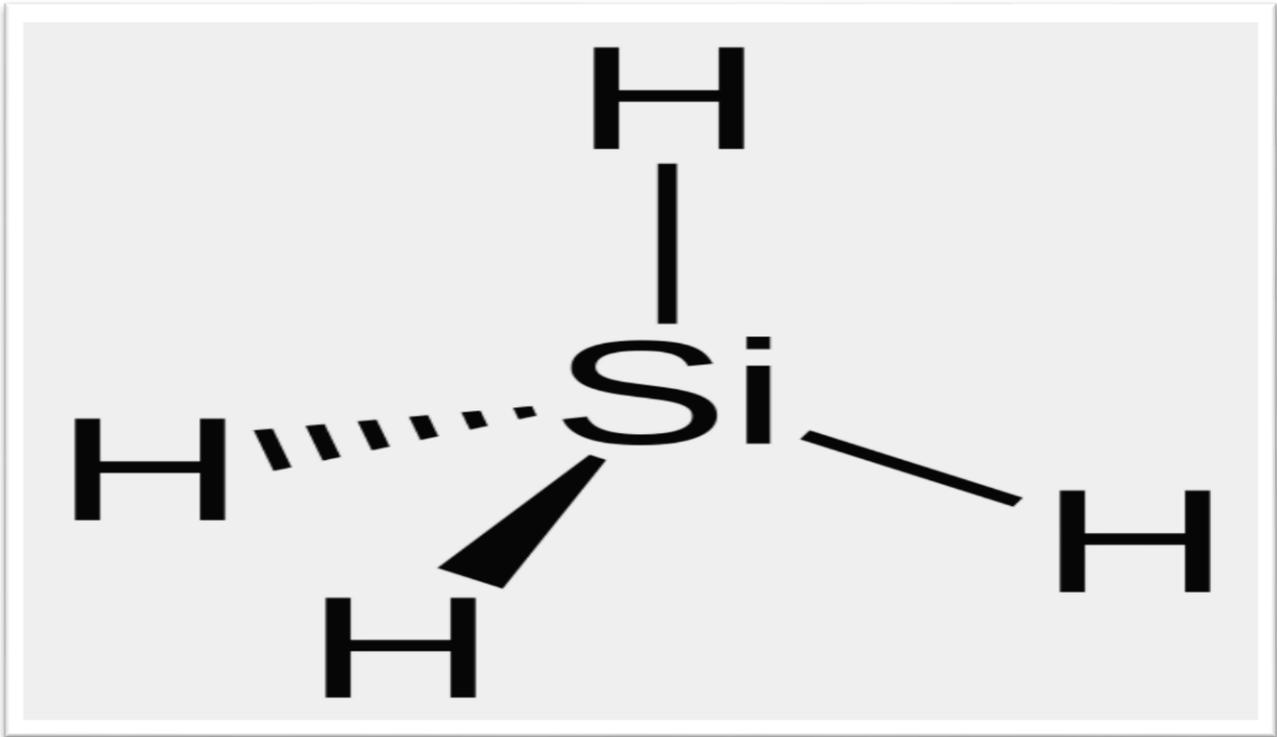
Le silicium est l'élément électropositif le plus abondant dans la croûte terrestre.

C'est un métalloïde avec un lustre métallique marqué et très fragile.

Il est habituellement quadrivalent dans ses composés, bien que parfois son bivalent, et il est purement électropositif dans son comportement chimique.

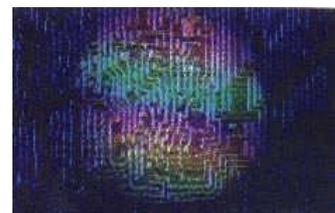
D'ailleurs, pentacoordinated et hexacoordinated des composés de silicium sont également connus.

Le silicium élémentaire et ses composés intermétalliques sont employés comme des intégrales d'alliage pour fournir plus de résistance à l'aluminium, au magnésium, au cuivre et à d'autres métaux. Le silicium métallurgique avec la pureté 98-99% est employé comme matière première dans la fabrication des résines organosiliceuse et de silicium, des joints et des pétroles. Des puces de silicium sont employées dans les circuits intégrés.



Propriétés chimiques :

Numéro atomique	14
Masse atomique	28,0855 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	2,33 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de Fusion	1410 °C
Température d'ébullition	2355 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,132 nm
Rayon ionique	0,271 (-4) nm 0,041 (+4)
Isotopes naturels	3
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ²
Energie de première ionisation	786,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1576,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3228,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4354,4 kJ.mol ⁻¹
Découverte :	Bien que connu depuis la préhistoire, le silicium ne fut isolé



pour la
première fois qu'en 1823 par
Berzelius

III-1-1. Effets du silicium sur la santé :

Le silicium élémentaire est un matériel inerte, qui semble manquer de la propriété de causer la fibrose dans le tissu de poumon.

Cependant, de légères lésions pulmonaires ont été rapportées chez des animaux de laboratoire par des injections intra trachéales de la poussière de silicium. La poussière de silicium fait affecte peu sur les poumons et ne semble pas produire de maladies organiques significatives ou des effets toxiques quand les expositions restent sous les limites d'exposition. Le silicium peut causer des effets respiratoires chroniques. La silice cristalline (bioxyde de silicium) est un risque respiratoire efficace.

Cependant, la probabilité de la fabrication cristalline de silice pendant le traitement normal est très faible. LD 50 (oral) - 3160 mg/kg.

(LD50: Dose mortelle 50. Dose d'une substance simple qui cause la mort de 50% d'une population animale exposée à la substance par n'importe quel itinéraire autre que l'inhalation. Habituellement exprimé en milligrammes ou grammes de matériel par kilogramme de poids animal.)

La silice cristalline irrite la peau et les yeux avec le contact.

L'inhalation causera l'irritation aux poumons et le mucus des membranes. L'irritation aux yeux causera la rougeur. Le rougissement, le pelage et les démangeaisons sont des caractéristiques de l'inflammation de peau.

Le cancer du poumon est associé aux expositions professionnelles au quartz et à la cristobalite cristalline de silice spécifiquement. Un rapport d'exposition-réponse a été rapporté dans les études sur les mineurs, les ouvriers travaillant le granit, les ouvriers de poterie, les ouvriers de brique réfractaire, et d'autres ouvriers. Plusieurs études épidémiologiques ont indiqué statistiquement des nombres significatifs de décès excessifs ou des cas de désordres immunologiques et des maladies auto-immunes chez les ouvriers exposés à la silice.

III-1-2. Les applications du silane :

III-1-2-1. Pour l'environnement :

Le silane est employé dans la fabrication de silicium destiné aux cellules des panneaux solaires.

Deux technologies existent ; silicium cristallin et couches minces. Dans la première, les lingots de silicium produits à partir du silane sont découpés en tranches très fines, puis assemblés pour former une plaque. Dans la seconde, la cellule photovoltaïque est formée grâce à des couches, notamment de silicium, déposés successivement sur le support.

III-1-2-2. Dans l'industrie :

Dans la fabrication des semi-conducteurs, le silane est un gaz précurseur de silicium pour le dépôt des couches et le dépôt chimique en phase gazeuse.

Le silane est aussi utilisé dans l'industrie du verre pour le dépôt des couches à base de silicium, notamment pour la fabrication des pare-brise athermiques des voitures qui permettent de laisser passer la lumière tout en bloquant le rayonnement de chaleur. [10]

III-2. La symétrie de la molécule SiH₄ :

III-2-1. Les opérations de SiH₄ :

La molécule SiH₄ c'est une molécule tétraédrique et de symétrie T_d (E, 3C₂, 6σ_d, 8C₃, 6S₄)
Ce groupe contient 24 opérations dans 5 classes.

-Il y a 4 axes C₃ passant par chaque liaison Si - H, d'où 8 opérations.

-Il y a 6 plans de symétrie (σ_d) en effet chaque plan Hsih est un plan de symétrie, et il y a 6 façons de choisir 2H parmi 4H : 1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4, 3-4. En fin chaque Bissectrice commune de deux angles HSiH est un axe S₄ ; il y en a 3 avec 2 opérations S₄ et S₄³ par élément.

C₃² : C₃² ; C₃² → 8 Operation Symmetries C₃

S₄ : S₄¹ ; S₄³ → 6 Operation Symmetries S₄

C₂ : C₂¹ → 3 Opération Symétrie C₂

σ_d → 6 Opération Symétrie σ_d

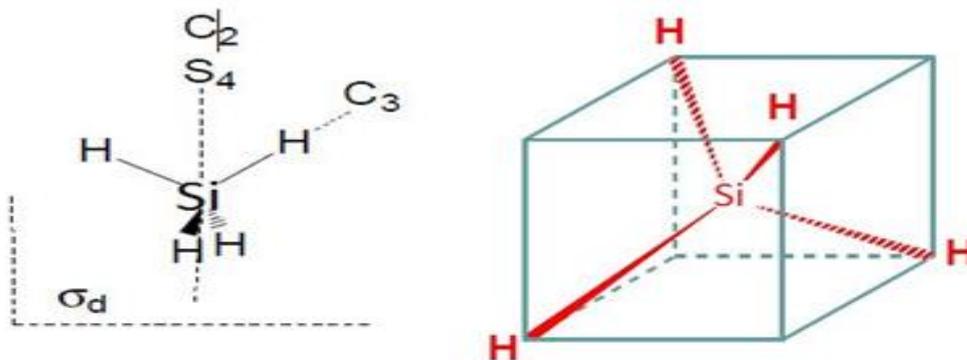


Figure (13) : la molécule SiH₄.

III-2-2. Les éléments symétrie de SiH₄ :

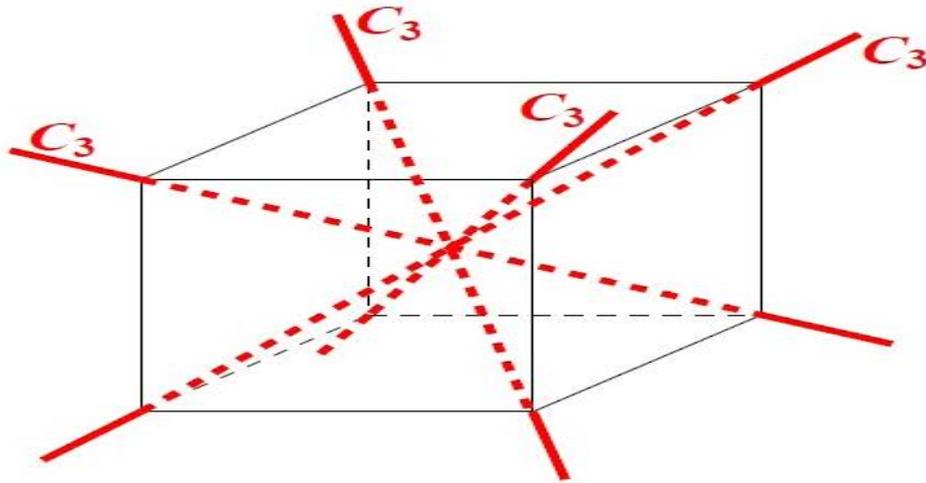
III.2.2.1. L'identité E :

Ne rien applique à la molécule SiH₄.

III.2.2.2. La rotation propre C_n :

-Rotation propre de $\frac{2\pi}{3}$ ou $\frac{4\pi}{3}$ autour d'un axe il existe 8 axes C₃ qui correspondent aux diagonales du cube représenté.

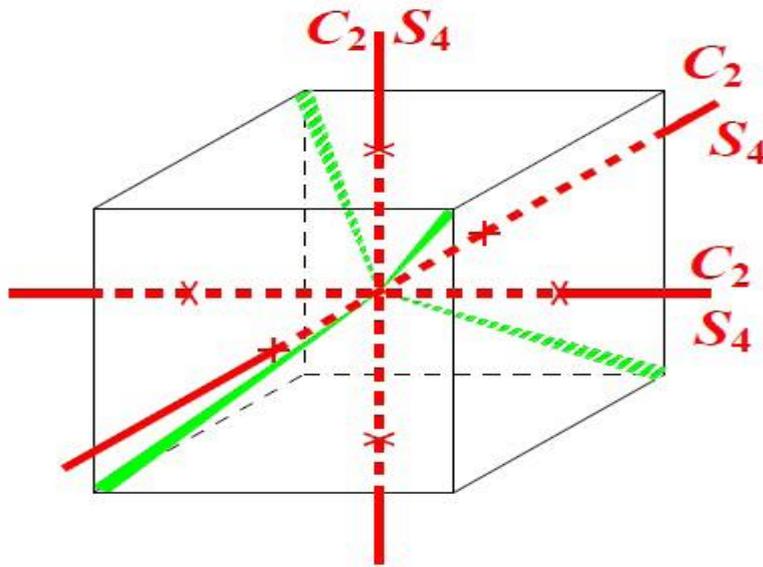
-Rotation propre π autour d'un axe ; ces 3 axes C₂ correspondent aux du Repère cartésien X, Y, Z.



Figure(14) : axes de rotation propre C₃.

III.2.2.3. La rotation impropre S_n :

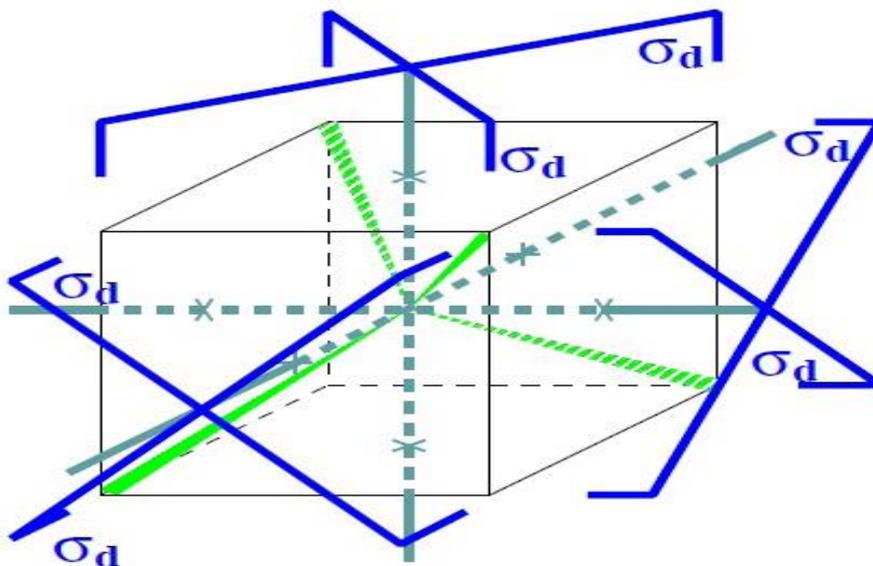
Rotation impropre $\frac{2\pi}{4}$ ou $\frac{6\pi}{4}$ autour d'axe S₄ sont orientés dans les directions Des axes X, Y, Z.



Figure(15) : axes de rotation impropre S_4 .

III.2.2.4. Le plan σ_d :

6 plan σ_d perpendiculaire aux faces du cube et les coupant en diagonale. [11]



Figure(16) : le plan σ_d .

III-3. Exemple :

La molécule NH₃ appartient au groupe C_{3v}

$$\text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_{3v} \{E, C_3, C_3^{-1}, \sigma_a, \sigma_b, \sigma_c\}$$

III-3-1. Les différentes symétries de la molécule NH₃ :

L'espace physique :

La base de l'espace physique $(0, \vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$

$$\begin{cases} Ee = 1e + 0e + 0e \\ Ee = 0e + 1e + 0e \\ Ee = 0e + 0e + 1e \end{cases} \longrightarrow E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{cases} C\vec{e}_1 = \cos\alpha\vec{e}_1 + \sin\alpha\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \\ C\vec{e}_2 = -\sin\alpha\vec{e}_1 + \cos\alpha\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \\ C\vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 1\vec{e}_3 \end{cases}$$

$$C_3 = \begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{avec : } C_3 = \alpha = 2\pi/3, C_3^{-1} = -2\pi/3$$

$$\text{Donc : } C_3 = \begin{bmatrix} -1/2 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^{-1} = \begin{bmatrix} -1/2 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Pour le plan :

$$\begin{cases} C\vec{e}_1 = \cos 2\beta\vec{e}_1 + \sin 2\beta\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \\ C\vec{e}_2 = \sin 2\beta\vec{e}_1 - \cos 2\beta\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \\ C\vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 1\vec{e}_3 \end{cases}$$

$$\sigma = \begin{bmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{avec : } \begin{cases} \sigma_a \rightarrow \beta = 0 \\ \sigma_b \rightarrow \beta = -\pi/3 \\ \sigma_c \rightarrow \beta = \pi/3 \end{cases}$$

$$\text{Donc : } \sigma_a = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_b = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\text{Et } \sigma_c = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

L'espace fonctionnelle :

Supposons que $R=C(\alpha)$ rotation de e_3 considérons la fonction :

$P(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) = f(r) \frac{x}{r}$ ou r est la distance de l'origine au point (x, x, x) c'est une orbitale atomique p.

$C(\alpha)$ transforme $(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)$ en un point dont les coordonnées $(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \vec{x}'_3)$,

La rotation conservant les distances mesurées de l'origine donc $r=r'$

On a: $(O_R f)(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \vec{x}'_3) = f(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)$

Quand l'opérateur O_r correspondant à $C(\alpha)$ est appliqué à P_1 on a une nouvelle fct $O_r P_1$

$(O_P)(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \vec{x}'_3) = P(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)$

On applique sur NH_3

• Pour C_{3V} :

On a $P_1 = f(r) \frac{\vec{x}_1}{r}$, $P_2 = f(r) \frac{\vec{x}_2}{r}$, $P_3 = f(r) \frac{\vec{x}_3}{r}$

$$\begin{cases} x'_1 = \cos\alpha x_1 - \sin\alpha x_2 + 0x_3 \\ x'_2 = \sin\alpha x_1 + \cos\alpha x_2 + 0x_3 \\ x'_3 = 0x_1 + 0x_2 + 1x_3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = \cos\alpha x'_1 + \sin\alpha x'_2 + 0x'_3 \\ x_2 = -\sin\alpha x'_1 + \cos\alpha x'_2 + 0x'_3 \\ x_3 = 0x'_1 + 0x'_2 + 1x'_3 \end{cases}$$

$O_{C_{3V}} P(x'_1, x'_2, x'_3) = P_1(x_1, x_2, x_3) = F(r) \frac{x_1}{r} = F(r) \frac{\cos\alpha x'_1 + \sin\alpha x'_2}{r}$

$= \cos\alpha F(r) \frac{x'_1}{r} + \sin\alpha F(r) \frac{x'_2}{r}$

$P_1(x_1, x_2, x_3) = \cos\alpha F(r) \frac{x_1}{r} + \sin\alpha F(r) \frac{x_2}{r}$

$P_1(x_1, x_2, x_3) = \cos\alpha P_1 + \sin\alpha P_2$

$$O_{C_{3v}} P(x_1', x_2', x_3) = P_2(x_1, x_2, x_3) = F(r) \frac{x_2'}{r} = F(r)' \frac{-\sin \alpha x_1' + \cos \alpha x_2'}{r'}$$

$$= -\sin \alpha F(r)' \frac{x_1'}{r'} + \cos \alpha F(r)' \frac{x_2'}{r'}$$

$$P_2(x_1, x_2, x_3) = -\sin \alpha F(r) \frac{x_1}{r} + \cos \alpha F(r) \frac{x_2}{r}$$

$$\mathbf{P}_2(x_1, x_2, x_3) = -\sin \alpha \mathbf{P}_1 + \cos \alpha \mathbf{P}_2$$

$$O_{C_{3v}} P(x_1', x_2', x_3') = P_3(x_1, x_2, x_3) = F(r) \frac{x_3'}{r} = F(r)' \frac{x_3'}{r'}$$

$$P_3(x_1, x_2, x_3) = x_3$$

$$D(C_{3v}) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Avec $C_3 \Rightarrow \alpha = 2\pi/3$, $C_3^{-1} = -2\pi/3$

$$\text{Donc : } C_3 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_3^{-1} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

• Pour les σ_v : On fait les mêmes étapes qui sont déjà faites dans (C_{3v}), puis on a trouvé les matrices suivantes :

$$D(\sigma_v) = \begin{bmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{avec : } \begin{cases} \sigma_a \rightarrow \beta = 0 \\ \sigma_b \rightarrow \beta = -\pi/3 \\ \sigma_c \rightarrow \beta = \pi/3 \end{cases}$$

$$\text{Donc : } \sigma_a = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_b = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\text{Et } \sigma_c = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

On considère le groupe C_{3v} .

Soit les bases des espaces vectoriels de dimension 3 suivantes :

$$\text{base}(p) \begin{cases} P_1 = f(r) \frac{\vec{x}_1}{r} \\ P_2 = f(r) \frac{\vec{x}_1}{r} \\ P_3 = f(r) \frac{\vec{x}_1}{r} \end{cases}$$

$$\text{Base}(P') \begin{cases} P'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}P_1 + \frac{i}{\sqrt{2}}P_2 + 0P_3 \\ P'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}P_1 - \frac{i}{\sqrt{2}}P_2 + 0P_3 \\ P'_3 = 0P_1 + 0P_2 + 1P_3 \end{cases}$$

Base (P) → base (P')

$$B = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = A^{-1} \qquad A = B^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Soit le base de dimension 3 de l'espace physique de fini :

Base (e) → base (d) on vérifier :

$$\begin{cases} \vec{d}_1 = \vec{e}_1 \sin \lambda - \vec{e}_2 \cos \lambda \\ \vec{d}_2 = \frac{1}{2} (\vec{e}_1 - \sqrt{3} \vec{e}_2) \sin \lambda - \vec{e}_3 \cos \lambda \\ \vec{d}_3 = (\vec{e}_1 - \sqrt{3} \vec{e}_2) \sin \lambda + \vec{e}_3 \cos \lambda \end{cases} \begin{cases} \vec{e}_1 = \frac{-2d_1 + d_2 + d_3}{3 \sin \lambda} \\ \vec{e}_2 = \frac{0d_1 - d_2 + d_3}{\sqrt{3} \sin \lambda} \\ \vec{e}_3 = \frac{-d_1 - d_2 - d_3}{3 \cos \lambda} \end{cases}$$

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} -a & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}a & \frac{\sqrt{3}}{2}a \\ -b & -b & -b \end{bmatrix} \qquad A = \begin{bmatrix} \frac{-2}{3a} & 0 & \frac{-1}{3b} \\ \frac{1}{3a} & \frac{-1}{3\sqrt{3}a} & \frac{-1}{3b} \\ \frac{1}{3a} & \frac{1}{\sqrt{3}a} & \frac{-1}{3b} \end{bmatrix}$$

Avec : $a = \sin \lambda$; $b = \cos \lambda$

Représentation de $C_{3v}(P_1, P_2, P_3) \cdot (P_1, P_{-1}, P_0), (d_1, d_2, d_3)$

En posse: $c = \frac{1}{2} s = \frac{\sqrt{3}}{2}$ ET $\epsilon = -c - i s$ $\epsilon^* = -c + i$

R	Γ_1	Γ_2	Γ_3
E	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
C₃	$\begin{bmatrix} -c & -s & 0 \\ s & -c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon^* & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$
C₃⁻¹	$\begin{bmatrix} -c & s & 0 \\ -s & -c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \varepsilon^* & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
σ_a	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$
σ_b	$\begin{bmatrix} -c & -s & 0 \\ -s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \varepsilon^* & 0 \\ \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
σ_c	$\begin{bmatrix} -c & s & 0 \\ s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

C _{3v}	E	2C ₃	C _{3v}	linéaire fonctions	quadratique fonctions
A1	1	1	1	TZ	x ² + Y ² + Z ²
A2	1	1	-1	RZ	
E	2	-1	0	(TX; TY); (RX; RY)	(X ² - Y ² ; XY ; XZ; Y Z)

Table (3) : Table de caractères de groupe C_{3v} de molécule NH₃.

- Théorème N1:

Le Groupe possède existèrent k.

RI : différentes c.-à-d. non équivalents.

$$\Gamma_1; \Gamma_2; \dots \rightarrow n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_n^2 \quad (22)$$

- Théorème N2:

Les caractères X_i^u des différentes RI satisfait à la relation :

$$\sum_{i=1}^k g_i \times x_i^{uv} \times x_i^u = g_j \quad (23)$$

- Théorème N3:

Le nombre de fois ou Γ^u appariait dans réduction de Γ et :

$$(u) = \frac{1}{g} \sum_i^k g_i \times k_i^u \times k_i^r \quad (24)$$

En réduise la table de caractère de groupe C_{3v} :

Le nombre de fois qui apparaitre A1 :

$$a_{A1} = \frac{1}{16} [(1) \times (1) \times (3) + (2) \times (1) \times (0) + (3) \times (-1) \times (1)] = 1$$

Le nombre de fois qui apparaitre A2 :

$$a_{A2} = \frac{1}{16} [(1) \times (1) \times (3) + (2) \times (1) \times (0) + (3) \times (1) \times (1)] = 0$$

Le nombre de fois qui apparaitre E :

$$a_E = \frac{1}{16} [(1) \times (2) \times (3) + (2) \times (-1) \times (0) + (3) \times (0) \times (1)] = 1$$

$$\Gamma_n = A1 \oplus E$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
χ_R	3	0	1
η_R	4	1	2
Γ_{3N}	5	0	2
Γ_{Vib}	3	0	1

$$\Gamma_{3n} = \Gamma_{vib} \oplus \Gamma_T \oplus \Gamma_R \rightarrow \Gamma_{R;R} = 0A_1 \oplus A_2 \oplus \sigma_a$$

Nous aurons également dans un point de groupe C_{3v} :

$$\Gamma_R = 12; 0; 2 = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E$$

Soutirant les degrés de liberté pour la translation et la vibration
Il reste pour les 6 degrés de liberté sur un ensemble de 12.

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

Suivant la table du point de groupe ces deux représentations irréductibles correspondent à un tenseur linéaire et à un tenseur de polarisation (2D).

Donc :

Les vibrations fondamentales (dont deux doublées) seront observées autant, en RI qu'en Raman. [12]

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	linéaire fonctions	quadratique fonctions
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	(RX; RY ; R Z)	
F_2	3	0	-1	-1	1	(TX; TY ; TZ)	(XY, XZ, YZ)

TABLE(4) : Table de caractère de groupe T_d de la molécule SiH₄.

III-4. Définition de groupe tétraédrique (T_d) :

Ce groupe contient 24 opérations de 5 classes, Il y a 4 axes C_3 passant par chaque liaison, SiH : d' où 8 opérations, Il y a 6 plans De symétrie est un axe S_4 : il y en a 3 avec 2 opérations S_4 .

III-4-1. La molécule T_d :

Les molécules XY₄ (CH₄; SiH₄; GeH₄...) appartiennent au groupe moléculaire T_d.
Chaque molécule de type XY₄ a **15** degré liberté (15 coordonnées normales).

La molécule SiH₄ ∈ T_d.

Analysez la représentation $\Gamma_{3n-6} = \Gamma_9$

III-4-2. En réduise la table de caractère de groupe T_d :

Le nombre de fois qui apparaitre A1 :

$$a_{A1} = 1/24 [(1) \times (1) \times (9) + (1) \times (8) \times (0) + (1) \times (3) \times (1) + (1) \times (6) \times (1) + (1) \times (6) \times (3)] = 1$$

Le nombre de fois qui apparaitre A2 :

$$a_{A2} = 1/24 [(1) \times (1) \times (9) + (1) \times (8) \times (0) + (1) \times (3) \times (1) + (-1) \times (6) \times (1) + (-1) \times (6) \times (3)] = 0$$

Le nombre de fois qui apparaitre E :

$$a_{E} = 1/24 [(2) \times (1) \times (9) + (-1) \times (8) \times (0) + (2) \times (3) \times (1) + (0) \times (6) \times (1) + (0) \times (6) \times (3)] = 1$$

Le nombre de fois qui apparaitre F1 :

$$a_{F1} = 1/24 [(3) \times (1) \times (9) + (0) \times (8) \times (0) + (-1) \times (3) \times (1) + (1) \times (6) \times (1) + (-1) \times (6) \times (3)] = 0$$

Le nombre de fois qui apparaitre F2 :

$$a_{F2} = 1/24 [(3) \times (1) \times (9) + (0) \times (8) \times (0) + (-1) \times (3) \times (1) + (-1) \times (6) \times (1) + (1) \times (6) \times (3)] = 2$$

$$\boxed{\Gamma_n = A1 \oplus E \oplus 2F2}$$

$$- \Gamma_{3n} = \Gamma_R \times \chi_R$$

Td	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _d
χ _R	5	2	1	1	3
Π _R	3	0	-1	-1	1
Γ _{3N}	15	0	-1	-1	-3
Γ _{Vib}	9	0	1	1	3

$$\chi_R = 1 + \cos 2\pi \rightarrow R=C(\alpha) \rightarrow \alpha = 2\pi$$

$$\chi_R = 1 + \cos 2\pi \rightarrow R=C3(\alpha) \rightarrow \alpha = \frac{\cos 2\pi}{3}$$

$$\chi_R = -1 + \cos 2\pi \Rightarrow R=S(\alpha) \rightarrow \alpha = 2\pi$$

$$\chi_{\text{vib}} = (\Gamma_R - 2) \times \chi_R \rightarrow (E, C(\alpha))$$

$$\chi_{\text{vib}} = \Gamma_R \times \chi_R \rightarrow (S(\alpha), \sigma)$$

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

- La molécule ²⁸SiH₄ a 9 coordonnées normales (Q₁,.....Q₉).
- La molécule ²⁸SiH₄ a 4 modes de vibrations (ν₁,..... ν₄) :
- Un mode de RI de type A₁ (non dégénéré) de coordonnées normales (Q₁) active en Raman.
- Un mode de RI de type E (doublement dégénéré) de coordonnées normales (Q₂₁;Q₂₂) active en Raman.
- Deux modes de RI de type F₂ (triplement dégénéré) de coordonnées normales (Q₃₁;Q₃₂;Q₃₃) active en Infrarouge.

	ν₁	ν₂	ν₃	ν₄
symétrie	A ₁	E	F ₂	F ₂
Actifs	Raman	Raman	Infrarouge	Infrarouge

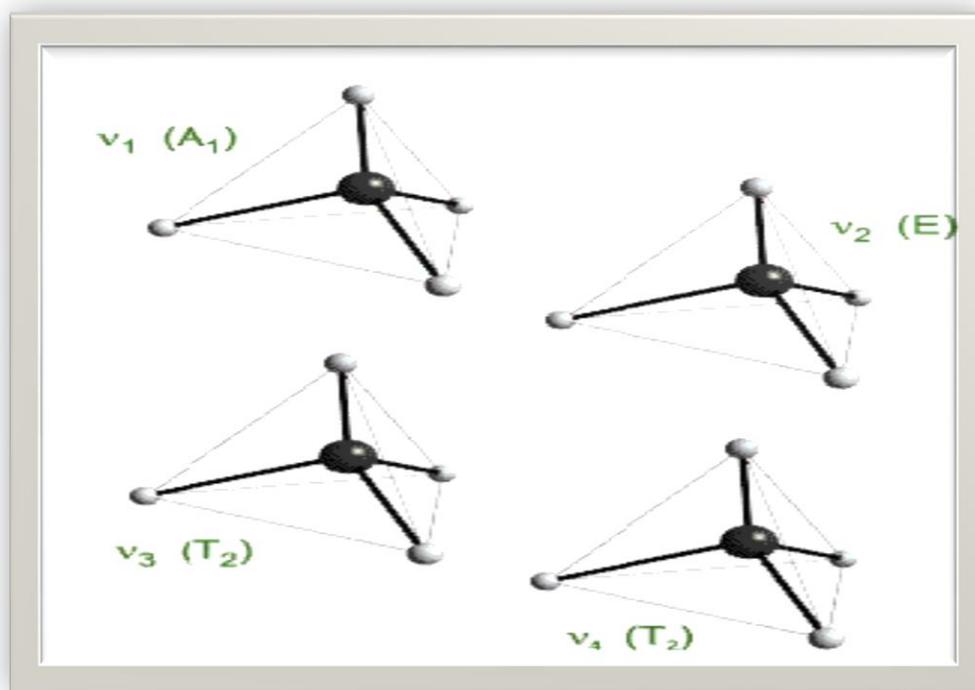


Figure (17) : Les modes normaux de vibrations de molécule.

IV .Etude de la bande ν_4 (0001-GS) de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$:

IV -1.Utilisation du logiciel XTDS dans le calcul du spectre de la bande

ν_4 (0001-GS) de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$:

IV-1-1 -Présentation du logiciel XTDS :

L' XTDS est un logiciel interface java sert á analyser et simuler de diverses spectre molécules à l'aide du formalisme tensorielle.

Le groupe de Dijon a développé des techniques puissantes basées sur la théorie des groupes et le formalisme tensoriel afin d'analyser et de simuler l'absorption et spectres Raman des molécules avec divers symétries.

Paquets et les bases de données logiciels de mise en œuvre de ces outils ont été créés.

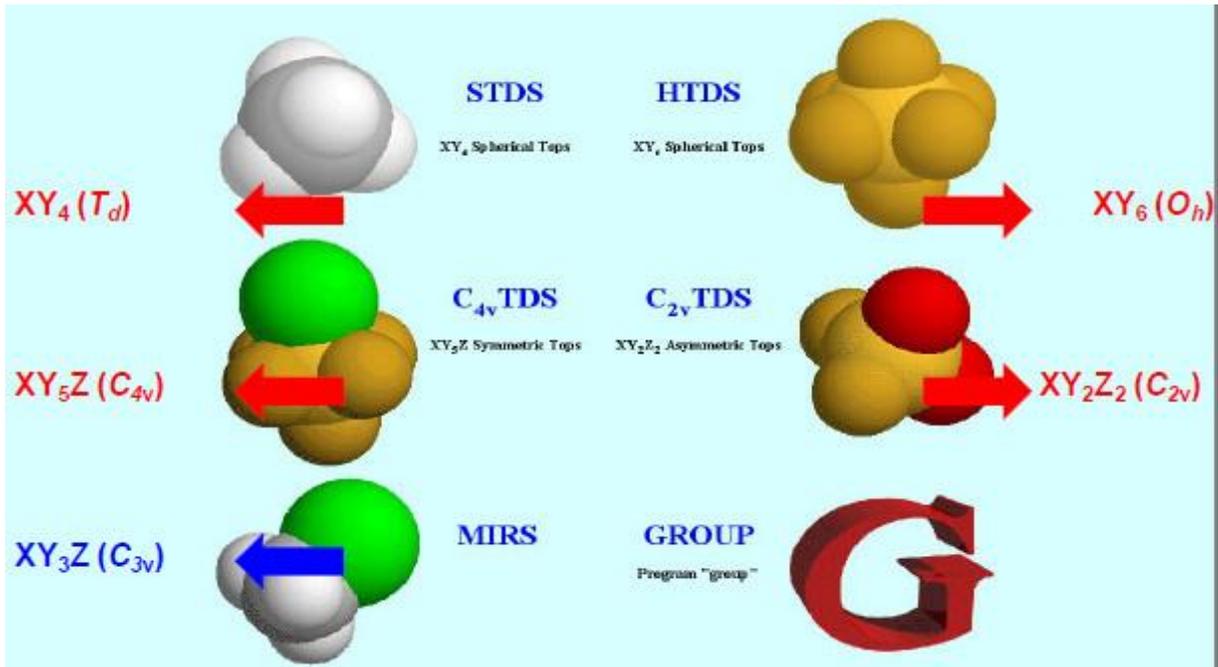
Il s'agit de ; XY_4 (paquet MST tétraédrique) XY_6 (octaédrique , paquet HTDS) , XY_2Z_2 (C_{2v} symétrie , paquet C_{2v}TDS) XY_5Z (C_{4v} symétrie , paquet C_{4v}TDS) ,et X_2Y_4 (D_{2h} symétrie et paquet D_{2h}TDS) .

Ces forfaits sont toutes composées en FORTRAN 77 programmes appelés par scripts UNIX Nous présentons ici une interface basée sur Java convivial, appelé XTDS, qui permet de construire de manière interactive et lancer calcul ou d'analyse du spectre des emplois en utilisant l'un des forfaits Mentionnés ci-dessus.

Ce logiciel fonctionne sur les systèmes UNIX (UNIX, Linux ou Mac OS X postes de travail) Il permet le traitement des problèmes complexes de spectroscopie, y compris les molécules avec polyades complexes, tels que le méthane par exemple L'utilisateur peut définir le régime de polyade pour la molécule à l'étude.

Tous les termes d'interaction jusqu'à un ordre donné de l'évolution sont déterminés automatiquement à la fois pour l'hamiltonien ou moments de transition (moment dipolaire ou polarisabilité).

Unique moindres carrés de données expérimentales peuvent également être exécutées de manière interactive.



Figure(18):Les paquets XSTD.

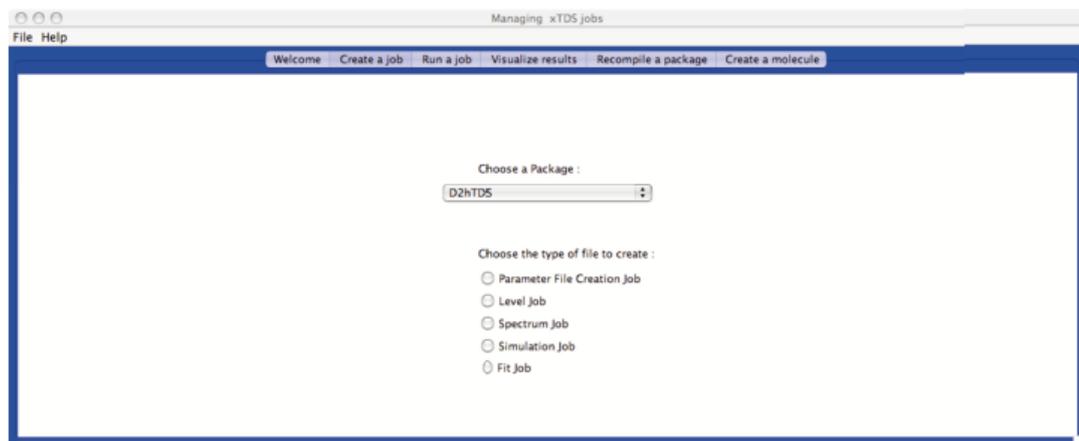
IV -1-2. Création de scripts avec XTDS :

XTDS permet d'exécuter des tâches différentes. Ces tâches sont groupées dans des onglets différents. Un des onglets les plus importants est l'onglet "Créates à job" (voir **Figure 20**). Il permet à l'utilisateur de choisir le logiciel (C_{2v} TDS, C_{4v} TDS, D_{2h} TDS, HTDS ou STDS) et le type de script à créer. Celui-ci peut être:

- "Paramètre File Création Job" : pour commencer un nouveau projet en créant un fichier de paramètre "blanc" (c'est-à-dire avec la liste correcte pour le problème à étudier, mais avec tout le jeu de valeurs mises à zéro).
- "Levels Job" : pour calculer les niveaux d'énergie pour une polyade donnée.
- "Spectrum Job" : pour calculer un spectre.
- "Simulation Job" : pour simuler un spectre de transmission, d'absorption ou Raman.
- "Fit Job" : pour l'ajustement des paramètres c'est-à-dire faire une analyse.



Figure(19) :L'application de XTDS.



Figure(20) :Ongle céate ajob de XTDS.

Avec SPVIEW, on peut charger n'importe quel spectre simulé ou expérimental. Le spectre de la dyade de la molécule $^{12}\text{CH}_4$ et chargé avec Spview.

-Notons, qu'avec SPVIEW on peut zoomer le spectre, et le visualiser dans n'importe qu'elle région.

-Déplacer le spectre si nécessaire suivant les fréquences ou suivant les intensités.

-Toutes ces fonctionnalités sont nécessaires pendant toutes les étapes du travail.

IV -2.Paramètres de l'Hamiltonien :

Afin d'étudier les transitions et les intensités rovibrationnelles, on utilise un modèle théorique basé sur le formalisme tensoriel et sur les méthodes d'extrapolations développées à Dijon.

Considérons une molécule XY₄ ou les niveaux vibrationnels sont regroupés en séries de poliades désignés par P_k (k=0, 1, 2,3....n.).

-P₀ niveau de base (GS).

-P₁ niveau dyade.

L'Hamiltonien d'une telle molécule prend la forme :

$$H = H_{\{P_0=GS\}} + H_{\{P_1\}} + H_{\{P_2\}} + \dots H_{\{P_n\}}$$

Où $H_{\{P_k\}}$ s'écrit comme une combinaison linéaire des opérateurs rovibrationnel

$$H_{\{P_k\}} = \sum_{\substack{\text{tous les} \\ \text{indices}}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \times T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$$

Dans l'équation les $t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ sont les paramètres de l'Hamiltonien et le

$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ sont les opérateurs rovibrationnels définis par

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

Où les opérateurs T rovibrationnels sont obtenus par couplage entre les opérateurs rotationnels $R^{\Omega(k,n\Gamma)}$ de degré Ω et de symétrie Γ et les opérateurs vibrationnels

$$\varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma}$$

Tandis que B est un facteur numérique égal à :

$$B = \left\{ \begin{array}{ll} \sqrt{\Gamma_1} \left(\frac{-\sqrt{3}}{4} \right)^{\frac{\Omega}{2}} & \text{pour } (k, n \Gamma) = (0, n A_1) \\ 1 & \text{pour } (k, n \Gamma) \neq (0, n A_1) \end{array} \right\}$$

À l'aide de la table de caractères du groupe T_d on décompose la représentation Γ_{vib} en quatre représentations irréductibles

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1 \oplus E \oplus 2F_2 \quad (25)$$

Les neuf coordonnés de vibrations correspondent à quatre fréquences fondamentales différentes : une fréquence non dégénéré de type A_1 , une fréquence doublement dégénérée de type E et deux fréquences trois fois dégénérée avec le même type de symétrie F_2 . Ces quatre fréquences sont :

- $\nu_1 (A_1)$ (modes d'étirement, oscillateur non dégénéré)
- $\nu_2 (E)$ (modes de flexion, oscillateur doublement dégénéré)
- $\nu_3 (F_2)$ (modes d'étirement, oscillateur triplement dégénéré)
- $\nu_4 (F_2)$ (modes de flexion, oscillateur triplement dégénéré)

Les fréquences fondamentales sont approximativement liées entre elles par :

$$\nu_1(A_1) \approx \nu_3(F_2) \approx 2\nu_2(A_1) \approx 2\nu_4(F_2) \quad (26)$$

Ce qui conduit à une structure de poliades bien définie, avec chaque poliade P_n défini par le nombre entier n en tant que :

$$n = 2(\nu_1 + \nu_3) + \nu_2 + \nu_4 \quad (27)$$

Où le $\nu_i = 0, 1, 2, \dots$ ($i = 1$ à 4) sont les nombres quantiques vibrationnels. P_0 est l'état fondamental (GS). Chaque ensemble $(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$ définit un niveau de vibration. En raison de la dégénérescence de trois des vibrations normales, chaque niveau vibrationnel contient un certain nombre de sous-niveaux vibrationnels, dont les symétries sont calculées au moyen des méthodes de la théorie des groupes. [13]

Ainsi :

-Le niveau de base où tous les ν_i sont nuls, est noté GS (Ground State) ou P_0

-La diade (ν_2, ν_4) sera notée P_1

-La pentode $(2\nu_4, \nu_2+\nu_4, \nu_1, 2\nu_2, \nu_3)$ sera notée P_2

-L'octade $(3\nu_4, \nu_2+2\nu_4, \nu_1+\nu_4, \nu_3+\nu_4, 2\nu_2+\nu_4, \nu_1+\nu_2, \nu_2+\nu_3, 3\nu_2)$ sera notée P_3

Pour construire l'Hamiltonien rovibrationnel des molécules tétraédriques, on fait intervenir le groupe complet des rotations $O(3)$ et les coefficients de couplages de la chaîne de groupe

$O(3) \supset T_d$. [14]

La manière dont ces opérateurs sont construits est indiquée dans les deux paragraphes suivants :

L'Hamiltonien rovibrationnel complet s'exprime comme une combinaison linéaire des opérateurs rovibrationnels. [15]

$$H = \sum_{\text{tous les indices}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \otimes T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad (28)$$

Cet opérateur $T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$, obtenu par couplage d'opérateurs rotationnels R

et d'opérateurs vibrationnels V, s'écrit :

$$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = \left(R^{\Omega(k,n\Gamma)} \otimes \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)} \right)^{A_1} \quad (29)$$

Où : les $t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ sont des paramètres rovibrationnel de l'Hamiltonien dépendant des constantes moléculaire (masses, distance, angles, moment d'inerte....) et $T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ sont les opérateurs rovibrationnels.

Ces opérations sont totalement symétriques dans le groupe T_d , donc de symétrie A_1 . Ils sont aussi hermétique, et invariant dans un renversement du temps. Le degré de ces opérateurs par rapport aux variables Q_{SR}, p_{SR}, p_α et

$$d = \Omega + \sum(n_s + m_s) \quad (30)$$

La manière dont ces opérateurs sont construits est indiquée dans les deux paragraphes suivants

IV -3. Opérateurs Rotationnels :

Les opérateurs rotationnels sont construits à partir de l'opérateur tensoriel élémentaire $A^{(1g)}$ de composantes $\frac{2P_\alpha}{\hbar}$ ($\alpha = x, y, z$). Ils s'expriment, sous forme tensorielle dans le groupe des rotations $O(3)$ (où les P_α désignent les composantes du moment angulaire de la molécule), de la façon suivante :

$$R^{\Omega(K_g, n\Gamma)} = \left[\underbrace{A^{(1)} \otimes A^{(1)} \otimes A^{(1)} \otimes \dots \otimes A^{(1)}}_{\Omega \text{ opérateurs}} \right]^{(K_g, n\Gamma)} \quad (31)$$

g Qui indique la parité des opérateurs rotationnels dans le groupe O(3), sera omis
Par la suite.

$R^{\Omega(K,n\Gamma)}$ Est un polynôme homogène de degré Ω par rapport aux composantes P_α , (il représente un tenseur sphérique irréductible de rang K).

Le rang tensoriel dans O(3) prend ainsi les valeurs : $K = \Omega, \Omega - 2, \dots, 1$ ou 0

Γ Désigne la symétrie des représentations.

n distingue les représentations de même symétrie.

IV -4. Opérateurs Vibrationnels :

Les opérateurs vibrationnels sont construits en utilisant un schéma de couplage non symétrisé d'opérateurs d'annihilation et de création élémentaires associées à chaque mode normale de vibration de la molécule :

$$a_{s,\sigma}^{(C)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{s,\sigma} + ip_{s,\sigma})^{(C)} \quad (32)$$

$$a_{s,\sigma}^{+(C)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{s,\sigma} - ip_{s,\sigma})^{(C)} \quad (33)$$

(C): désigne la symétrie dans le groupe T_d de l'oscillateur s.

σ : désigne les composantes des représentations associées (C), soit :

$$C=A_1 \text{ pour } s=1 \text{ et } \sigma=1$$

$$C=E \text{ pour } s=2 \text{ et } \sigma=1,2$$

$$C=F_2 \text{ pour } s=3 \text{ ou } 4 \text{ et } \sigma=1, 2,3$$

En couplant les n_s opérateurs $a_s^{+(C)}$, on obtient un opérateur de création de symétrie Γ_1 noté $a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1, \Gamma_1)}$

$$a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1, \Gamma_1)} = \left[\underbrace{a_s^{+(C)} \otimes a_s^{+(C)} \otimes \dots \otimes a_s^{+(C)}}_{n_s \text{ opérateurs}} \right]^{(\alpha_1, \Gamma_1)} \quad (34)$$

En couplant les m_s opérateurs $a_s^{(C)}$, on obtient un opérateur d'annihilation de symétrie Γ_2 noté $a_{\{m_s\}}^{(\alpha_2, \Gamma_2)}$

$$a_{\{m_s\}}^{(\alpha_2, \Gamma_2)} = \left[\underbrace{a_s^{(C)} \otimes a_s^{(C)} \otimes \dots \otimes a_s^{(C)}}_{m_s \text{ opérateurs}} \right]^{(\alpha_2, \Gamma_2)} \quad (35)$$

- Les indices s peuvent être les mêmes ou différents.
- Les $\{n_s\}$ ou $\{m_s\}$ est la suite des nombres s désignant les différents modes.
- Les α_1, α_2 distinguent respectivement les tenseurs de même symétrie Γ_1 et Γ_2 et précisent les couplages intermédiaires.
- A partir des opérateurs précédents, on construit deux opérateurs vibrationnels A et B de symétrie Γ :

$$A_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1\Gamma_1, \alpha_2\Gamma_2(\Gamma)} = \left(a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1, \Gamma_1)} \otimes a_{\{m_s\}}^{(\alpha_2, \Gamma_2)} \right)^{(\Gamma)} \quad (36)$$

$$B_{\{m_s\}\{n_s\}}^{\alpha_2\Gamma_2, \alpha_1\Gamma_1(\Gamma)} = \left(a_{\{m_s\}}^{+(\alpha_2, \Gamma_2)} \otimes a_{\{n_s\}}^{(\alpha_1, \Gamma_1)} \right)^{(\Gamma)} \quad (37)$$

Γ Satisfait à la relation triangulaire $\Delta(\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3) = 0$ et avec ces deux opérateurs on construit un opérateur vibrationnel de la façon suivante :

$$\varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1, \Gamma_1 \alpha_2, \Gamma_2} \frac{1}{N} e^{i\Phi} \left(A_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1\Gamma_1, \alpha_2\Gamma_2(\Gamma)} \otimes \varepsilon(-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma} B_{\{m_s\}\{n_s\}}^{\alpha_2\Gamma_2, \alpha_1\Gamma_1(\Gamma)} \right) \quad (38)$$

$\varepsilon = +1$ (respectivement -1) si cet opérateur est un polynôme pair (respectivement impair) par rapport aux $p_{s,\sigma}$.

N est un facteur de normalisation

$E^{(i\Phi)} = 1$ (respectivement $-i$) pour $\varepsilon = +1$ (respectivement -1) pour que V soit hermitique

$$(-1)^\Gamma = \begin{cases} +1 & \text{pour } \Gamma = A1, E \text{ ou } F2 \\ -1 & \text{pour } \Gamma = A2 \text{ ou } F1 \end{cases} \quad (39)$$

IV -5. Méthodes numériques utilisées dans les analyses des données Expérimentales :

Dans ce chapitre, nous allons décrire les méthodes d'analyses utilisées dans la détermination des paramètres de l'Hamiltonien et ceux du moment dipolaire. Et c'est ces paramètres qui seront utilisés dans notre travail, pour toute prédiction de spectres.

IV -6. Ajustement des paramètres de l'Hamiltonien par la méthode des Moindres carrés itératives :

Concernant la détermination des paramètres de l'Hamiltonien à partir d'un ensemble de fréquences observées, on utilise une méthode des moindres carrée itérative. Cette méthode est décrite dans ce paragraphe.

Soit une grandeur Y mesurée n fois, et dont les valeurs calculées s'écrivent en fonction de p paramètres t_j ($j=1, \dots, p$) de la façon suivante :

$$y_i^c = \sum_{j=1}^p t_j x_{ij} \quad (i = 1, \dots, n) \quad (40)$$

Où x_{ij} sont des constantes théoriques connues et t_j sont les paramètres à déterminer. Si ces grandeurs physiques sont mesurées (y_1^0, \dots, y_n^0), on peut toujours écrire

$$y_i^0 = y_i^c + \epsilon_i \quad i = 1, \dots, n \quad (41)$$

Où ϵ_i représentent les différents résidus de différentes mesures :

Soient e_i et β_j les meilleurs estimateurs de ϵ_i et t_j respectivement.

Ajuster les paramètres β_j par la technique des moindres carrés, c'est résoudre le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} y_i^0 = \sum \beta_j x_{ij} + e_i \\ \sum_{i=1}^n e_i^2 \text{ minimum} \end{array} \right. \quad (42)$$

$\sum e_i^2$ dépend des p paramètres β_j , sa différentielle totale s'écrit :

$$d\left(\sum_{i=1}^n e_i^2\right) = \sum_{i=1}^p \frac{\partial(\sum_{i=1}^n e_i^2)}{\partial \beta_i} d\beta_i \quad (43)$$

$\sum e_i^2$ est extremum si sa différentielle totale est nulle, donc si

$$\frac{\partial(\sum e_i^2)}{\partial \beta_l} = 0 \quad \forall l = 1 \dots p \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\sum e_i^2)}{\partial \beta_l} &= \frac{\partial}{\partial \beta_l} \sum_{i=1}^n \left(y_i^0 - \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij} \right)^2 \\ &= \sum_{i=1}^n (-2x_{ij}) \left(y_i^0 - \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij} \right) \\ &= -2 \left[\sum_{i=1}^n x_{ij} y_i^0 - \sum_{i,j}^{n,p} x_{ij} x_{ij} \beta_j \right] \end{aligned}$$

et l'équation (44) devient :

$$\sum_{i=1}^n y_i^0 x_{il} = \sum_{i,j}^{n,p} x_{il} x_{ij} \beta_j \quad \forall l = 1 \dots \dots \dots p \quad (45)$$

Sous forme matricielle cette dernière équation peut s'écrire :

$$[x]^t(y^0) = [x]^t[x](\beta) \quad (46)$$

D'où on tire la matrice des paramètres :

$$(\beta) = ([x]^t[x])^{-1}[x]^t(y^0) \quad (47)$$

[x] Est la matrice des x_{ij} n lignes p colonnes.

(y⁰) Est la matrice – colonne des observées (à n lignes).

(β) Est la matrice – colonne des paramètres (à p lignes).

La condition (44) n'est qu'une condition d'extremum, mais on montre qu'elle donne uniquement des minimums de $\sum e_i^2$.

Si les mesures sont d'inégales précisions, il est préférable d'utiliser une méthode pondérée. Le même raisonnement donne :

$$(\beta) = ([x]^t[P][x])^{-1}[x]^t[P](y^0) \quad (48)$$

où [p] est la matrice (n ,n) diagonale dont les termes sont les poids statistiques p_i. Si la précision de la k^{ième} mesure est plus grande que celles de la h^{ième}, le poids p_k sera plus grand que p_h.

On montre qu'un estimateur sans biais de la variance des écarts est :

$$\begin{cases} \sigma^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (y_i^0 - y_i^c)^2 & \text{cas non pondéré} \\ \sigma^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n P_i (y_i^0 - y_i^c)^2 & \text{cas pondéré} \end{cases} \quad (49)$$

Où n-p est le nombre de degrés de libertés du système (qui doit, bien sûr, être positif).

La matrice de variance des paramètres s'écrit :

$$\begin{cases} \text{var}(\beta) = [\theta] = \sigma^2([x]^t[x])^{-1} \text{ cas non ponderé} \\ \text{var}(\beta) = [\theta] = \sigma^2([x]^t[P][x])^{-1} \text{ cas ponderé} \end{cases} \quad (50)$$

L'écart- type $\Delta\beta_j$ sur un paramètre β_j est estime par :

$$\Delta\beta_j = \sqrt{\theta_{jj}} \quad (51)$$

IV -7.Calcul de spectre $\nu_4(0001\text{-GS})$ de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$:

IV -7-1 .Paramètres de l'Hamiltonien : En utilise les 37 Paramètres T déjà

calculés dans une étude ultérieure qui sont donnée dans le tableau suivant :

	$\Omega(k, n\Gamma)$					Value cm-1	St.dev.cm-1
1	2(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	155	0.28590790619E+01	0.1333189E-05
2	4(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	119	-0.36917820769E-04	0.4427021E-08
3	4(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	236	-0.17071029198E-05	0.3785421E-10
4	6(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	115	0.19961361842E-08	0.1133906E-10
5	6(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	136	-0.59757956144E-10	0.8024092E-13
6	6(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1	247	-0.14561902784E-10	0.3765832E-13
7	8(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	143	-0.60184004392E-12	0.2231046E-13
8	8(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	176	-0.19811867799E-14	0.6090798E-16
9	8(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1	201	-0.92968388902E-15	0.3824445E-16
10	8(8,0A1)	0000A1	0000A1	A1	348	-0.14443328483E-15	0.2438240E-16
11	0(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	221	0.91346873415E+03	0.2447963E-04
12	1(1,0F1)	0001F2	0001F2	F1	196	0.60271604780E+01	0.5462671E-05
13	2(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	120	0.39008825574E-03	0.2541082E-06
14	2(2,0E)	0001F2	0001F2	E	156	-0.30551695699E-02	0.6341359E-06
15	2(2,0F2)	0001F2	0001F2	F2	135	-0.12097603541E-01	0.5446021E-06
16	3(1,0F1)	0001F2	0001F2	F1	113	0.84621539222E-07	0.1799166E-07
17	3(3,0F1)	0001F2	0001F2	F1	150	-0.11467129452E-03	0.3298624E-07
18	4(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	110	0.20323526745E-08	0.1071326E-08
19	4(2,0E)	0001F2	0001F2	E	116	-0.15568610103E-06	0.1762487E-08
20	4(2,0F2)	0001F2	0001F2	F2	112	-0.12220285642E-08	0.1165167E-08
21	4(4,0A1)	0001F2	0001F2	A1	127	-0.28225279408E-06	0.7692642E-09
22	4(4,0E)	0001F2	0001F2	E	129	0.32559425054E-06	0.2163778E-08
23	4(4,0F2)	0001F2	0001F2	F2	139	0.67231228866E-06	0.2486193E-08
24	5(1,0F1)	0001F2	0001F2	F1	110	-0.30139514656E-08	0.2663836E-10
25	5(3,0F1)	0001F2	0001F2	F1	116	0.39771735404E-10	0.6584429E-10
26	5(5,0F1)	0001F2	0001F2	F1	118	0.15999121867E-09	0.5756848E-10
27	5(5,1F1)	0001F2	0001F2	F1	130	-0.48091647846E-08	0.7462110E-10
28	6(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	114	-0.58710158228E-10	0.3343047E-11
29	6(2,0E)	0001F2	0001F2	E	119	0.90979070526E-12	0.2669610E-11
30	6(2,0F2)	0001F2	0001F2	F2	119	0.91166612933E-10	0.1607382E-11
31	6(4,0A1)	0001F2	0001F2	A1	122	0.16624192890E-10	0.1133605E-11
32	6(4,0E)	0001F2	0001F2	E	116	0.84102573815E-10	0.3325561E-11
33	6(4,0F2)	0001F2	0001F2	F2	116	0.22409778946E-11	0.4021155E-11
34	6(6,0A1)	0001F2	0001F2	A1	149	0.11327322469E-10	0.1185565E-11
35	6(6,0E)	0001F2	0001F2	E	146	-0.10794769238E-10	0.3878431E-11
36	6(6,0F2)	0001F2	0001F2	F2	142	-0.19429499155E-10	0.5782426E-11
37	6(6,0F2)	0001F2	0001F2	F2	146	0.26652945817E-09	0.3211501E-11

Tableau (5) : Paramètres de l'Hmiltonien relatifs à la molécule $^{28}\text{SiH}_4$.

Les paramètres en question sont reportés dans le **tableau (5)**.

Les différentes colonnes du tableau (5) représentent :

- **La première colonne (i)** permet de différencier et d'indiquer les paramètres t ,

c'est-à-dire chaque ensemble $i = \{\Omega, k, n, \Gamma, \Gamma_1, \Gamma_2, n_s, m_s\}$ est représenté par une valeur de i , ceci est utile dans la programmation.

- **La deuxième colonne** représente les différentes caractéristiques rovibrationnelles $\Omega(k, n\Gamma)$ permettant la construction des opérateurs vibrationnels.

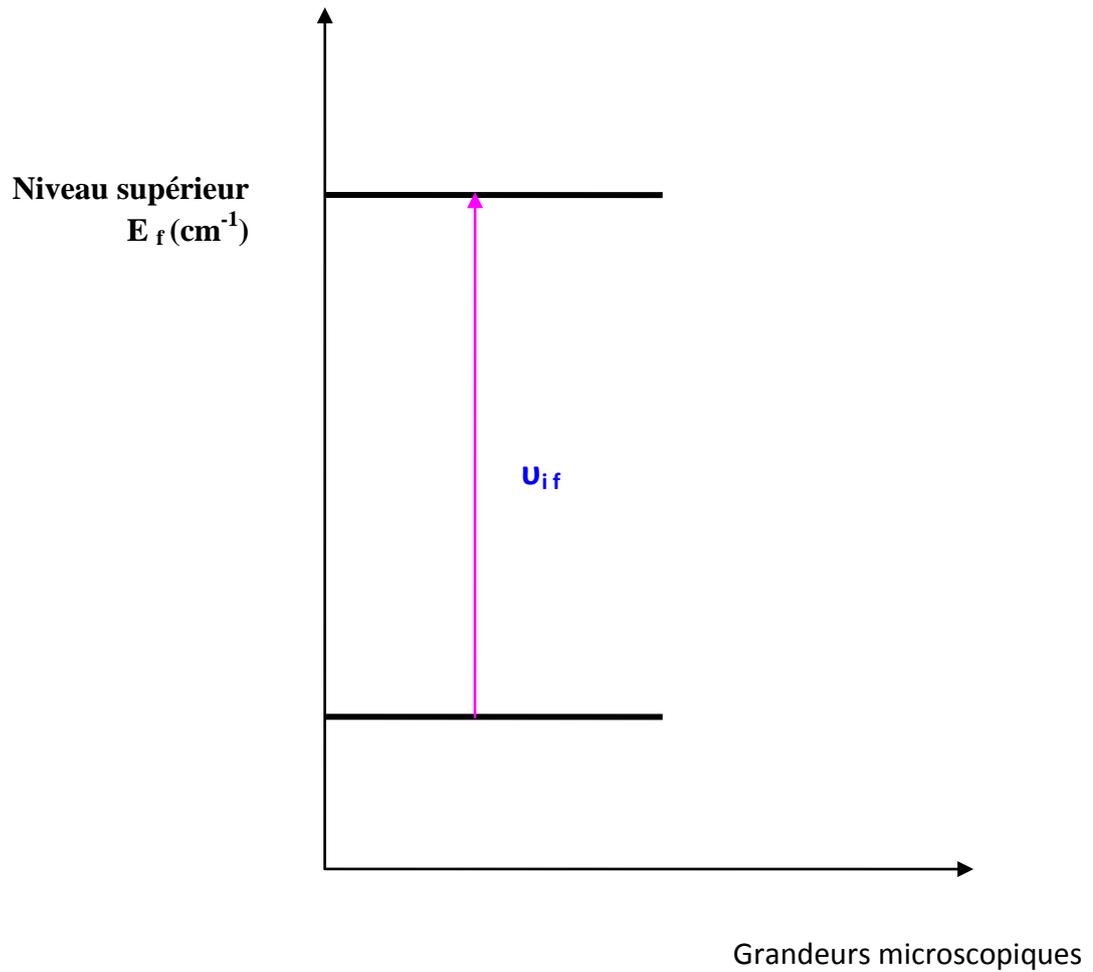
- **La troisième colonne** représente les caractéristiques rovibrationnelles qui permettent la construction des opérateurs rovibrationnels

- **La quatrième colonne** représente les valeurs en cm^{-1} des paramètres t de l'Hamiltonien déterminés avec 1296 données expérimentales

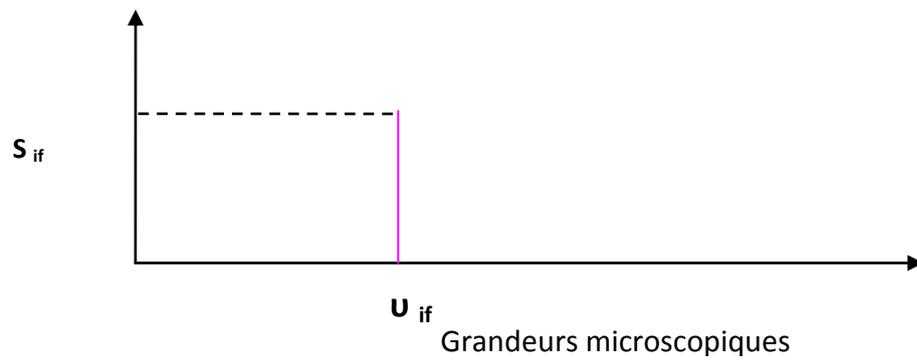
- **La cinquième colonne** donne les précisions avec lesquels sont déterminés ces paramètres.

- Les niveaux inférieurs et supérieurs obéissent aux règles de sélection rovibrationnelles (rotationnelles $\Delta J = -1, 0, +1$ (vibrationnelles $E \leftrightarrow E, F_2 \leftrightarrow F_2, A_1 \leftrightarrow A_1$)), qui permettent de calculer les fréquences du spectre.

Pour mieux comprendre la relation entre les valeurs microscopiques (E_i et E_f) et les valeurs macroscopiques (spectre, ν_{if} , S_{if}), nous allons illustrer sur la **figure (20)**.



$$h\nu_{if} = E_f - E_i \Rightarrow E_f = E_i + h\nu_{if}$$



Figure(21) : Comparaison entre les grandeurs microscopiques et macroscopiques.

IV -7-2. Spectre calculé:

Avec les 37 paramètres de l'Hamiltonien, et on utilise le logiciel XTDS, on calcule le spectre rovibrationnelle de la bande $\nu_4(0001\text{-GS})$ et ceci dans les conditions suivant:

Pour $J_{\text{max}}=20$.

Avec : un seuil : $S_{\text{seuil}}= 0.000001 \text{ cm}^{-2}.\text{atm}^{-1}$

Les intensités sont calculées aux températures de vibration et de rotation $T_{\text{vib}}=80 \text{ K}$ et à $T_{\text{rot}}=80 \text{ K}$

-Nombre de transitions calculé : 3615 transitions

-la première Transition se situe à : $741.039446 \text{ cm}^{-1}$

-la dernière Transition se situe à : $1075.208094 \text{ cm}^{-1}$

-la transition la plus intense se situe à : $963.668928 \text{ cm}^{-1}$

-Première colonne : la fréquence de la raie (cm^{-1}). Cette valeur est calculée par le programme inclus dans le logiciel XTDS, toute en respectant les règles de sélections rovibrationnelles.

$$h\nu_{if} = E_f - E_i$$

La valeur de E_i (ou E_f) est calculée par la formule $H=\Sigma T$ après diagonalisation de la matrice de l'Hamiltonien.

-Deuxième colonne : l'intensité de la raie qui se calcule avec le même programme .ces intensités sont donnée en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$.

-Troisième colonne : la branche de la raie.

Si $\Delta J = J_{\text{sup}} - J_{\text{inf.}} = -1$ la branche est **P**

Si $\Delta J = J_{\text{sup}} - J_{\text{inf.}} = 0$ la branche est **Q**

Si $\Delta J = J_{\text{sup}} - J_{\text{inf.}} = +1$ la branche est **R**

Nous signalons que seulement ces trois branches interviennent dans les transitions infrarouges ,tandis qu'en Raman ,d'autres règles de sélection rotationnelles s'ajoutent ($\Delta J = -2, -1, 0, 1, 2$) ,et l'opérateur intervenant dans l'écriture de l'intensité rovibrationnelles est l'opérateur polarisabilité au lieu du moment dipolaire .

-Quatrième colonne (respectivement neuvième colonne) : la valeur du nombre quantique rotationnel du niveau inférieur $J_{\text{inf.}}$.(Respectivement la valeur du nombre quantique rationnel du niveau supérieur $J_{\text{sup.}}$).

-Cinquième colonne (dixième colonne) : la symétrie du niveau inférieur respectivement du niveau supérieur.

-Sixième et septième colonne (respectivement onzième et douzième colonne) : des Nombres quantiques qui permettent de différencier entre les niveaux différents ayant la même symétrie et même nombre quantique rationnel J et appartenant à la même branche.

-Huitième (respectivement **treizième**) : le pourcentage du niveau vibrationnel dans la polyade

-Quatorzième colonne : le niveau inférieur (de base).

Pour mieux comprendre la relation entre les spectres numériques et le spectre graphique (naturel). Nous avons illustré par la (**figure (22)**)

Frequency cm ⁻¹	Intensity cm-2.atm-1		j''	C''	n''	#	Vib	J	C	N		Vib	Lower Energy cm-1
907.750724	7.07E+02	p											5.718010
.	100					100	.
.	%	0	F2	1	1	%	.
			1	F1	1	1	%	0	F2	1	1	%	

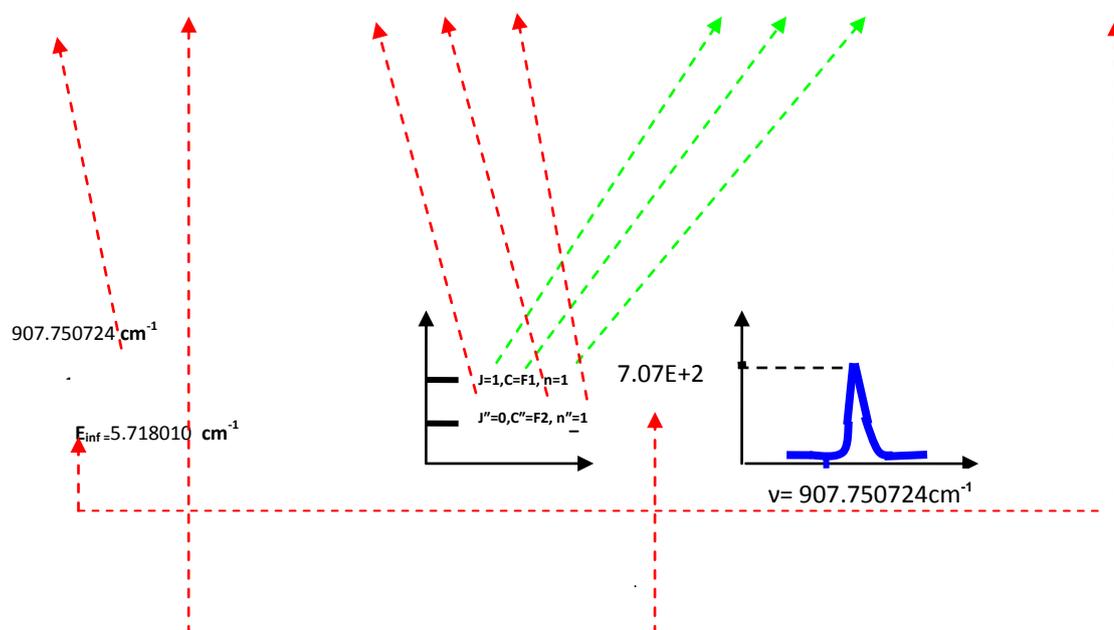


Figure (22) : Relation entre spectre numérique et spectre graphique.

IV -8. Visualisation du spectre simulé par le logiciel XTDS :

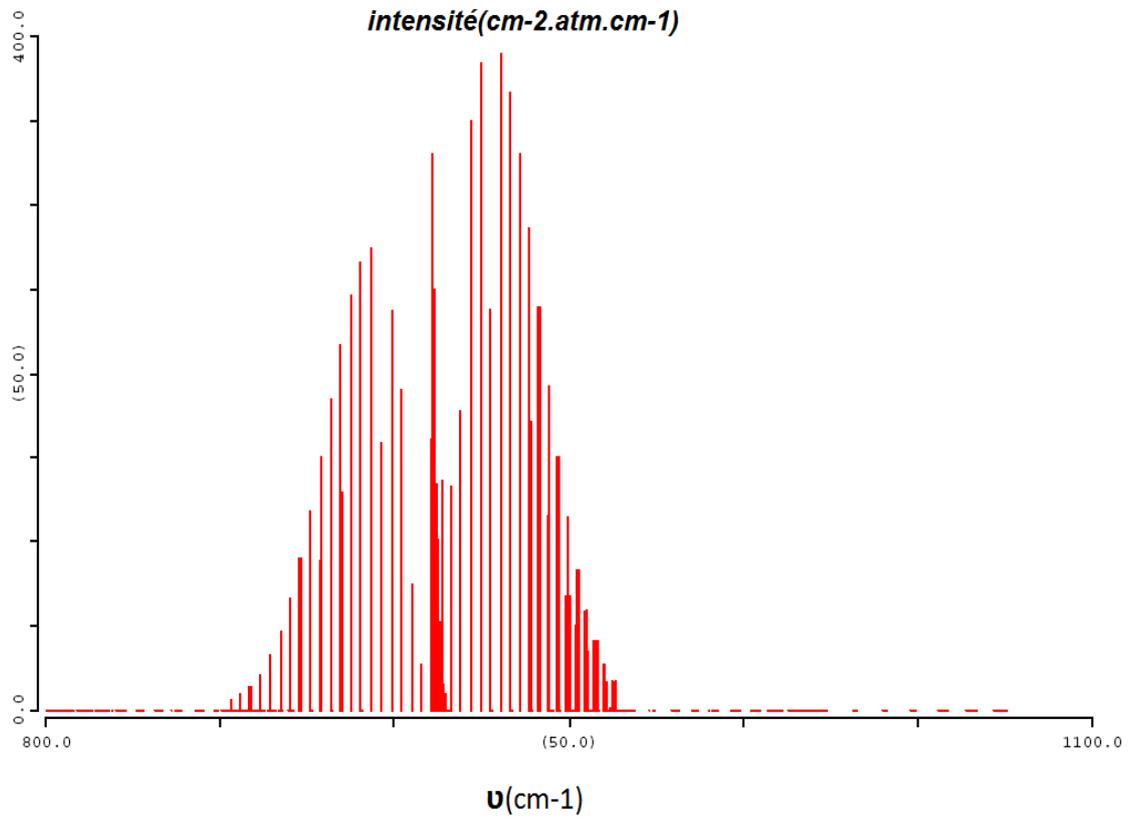


Figure (23) : Spectre calculé Chargé par XTDS.

IV -9. Visualisation du diagramme énergétique:

Cette figure représente les niveaux d'énergie en fonction du nombre quantique rotationnel

J. $J_{\max}=20$.

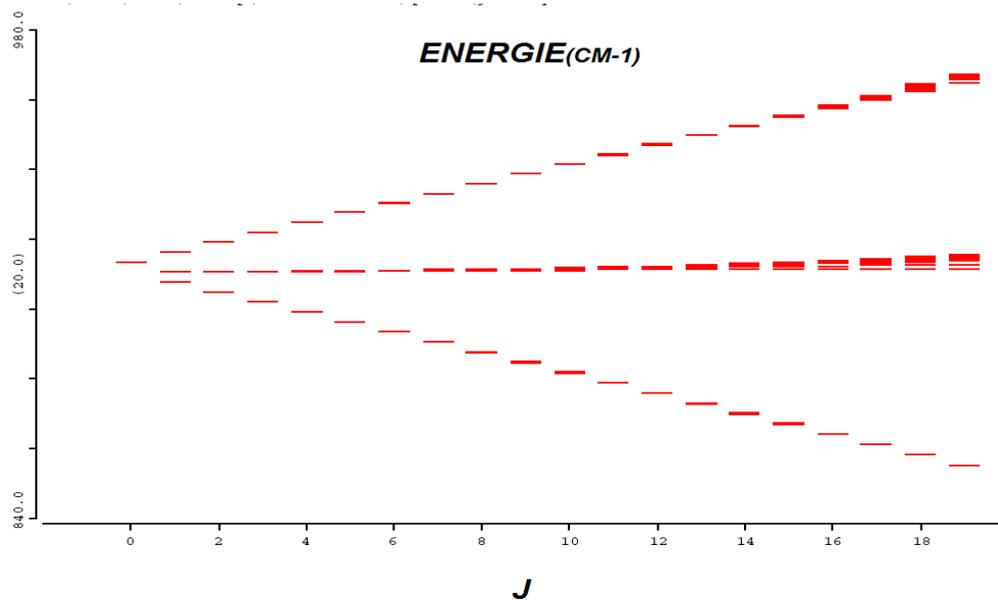


Figure (24) : Diagramme énergétique de la bande ν_4 de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$.

Conclusion

Conclusion :

Le traitement systématique de la symétrie est appelé théorie des groupes, la théorie des groupes est un sujet riche et puissant, mais nous limiterons pour le moment son utilisation à la classification des molécules, l'application de cette théorie à la molécule ($^{28}\text{SiH}_4$) qui appartient au groupe T_d permet d'énumérer les R.I contenues dans une représentation réductible et de trouver la table de caractère de ce groupe.

En construisant les orbitales moléculaires et en analysant les vibrations moléculaires et leurs règle de sélection.

Les vibrations moléculaires sont de petites déformations périodiques par rapport à la géométrie d'équilibre des molécules, leur excitation par les rayonnements IR est le fondement de la spectroscopie IR et leur excitation par des collisions non élastiques avec des photons du domaine visible et ultraviolet est le fondement de la spectroscopie Raman.

L'interprétation spectres IR et Raman est nettement simplifiée par La prise en compte de la symétrie de la molécule.

Notre travail est une étude préliminaire de la bande ν_4 (0001-GS) de la molécule ($^{28}\text{SiH}_4$) qui utilise les logiciels XTDS et SPEVIEW et qui permettent de calculer les paramètres de l'Hamiltonien et le spectre de la molécule.

Bibliographie

[1] Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint Etienne.

[2] U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques. / M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge/ A. EL HAJJI & S.ZAYDOUN.

[3] T.P. N° 9 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(IRTF).

[4] Spectroscopie Infrarouge Salle de TP de Génie Analytique.

Ce document résume les principaux aspects de la spectroscopie IRTF nécessaires à la réalisation des TP de Génie Analytique de 2ème année d'IUT de Chimie de Grenoble,

Utilisateur Windows IUT DE CHIMIE DE GRENOBLE 22/08/2010

[5] p .chaquin LCT.UPMC (opération et éléments de symétrie moléculaire)

[6] Symétrie moléculaire, théorie des groupes
Applications aux petites molécules, Hubert Klein, 2008

[7] spectroscopie moléculaire structures moléculaire et analyse spectral, de Boeck supérieur Amazon France Amazon.CO.UK idifix

[8] *P. Chaquin LCT-UPMC*

[9] mémoire de : SPECTRE DES TRANSITIONS ROVIBRATIONNELLES DE LA BANDE DYADE-DYADE DE LA MOLECULE $^{12}\text{CH}_4$, **Présenté par :**
KHALIFATI FATIMA ZOHRA **et** AFFOUNE HADJER, pages (21-24),2014

[10] Safety Data Sheet P-4649 according to U.S. Code of Federal Regulations 29 CFR 1910.1200, Hazard Communication

[11] Introduction à la théorie des groupes et de leurs représentations
Jean-Bernard Zuber.
Service de Physique Théorique de Saclay * F-91191 Gif-sur-Yvette
Cedex, France Cours.

[12] mémoire de : spectre des transitions rovibrationnelles de la bande GS-GS de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$ présenté par : Abdelkrim Mourad et Chami Youcef, page (18-19) ,2014.

Bibliographie

[13] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume II: Infrared And Raman Spectra*, Van Nostrand, Toronto, 1945.

[14] J.P.Champion, *Can .J.Phys.*55, 1802(1977).

[15] J.C.Hilico, *J.Phys.*19, 328, (1965)