

**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 physique**  
**Option Spectroscopie moléculaire**

**Thème**

***CALCUL DES POSITIONS DES RAIES***  
***ROVIBRATIONNELLES DE LA BANDE ( $\nu_3$ -GS) DE LA***  
***MOLECULE  $^{12}\text{CF}_4$***

**Présenté Par :**

♦ Mr- MADANI Abderrahmane.

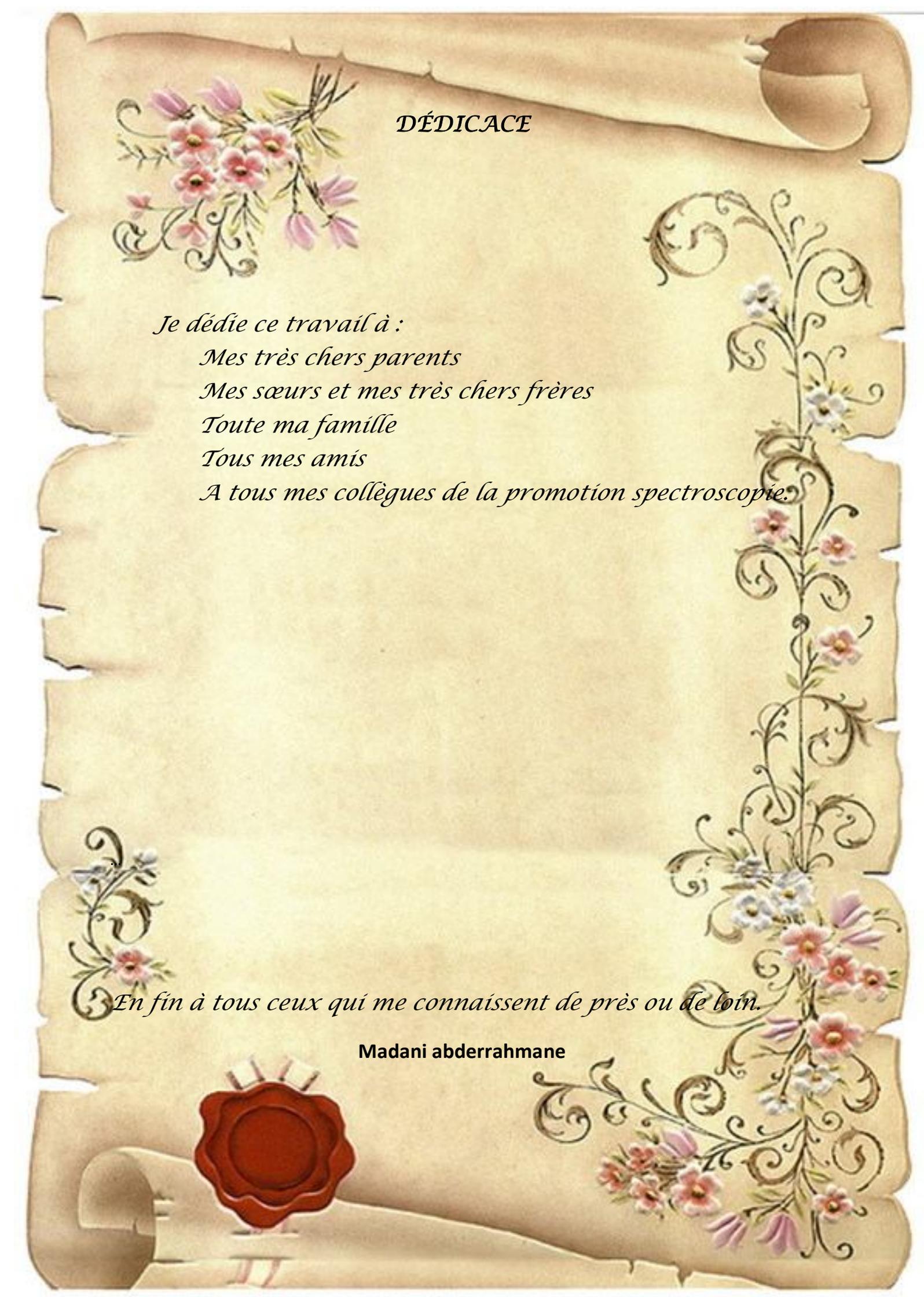
**Sous la direction de :**

♦ Dr. MESKINE Mohamed      Maitre de conférence B      Université de SAIDA

**Soutenu le : Juin 2015**

**Promotion**

**2014-2015**

The image shows a decorative scroll with a parchment-like texture and irregular, torn edges. The scroll is adorned with several floral illustrations. In the top left corner, there is a cluster of pink and white flowers with green leaves. On the right side, a vertical floral arrangement features a central stem with white and pink flowers, surrounded by intricate black scrollwork. At the bottom left, there is a small floral vignette with a pink flower and a red wax seal. The wax seal is circular with a scalloped edge and a central emblem. The text is written in a cursive, italicized font.

**DÉDICACE**

*Je dédie ce travail à :*

*Mes très chers parents*

*Mes sœurs et mes très chers frères*

*Toute ma famille*

*Tous mes amis*

*A tous mes collègues de la promotion spectroscopie.*

*En fin à tous ceux qui me connaissent de près ou de loin.*

**Madani abderrahmane**

# Remerciement

*Voici venu le moment ou nous tenons à exprimer notre gratitude envers tous ceux qui nous ont aidés et soutenu tout au long de ce travail.*

*Nous remercions en premier lieu le Docteur Meskine Mohamed, promoteur de ce mémoire. Ces idées, ces conseils et ces critiques m'ont été d'une aide précieuse pour mener ce travail à bien. Au-delà de l'aspect scientifique de nos discussions, nous avons été particulièrement sensibles à leur qualité humaine, à l'excellent climat relationnel qu'il a su établir entre nous et au fait de savoir que je pouvais toujours compter sur lui.*

*Notre profond remerciement à:*

- ❖ L'ensemble des enseignants qui ont participé a ma formation.*
- ❖ Toute la promotion spectroscopie(2014/2015)*
- ❖ Tous les responsables du département de physique à Saïda.*
- ❖ Tous ceux qui ont contribué de près ou de loin a l'élaboration de ce mémoire.*

*Madani abderrahmane*

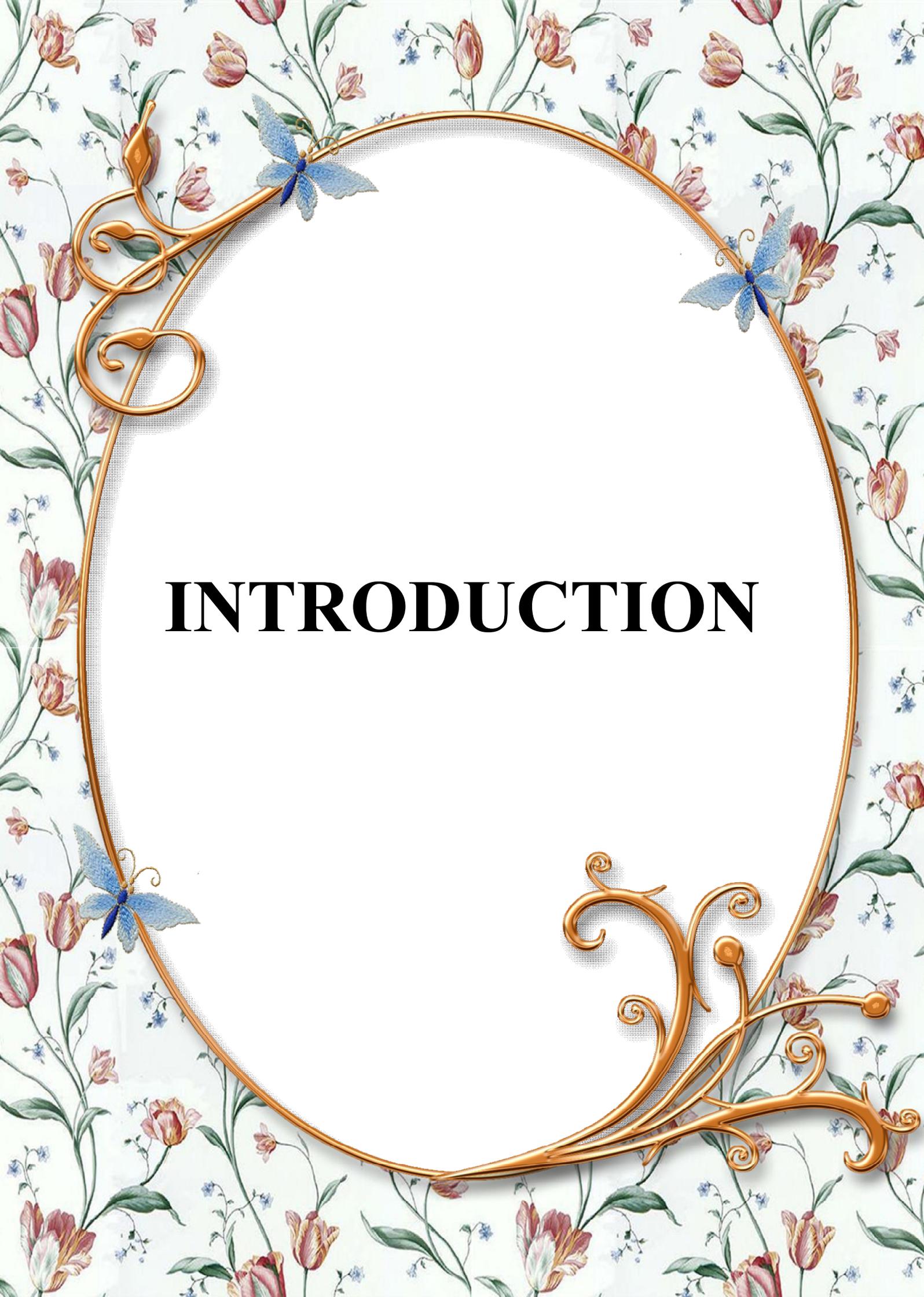


# SOMMAIRE

Dédicace	
Remerciements	
Sommaire	
Introduction.....	01
<b>Chapitre I : <u>Symétrie des modes de vibration des molécules Td</u></b>	
I-I- Introduction.....	04
I-2- Opérations de symétrie.....	04
I-1-1- Eléments de symétrie d'une molécule.....	04
I-1-2- Terminologie pour les plans de réflexion.....	05
I-3- Les groupes ponctuels de symétrie .....	07
I-4- Théorie des groupes et notions de caractères.....	15
I-4-1- Table de caractères de groupe Td .....	15
I-4-2- Les modes normaux de vibration des moléculesTétraédriques..	17
<b>Chapitre II : <u>Formalisme Tétraédrique</u></b>	
II-1- Introduction.....	33
II-2- Développement complet de l'hamiltonien des molécules tétraédriques XY <sub>4</sub> ...	33
II-2-1-Opérateurs rotationnels .....	33
II-2-2- Opérateurs vibrationnels.....	34
II-2-3- Opérateurs rovibrationnels.....	36

### **Chapitre III : Calcul du spectre IR de la bande ( $\nu_3$ GS) de la molécule $^{12}\text{CF}_4$**

III-1- Programmes utilisés .....	38
III-1-2-Répertoires de STDS.....	38
III-1-2-Organigramme de STDS.....	41
III-2- Prédiction du spectre des transitions rovibrationnelles de la bande ( $\nu_3$ GS) de la molécule $^{12}\text{CF}_4$ .....	43
III-3) Diagramme des niveaux d'énergie de la bande ( $\nu_3 - \text{GS}$ ) de la molécule $^{12}\text{CF}_4$ .....	51
Conclusion.....	53
Bibliographie.....	54



# INTRODUCTION

# INTRODUCTION

Pour comprendre les propriétés d'un système physique il est essentiel de connaître ses états propres. De ce point de vue, la spectroscopie constitue un instrument expérimental irremplaçable, car elle fournit :

- Les énergies associées aux transitions entre ces états.
- La possibilité de ces transitions sous l'effet d'une radiation électromagnétique (donc des renseignements sur les ket propres).
- Les intensités associées à ces transitions.

En particulier la spectroscopie moléculaire trouve ses applications dans plusieurs domaines = (*physico-chimie*, physique des atmosphères terrestres et planétaires, spectroscopie moléculaire). Parmi les molécules qui occupent une place importante dans le domaine de la recherche, les molécules à symétrie sphérique  $XY_4$ ;  $XY_6$  et en particulier leurs spectres rovibrationnels. On utilise des méthodes particulières et spéciales à ces molécules à cause de l'existence de vibrations triplement dégénérées pour ce type de molécules. Ainsi, les travaux les plus importants marquant les étapes de calcul des niveaux d'énergie sont :

- H.A.Jahn et W.H.Childs[1] ont résolu le problème de couplage des moments angulaires vibrationnels et rotationnels. Ils ont déterminés jusqu'à la valeur  $R=10$  du nombre quantique lié au moment angulaire total, les fonctions de base nécessaires au calcul du spectre, et ont fait une première étude sur la bande  $\nu_4$  du méthane.

- W.H.Saffer, H.H.Neilsen et L.H.Thomas[2] ont donné une expression complétedel'Hamiltonien, sans négliger dans les calculs les termes que H.A.JahnetW.H.Childsn'ont pas pris en considération. malheureusement ce formalisme conduit à deséquations séculaires très difficiles à résoudre.
- Les progrès effectués dans l'utilisation de la théorie du groupe derotations  $O(3)$  en spectroscopie atomique est en physique nucléaire, ont conduit J.D.Louck à utiliserdes tenseurs irréductibles du groupe de rotations pour écrire l'Hamiltonien sous uneforme facilitant le calcul des éléments matriciels.
- En utilisant ces résultats, K.T.Hecht[3] a calculé la matrice Hamiltonienne dans lecas où une vibration triplement dégénérée est une fois excitée. Après avoir pour suivi, et jusqu'à  $R=13$ , le calcul des fonctions d'ondes déjà entamé par H.A.Jahn, il arésolu les équations séculaires pour la band  $\nu_3$  du méthane, et a énoncé les règlesde sélection en infrarouge.
- *Moret Bailly*[4], et grâce à sa théorie des tenseurs sphériques adaptée à lasymétriecubique, développe un Hamiltonien transformé formel et quasi diagonal au à 4<sup>ième</sup> ordre du développement et donne l'expression des fréquences de transitionsdesbandes fondamentales  $\nu_3$  et  $\nu_4$ .
- Cette formulation, très efficace lorsque les interactions entre niveaux vibrationnelsne sont pas importantes, s'avère mal adaptée dans le cas où les interactionsnedoivent pas être négligées. Or, à quelques exception près, les formalismesprécédents, et spécialement ceux qui dérivent de la théorie de*Moret Bailly*, excluenta priori la possibilité d'introduire dans l'Hamiltonien des termes d'interactionsentre niveaux vibrationnels. Ces interactions sont prises en compte par l'utilisationde transformations de contact, remettant ainsi en cause la convergence dudéveloppementde l'Hamiltonien transformé.

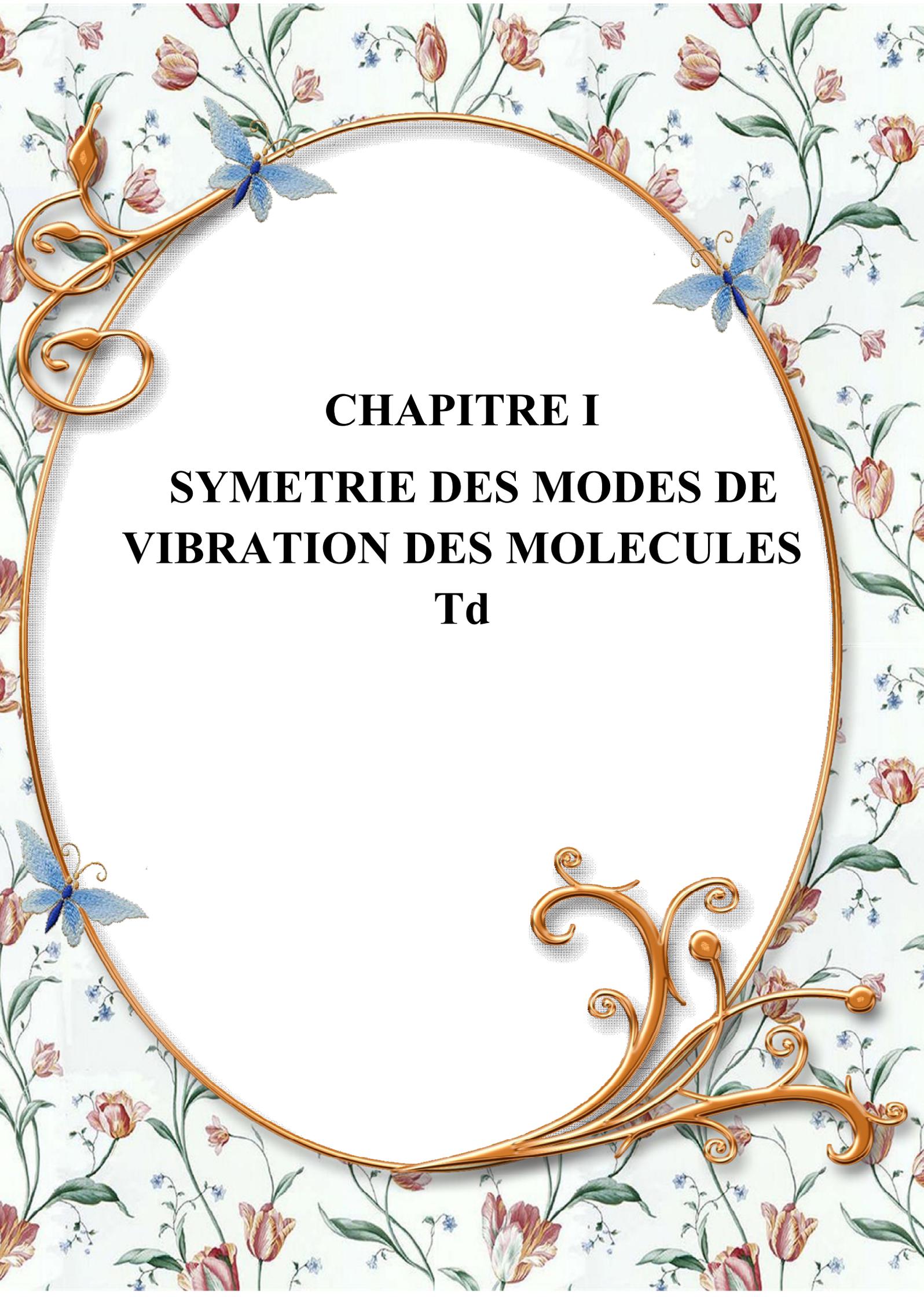
- L' Hamiltonien effectif pour le niveaux de base a été considéré par *Dorney et Watson*[5] *Ozier*[6], *Michelot, Moret Bailly* , *Fox* [7] *Hilico, Champion et Pierre* [8] développent ensuite des formalismes s'appliquant aux états excités.
- Plusieurs travaux ont été consacrés aux fondamentaux triplements dégénérés. *Pascaud*[9] à préciser les conditions que doivent satisfaire les opérateurs tensoriels de l' Hamiltonien de *Moret Bailly*. Les bande  $\nu_3$  et  $\nu_4$  ont été étudiées successivement par *Husson et Dang Nhu*[10] , *Susskind, Michelot, Moret Bailly et Fax* [7] et *Robiette, Gray et Briss*[11].
- *J.P. Champion*[12] propose un formalisme (formalisme tensoriel tétraédrique) permettant d'effectuer un développement complet, et à tout ordre de l'Hamiltonien non transformé et incluant toutes les interactions possibles. Ce développement comprend tous les opérateurs satisfaisants à la condition d'invariance dans l'inversement du temps : c'est ce modèle, qui sera utilisé dans notre travail.

Dans ce travail, on s'est proposé de calculer et de prédire le spectre des transitions rovibrationnelles de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{12}\text{CF}_4$ .

Nous regroupons tout d'abord dans un premier chapitre les outils nécessaires de la symétrie moléculaire et de la théorie des groupes, qui nous permis de déterminer les symétrie des modes de vibrations des molécules tétraédriques.

Nous proposons dans un deuxième chapitre, d'utiliser une forme tensorielle de l'Hamiltonien de ce type de molécules.

Dans le dernier chapitre, nous décrivons le logiciel et les programmes utiliser pour calculer et prédire le spectre des transitions rovibrationnelles de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{12}\text{CF}_4$ .



**CHAPITRE I**  
**SYMETRIE DES MODES DE**  
**VIBRATION DES MOLECULES**  
**Td**

## I-1-Introduction :

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

## I-2- Opérations de symétrie

Une opération de symétrie est un mouvement d'objet tel qu'après exécution de ce mouvement, chaque point de l'objet coïncide avec un point équivalent de l'objet dans sa position initiale.

### I-2-1- Eléments de symétrie d'une molécule :

- **L'opération d'identité**, notée E, correspond à une rotation de  $360^\circ$ . Tous les objets, peu importe leur symétrie globale, possèdent l'identité comme opération de symétrie. [13]
- **Rotation propre ( $C_n$ )**: Rotation de  $360^\circ/n$  autour d'un axe qui passe par le centre d'origine. On appelle n la multiplicité et  $C_n$  un axe de rotation d'ordre n.
- **Réflexions ( $\sigma$ )**: Opération de symétrie qui transforme une position x,y,z en x,y,-z (pour un plan en xy). Un plan de réflexion passe

toujours par le centre d'origine de l'objet (i.e. de la molécule).

$$\sigma^n = E \text{ Si } n \text{ est pair (I.1)}$$

$$\sigma^n = \sigma \text{ Si } n \text{ est impair (I.2)}$$

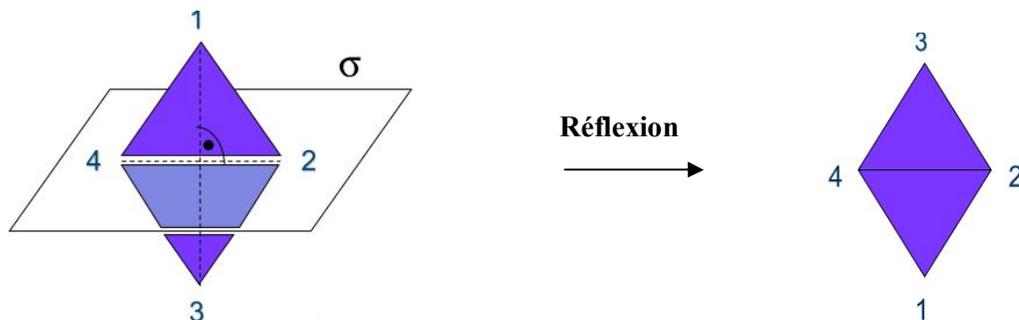


Figure I-1. Effet de l'opération réflexion

### I-2-2- Terminologie pour les plans de réflexion:

$\sigma_h$  : Plan de réflexion perpendiculaire à l'axe de rotation principal (l'axe avec la multiplicité la plus haute)  $C_n$ .

$\sigma_v$  : Plan de réflexion perpendiculaire à  $\sigma_h$  qui contient l'axe principal  $C_n$ , à travers des atomes.

$\sigma_d$  : Plan de réflexion perpendiculaire à  $\sigma_h$ , contient  $C_n$  et se situe entre deux axes  $C_2$ , à travers des liaisons chimiques.

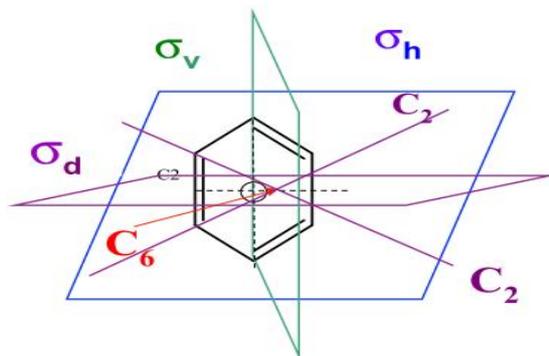


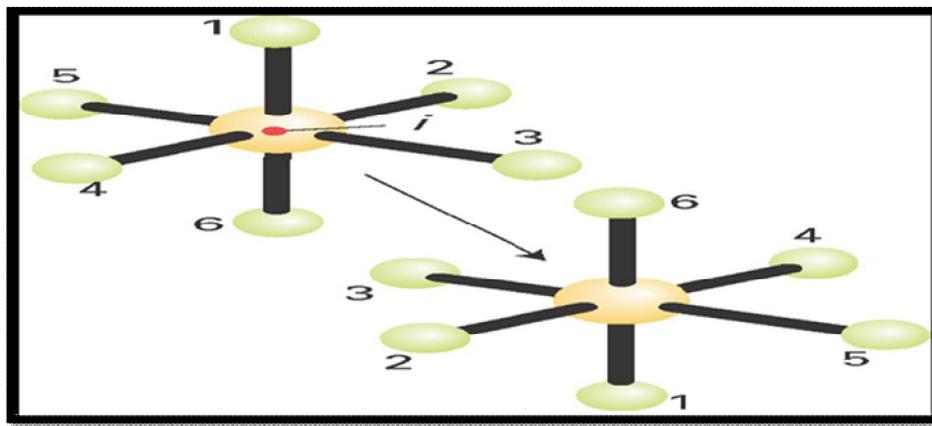
Figure I-2. Effet de l'opération de plan

- **Inversion:** L'opération de symétrie qui transforme la position d'un atome

(x,y,z) en (-x,-y,-z). Le centre d'inversion est un point situé au centre (à l'origine) d'une molécule (d'un objet).

$$i^n = E \text{ Si } n \text{ est pair. (I.3)}$$

$$i^n = i \text{ Si } n \text{ est impair. (I.4)}$$

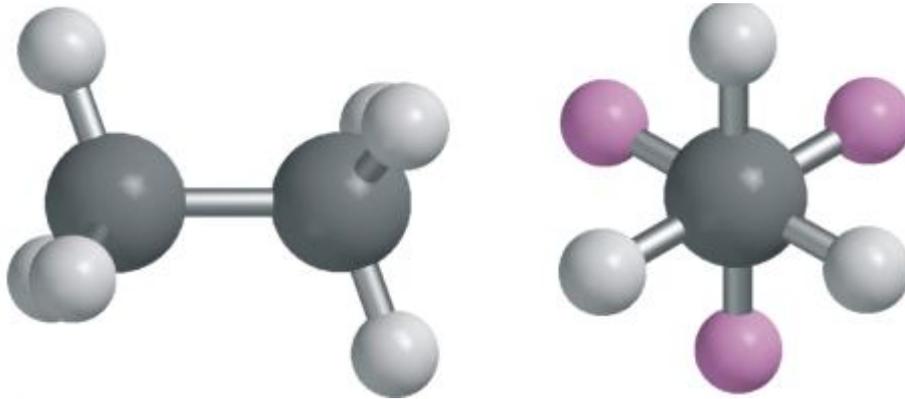


**Figure I-3.** Effet de l'opération d'inversion  $i$  sur la molécule de  $SF_6$

- **Rotation impropre ( $S_n$ ):** L'opération de symétrie combinant une rotation propre de  $360^\circ/n$  et une réflexion dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation.

$S_n^m$  = une rotation de  $m \times 360^\circ/n$  suivie par une réflexion perpendiculaire

**Remarque :** Pour des rotations impropres d'ordre pair, l'axe de rotation et le plan miroir n'ont pas besoin d'exister indépendamment.

**Exemple :****Figure I-4.** Conformation décalée de la molécule d'éthane

**Remarque :** Les rotations impropres d'ordre impair diffèrent de celles d'ordre pair pour deux raisons:

- Pour un  $S_n$  d'ordre impair les deux opérations (rotation+ réflexion) doivent exister indépendamment.
- Un  $S_n$  d'ordre pair génère  $n$  opérations de symétrie, alors qu'un ordre impair en génère  $2n$ !

**I-3-Les groupes ponctuels de symétrie :**

Pour déterminer le groupe ponctuel d'une molécule il est nécessaire d'identifier tous ses axes et ses plans de symétrie:

- ❖ commencer par chercher un axe principale de symétrie, s'il en existe un et si de plus il existe un axe d'ordre 2 qui lui est perpendiculaire, le groupe est de type D.
- ❖ s'il n'y a pas d'axe d'ordre 2 perpendiculaire à l'axe principale, le groupe est de type C.

- ❖ finir la détermination du groupe ponctuel en étudiant les plans de symétrie.

Par définition un groupe doit obéir aux règles suivantes (théorie des groupes) :

- Tout produit de deux opérations doit appartenir au groupe
- Le groupe possède la loi d'association :  $(AB)C = A(BC)$
- Il existe une opération identité dans le groupe
- Chaque opération a son inverse qui appartient au groupe

Mais là encore ces règles sont très générales et s'appliquent, comme il se doit, aux groupes ponctuels utilisés en symétrie moléculaire. Normalement un groupe ne doit être défini que par les opérations fondamentales du groupe (celles avec lesquelles on génère toutes les autres opérations). En pratique il est souvent commode d'omettre l'opération identité... et d'ajouter certaines qui sont plus représentatives du groupe, bien qu'issues d'un produit de deux autres déjà présentées. Les principaux groupes ponctuels sont les suivants :

**- les groupes  $C_n$  :**

Un groupe  $C_n$  : contient, bien entendu, un axe de symétrie  $C_n$  et seulement cet axe et ses multiples  $C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$

**- les groupes  $C_{nv}$  :**

Un groupe  $C_{nv}$  contient un axe de symétrie  $C_n$  et  $n$  plans de symétrie, chacun contenant l'axe  $C_n$ . Ce groupe contient aussi bien entendu d'autres éléments de symétrie découlant des élémentaires. C'est un groupe très important pour les molécules. Le groupe  $C_{1v}$  est plutôt noté  $C_s$ . On

remarquera plus particulièrement le groupe  $C_{\infty v}$  auquel appartiennent toutes les molécules linéaires ne contenant pas un plan  $\sigma_h$ .

**- les groupes  $C_{nh}$  :**

Un groupe  $C_{nh}$  contient un axe de symétrie  $C_n$  et un plan de symétrie  $\sigma_h$ , perpendiculaire à  $C_n$ . Pour  $n$  pair le groupe ponctuel contient un centre de symétrie.  $C_{1h}$  ne contient qu'un plan de symétrie, il est donc identique à  $C_{1v}$  et donc  $C_s$ .

**- le groupe  $C_i$  :**

Ce groupe contient un centre de symétrie seulement et est facilement identifiable

**- les groupes  $D_n$  :**

Un groupe  $D_n$  contient un axe  $C_n$  et  $n$  axes  $C_2$ . Les axes  $C_2$  sont perpendiculaires à  $C_n$  et forment des angles égaux entre eux. Les molécules appartenant à ce groupe sont rares. Elles sont constituées de deux fragments identiques  $C_{nv}$  accolés dos à dos mais tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle qui n'est pas égal à un nombre entier de fois  $\pi/n$  (ces fragments ne sont ni exactement superposés, ni placés de façon à former un autre axe de symétrie  $C_n$ ).

**- les groupes  $D_{nd}$  :**

Un groupe  $D_{nd}$  contient un axe  $C_n$ , un axe  $S_{2n}$ ,  $n$  axes  $C_2$  perpendiculaires à  $C_n$  formant des angles égaux entre eux et  $n$  plans  $\sigma_d$  formant bissection des angles formés par les axes  $C_2$ . Pour  $n$  impair le groupe ponctuel contient un centre de symétrie. Le groupe ponctuel  $D_{1d}$  est le même que  $C_{2v}$ . Les molécules de ce groupe peuvent être vues comme deux

fragments identiques appartenant au groupe  $C_{nv}$  collés dos à dos et faisant un angle de  $\pi/n$  entre eux. Là encore les molécules appartenant à ces groupes sont rares (mis à part l'éthane et l'allène qui sont deux molécules pas si exotiques que ça !).

**- les groupes  $D_{nh}$  :**

Un groupe  $D_{nh}$  contient un axe  $C_n$ ,  $n$  axes  $C_2$  perpendiculaires à  $C_n$ , formant des angles égaux entre eux, un plan  $\sigma_h$  et  $n$  autres plans  $\sigma$ . Pour  $n$  pair le groupe contient un centre de symétrie. Un groupe  $D_{nh}$  est donc le groupe  $C_{nv}$  auquel s'ajoute un plan  $\sigma_h$ . Le groupe  $D_{1h}$  est le même que  $C_{2v}$ .

**- Les groupes  $S_n$  :**

Un groupe  $S_n$  contient un axe de symétrie  $S_n$  et bien entendu ses multiples, comme pour les groupes  $C_n$ . Les molécules appartenant à ces groupes sont très rares mis à part le groupe  $S_2$  qui se trouve être le même que le groupe  $C_2$  puisque  $S_2 = i$ .

**- les groupes  $T_d$  :**

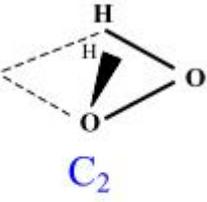
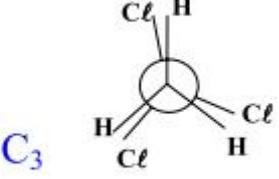
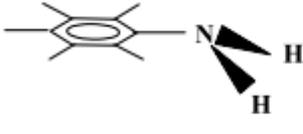
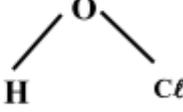
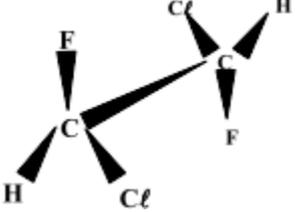
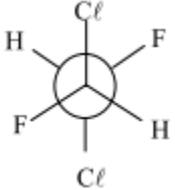
Un groupe  $T_d$  contient 4 axes  $C_3$ , 3 axes  $C_2$  et 6 plans  $\sigma_d$ . C'est le groupe des molécules tétraédriques telles le méthane.

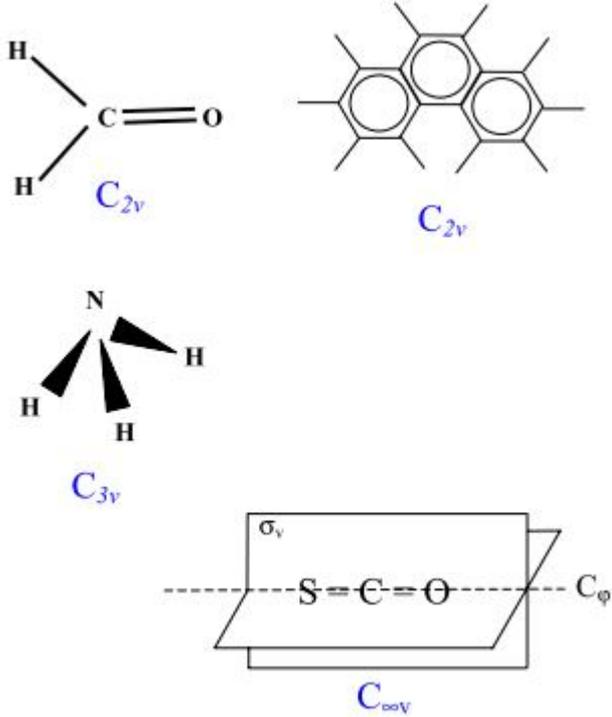
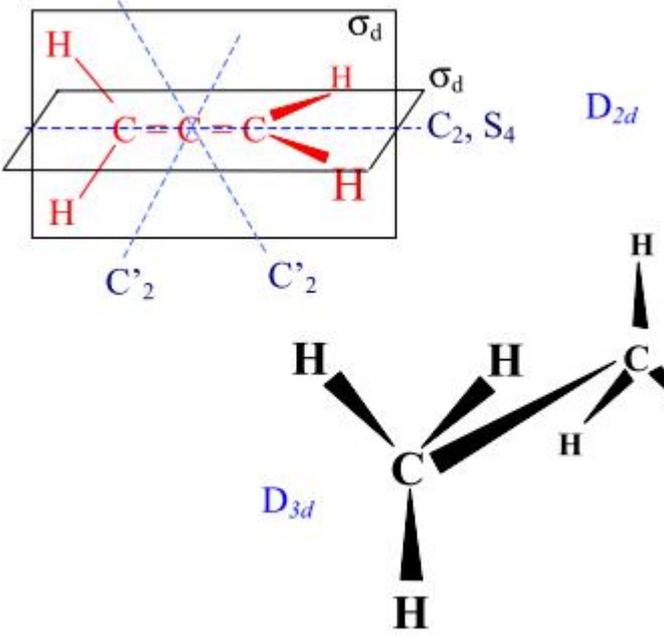
**- le groupe  $O_h$  :**

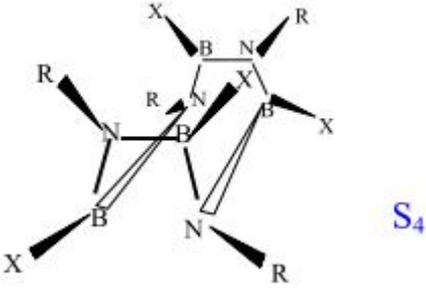
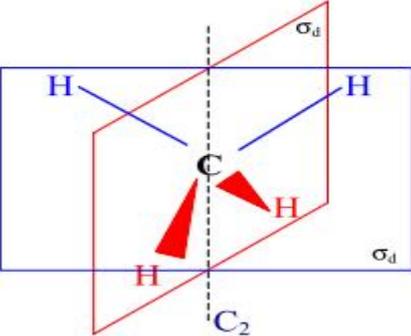
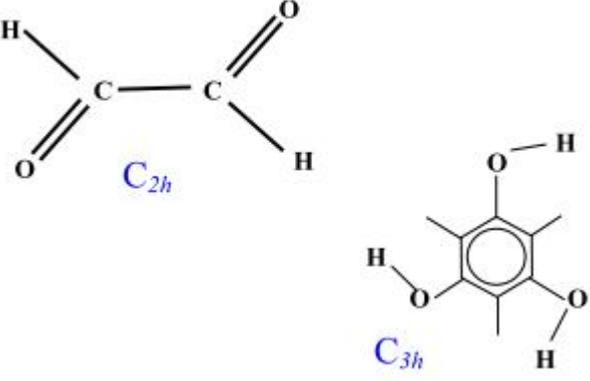
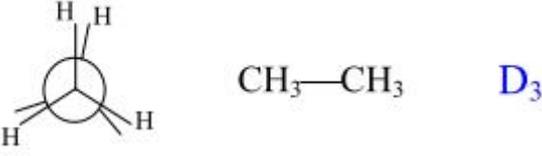
Un groupe  $O_h$  contient 3 axes  $C_4$ , 4 axes  $C_3$ , six axes  $C_2$ , 3 plans  $\sigma_h$ , six plans  $\sigma_d$  et un centre de symétrie. C'est le groupe des molécules octaédriques telles l'hexafluorure de soufre.

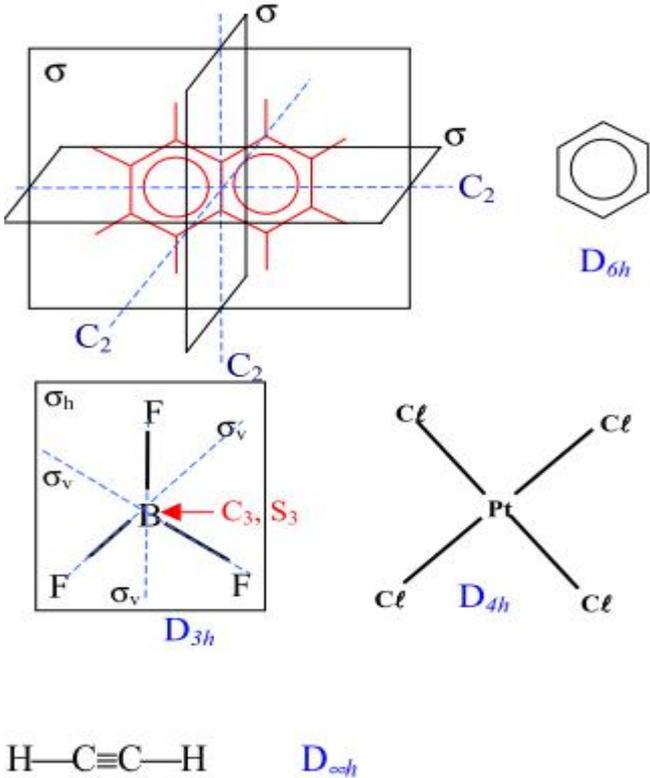
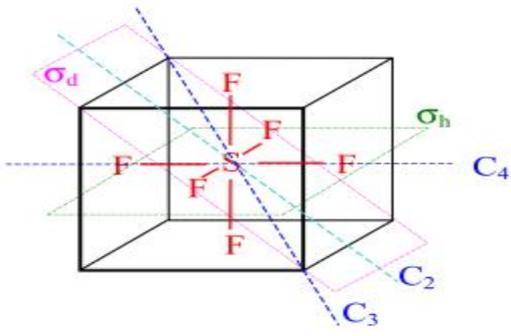
- le groupe  $K_h$ :

Il contient une infinité d'axes  $C_\infty$  et un centre de symétrie. C'est le groupe auquel appartiennent les atomes puisque c'est celui de la sphère.

$C_n$ : seulement un axe $C_n$	 $C_2$  $C_3$ $CCl_3-CH_3$
$C_s$ : seulement un plan $\sigma$	 
$C_i$ : seulement un centre i	 

<p><math>C_{nv}</math>: un axe <math>C_n</math> et n plans <math>\sigma</math> chacun contenant l'axe <math>C_n</math></p> <p><math>C_{1v} = C_s</math></p> <p><math>C_{\infty v}</math>: molécules linéaires ne contenant pas un plan <math>\sigma_h</math></p>	
<p><math>D_{nd}</math>: un axe <math>C_n</math>, un axe <math>S_{2n}</math>, n axes <math>C_2</math> perpendiculaires à <math>C_n</math> formant des angles égaux entre eux et n plans <math>\sigma_d</math> bissecteurs des angles formés par les axes <math>C_2</math>. (pour n impair <math>D_{nd}</math> contient i)</p> <p><math>D_{1d} = C_{2v}</math></p>	

<p><math>S_n</math>: un axe <math>S_n</math> seulement</p> <p><math>S_2 = C_i</math> puisque <math>S_2 = i</math></p>	
<p><math>T_d</math>: 4 axes <math>C_3</math>, 3 axes <math>C_2</math> et 6 plans <math>\sigma_d</math> (molécule tétraédrique)</p>	
<p><math>C_{nh}</math>: un axe <math>C_n</math> et un plan <math>\sigma_h</math>, perpendiculaire à <math>C_n</math>.</p> <p>(pour n pair <math>C_{nh}</math> contient i)</p> <p><math>C_{1h} = C_{1v} = C_s</math></p>	
<p><math>D_n</math>: un axe <math>C_n</math> et n axes <math>C_2</math>, perpendiculaires à <math>C_n</math> et formant des angles égaux entre eux</p>	

<p><math>D_{nh}</math>: un axe <math>C_n</math>, n axes <math>C_2</math>, perpendiculaires à <math>C_n</math> et formant des angles égaux entre eux, un plan <math>\sigma_h</math> et autres plans <math>\sigma</math></p> <p>(pour n pair <math>D_{nh}</math> contient i)</p> <p><math>D_{nh} = C_{nv} + \sigma_h</math></p> <p><math>D_{1h} = D_{1d} = C_{2v}</math></p> <p><math>D_{\infty h}</math>: molécules linéaires contenant un plan <math>\sigma_h</math></p>	 <p>The diagrams illustrate various point groups: <math>D_{6h}</math> (benzene ring), <math>D_{3h}</math> (BF<sub>3</sub> molecule), <math>D_{4h}</math> (PtCl<sub>4</sub> molecule), and <math>D_{\infty h}</math> (linear H-C≡C-H molecule). Each diagram shows the principal axis of rotation and the planes of symmetry.</p>
<p><math>O_h</math>: 3 axes <math>C_4</math>, 4 axes <math>C_3</math>, six axes <math>C_2</math>, 3 plans <math>\sigma_h</math>, six plans <math>\sigma_d</math> et i</p> <p>(molécules octaédriques)</p>	 <p>The diagram shows an octahedral molecule (SF<sub>6</sub>) with its principal axes of rotation (<math>C_4</math>, <math>C_3</math>, <math>C_2</math>) and planes of symmetry (<math>\sigma_h</math>, <math>\sigma_d</math>) clearly marked.</p>
<p><math>K_h</math>: une infinité d'axes <math>C_{\infty}</math> et un centre de symétrie (= sphère donc les atomes)</p>	 <p>A simple circle representing a sphere, labeled 'Ar', indicating the point group for a spherical atom.</p>

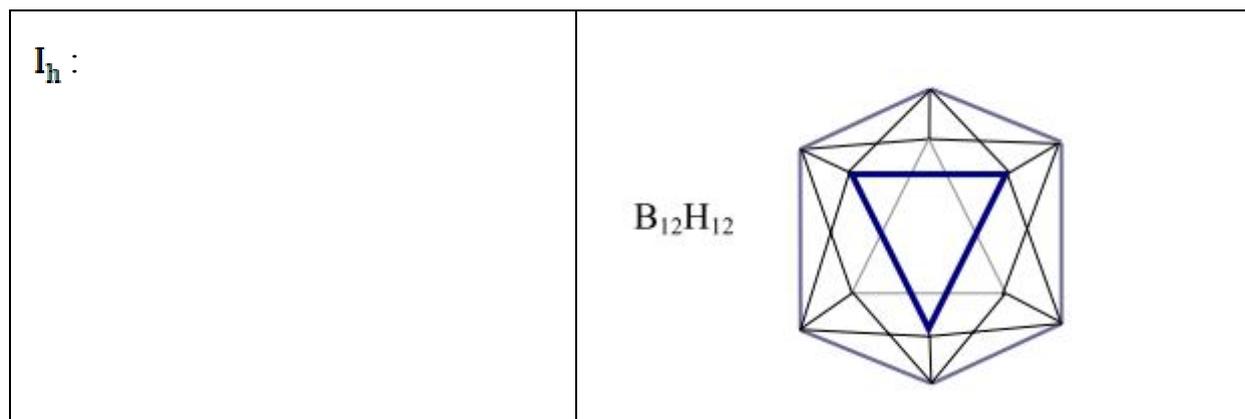


Figure I-5 : Les groupes ponctuels de symétrie avec quelques exemples

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

##### I-4-1- Table de caractères de groupe $T_d$ : [14]

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

$A_1, A_2$ : Représentation a une dimension.

E: Représentation a deux dimensions.

$F_1, F_2$ : Représentation a trois dimension.

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

Un mode de vibration d'une molécule est un mouvement pour lequel tous les atomes de la molécule vibrent en phase, à la même fréquence mais dans des directions ou avec des amplitudes différentes. Ce n'est pas toujours facile de reconnaître dans un mouvement désordonné les modes de vibration qui le composent mais on peut toujours le décomposer dans les modes de vibration de la molécule (formant ainsi une combinaison linéaire des modes). Il est donc important de connaître ces modes. Chaque atome d'une molécule a 3 degrés de liberté ; il y a donc  $3N$  degrés de liberté dans une molécule formée de  $N$  atomes. Mais comme parmi ces  $3N$  degrés il y en a 3 pour la translation globale de la molécule et 3 pour sa rotation, il n'en reste que  $3N-6$  pour les mouvements relatifs des atomes formant ce que l'on appelle les modes de vibration de la molécule. Il faut toutefois ajouter que pour une molécule linéaire, il n'y a que  $3N-5$  modes de vibration puisque il n'y a pas de degré de liberté associé à la rotation de la molécule autour de son axe principal (il n'y a pas de moment d'inertie autour de cet axe).

En résumé :

- $3N - 6$  degrés de liberté pour une molécule non linéaire ;
- $3N - 5$  degrés de liberté pour une molécule linéaire.

#### **Théorème :**

Formule de réduction donnant  $a_n$ , nombre de fois où apparaît la  $2i$ ème RI dans la réduction d'une RR

$$a_n = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i k_i \chi_i^{(\mu)} \chi_i^J \quad (1.5)$$

$g$  : est l'ordre du groupe

$g_i$  : est le nombre d'éléments (l'ordre) de la 2<sup>i</sup>ème classe d'opérations

$\chi_i^{(\mu)}$  : est le caractère de la matrice des opérateurs Ok de cette classe dans la RI

$\chi_i^f$  : est le caractère de la matrice du ou des opérateur(s) de cette classe k dans la RR

**Exemple** : réduction de la représentation de groupe  $t_d$  de la molécule  $XY_4$ :

1)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
A <sub>1</sub> × A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1

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

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

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

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

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

$$A_1 \times A_1 = A_1$$

2)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
A <sub>1</sub> ×A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1

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

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

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

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

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

$$A_1 \times A_2 = A_2$$

3)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
A <sub>1</sub> ×E	2	-1	2	0	0

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

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

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

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

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

$$A_1 \times E = E$$

4)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
A <sub>1</sub> ×F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1

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

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

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

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

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

$$A_1 \times F_1 = F_1$$

5)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
A <sub>1</sub> ×F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1

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

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

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

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

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

$$A_1 \times F_2 = F_2$$

6)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
A <sub>2</sub> × A <sub>2</sub>	1	1	1	1	1

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

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

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

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

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

$$A_2 \times A_2 = A_1$$

7)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
A <sub>2</sub> ×E	2	-1	2	0	0

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

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

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

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

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

$$A_2 \times E = E$$

8)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
A <sub>2</sub> × F <sub>1</sub>	3	0	-1	-1	1

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

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

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

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

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

$$A_2 \times F_1 = F_2$$

9)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
A <sub>2</sub> × F <sub>2</sub>	3	0	-1	1	-1

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

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

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

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

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

$$A_2 \times F_2 = F_1$$

10)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
E×E	4	1	4	0	0

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

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

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

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

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

$$E \times E = A_1 + A_2 + E$$

11)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
E × F <sub>1</sub>	6	0	-2	0	0

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

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

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

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

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

$$E \times F_1 = F_1 + F_2$$

12)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
E×F <sub>2</sub>	6	0	-2	0	0

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

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

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

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

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

$$E \times F_2 = F_1 + F_2$$

13)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
F <sub>1</sub> × F <sub>1</sub>	9	0	1	1	1

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

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

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

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

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

$$F_1 \times F_1 = A_1 + E + F_1 + F_2$$

14)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
F <sub>1</sub> × F <sub>2</sub>	9	0	1	-1	-1

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

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

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

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

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

$$F_1 \times F_2 = A_2 + E + F_1 + F_2$$

15)-

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
F <sub>2</sub> × F <sub>2</sub>	9	0	1	1	1

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

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

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

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

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

$$F_2 \times F_2 = A_1 + E + F_1 + F_2$$

16).

T <sub>d</sub>	E	8 C <sub>3</sub>	3 C <sub>2</sub>	6 S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F <sub>1</sub>	3	0	-1	1	-1
F <sub>2</sub>	3	0	-1	-1	1
χ <sub>i</sub> <sup>Γ</sup>	<b>9</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>3</b>

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

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

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

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

$$a(F_2) = \frac{1}{24} (1 \times 9 \times 3 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times 1 \times -1 + 6 \times -1 \times -1 + 6 \times 3 \times 1) = 2$$

$$\Gamma_{\text{VIB}} = A_1 + E + 2F_2$$

Ce qui signifie que notre base se décompose en, quatre modes de vibration : Le premier mode de dimension 1 et une fréquence  $\nu_1$  non dégénéré de symétrie  $A_1$ , le deuxième mode de dimension 2 et une fréquence  $\nu_2$  doublement dégénéré de symétrie  $E$ , le troisième et quatrième mode de dimension 3 et deux fréquences  $\nu_3, \nu_4$  de symétrie  $F_2$ .

The image features a decorative background with a repeating pattern of pink and red tulips and small blue flowers on green stems. A large, ornate golden frame with intricate scrollwork and three blue butterflies is centered on the page. The text is centered within the white space of the frame.

**CHAPITRE II**  
**FORMALISME**  
**TETRAEDRIQUE**

## II-1- Introduction :

Le besoin d'apporter une explication pratique aux problèmes d'interprétation des spectres, nous laisse proposer l'utilisation de ce formalisme qui n'a pas été conçu dans le but de fournir des explications théoriques au sens strict du terme d'un phénomène observé.

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

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

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

Enfin, les avantages résultants de la forme tensorielle des opérateurs et des fonctions d'ondes sont conservés grâce à l'utilisation de la théorie des groupes.

Une formule relativement simple à programmer exprimant le théorème de Wigner Eckart nous permet de calculer les éléments matriciels de tous les opérateurs.

## II-2- Développement complet de l'Hamiltonien des molécules tétraédriques $XY_4$

### II-2-1-Opérateurs rotationnels :

En couplant l'opérateur tensoriel élémentaire  $A^{(lg)}$  de composantes  $(2P_x / h, 2P_y / h, 2P_z / h)$ . Morlet Bailly (1961) [4] et sous la forme tensorielle dans (O3) a exprimé les opérateurs rotationnels  $R^{\Omega(k_g, n\Gamma)}$  qui représentent des tenseurs sphériques irréductibles de rang  $k$  sous forme d'un polynôme homogène par rapport à  $(P_x, P_y, P_z)$  tel que :

$$R^{\Omega(kg, n\Gamma)} = \underbrace{[A^{(lg)} \times A^{(lg)} \times \dots \times A^{(lg)}]^{(kg, n\Gamma)}}_{\Omega \text{ opérateur}} \quad (\text{II.1})$$

Où le rang  $k$  prend les valeurs :

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

Le degré de  $R^{\Omega(kg, n\Gamma)}$  est  $\Omega$ .

Ces opérateurs sont des parités  $g$  dans (O3).

### II-2-2- Opérateurs vibrationnels :

Pour définir l'opérateur vibrationnel, il faut tout d'abord coupler tous les opérateurs de créations entre eux pour former un tenseur de symétrie  $\Gamma_1$  ; puis tous les opérateurs d'annihilations entre eux pour former un autre tenseur de symétrie  $\Gamma_2$ .

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

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

telle que :

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

$N$  : Facteur de normalisation.

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

$$-(-1)^\Gamma = \begin{cases} +1 & \text{si } \Gamma = A_1, E, \text{ ou } F_2 \\ -1 & \text{si } \Gamma = A_2, E, \text{ ou } F_1 \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

Les étapes suivies dans la construction des opérateurs vibrationnels est comme suivant :

-En couplant  $n_s$  opérateurs de créations  $a_s^{+(c)}$  : [15]

$$a_s^{+(c)} = \frac{1}{2}(q_{s\sigma} - ip_{s\sigma})^c \quad (\text{II.7})$$

$$\underbrace{[a^{+(c)} \times a^{+(c)} \times \dots \times a^{+(c)}]^{n_s}}_{n_s \text{ opérateur}} = a_{\{n_s\}}^{+(c)} \quad (\text{II.8})$$

avec :

$\alpha_1$  : Distingue les tenseurs de même symétrie et précise les couplages intermédiaires.

$C$  : Symétrie dans  $T_d$  de l'oscillateur  $S$ .

$\sigma$  : Distingue les composantes des représentations associées.

Tel que :

$$\left\{ \begin{array}{l} c = A_1 \text{ pour } s = 1 \text{ et } \sigma = 1 \\ c = E \text{ pour } s = 2 \text{ et } \sigma = 1,2 \\ c = F_2 \text{ pour } s = 3 \text{ ou } 4 \text{ et } \sigma = 1,2,3 \end{array} \right\} \quad (\text{II.9})$$

$S$ :Peuvent être les mêmes ou différents.

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

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

$$a_s^{+(c)} = \frac{\sqrt{2}}{2}(q_{s\sigma} - ip_{s\sigma})^c \quad (\text{II.10}) \quad \underbrace{[a^{+(c)} \times a^{+(c)} \times \dots \times a^{+(c)}]^{m_s}}_{m_s \text{ opérateur}} = a_{\{m_s\}}^{+(c)} \quad (\text{II.11})$$

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

$$A_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (\Gamma)} = (a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1 \Gamma_1)} \times a_{\{m_s\}}^{+(\alpha_2 \Gamma_2)})^{(\Gamma)} \quad (\text{II.12})$$

$$B_{\{m_s\}\{n_s\}}^{\Gamma_2 \Gamma_1 (\Gamma)} = (a_{\{m_s\}}^{+(\alpha_2 \Gamma_2)} \times a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1 \Gamma_1)})^{(\Gamma)} \quad (\text{II.13})$$

Tel que :

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

Les opérateurs diagonaux par rapport aux nombres quantiques vibrationnels principaux  $\delta_s$  sont obtenus par un couplage d'un nombre égal des opérateurs créations et annihilations relatif à chaque mode de vibration.

$$n_s = m_s \quad (\text{II.15})$$

Les opérateurs non diagonaux en  $\delta_s$  sont obtenus par un couplage d'opérateurs créations et annihilations en nombre inégal.

$$n_s \neq m_s \quad (\text{II.16})$$

V est un polynôme non homogène de degré :

$$d_v = \sum_s (n_s + m_s) \quad (\text{II.17})$$

### II-2-3- Opérateurs rovibrationnels :

L'hamiltonien d'une molécule quelconque est totalement symétrique dans le groupe de recouvrement de la molécule. En particulier, l'hamiltonien rovibrationnel des molécules toupie sphérique XY<sub>4</sub> sont totalement sphérique dans le groupe T<sub>d</sub>. Ils doivent également vérifiées les propriétés d'hermiticité et d'invariance dans un renversement du temps suivant le formalisme développé dans ce travail.

Leur forme générale est la suivante [12] :

$$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k_g, n_g) \Gamma_1 \Gamma_2} = (R^{\Omega(k_g, n_g)} \times (-1)^k \quad \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma})^{(A_g)} \quad (\text{II.18})$$

Le degré de ces opérateurs est :

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

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

$$H_{\{P_k\}} = \sum_{\substack{\text{tous les} \\ \text{indices}}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \times T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad (\text{II.20})$$

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

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

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

où B : est donné par [16] :

Tandis que B est un facteur numérique égal à

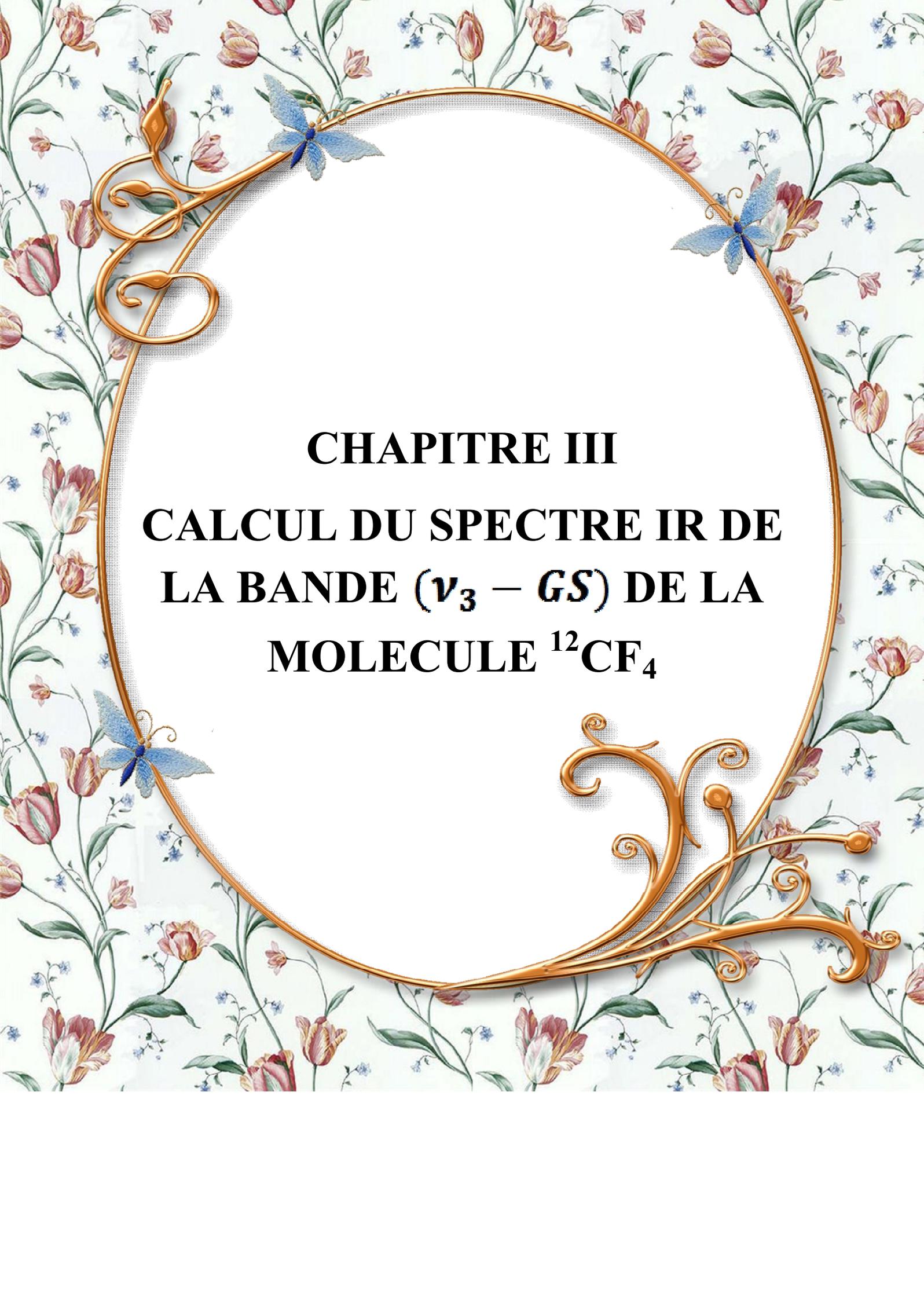
$$B = \left\{ \begin{array}{ll} \sqrt{\Gamma_1} \left( \frac{-\sqrt{3}}{4} \right)^{\frac{\Omega}{2}} & \text{pour } (k, n\Gamma) = (0, n A_1) \\ 1 & \text{pour } (k, n\Gamma) \neq (0, n A_1) \end{array} \right\} \quad (\text{II.22})$$

Les règles de sélection rotationnelles sont :

$$\Delta j = -1, 0, +1 \quad (\text{II.23})$$

Auxquelles correspondent les branches P, Q, R.

Les règles de sélection rovibrationnelles dans le groupe  $T_d$  présentées dans le premier chapitre sont :  $A_1 \leftrightarrow A_2$   $E \leftrightarrow E$   $F_1 \leftrightarrow F_2$



**CHAPITRE III**  
**CALCUL DU SPECTRE IR DE**  
**LA BANDE ( $\nu_3 - GS$ ) DE LA**  
**MOLECULE  $^{12}\text{CF}_4$**

### III-1- Programmes utilisés :

Dans ce qui suit, nous allons décrire et schématiser les différents programmes que nous avons utilisés au cours de notre calcul.

Chaque programme possède une formule de base qu'il utilise et sera schématiser de tel sorte que les sens des flèches vont indiquer les fichiers d'entrées et de sorties de ces programmes.

Notons que l'ordre de présentation de ces programmes dans ce paragraphe est suivant l'ordre d'exécution dans l'ensemble de STDS. [17-18]

#### III-1-1-Répertoires de STDS :

Le logiciel STDS (Sphérical Top Data Software) est un paquet de programmes développé à Dijon, l'université de Bourgogne. Dans le but d'étudier les molécules tétraédriques  $XY_4$  (groupe ponctuel  $T_d$ ), en basant sur la définition de schéma polyade du méthane.

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

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

Notre travail a été réalisé au sein de laboratoire physico-chimie ; en utilisant le logiciel STDS. Une fois le STDS est installé, sept (7) répertoire vont apparaître nommés /STDS DIR décrits comme suit :

- 1) STDS DIR /bin
- 2) STDS DIR /ctrp
- 3) STDS DIR /exp
- 4) STDS DIR /gtd
- 5) STDS DIR /jobs
- 6) STDS DIR /para
- 7) STDS DIR /prog

Chaque répertoire contient :

**1) STDS DIR /bin/ :** Contient les exécutables (les programmes compilés en fortran seulement).

**2) STDS DIR /ctrp/ :** Contient les fichiers de contrôle pour l'ajustement disposé par la molécule.

**Exemple:**

STDSDIR /ctrp/CF4/0001

3) **STDSDIR /exp/ :** Contient les fichiers de tache disposés par la molécule et par le type de transition.

**Exemple:**CF<sub>4</sub>

4) **STDSDIR /gtd/ :** Contient les éléments nécessaires pour le calcul des éléments matriciels.

5) **STDSDIR /jobs/ :** Contient spect

- **Calcul des spectres :**

TRANSITIONS      —————>      STDS (format output)

HITRAN              —————>      HITRAN (format output)

- **Calcul des niveaux d'énergie :**

LEVELS

- **Analyse des données :**

Fit\_examples

6) **STDSDIR /para/ :** Contient les paramètres de l'hamiltonien, moment dipolaire et la polarisabilité disposée par la molécule.

**Exemple :**

STDSDIR /para/CF4/0001\_GS

7) **STDSDIR/prog/ :** Contient trois sous répertoires :

- **Exe :**

Le manuscrit de STDS qui produit les fichiers ASCII de prévision dans l'annuaire de fonctionnement à partir de n'importe quel dossier de paramètre.

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

TDS\_PARAMETER\_199 qui contient toute une rangée du programme fortran. Il est adapté pour exécuter les jobs fournis dans cette version.

Compilation de tous les programmes de paquet après l'installation. Elle peut être exécutée si TDS\_PARAMETER\_199 a été modifié ou les différentes opérations de compilations sont nécessaires.

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

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

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

STDS DIR /jobs/TRANSITIONS/Test\_all script

et

STDS DIR /jobs/LEVELS/Test\_all script

### III-1-2-Organigramme de STDS :

On peut le schématiser par l'organigramme suivant : [19-20]

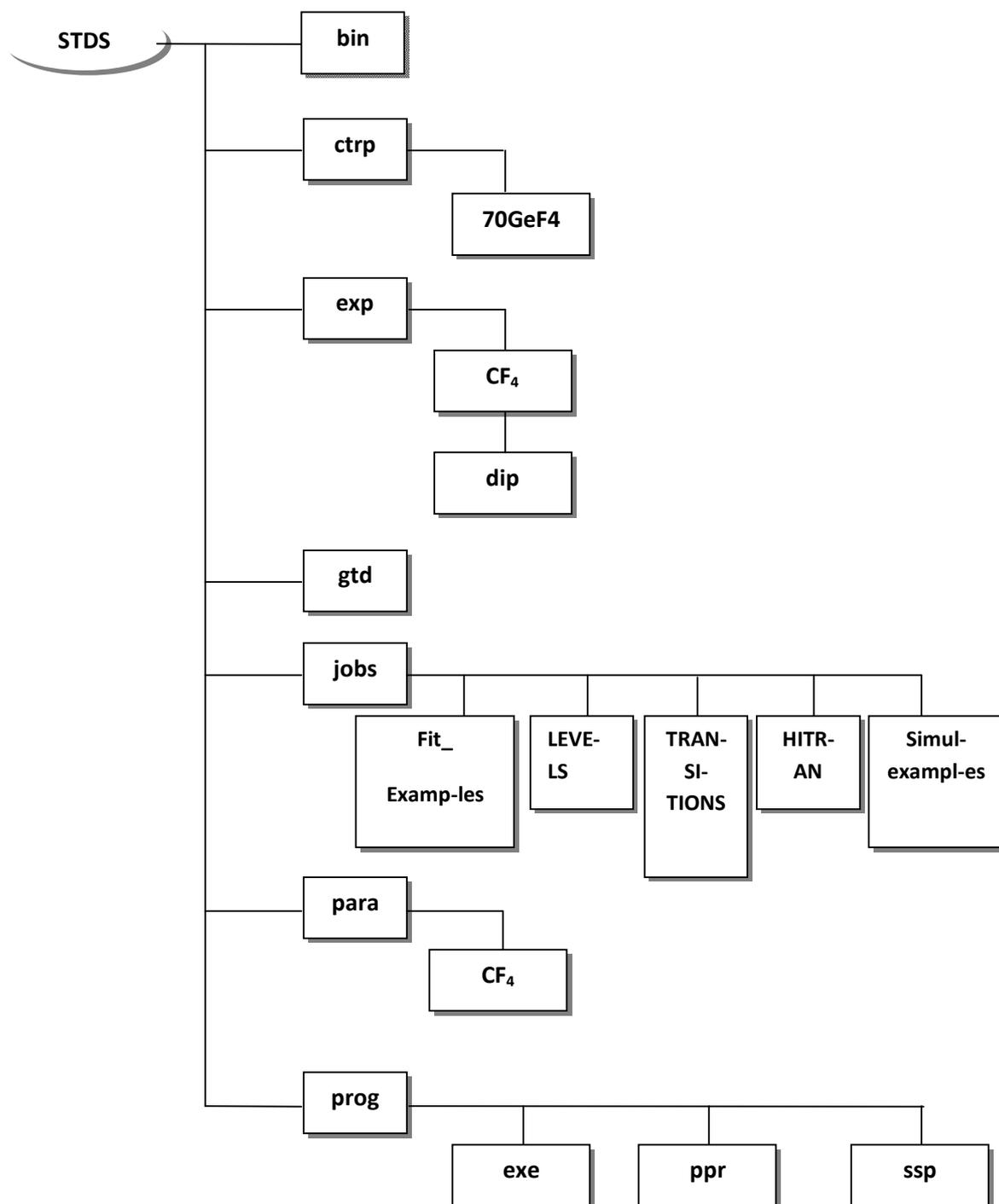
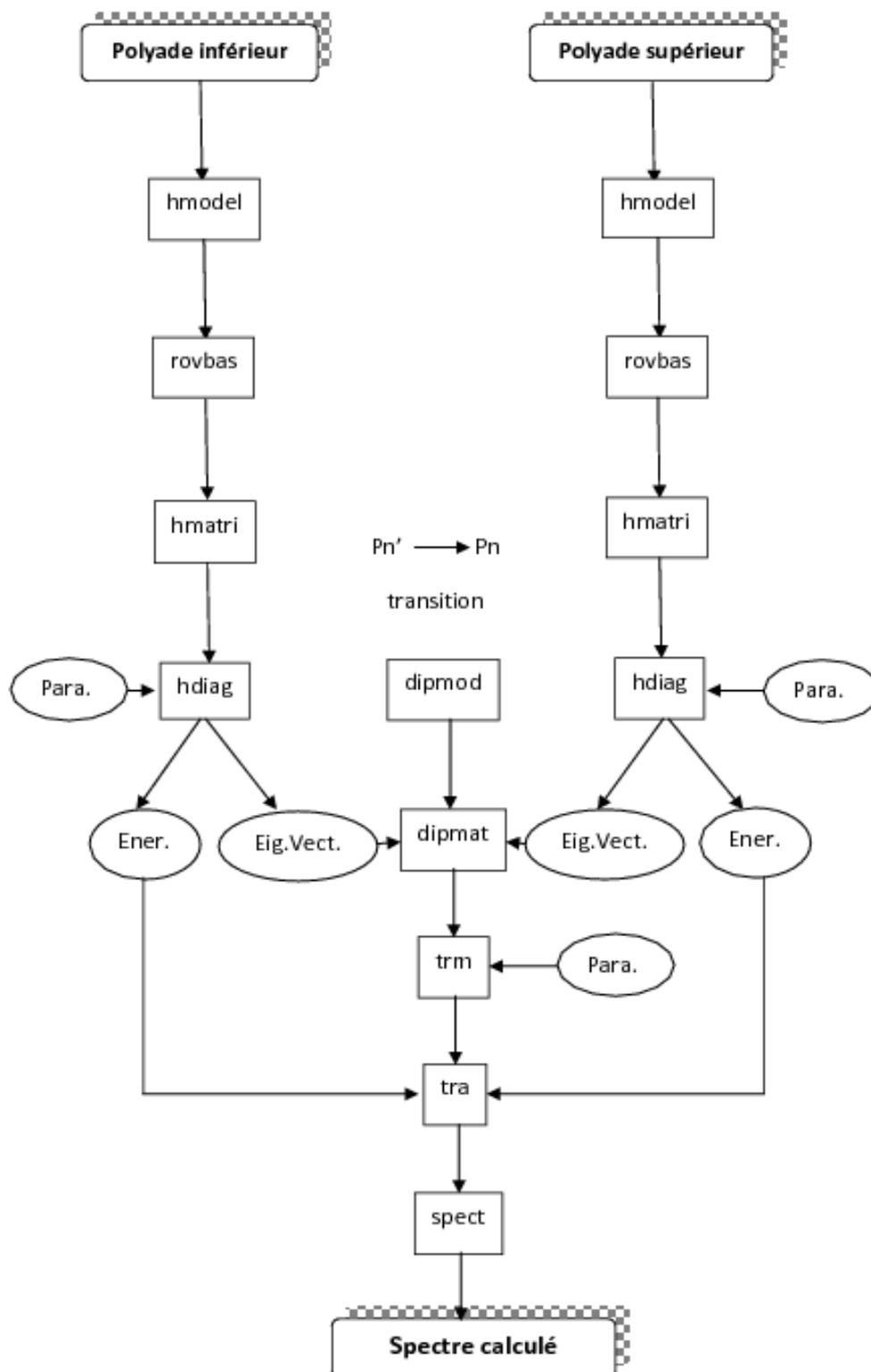


Figure (III-1): La structure des répertoires de STDS.



**Figure (III-2):**Description schématique de calcul du spectre. (Pour le spectre Raman dipmod et dipmat sont remplacés par polmod et polmat respectivement).

### III-2- Prédiction du spectre des transitions rovibrationnelles de la bande ( $\nu_3$ GS) de la molécule $^{12}\text{CF}_4$ :

Dans ce travail on s'est proposé d'étudier la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{12}\text{CF}_4$ . Précisément, nous nous sommes intéressés aux fréquences du spectre rovibrationnel de la bande en question.

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

Les molécules tétraédriques  $\text{XY}_4$  appartenant au groupe de symétrie  $T_d$  ( $\text{GeF}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CD}_4$ ,.....) ont des atomes Y aux sommets d'un tétraèdre et l'atome X à son centre.

Les vibrations des atomes et les rotations possibles de la molécule, ainsi que les interactions entre les vibrations et les rotations correspondent à des énergies. Ces énergies sont propres à chaque molécule appartenant au groupe  $T_d$ . ce qui veut dire que deux molécules du groupe  $T_d$  ayant des atomes X (ou Y) différents n'ont pas le même ensemble de niveaux d'énergie (chaque molécule à un spectre propre).

Dans ce travail, nous allons donc analyser et calculer le spectre des transitions rovibrationnelles entre le niveau  $\nu_3$  et le niveau de base de la molécule  $^{12}\text{CF}_4$ . La bande  $\nu_3$  est l'ensemble des transitions rovibrationnelles entre les niveaux rovibrationnels ayant le nombre quantique  $\nu_3 = 1$  et les niveaux de base.

La variation de nombre quantique rotationnel  $J$  peut nous donner l'ensemble des niveaux rovibrationnels possibles. Le niveau vibrationnel  $\nu_3$  se décompose en sous-niveaux vibrationnels caractérisés par des nombres quantiques secondaires ( $l_s$ ) et par leurs symétries dans le groupe  $T_d$ .

On peut obtenir des niveaux rovibrationnels appartenant au même niveau vibrationnel par la variation des nombres quantiques rotationnels  $J$ . Concernant notre travail, en choisissant un Hamiltonien développé à l'ordre 3. Les caractéristiques entrant en jeu sont représentées dans le tableau ci-dessous : [21]

i	$\Omega(k, n \Gamma)$	$n_s \Gamma_1$	$m_s \Gamma_2 \Gamma_H m_n \Gamma_d m$	Value/cm-1	St.Dev./cm-1
1	2(0,0A1)	0000A1	0000A1 A1 02	17	0.19119668563E+00 0.1248141E-05
2	4(0,0A1)	0000A1	0000A1 A1 04	11	-0.62015815841E-07 0.3736030E-08
3	4(4,0A1)	0000A1	0000A1 A1 04	41	-0.28167362901E-08 0.1890314E-09
4	6(0,0A1)	0000A1	0000A1 A1 06	11	-0.47548392756E-10 0.7367781E-11
5	6(4,0A1)	0000A1	0000A1 A1 06	52	0.15430099007E-12 0.1689433E-12
6	6(6,0A1)	0000A1	0000A1 A1 06	106	0.39222270593E-12 0.6111114E-13
7	8(0,0A1)	0000A1	0000A1 A1 08	38	0.95326171901E-13 0.4269356E-14
8	8(4,0A1)	0000A1	0000A1 A1 08	68	0.27200457804E-16 0.1063636E-15
9	8(6,0A1)	0000A1	0000A1 A1 08	84	0.22661759105E-15 0.5294408E-16
10	8(8,0A1)	0000A1	0000A1 A1 08	81	0.75418689260E-16 0.4010564E-16
11	0(0,0A1)	0010F2	0010F2 A1 20	122	0.12837201069E+04 0.1736513E-03
12	1(1,0F1)	0010F2	0010F2 F1 21	98	0.65417922056E+00 0.8802315E-06
13	2(0,0A1)	0010F2	0010F2 A1 22	16	-0.37886077083E-03 0.1228828E-05
14	2(2,0E )	0010F2	0010F2 E 22	200	0.87424953779E-04 0.3866495E-07
15	2(2,0F2)	0010F2	0010F2 F2 22	85	-0.24525242417E-03 0.2692879E-07
16	3(1,0F1)	0010F2	0010F2 F1 23	15	0.32326814193E-05 0.9718522E-08
17	3(3,0F1)	0010F2	0010F2 F1 23	101	0.15287945531E-05 0.2776526E-08
18	4(0,0A1)	0010F2	0010F2 A1 24	14	0.61317902688E-07 0.2376820E-08
19	4(2,0E )	0010F2	0010F2 E 24	68	0.41670790817E-08 0.1887073E-09
20	4(2,0F2)	0010F2	0010F2 F2 24	34	-0.28222996254E-07 0.9675194E-10
21	4(4,0A1)	0010F2	0010F2 A1 24	40	-0.43543184183E-08 0.3248079E-09
22	4(4,0E )	0010F2	0010F2 E 24	130	0.45320970066E-08 0.1033343E-09
23	4(4,0F2)	0010F2	0010F2 F2 24	0	0.00000000000E+00 0.0000000E+00
24	5(1,0F1)	0010F2	0010F2 F1 25	14	-0.64547791297E-09 0.1455373E-10
25	5(3,0F1)	0010F2	0010F2 F1 25	0	0.00000000000E+00 0.0000000E+00

Tableau (IV-1) : Les Paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{12}\text{CF}_4$ .

i	$\Omega(k, n \Gamma)$	$n_s \Gamma_1$	$m_s \Gamma_2 \Gamma_{Hmn} \Gamma_{rdm}$	Value/cm-1	St.Dev./cm-1
26	5(5,0F1)	0010F2	0010F2 F1 25	54	0.42026618687E-09 0.8166286E-11
27	5(5,1F1)	0010F2	0010F2 F1 25	125	-0.28467835378E-10 0.3824469E-11
28	6(0,0A1)	0010F2	0010F2 A1 26	41	0.18575324263E-10 0.1368198E-11
29	6(2,0E )	0010F2	0010F2 E 26	71	0.89015105847E-11 0.2126065E-12
30	6(2,0F2)	0010F2	0010F2 F2 26	0	0.00000000000E+00 0.0000000E+00
31	6(4,0A1)	0010F2	0010F2 A1 26	69	0.15127262879E-11 0.1792763E-12
32	6(4,0E )	0010F2	0010F2 E 26	0	0.00000000000E+00 0.0000000E+00
33	6(4,0F2)	0010F2	0010F2 F2 26	80	-0.25463168626E-11 0.9608249E-13
34	6(6,0A1)	0010F2	0010F2 A1 26	130	0.55293729149E-12 0.8316438E-13
35	6(6,0E )	0010F2	0010F2 E 26	91	-0.93252519691E-11 0.2385326E-12
36	6(6,0F2)	0010F2	0010F2 F2 26	0	0.00000000000E+00 0.0000000E+00
37	6(6,1F2)	0010F2	0010F2 F2 26	54	-0.11917066892E-10 0.1867207E-12

Suite- Tableau (III-1) : Les Paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{12}\text{CF}_4$ .

Les différents termes (colonnes) de ce tableau représentent :

i : Indice permettant de numérotter les différents paramètres.

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

$n_s$  : Le nombre de fois que  $\hat{a}$  a été couplé pour former un tenseur de symétrie  $\Gamma_1$ .

$\Gamma_1$  : La symétrie de l'opérateur résultant de couplage des  $\hat{a}$ .

$m_s$  : Le nombre de fois que  $\hat{a}^+$  a été couplé pour former un tenseur de symétrie  $\Gamma_1$ .

$\Gamma_2$  : La symétrie de l'opérateur résultant de couplage des  $\hat{a}^+$ .

$\Gamma$  : La symétrie de l'opérateur rovibrationnel.

mn: Le degré de polynôme rovibrationnel.

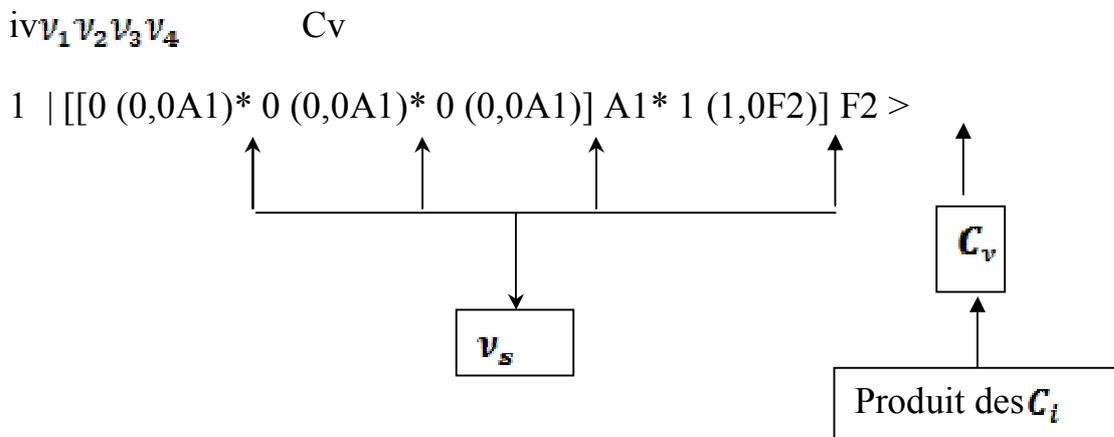
**Pour la bande  $\nu_3$**

$$\Omega = 4, \nu_3 = 1, l_s = 1, C_v = C_4 = F_2$$

Les niveaux vibrationnels de ce niveau sont donnés par :

$$(\nu_1; \nu_2; \nu_3; \nu_4) = (0; 0; 1; 0)$$

La variation de J donne un sous niveau vibrationnel de symétrie  $F_2$  qui peut être schématisé par :



Où les différents termes représentent respectivement :

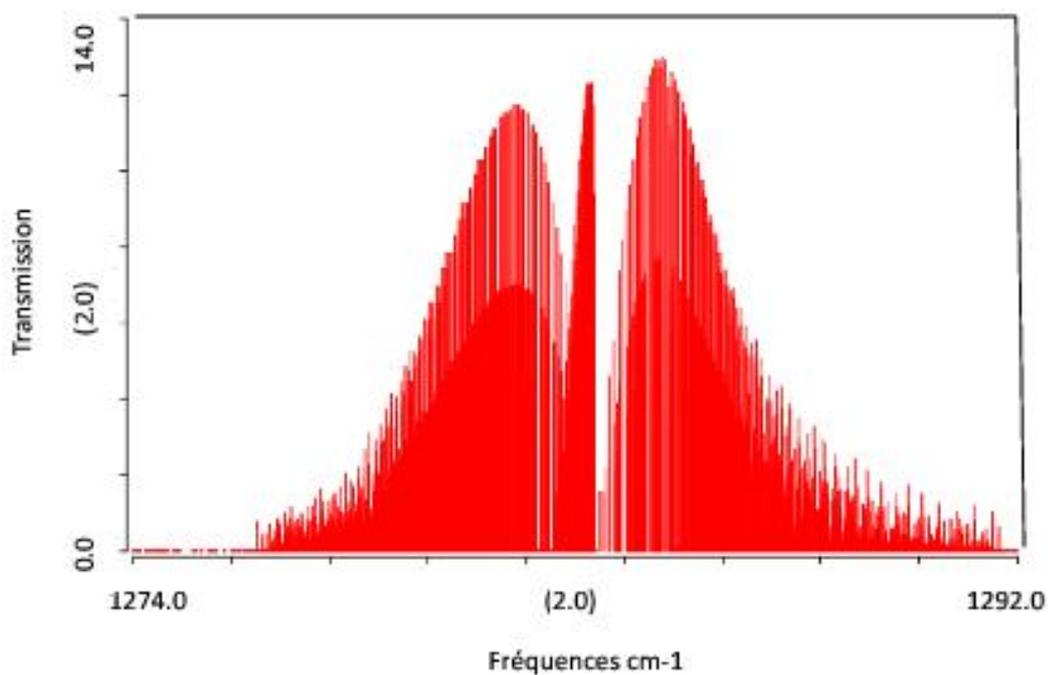
(iv) : L'indice de sous niveau vibrationnel.

( $\nu_s$ ) : Le nombre quantique vibrationnel du  $s^{\text{ième}}$  mode vibrationnel.

$\Omega(l_s, n_c)$  : Les caractéristiques du tenseur rotationnel.

avec :  $l_s = \Omega, \Omega - 2, \Omega - 4, \dots, 1 \text{ ou } 0$

L'ensemble des paramètres reporté au tableau 01, nous a permis ensuite de calculer et de prédire le spectre complet de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{12}\text{CF}_4$ , dans un intervalle de fréquences entre 1274 et 1292  $\text{cm}^{-1}$ , sous une température de 213  $^{\circ}\text{K}$ , un seuil d'intensité de 0.1E-02, et pour une valeur de  $J_{\text{max}} = 55$ . Le spectre obtenu contient 92625 transitions rovibrationnelles.



**Figure (III-3):** Spectre des transitions rovibrationnelles de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{12}\text{CF}_6$  pour  $J_{\text{max}}=55$

Dans le tableau (III. 2), nous reportons un ensemble de transitions rovibrationnelles appartenant au spectre calculé de la bande  $\nu_3$  de la molécule en question.

### Chapitre III Calcul du spectre des IR de la bande ( $\nu_3$ GS) de la molécule $^{12}\text{CF}_4$

Fréquences inferieur	Inten	J" C"	n" #vib"	J C n #vib	nergie	
1283.337714	3.09E-01	P	1 F1	1 1 100%	0 F2 1 1 100%	0.382393
1283.484780	1.55E+00	R	0 A1	1 1 100%	1 A2 1 1 100%	0.000000
1283.263221	6.14E-01	P	2 E	1 1 100%	1 E 1 1 100%	1.147178
1283.262719	9.21E-01	P	2 F2	1 1 100%	1 F1 1 1 100%	1.147178
1283.411079	9.26E-01	Q	1 F1	1 1 100%	1 F2 1 1 100%	0.382393
1283.186034	2.54E+00	P	3 A2	1 1 100%	2 A1 1 1 100%	2.294353
1283.409626	1.02E+00	Q	2 E	1 1 100%	2 E 1 1 100%	1.147178
1283.410107	1.54E+00	Q	2 F2	1 1 100%	2 F1 1 1 100%	1.147178
1284.334230	8.88E-07	Q	2 F2	1 1 100%	2 F1 2 1 100%	1.147178
1282.262934	8.80E-07	P	3 F2	1 1 100%	2 F1 1 1 100%	2.294351
1283.187056	1.52E+00	P	3 F2	1 1 100%	2 F1 2 1 100%	2.294351
1283.557094	1.54E+00	R	1 F1	1 1 100%	2 F2 1 1 100%	0.382393
1285.099831	3.70E-08	R	1 F1	1 1 100%	2 F2 2 1 100%	0.382393
1281.645137	3.64E-08	P	3 F1	1 1 100%	2 F2 1 1 100%	2.294350
1283.187873	1.52E+00	P	3 F1	1 1 100%	2 F2 2 1 100%	2.294350
1283.409617	3.55E+00	Q	3 A2	1 1 100%	3 A1 1 1 100%	2.294353
1283.112278	3.52E+00	P	4 A1	1 1 100%	3 A2 1 1 100%	3.823905
1283.628703	1.43E+00	R	2 E	1 1 100%	3 E 1 1 100%	1.147178
1285.787672	2.68E-07	R	2 E	1 1 100%	3 E 2 1 100%	1.147178
1280.951973	2.62E+07	P	4 E	1 1 100%	3 E 1 1 100%	3.823908
1283.110942	1.41E+00	P	4 E	1 1 100%	3 E 2 1 100%	3.823908
1283.628574	2.15E+00	R	2 F2	1 1 100%	3 F1 1 1 100%	1.147178
1284.555585	3.88E-07	R	2 F2	1 1 100%	3 F1 2 1 100%	1.147178
1285.786008	1.01E-07	R	2 F2	1 1 100%	3 F1 3 1 100%	1.147178
1282.481401	3.85E-07	Q	3 F2	1 1 100%	3 F1 1 1 100%	2.294351
1283.408411	2.13E+00	Q	3 F2	1 1 100%	3 F1 2 1 100%	2.294351
1284.638835	2.84E-06	Q	3 F2	1 1 100%	3 F1 3 1 100%	2.294351
1280.951841	9.82E-08	P	4 F2	1 1 100%	3 F1 1 1 100%	3.823912
1281.878851	2.81E-06	P	4 F2	1 1 100%	3 F1 2 1 100%	3.823912
1283.109274	2.11E+00	P	4 F2	1 1 100%	3 F1 3 1 100%	3.823912
1283.407448	2.13E+00	Q	3 F1	1 1 100%	3 F2 1 1 100%	2.294350
1284.641056	1.32E-06	Q	3 F1	1 1 100%	3 F2 2 1 100%	2.294350
1281.877892	1.31E-06	P	4 F1	1 1 100%	3 F2 1 1 100%	3.823907
1283.111499	2.11E+00	P	4 F1	1 1 100%	3 F2 2 1 100%	3.823907
1283.698964	4.57E+00	R	3 A2	1 1 100%	4 A1 1 1 100%	2.294353
1283.403829	4.52E+00	Q	4 A1	1 1 100%	4 A2 1 1 100%	3.823905
1283.405558	1.81E+00	Q	4 E	1 1 100%	4 E 1 1 100%	3.823908
1284.943751	5.90E-06	Q	4 E	1 1 100%	4 E 2 1 100%	3.823908
1281.493617	5.81E-06	P	5 E	1 1 100%	4 E 1 1 100%	5.735849
1283.031810	1.79E+00	P	5 E	1 1 100%	4 E 2 1 100%	5.735849
1283.699328	2.74E+00	R	3 F2	1 1 100%	4 F1 1 1 100%	2.294351
1284.937288	1.43E-06	R	3 F2	1 1 100%	4 F1 2 1 100%	2.294351
1286.475756	3.28E-07	R	3 F2	1 1 100%	4 F1 3 1 100%	2.294351
1282.169768	1.41E-06	Q	4 F2	1 1 100%	4 F1 1 1 100%	3.823912
1283.407728	2.71E+00	Q	4 F2	1 1 100%	4 F1 2 1 100%	3.823912
1284.946195	2.46E-07	Q	4 F2	1 1 100%	4 F1 3 1 100%	3.823912
1280.257840	3.19E-07	P	5 F2	1 1 100%	4 F1 1 1 100%	5.735840
1281.495800	2.42E-07	P	5 F2	1 1 100%	4 F1 2 1 100%	5.735840
1283.034267	2.68E+00	P	5 F2	1 1 100%	4 F1 3 1 100%	5.735840
1283.699620	2.74E+00	R	3 F1	1 1 100%	4 F2 1 1 100%	2.294350
1284.934394	6.67E-07	R	3 F1	1 1 100%	4 F2 2 1 100%	2.294350
1286.472851	8.95E-07	R	3 F1	1 1 100%	4 F2 3 1 100%	2.294350
1286.476705	1.19E-07	R	3 F1	1 1 100%	4 F2 4 1 100%	2.294350
1282.170064	6.60E-07	Q	4 F1	1 1 100%	4 F2 1 1 100%	3.823907
1283.404838	2.71E+00	Q	4 F1	1 1 100%	4 F2 2 1 100%	3.823907
1284.943294	3.66E-06	Q	4 F1	1 1 100%	4 F2 3 1 100%	3.823907
1284.947149	1.91E-06	Q	4 F1	1 1 100%	4 F2 4 1 100%	3.823907
1280.258134	1.17E-07	P	5 F1	1 1 100%	4 F2 1 1 100%	5.735837
1280.258120	8.67E-07	P	5 F1	2 1 100%	4 F2 1 1 100%	5.735850
1281.492908	1.87E-06	P	5 F1	1 1 100%	4 F2 2 1 100%	5.735837
1281.492894	3.62E-06	P	5 F1	2 1 100%	4 F2 2 1 100%	5.735850

**TAB (III-2) :** prédiction du spectre des transitions rovibrationnelles de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{12}\text{CF}_4$  pour  $J_{\text{max}}=53$ .

### Chapitre III Calcul du spectre des IR de la bande ( $\nu_3$ GS) de la molécule $^{12}\text{CF}_4$

Fréquences inferieur	Inten	J"	C"	n"	#vib"	J	C	n	#vib	nergie		
1283.031364	9.43E-06	P	5	F1	1	1	100%	4	F2	3	1 100%	5.735837
1283.031351	2.68E+00	P	5	F1	2	1	100%	4	F2	3	1 100%	5.735850
1283.035219	2.68E+00	P	5	F1	1	1	100%	4	F2	4	1 100%	5.735837
1283.035205	9.42E-06	P	5	F1	2	1	100%	4	F2	4	1 100%	5.735850
1282.956540	5.37E+00	P	6	A2	1	1	100%	5	A1	1	1 100%	8.030140
1283.770100	5.53E+00	R	4	A1	1	1	100%	5	A2	1	1 100%	3.823905
1287.158129	4.74E-06	R	4	A1	1	1	100%	5	A2	2	1 100%	3.823905
1279.563841	4.58E-06	P	6	A1	1	1	100%	5	A2	1	1 100%	8.030164
1282.951870	5.37E+00	P	6	A1	1	1	100%	5	A2	2	1 100%	8.030164
1283.769542	2.21E+00	R	4	E	1	1	100%	5	E	1	1 100%	3.823908
1285.316916	3.16E-06	R	4	E	1	1	100%	5	E	2	1 100%	3.823908
1287.163939	3.78E-07	R	4	E	1	1	100%	5	E	3	1 100%	3.823908
1281.857601	3.11E-06	Q	5	E	1	1	100%	5	E	1	1 100%	5.735849
1283.404975	2.18E+00	Q	5	E	1	1	100%	5	E	2	1 100%	5.735849
1285.251999	1.09E-06	Q	5	E	1	1	100%	5	E	3	1 100%	5.735849
1279.563316	3.67E-07	P	6	E	1	1	100%	5	E	1	1 100%	8.030134
1281.110689	1.07E-06	P	6	E	1	1	100%	5	E	2	1 100%	8.030134
1282.957713	2.15E+00	P	6	E	1	1	100%	5	E	3	1 100%	8.030134
1283.768848	3.32E+00	R	4	F2	1	1	100%	5	F1	1	1 100%	3.823912
1285.313531	1.32E-07	R	4	F2	1	1	100%	5	F1	2	1 100%	3.823912
1287.159677	2.54E-07	R	4	F2	1	1	100%	5	F1	3	1 100%	3.823912
1287.163647	3.14E-07	R	4	F2	1	1	100%	5	F1	4	1 100%	3.823912
1281.856920	1.30E-07	Q	5	F2	1	1	100%	5	F1	1	1 100%	5.735840
1283.401603	3.27E+00	Q	5	F2	1	1	100%	5	F1	2	1 100%	5.735840
1285.247749	1.49E-05	Q	5	F2	1	1	100%	5	F1	3	1 100%	5.735840
1285.251718	2.58E-06	Q	5	F2	1	1	100%	5	F1	4	1 100%	5.735840
1279.562624	3.08E-07	P	6	F2	1	1	100%	5	F1	1	1 100%	8.030136
1279.562604	2.41E-07	P	6	F2	2	1	100%	5	F1	1	1 100%	8.030156
1281.107308	2.44E-06	P	6	F2	1	1	100%	5	F1	2	1 100%	8.030136
1281.107287	1.47E-05	P	6	F2	2	1	100%	5	F1	2	1 100%	8.030156
1282.953453	1.52E-04	P	6	F2	1	1	100%	5	F1	3	1 100%	8.030136
1282.953433	3.22E+00	P	6	F2	2	1	100%	5	F1	3	1 100%	8.030156
1282.957423	3.22E+00	P	6	F2	1	1	100%	5	F1	4	1 100%	8.030136
1282.957402	1.52E-04	P	6	F2	2	1	100%	5	F1	4	1 100%	8.030156
1283.769774	3.32E+00	R	4	F1	1	1	100%	5	F2	1	1 100%	3.823907
1285.312240	1.02E-06	R	4	F1	1	1	100%	5	F2	2	1 100%	3.823907
1285.317542	1.96E-06	R	4	F1	1	1	100%	5	F2	3	1 100%	3.823907
1287.158857	1.49E-06	R	4	F1	1	1	100%	5	F2	4	1 100%	3.823907
1281.857844	1.01E-06	Q	5	F1	1	1	100%	5	F2	1	1 100%	5.735837
1281.857831	1.93E-06	Q	5	F1	2	1	100%	5	F2	1	1 100%	5.735850
1283.400310	3.27E+00	Q	5	F1	1	1	100%	5	F2	2	1 100%	5.735837
1283.400296	4.60E-06	Q	5	F1	2	1	100%	5	F2	2	1 100%	5.735850
1283.405612	4.59E-06	Q	5	F1	1	1	100%	5	F2	3	1 100%	5.735837
1283.405598	3.27E+00	Q	5	F1	2	1	100%	5	F2	3	1 100%	5.735850
1285.246927	5.54E-06	Q	5	F1	1	1	100%	5	F2	4	1 100%	5.735837
1285.246913	1.80E-06	Q	5	F1	2	1	100%	5	F2	4	1 100%	5.735850
1279.563521	1.44E-06	P	6	F1	1	1	100%	5	F2	1	1 100%	8.030160
1281.105986	5.43E-06	P	6	F1	1	1	100%	5	F2	2	1 100%	8.030160
1281.111289	1.77E-06	P	6	F1	1	1	100%	5	F2	3	1 100%	8.030160
1282.952603	3.22E+00	P	6	F1	1	1	100%	5	F2	4	1 100%	8.030160
1283.397217	6.35E+00	Q	6	A2	1	1	100%	6	A1	1	1 100%	8.030140
1285.551993	5.81E-05	Q	6	A2	1	1	100%	6	A1	2	1 100%	8.030140
1280.720541	5.69E-05	P	7	A2	1	1	100%	6	A1	1	1 100%	10.706816
1282.875317	6.23E+00	P	7	A2	1	1	100%	6	A1	2	1 100%	10.706816
1283.403808	6.35E+00	Q	6	A1	1	1	100%	6	A2	1	1 100%	8.030164
1283.838139	2.58E+00	R	5	E	1	1	100%	6	E	1	1 100%	5.735849
1285.689862	5.99E-07	R	5	E	1	1	100%	6	E	2	1 100%	5.735849
1287.844134	1.14E-06	R	5	E	1	1	100%	6	E	3	1 100%	5.735849
1281.543854	5.91E-07	Q	6	E	1	1	100%	6	E	1	1 100%	8.030134
1283.395577	2.54E+00	Q	6	E	1	1	100%	6	E	2	1 100%	8.030134
1285.549849	8.93E-06	Q	6	E	1	1	100%	6	E	3	1 100%	8.030134
1285.695932	8.23E-06	R	5	F2	1	1	100%	6	F1	3	1 100%	5.735840

**TAB (III-2) : prédiction du spectre des transitions rovibrationnelles de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{12}\text{CF}_4$  pour  $J_{\text{max}}=53$ .**

Fréquences inférieur	Inten	J" C"	n" #vib"	J C	n #vib	énergie
1278.867158	1.10E-06	P	7 E	1 1	100%	6 E 1 1 100% 10.706830
1280.718881	8.74E-06	P	7 E	1 1	100%	6 E 2 1 100% 10.706830
1282.873153	2.49E+00	P	7 E	1 1	100%	6 E 3 1 100% 10.706830
1283.839244	3.87E+00	R	5 F2	1 1	100%	6 F1 1 1 100% 5.735840
1285.690280	1.41E-06	R	5 F2	1 1	100%	6 F1 2 1 100% 5.735840
1287.844894	7.91E-07	R	5 F2	1 1	100%	6 F1 4 1 100% 5.735840
1287.850006	1.95E-07	R	5 F2	1 1	100%	6 F1 5 1 100% 5.735840
1281.544948	1.36E-06	Q	6 F2	1 1	100%	6 F1 1 1 100% 8.030136
1281.544928	8.10E-06	Q	6 F2	2 1	100%	6 F1 1 1 100% 8.030156
1283.395985	3.81E+00	Q	6 F2	1 1	100%	6 F1 2 1 100% 8.030136
1283.395964	9.77E-05	Q	6 F2	2 1	100%	6 F1 2 1 100% 8.030156
1283.401637	9.76E-05	Q	6 F2	1 1	100%	6 F1 3 1 100% 8.030136
1283.401617	3.81E+00	Q	6 F2	2 1	100%	6 F1 3 1 100% 8.030156
1285.550599	1.63E-05	Q	6 F2	1 1	100%	6 F1 4 1 100% 8.030136
1285.550578	4.66E-06	Q	6 F2	2 1	100%	6 F1 4 1 100% 8.030156
1285.555710	1.35E-06	Q	6 F2	1 1	100%	6 F1 5 1 100% 8.030136
1285.555690	1.67E-06	Q	6 F2	2 1	100%	6 F1 5 1 100% 8.030156
1278.868295	1.81E-07	P	7 F2	1 1	100%	6 F1 1 1 100% 10.706789
1278.868259	7.68E-07	P	7 F2	2 1	100%	6 F1 1 1 100% 10.706825
1280.719331	1.21E-06	P	7 F2	1 1	100%	6 F1 2 1 100% 10.706789
1280.719295	1.60E-05	P	7 F2	2 1	100%	6 F1 2 1 100% 10.706825
1280.724984	1.59E-06	P	7 F2	1 1	100%	6 F1 3 1 100% 10.706789
1280.724948	4.70E-06	P	7 F2	2 1	100%	6 F1 3 1 100% 10.706825
1282.873945	3.90E-04	P	7 F2	1 1	100%	6 F1 4 1 100% 10.706789
1282.873910	3.74E+00	P	7 F2	2 1	100%	6 F1 4 1 100% 10.706825
1282.879057	3.74E+00	P	7 F2	1 1	100%	6 F1 5 1 100% 10.706789
1282.879021	3.90E-04	P	7 F2	2 1	100%	6 F1 5 1 100% 10.706825
1283.837947	1.45E-05	R	5 F1	1 1	100%	6 F2 1 1 100% 5.735837
1283.837933	3.87E+00	R	5 F1	2 1	100%	6 F2 1 1 100% 5.735850
1283.839674	3.87E+00	R	5 F1	1 1	100%	6 F2 2 1 100% 5.735837
1283.839660	1.46E-05	R	5 F1	2 1	100%	6 F2 2 1 100% 5.735850
1285.697103	3.06E-06	R	5 F1	1 1	100%	6 F2 3 1 100% 5.735837
1285.697089	9.85E-07	R	5 F1	2 1	100%	6 F2 3 1 100% 5.735850
1287.842992	3.70E-06	R	5 F1	1 1	100%	6 F2 4 1 100% 5.735837
1287.842978	2.07E-07	R	5 F1	2 1	100%	6 F2 4 1 100% 5.735850
1287.850486	7.94E-08	R	5 F1	1 1	100%	6 F2 5 1 100% 5.735837
1287.850472	8.90E-07	R	5 F1	2 1	100%	6 F2 5 1 100% 5.735850
1281.543624	9.73E-07	Q	6 F1	1 1	100%	6 F2 1 1 100% 8.030160
1281.545350	2.99E-06	Q	6 F1	1 1	100%	6 F2 2 1 100% 8.030160
1283.402779	3.81E+00	Q	6 F1	1 1	100%	6 F2 3 1 100% 8.030160
1285.548668	3.61E-06	Q	6 F1	1 1	100%	6 F2 4 1 100% 8.030160
1285.556163	1.30E-06	Q	6 F1	1 1	100%	6 F2 5 1 100% 8.030160
1278.866998	8.58E-07	P	7 F1	1 1	100%	6 F2 1 1 100% 10.706786
1278.866946	1.93E-07	P	7 F1	2 1	100%	6 F2 1 1 100% 10.706838
1278.868725	7.37E-08	P	7 F1	1 1	100%	6 F2 2 1 100% 10.706786
1278.868672	3.57E-06	P	7 F1	2 1	100%	6 F2 2 1 100% 10.706838
1280.726154	1.27E-06	P	7 F1	1 1	100%	6 F2 3 1 100% 10.706786
1280.726101	3.53E-06	P	7 F1	2 1	100%	6 F2 3 1 100% 10.706838
1282.872043	1.54E-05	P	7 F1	1 1	100%	6 F2 4 1 100% 10.706786
1282.871990	3.74E+00	P	7 F1	2 1	100%	6 F2 4 1 100% 10.706838
1282.879537	3.74E+00	P	7 F1	1 1	100%	6 F2 5 1 100% 10.706786
1282.879485	1.54E-05	P	7 F1	2 1	100%	6 F2 5 1 100% 10.706838
1283.908237	7.33E+00	R	6 A2	1 1	100%	7 A1 1 1 100% 8.030140
1286.072667	3.24E-05	R	6 A2	1 1	100%	7 A1 2 1 100% 8.030140
1281.231562	3.17E-05	Q	7 A2	1 1	100%	7 A1 1 1 100% 10.706816
1283.395991	7.20E+00	Q	7 A2	1 1	100%	7 A1 2 1 100% 10.706816
1283.906066	7.33E+00	R	6 A1	1 1	100%	7 A2 1 1 100% 8.030164
1288.536477	2.98E-06	R	6 A1	1 1	100%	7 A2 2 1 100% 8.030164
1288.535972	1.80E-07	R	6 E	1 1	100%	7 E 4 1 100% 8.030134

TAB (III-2) : prédiction du spectre des transitions rovibrationnelles de la bande  $\nu_3$  – GS de la molécule  $^{12}\text{CF}_4$  pour Jmax=53.

Les différentes colonnes de ce tableau représentent :

**1<sup>ère</sup> colonne :** La fréquence de transitions rovibrationnelles en  $\text{cm}^{-1}$ .

**2<sup>ème</sup> colonne:** L'intensité calculée pour chaque transition en  $\text{atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

**3<sup>ème</sup> colonne:** La branche de raie spécifique à chaque transition.

**4<sup>ème</sup> colonne et 9<sup>ème</sup> colonne:** Le nombre quantique rotationnel de niveau vibrationnel inférieur et supérieur respectivement.

**5<sup>ème</sup> colonne et 10<sup>ème</sup> colonne:** La symétrie de niveau vibrationnel inférieur et supérieur respectivement.

**6<sup>ème</sup> colonne et 11<sup>ème</sup> colonne:** l'indice permettant la distinction entre deux niveaux de même symétrie.

**7<sup>ème</sup> colonne et 12<sup>ème</sup> colonne:** l'indice de niveau vibrationnel inférieur et supérieur respectivement.

**8<sup>ème</sup> colonne et 13<sup>ème</sup> colonne:** pourcentage de vibration de niveau inférieur et supérieur respectivement.

**14<sup>ème</sup> colonne:** L'énergie de niveau inférieur.

### III-3) Diagramme des niveaux d'énergie de la bande ( $\nu_3 - \text{GS}$ ) de la molécule $^{12}\text{CF}_4$

Les niveaux d'énergies réduits sont obtenus en utilisant la formule :

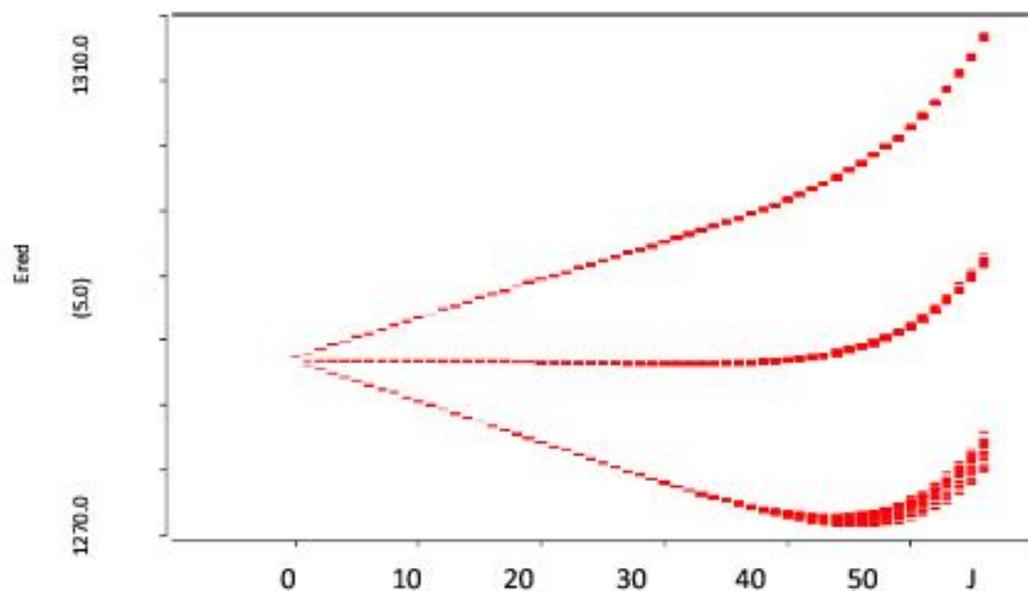
$$E_{\text{red}} = E - B_0 J(J + 1) + \dots \quad (\text{III.1})$$

Avec:

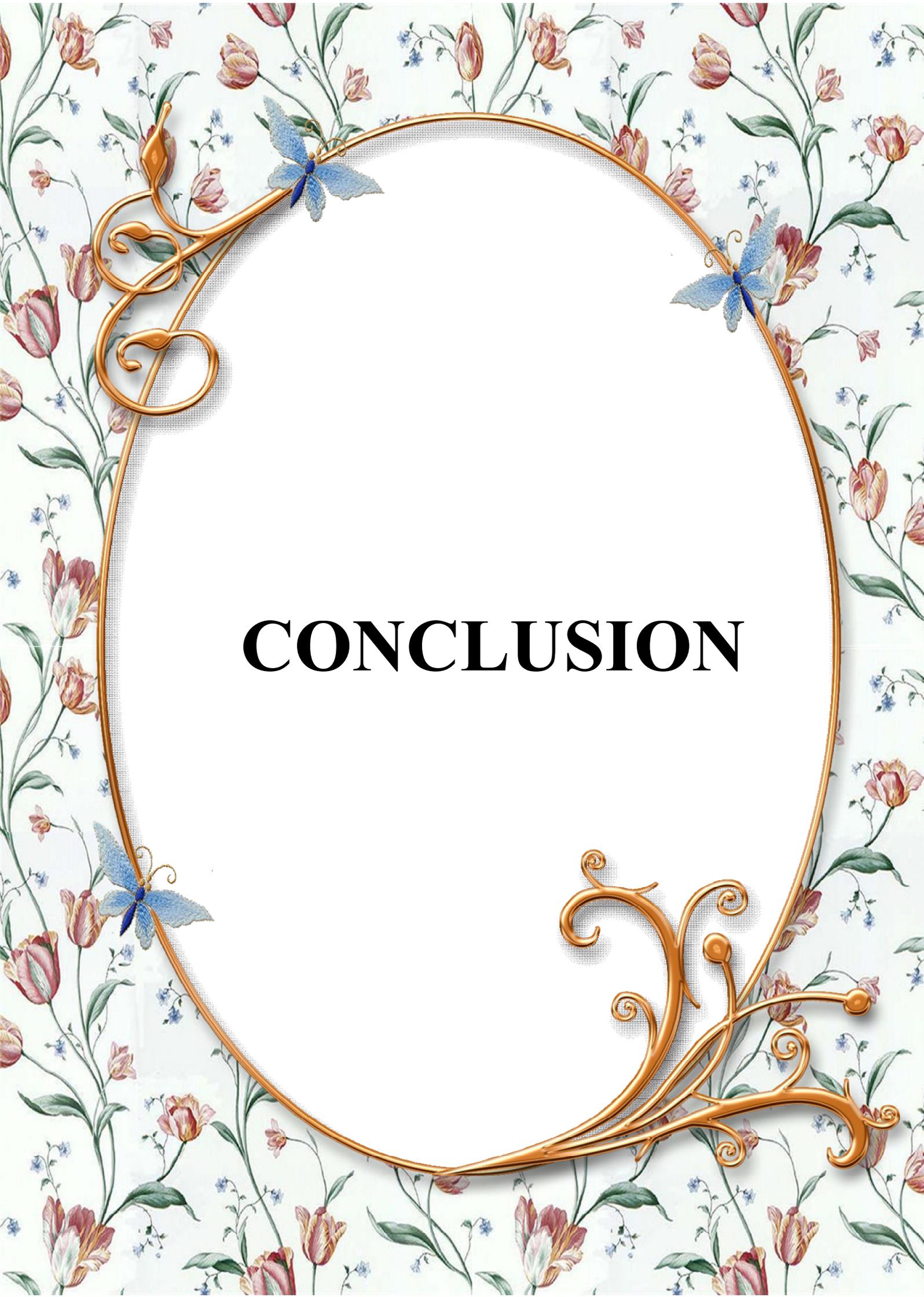
$$B_0 = 0.19119296291 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{III.2})$$

La figure, ci-dessous, illustre le diagramme des niveaux d'énergie rovibrationnels de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{186}\text{WF}_6$  pour la valeur de  $J_{\text{max}}=43$ .

Ces niveaux sont réparties suivant trois branches P, Q, R, selon les règles de selection rovibrationnelles  $\Delta J = -1, 0, +1$  respectivement.



**Figure (III.4)**-Diagramme des niveaux d'énergie rovibrationnels de la bande  $\nu_3$  – GS de la molécule  $^{12}\text{CF}_4$  pour  $J_{\text{max}}=53$ .

The image features a repeating pattern of pink and red tulips with green leaves and small blue flowers on a light background. A golden, ornate frame with intricate scrollwork and two blue butterflies is superimposed over the pattern. The word "CONCLUSION" is centered within the frame in a bold, black, serif font.

# CONCLUSION

## CONCLUSION

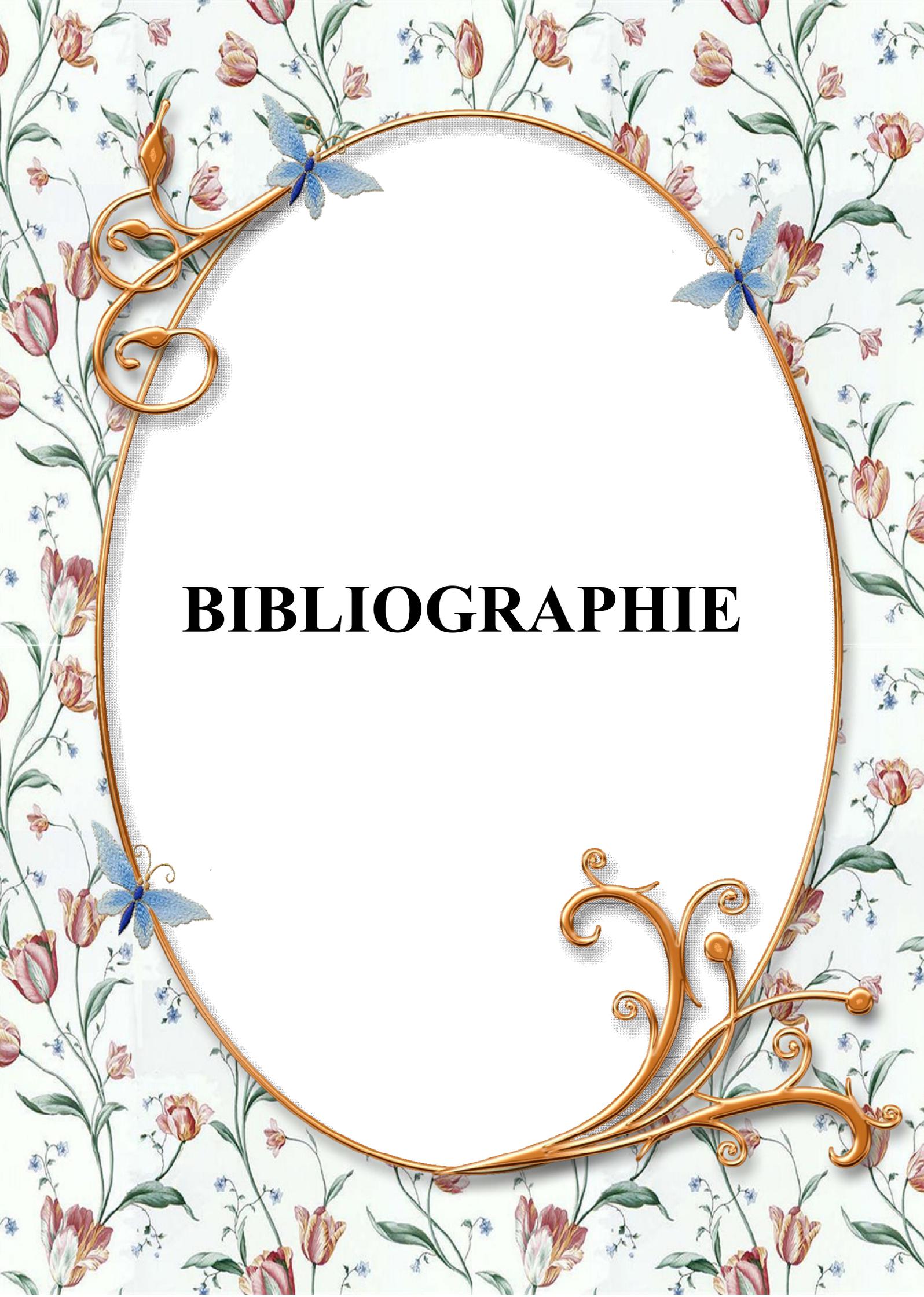
Dans ce travail, nous avons calculer les fréquences des raies rovibrationnelles de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{12}\text{CF}_4$  se trouvant dans la région  $1242\text{cm}^{-1}$  à  $1323\text{cm}^{-1}$ . Le calcul des 92625 raies a été fait grâce :

- Au développement de l'Hamiltonien de la molécule tétraédrique à l'ordre choisi.
- A l'écriture de cette Hamiltonien comme combinaison linéaire d'opérateurs rovibrationnels.

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

- A l'utilisation de logiciel XTDS développer à Dijon.
- A l'utilisation de 37 Paramètre de l'Hamiltonien pour une valeur de  $J_{\text{max}}=55$ .

Lors de cette étude, et en plus de la prédiction du spectre IR de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{12}\text{CF}_4$ , nous nous sommes habitués à l'application des JOBS XTDS qui nous seront très utiles dans les prochaines études.



# **BIBLIOGRAPHIE**

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Childs, W.H et Jahn,H.A. *pro.Soc* 169 . 451 (1939)
- [2] Shaffer.W.H, Nielsen .H.H et Thomas.L.H. *phys.Rev.*57.128 (1939)
- [3] Hecht.K.T. *J.MOL.spectrosc.* 5. 335, 390 (1960)
- [4] Moret *BAILLY*. *J. can. phys.* 15.237(1961)
- [5] Dorney.A.J et Watson.J.K.G. *J.Mol.specrosc.* 47. 347(1973)
- [6] Ozier.I.J.*Mol.spectrosc.*53.336 (1974)
- [7] Michelot,Moret Bailly et Fox.k. *J.Chem.phys.*60.2606,2610(1974)
- [8] Hilico.J.C, Champion .J.P et Pierre. G. *J. Mol. Spectrosc.* 60.422 (1976)
- [9] Pascaud.E. *J. Phys.* 30. 539(1969)
- [10] Husson.N. et Dang Nhu.M. *J.phys.*32.627(1971)
- [11] Robiette.A.G ,Gray.D.Let Briss .F.W.*Mol.phys.*6.1591 (1976).
- [12] Jean paul champion ;*can.J. phys.*55. 1802,1828(1977).
- [13] symétrie\_part1\_2010\_pdf.
- [14] D.S.Scholland. *La symétrie moléculaire. Collection de chimie.* Goullier.Villars.
- [15] M. Loete, *can. J. Phys.*, université de Bourgogne, Dijon, France, (1983).
- [16] A. Mourbat ; M. Loete, *J.M.Spectrosc.*189, 16-28 (1998)
- [17] J-P. Champion, M. Loete, and G. Pierre. *Spherical top spectra. Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium, Academic Press, San Diego, pp. 339-422, (1992).*
- [18] Ch. Wenger, V. Boudon, J-P. Champion, and G. Pierre. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 66 :1–16, (2000).
- [19] MESKINE Mohamed. *Mémoire de Magister, Centre universitaire D. Moulay Tahar de Saida. (2006).*
- [20] MESKINE Mohamed. *Thèse de Doctorat, Université Djillali El Yabbès de Sidi Bel Abbes. (2015).*
- [21] T.Gabard,A.Nikitin,j.P.Champion, andA.S. Pine .*J.Mol. Spectrosc.*170,431-448 (1995)