

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 DYADE-DYADE DE LA MOLECULE $^{12}\text{CH}_4$

Présenté Par :

- ◆ **KHALIFATI FATIMA ZOHRA**
- ◆ **AFFOUNE HADJER**

Devant Le Jury Composé De:

M. MESKINE
F. SAADAoui
A.BENDJEDID
A.KAAROUR

PRESIDENT
EXAMINATEUR
EXAMINATEUR
RAPPORTEUR

Soutenu le : 17/06/2014

Promotion

2013-2014

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier **ALLAH** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur : Monsieur **KAAROUR**, pour sa disponibilité, sa patience, son précieux conseil et son aide qui ont contribué à orienter et à réaliser notre recherche et notre réflexion durant toute la période du travail.*

Nous remercions de tout cœur les enseignants de département de science de la matière.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

*Un remerciement exceptionnel pour Mademoiselle **Malika**.*

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, Zamouli, Hawari, Djide**.*

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

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

*A mon adorable maman « **Touness** » 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 « **Ahmed** » 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 mon chers frère : **Mohamed**.*

➤ *A ma chère sœur : **Ikhlas***

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

*A toutes mes proches sœurs de **Mossala OME ELMOEMININE**
Aaicha Radi ALAH anha et l'Ugel .*

A toutes mes proches amies

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

*A toute la famille **AFFOUNE** et **DEHBI**.*

*A tous ceux qui me sont chers spécialement les petites : **Naéla ,Allaa**
,Khadidja,Horra*

Enfin à toute ma promotion du Spectroscopie **MOuRAD , youcef
Fatima ch 2013-2014**

HADJER

Dédicaces **Dédicaces**

A mon très cher père « **KHALIFATI khalfallah** »

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

A ma très chère mère « **HAJA Aouali** »

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

*A toute les roses de vie qui aide moi et en courage pour le succès : ma mère et nom très chère sœur qui donne la fidélité et la tendres : « **FATIMA** »*

*A mon très cher frère : **YOUCEF, MOUSSA, MOHAMMED, Lahcen, AMeur, MOHAMMED Amine, MOHAMMED Habib, Ayoubé.***

A mes très chères sœurs :

Mokhtaria, hadjira, Zohra, Aida, Rekaya, Rebiha, Saddia, Mbarka, Houria, Nadija, Manal, Wiam, Asma, Khadija, Mokhtaria.

A tous les membres de ma famille, petits et grands

*A mes chères amis : **HAFSSA, FATIMA, HALIMA, HANANE, AINOUNA, MALIKA, FATIMA, ALAA, KAWTARE.***

*Spécialement : A mon oncle « **HAJE MOKHTAR AMEUR** »*

*A mon adorable sœur ; mon binôme : « **HADJER** », qu'ALLAH te protège et te donne la force, la santé et la réussite durant toute la vie.*

*A toute la promotion du Spectroscopie **2013-2014***

****FATIMA****

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Introduction général	1-4
Chapitre I : Symétries moléculaire	5-19
I -1- Introduction.....	5
I -2-Symétries et groupes.	5
I-2- 1- Symétrie.....	5
I-2- 2- Les opérations de symétries.....	5
I-2- 3-Eléments de symétrie d'une molécule.....	6
I-2- 4- Etude générale de la symétrie.....	9
I -3- Opérations de symétrie, classes et groupes de symétrie.....	10
I -4 -Les groupes ponctuels de symétrie.....	12
I -5- La théorie des groupes.....	17
I -5-1- Définitions et théorèmes de la théorie des groupes.....	17
I -5-2- Propriétés définissant un groupe G.....	18
I -5-3-Exemples de groupes.....	19
Chapitre II: Théorie de représentation moléculaire	20-40
II-1- Introduction.....	20
II- 2- Représentations réductibles et irréductibles.....	21
II-2-1-Les représentations des différentes symétries par des matrices (3,3)..	24
II- 3- Représentations irréductibles du groupe T_d et table de caractères.....	33
II- 4- Modes normaux de vibration du méthane.....	38

Chapitre III: Etude de la bande dyade-dyade de la molécule $^{12}\text{CH}_4$.	41-54
III-1 Utilisation du logiciel XTDS dans le calcul du spectre de la bande dyade-dyade de la molécule $^{12}\text{CH}_4$.	41
1-Création de scripts avec XTDS.	41
III-2 Paramètres de l'Hamiltonien.	42
III-3 Calcul de Spectre de la bande dyade-dyade de la molécule $^{12}\text{CH}_4$.	44
III-3-1 Paramètres de l'Hamiltonien.	44
III-3-2 Spectre calculé.	48
III-4 Visualisation de spectre simulé par le logiciel XTDS.	52
III-5 Visualisation du diagramme énergétique.	54
Conclusion.	55
Bibliographie.	56

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

INTRODUCTION

GENERAL

Introduction générale

La spectroscopie est Basé sur le principe de l'analyse du spectre spécifique de chaque composé chimique, les applications de la spectroscopie organique sont nombreuses : identification de composé (surtout en IR), le dosage, l'imagerie (IR ou Raman), l'analyse physique (verre, analyse de surface)...

Grâce au développement des nouvelles techniques, de nouveaux accessoires, la spectroscopie organique s'adapte à tous type d'échantillon : liquides, pates, comprimés, films, plastiques, échantillons biologiques... et permet aussi l'analyse à travers des récipients (vials ou réacteurs), ou directement dans les échantillons en utilisant les fibres optiques.

Ces techniques sont aussi aisément couplés à d'autres techniques telles que les bains de dissolution (analyse en ligne

La spectroscopie, ou spectrométrie, est l'étude théorique 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.).

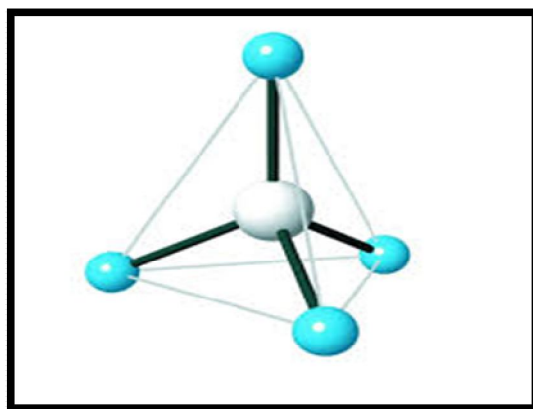
Une molécule est une structure de base de la matière .C'est l'assemblage chimique électriquement neutre d'au moins deux atomes, qui peut exister à l'état libre, et qui représente la plus petite quantité de matière possédant les propriétés caractéristiques de la substance considérée. Les molécules constituent des agrégats atomiques liés par des forces de valence (liaisons covalentes) et elles conservent leur individualité physique. Des forces plus faibles, telles les liaisons hydrogène et celles de type van der Waals, les maintiennent à proximité les unes des autres à l'état liquide et/ou solide.

L'assemblage d'atomes constituant une molécule n'est pas définitif, il est susceptible de subir des modifications. En revanche, les atomes qui la

Introduction générale

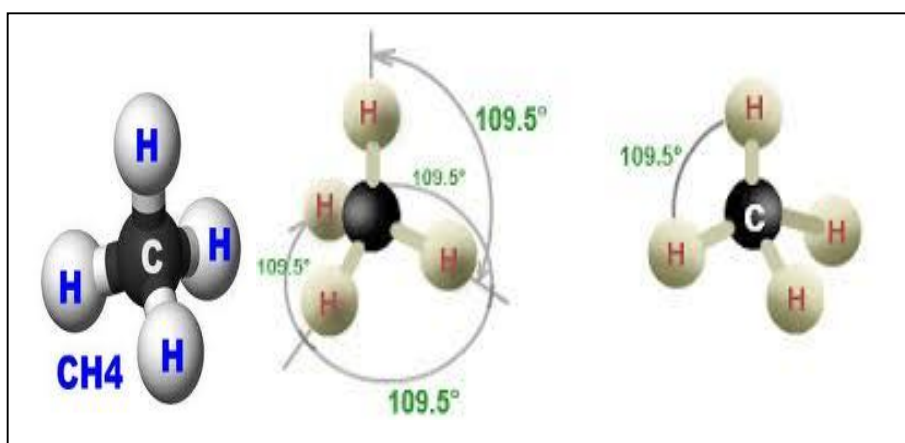
constituent sont des assemblages (de particules) beaucoup plus stables, qui se conservent durant une réaction chimique car la transformation d'atomes, appelée transmutation, nécessite des apports d'énergie beaucoup plus importants faisant l'objet des réactions.

Une géométrie moléculaire tétraédrique est la **géométrie moléculaire** des molécules où un atome central est lié à quatre atomes aux coins d'un **tétraèdre** régulier (XY_4).



Molécule XY_4 .

Le **méthane** est une molécule de formule brute CH_4 est un exemple parfait d'un tétraèdre. Les opérations de symétrie appartiennent au groupe ponctuel T_d



Molécule CH_4 .

Introduction générale

Le **méthane** est un hydrocarbure de la famille des alcanes de formule brute CH_4 . C'est un gaz que l'on trouve à l'état naturel et qui est produit par des organismes vivants. Produit par ces organismes au cours des temps géologiques, il constitue l'essentiel du gaz naturel qui est exploité comme combustible fossile. Sa masse moléculaire est de $16,0425 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (C : 74,87%, H 25,13%)

La durée de vie dans l'atmosphère d'une molécule de méthane est de l'ordre de 10 ans

Le méthane est naturellement présent dans l'atmosphère terrestre, mais les ajouts anthropiques ont amené son taux à plus que doubler depuis la révolution industrielle, atteignant $1,75 \text{ ppm}$ (précisément de $1\,748 \text{ ppb}$ en 1998). Il tendait à se stabiliser en 2006-2007 avant de réaugmenter et de connaître un nouveau record en 2012 ($1,819 \text{ ppm}$, soit + 260 % par rapport au niveau préindustriel).

Rôle du Méthane dans l'atmosphère:

- Le méthane est un des principaux gaz à effet de serre, il joue notamment un rôle important dans l'effet de serre additionnel, il est l'un des principaux gaz précurseurs permettant la formation de l'ozone troposphérique, et son oxydation dans l'atmosphère contrôle en partie les teneurs en radicaux OH qui sont les principaux oxydants des gaz dans la troposphère

- dans la stratosphère l'oxydation du méthane contrôle en partie la teneur en vapeur d'eau (l'oxydation d'une molécule de méthane conduit à la formation de deux molécules d'eau), il limite aussi le pouvoir catalytique des atomes de chlore.

- Un gaz à effet de serre

Le méthane est un gaz à effet de serre qui influe sur le climat, Il absorbe une partie du rayonnement infrarouge émis par la Terre, et l'empêche ainsi de s'échapper vers l'espace. Ce phénomène contribue au réchauffement de la Terre.

De plus il contribue aussi indirectement à l'effet de serre en diminuant la capacité de l'atmosphère à oxyder d'autres gaz à effet de serre (comme les fréons). Son utilisation comme combustible émet du CO₂ à hauteur de 380 Mt/an (les émissions industrielles avoisinent 6 000 Mt/an).

L'influence du méthane sur le climat est moins importante que celle du dioxyde de carbone mais elle est quand même préoccupante. Une molécule de méthane absorbe en moyenne 23 fois plus de rayonnement qu'une molécule de dioxyde de carbone sur une période de 100 ans, son potentiel de réchauffement global (PRG) est donc de 23 ; à échéance 20 ans, son PRG est même de 62. Le méthane est considéré comme le 3^e gaz responsable du dérèglement climatique, après le CO₂ et les fréons.

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

CHAPITRE I
SYMÉTRIE
MOLÉCULAIRE

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, on par des symétries par rapport à un plan (on obtient alors l'image dans un miroir de l'infrastructure), on encore par des combinaisons de ces deux types de transformation.

I-2. Symétries et Groupes:**I-2-1 .Symétrie :**

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

I-2-2. Opérations de symétrie

Une **opération de symétrie** est une action qui laisse un objet identique après son application. Par exemple si nous prenons une molécule d'eau et que nous la tournons de 180° selon un axe traversant l'atome d'oxygène, elle sera inchangée. De même elle sera inchangée par réflexion au travers de deux plans miroirs.

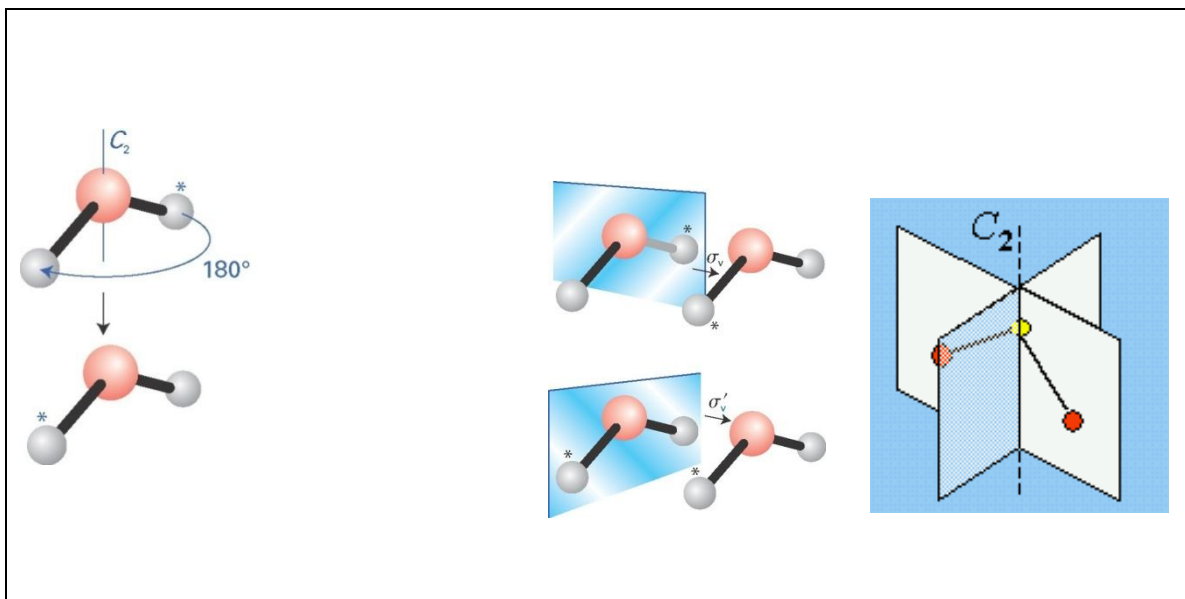
Exemple :

Figure I-1 : La rotation de 180° d'une molécule d'eau autour d'un axe la laisse inchangée, ainsi que la réflexion au travers de deux plans miroirs

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

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

- **E**, l'identité. L'opération identité consiste à ne rien faire, l'élément associé est la molécule dans son entier. Tous les molécules ont au moins cet, element.
- **C_n**, la rotation d'ordre n, c'est à dire d'un angle de $2\pi/n$ laisse la molécule inchangée. La molécule d'eau possède un axe de rotation C_2 . Certaines molécules ont plusieurs axes de symétrie; dans ces cas l'axe qui a la

plus grande valeur de n est appelé l'axe principal. Par convention, les rotations s'effectuent dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.

- σ , le plan de symétrie. La réflexion au travers de ce plan laisse la molécule inchangée. Dans une molécule qui contient également un axe de rotation, si le plan contient cet axe, il est noté σ_v . Si le plan est perpendiculaire à cet axe, il sera noté σ_h . Un plan bissecteur de deux axes de rotation C_2 sera noté σ_d .

Exemple :

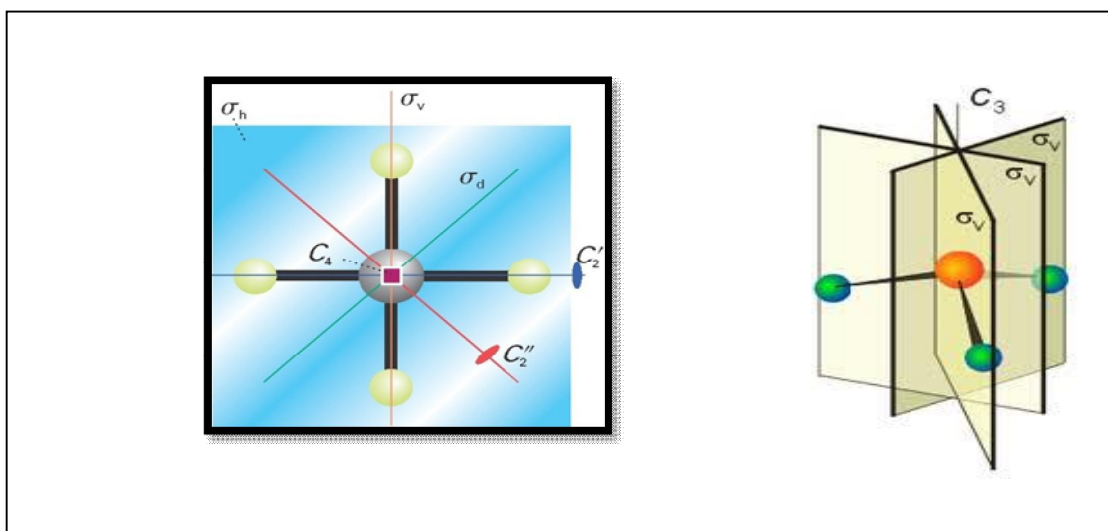
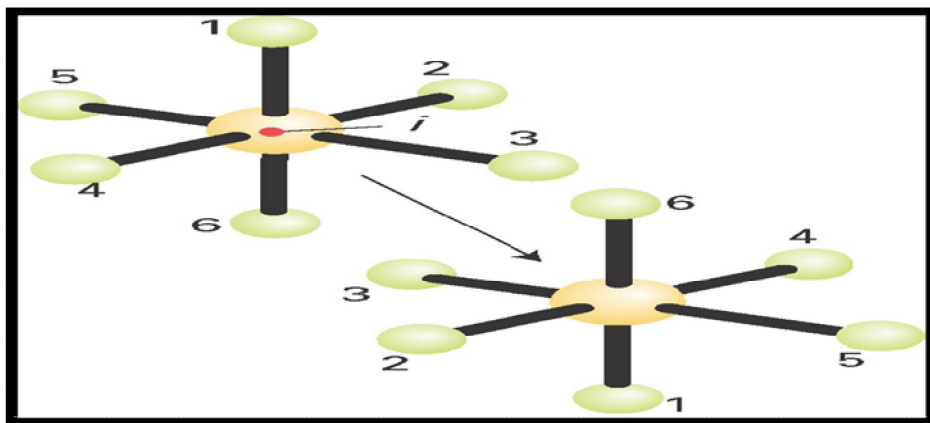


Figure I-2. effet de l'opération de plan

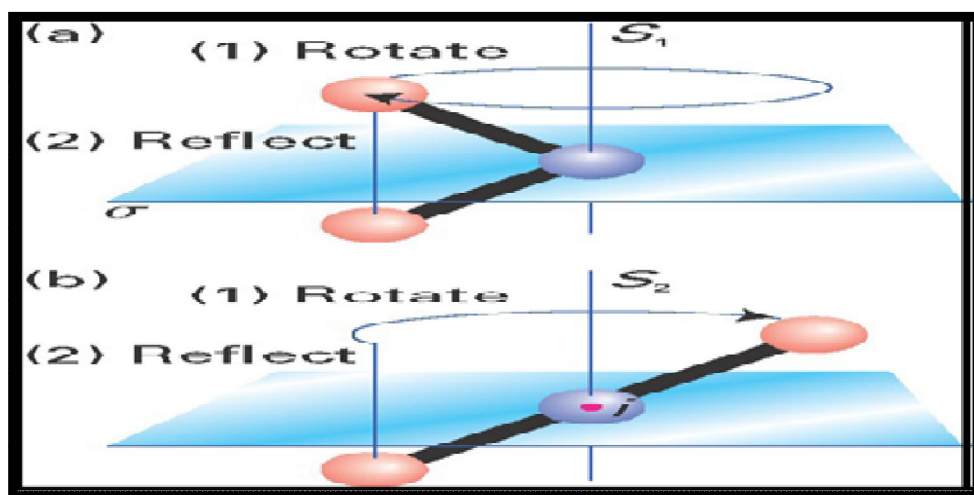
Certains éléments de symétrie d'une molécule comme XeF_4 . Il y a deux couples d'axes de rotation d'ordre 2 perpendiculaires à l'axe principale d'ordre 4. Un plan de symétrie σ_h contenu dans le plan de la feuille, et deux ensembles de plans σ_v et σ_d .

- i , le centre d'inversion. L'inversion au travers de ce centre de symétrie laisse la molécule inchangée. L'inversion consiste à projeter tous les points au travers de ce centre.



FigureI-3. Effet de l'opération d'inversion i sur la molécule de SF_6

- S_n , la rotation impropre d'ordre n (rotation/réflexion). Cette opération consiste en une rotation d'ordre n suivie par une réflexion dans un plan perpendiculaire à cet axe. S_1 est équivalent à une réflexion, S_2 à une inversion.



FigureI-4. Effets des opérations des Rotations impropres

Par convention, lorsque l'on définit un repère cartésien dans une molécule, l'axe est orienté comme l'axe de rotation principal, et l'axe x est contenu dans le plan de la molécule (ou dans le plan contenant le plus grand nombre d'atomes). [1]

I-2-4. Etude générale de la symétrie :

La symétrie d'une molécule est déterminée par la totalité des opérations de symétrie qu'elle possède.

Toute opération de symétrie a pour but de placer un modèle, dans une position équivalente,

C'est-à-dire que chaque point du modèle dans la position finale coïncide avec un point équivalent dans la position initiale ; Deux positions équivalentes ne peuvent être discernées à première vue : elles ne sont discernables que si les points caractéristiques du modèle sont repérés par exemple, en numération.

Soit par exemple un modèle carré représenté sur la figure I-5

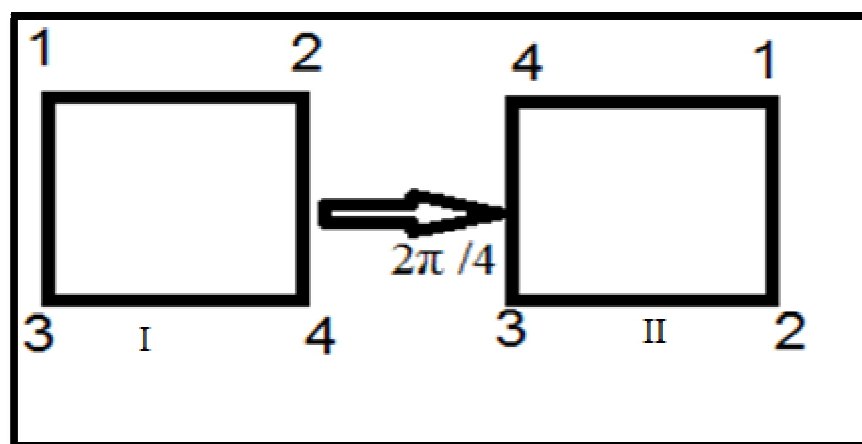


Figure I-5 : effet de l'opération sur modèle carré

Si nous faisons tourner ce carré autour d'un axe perpendiculaire à la figure I-5, et passant par son centre, nous obtenons pour une rotation de $\pi/2$ la position II. Les positions I (initiale) et (finale) sont superposables, donc équivalentes. [2]

On dit que les points 1, 2, 3 et 4 sont des points équivalents

Tableau I-1 La symétrie d'une molécule est déterminé par la totalité des opérations de symétrie qu'elle possède.

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

I-3. Opérations de symétrie, classes et groupes (H_2O, NH_3, CH_4) :

Les opérations de symétrie pour les molécules suivantes, dans leurs géométries d'équilibre : H_2O, NH_3, CH_4 .

• Pour l'eau : $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$.

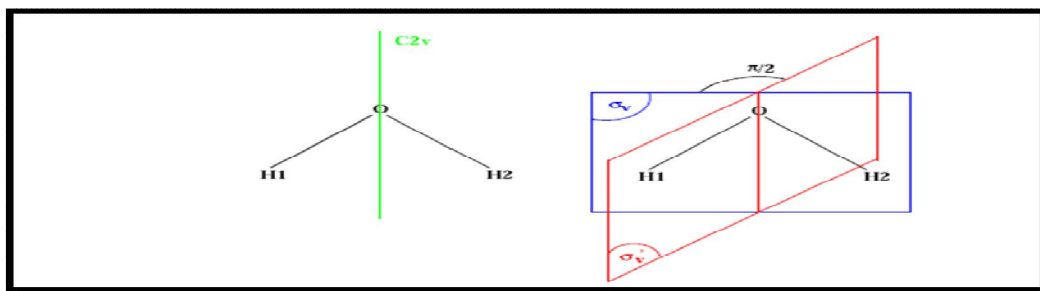


Figure I-6-effet des operation C_2 et σ_v sur la molécule H_2O

• Pour l'ammoniac : $E, C_3^1, C_3^2, \sigma_{v1}, \sigma_{v2}, \sigma_{v3}$ (groupe C_{3v}). On voit ici la difference entre l'élément de symétrie C_3 et l'opération C_3^1 .

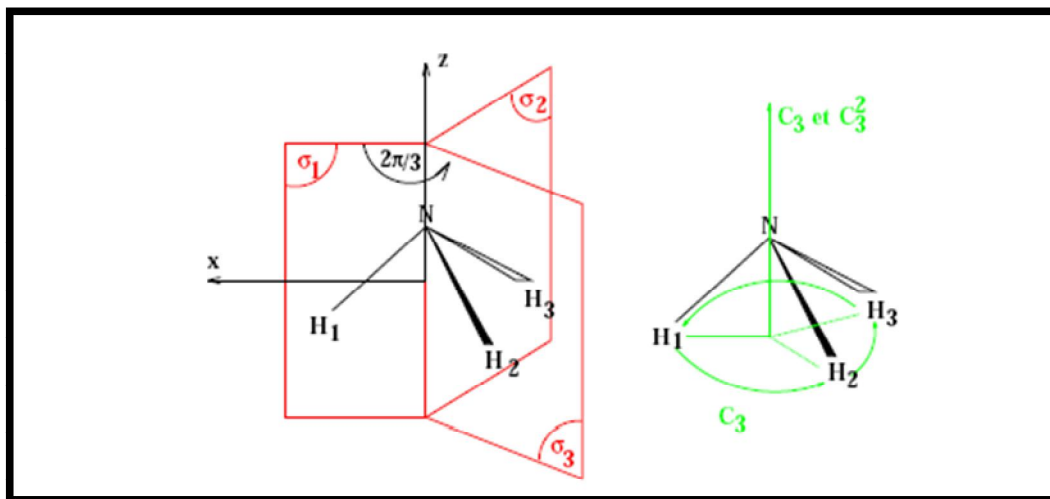


Figure I-7-effet des operation C_3 et σ_v sur la molécule NH_3

•Pour le méthane : $E, 4C_3^1, 4C_3^2, 6\sigma_d, 3C_2, 3S_4^1, 3S_4^3$ (groupe T_d). On ne prend pas en compte S_4^2 car il correspond à C_2 , de manière générale, $S_{2n}^{2k} = C_n^k$. Toutes les opération de symétrie de la molécule CH_4 sont présentées dans les figures ci-dessous :

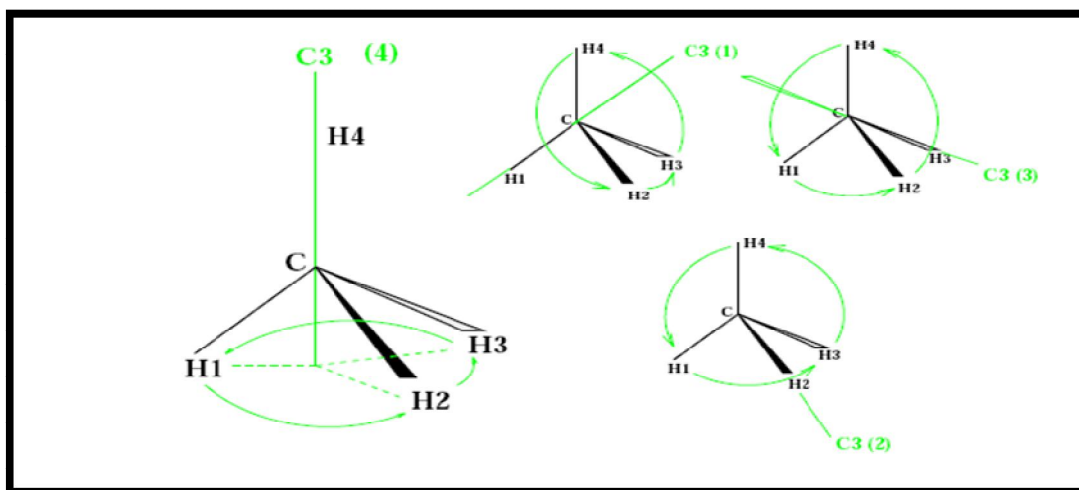


Figure I-8-1-effet des operation C_3 sur la molécule CH_4

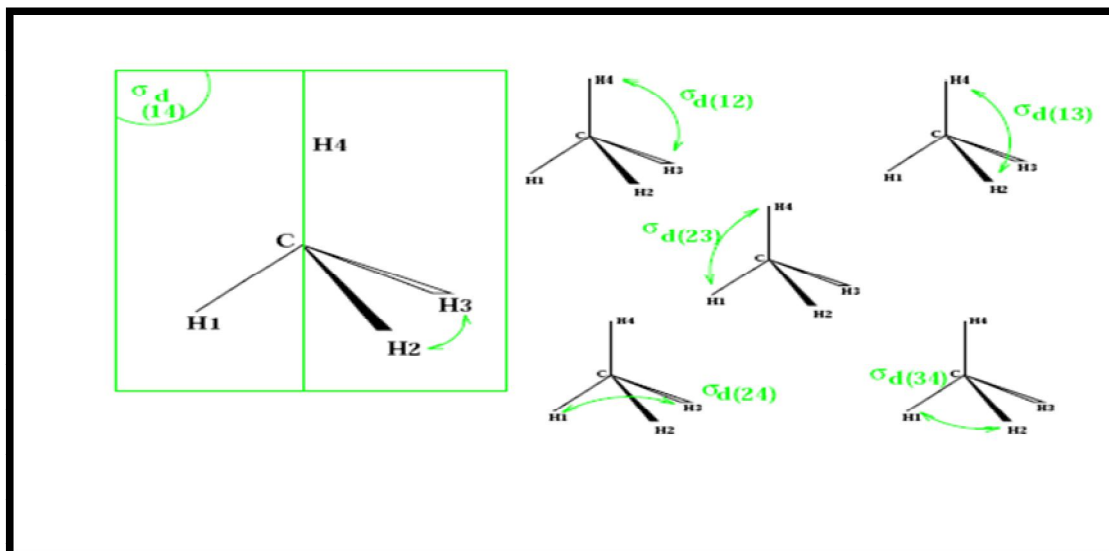


Figure I-8-2-effet des opération σ_d sur la molécule CH_4

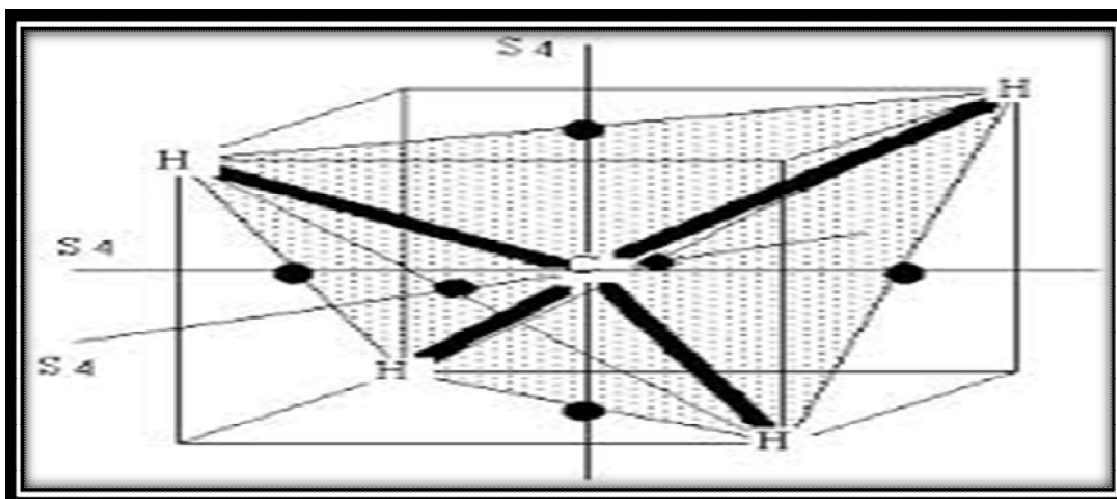


Figure I-8-3-effet des opération S_4 sur la molécule CH_4

I-4. 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 présenter un axe C_3 et un autre axe C_4 colinéaires enfin, plusieurs combinaisons impliquent souvent l'existence d'autres 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 : $Cl-Br-CH_2-CH_2-Cl$ 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} : H_2O ion formates $HCOO^-$ "ionique";

C_{3v} : NH_3 ; CH_3Cl ; ∞

C_{4v} : $PtCl_4^{2-}$

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

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

4)-les groupes D_n :

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

D_1 : équivalent a 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 a C_s . EX ion $C_2H_2CL_2$ transe N_2F_2 transe.

6)-les groupes D_{nh} :

Un axe C_n plus n axes C_2 perpendiculaires a 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 auster, car σ_d n'a pas de sons s'el 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 élément de symétrie entretuent aussi la présence de n C_2 qui son 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^- ;

D_h : les modèles linéaires symétriques CO_2 .

8)-les groupes T :

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

- **les groupe T** : D_2 + quatre axe C_3 disposés comme dans le tétraèdre régulier EX le néo pentane $C(CH_3)_4$;

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 groupe 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.

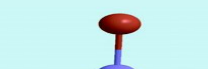

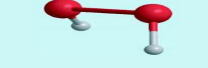
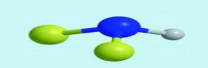

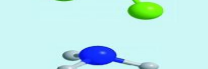
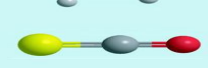
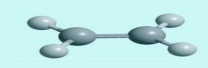




-**les groupe O_h** : c'est le groupe de l'octaèdre régulier qui dérive du groupe O en lui ajoutant un centre d'inversion donc : $O + I \rightarrow O_h$

Ex : SF_6 , $PtCl_6^{2-}$, ect [2]

Tableau I-2: Les systèmes d'axes et de plans de symétrie des groupes ponctuels sont résumés dans le tableau suivant :

Groupes	Axes et plans de symétrie
C_s	Plan de symétrie
C_i	Centre de symétrie
C_n	Axe de symétrie d'ordre n
S_{2n}	Axe de symétrie impropre d'ordre 2n
C_{nh}	Axe de symétrie d'ordre n + plan horizontal
C_{nv}	Axe de symétrie d'ordre n + n plans verticaux
D_n	Axe de symétrie d'ordre n + n axes horizontaux d'ordre 2
D_{nh}	Axe de symétrie d'ordre n + n axes horizontaux d'ordre 2 + un plan horizontal + n plans verticaux contenant les axes d'ordre 2
D_{nd}	Axe de symétrie d'ordre n + n axes horizontaux d'ordre 2 + n plans verticaux bissecteurs des angles formés par les axes horizontaux d'ordre 2
T_d	Tétraèdre
O_h	Octaèdre ou cube

Tableau I-3: Synopsis des différents groupes ponctuels, de leurs éléments de symétrie, ainsi que les molécules leur appartenant.

Point groupe	Elément de symétrie	Schéma	Exemple
C_1	E		SiClBrF
C_2	E, C_2		H ₂ O ₂
C_s	E, σ		NHF ₂
C_{2v}	E, C_2, σ_v, σ'_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, $C_2, 2C_{\infty v}, \infty \sigma_v$		CO, HCl, OCS
D_{2h}	E, $3C_2, i, 3\sigma$		N ₂ O ₄ , B ₂ H ₆
D_{3h}	E, $2C_3, 3C_2, 2S_6, 3\sigma_v$		BF ₃ , PCl ₅
D_{4h}	E, $2C_4, C_2, 2C'_2, 2C''_2, 2C_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$		XeF ₄ trans[MA ₂ B ₂]
$D_{\infty h}$	E, $\infty C'_2, 2C_\infty, i, \infty \sigma_v, 2S_\infty$		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, $8C_3, 3C_2, i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_v, 6\sigma_d$		SF ₆

I-5. la théorie des groupes

I-5-1. Définitions et théorèmes de la théorie des groupes

La théorie des groupes est une discipline mathématique, c'est la partie de l'algèbre général qui étudie les groupes des structures algébriques.

La théorie des groupes est très utilisée en chimie:

- elle permet de simplifier l'écriture de l'Hamiltonien d'une molécule en exploitant ses symétries.

- elle permet de calculer les orbitales moléculaires comme somme d'orbitales atomiques.

- en spectroscopie vibrationnelle, elle permet de prédire le type de déformation que peut subir une molécule et selon la symétrie de sa déformation elle permet de prévoir si une transition peut être visible dans les spectres IR et/ou Raman.

La théorie des groupes est également très utilisée en physique théorique.

I-5-2. Propriétés définissant un groupe G

Un ensemble d'éléments constitue un groupe s'il satisfait à une loi de composition interne (combinaison) notée (x, . ou *). Cette loi est définie par:

a- Le produit de deux éléments A et B de G et le « carré » de chaque élément sont des éléments de G:

$$A \times B = C \in G$$

$$A \times A = A^2 = F \in G$$

La combinaison n'est pas forcément commutative

$$A \times B = C \text{ et } B \times A = D \text{ avec } C \neq D \in G$$

si $\forall A \text{ et } B \text{ de } G, C = D$ le groupe est dit abélien.

b- Il existe un élément E et un seul de G qui commute avec tous les autres éléments (et avec lui-même). E est l'élément neutre (ou élément identité). $\forall X \in G, E X = X E = X$

c- La loi de composition est associative :

$$\forall \text{ Les éléments } A, B \text{ et } C : ABC = A(BC) = (AB) C.$$

d- Tout élément X de G doit posséder un inverse et un seul c'est à dire:

$$\text{Si } AB = E \Rightarrow B = A^{-1}$$

$$\text{Si } BA = E \Rightarrow A = B^{-1}$$

L'élément neutre est son propre inverse: $E \cdot E = E$ [3]

I-5-3. Exemples de groupes

Soit un groupe fini d'éléments. L'ordre d'un groupe est égale au nombre d'éléments de ce groupe.

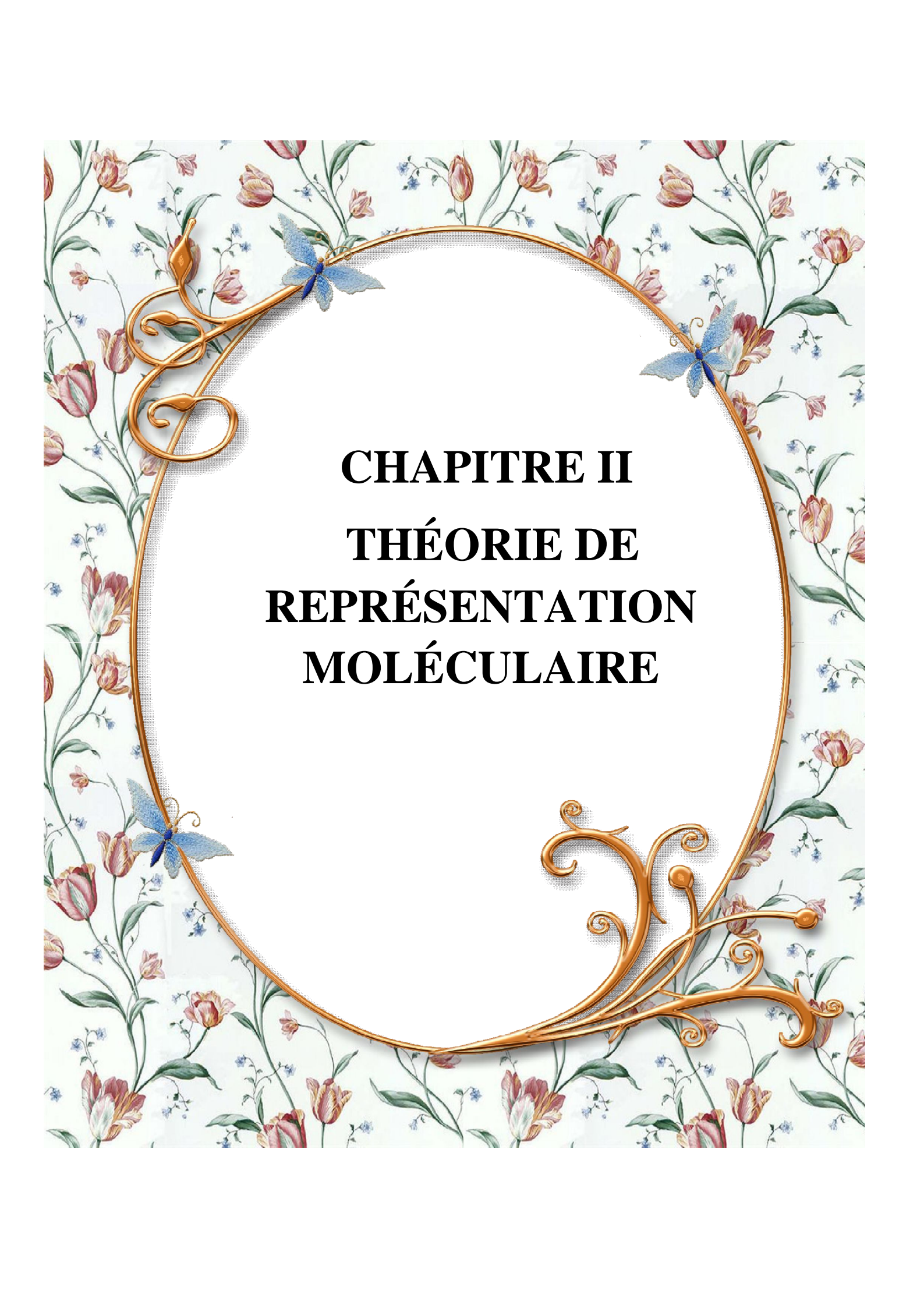
- L'ensemble des 4 éléments: $e^{2\pi i l/4}$ avec $l = 0, 1, 2, 3$

$$l=0 \quad e^0 = 1 = E$$

$$l=1 \quad e^{\pi i/2} = A$$

$$l=2 \quad e^{\pi i} = B$$

$$l=3 \quad e^{3\pi i/2} = C$$

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

CHAPITRE II
THÉORIE DE
REPRÉSENTATION
MOLÉCULAIRE

II-1.Introduction :

Dans le précédent chapitre nous avons vu comment représenter les symétries d'un groupe ponctuel moléculaire par un ensemble de matrices dont le produit correspond à la composition des symétries. Notre but dans ce chapitre et dans le chapitre suivant est de trouver ces matrices en associant un groupe d'opérateurs linéaires, opérant sur un certain espace vectoriel de dimension n , aux symétries du groupe ponctuel et en calculant l'effet de ces opérateurs sur les vecteurs de base de l'espace vectoriel et de montrer comment il est possible de classer et de caractériser toutes les représentations possibles d'un groupe. Cette classification conduit aux principales applications de la théorie des groupes à la mécanique quantique.

La classification des représentations peut apparaître, à première vue, comme une tâche impossible puisque nous pouvons considérer des espaces de toutes dimension, lors de la construction d'une représentation, et que, pour un espace donné, nous pouvons choisir entre plusieurs bases. Ainsi pour tout groupe, il est possible de construire des représentations de dimension arbitraire n , et même, n étant donné, il existe de nombreux ensembles de matrices distincts, représentant tous le groupe donné.

Pour classer les représentations, nous pouvons, tout d'abord, considérer que toutes les représentations, définies à partir d'un espace vectoriel donné, quel que soit le choix de sa base, sont équivalentes. En suite, nous pouvons essayer de prouver que toute représentation peut être décrite en fonction d'un petit nombre de représentation irréductible fondamentale. les représentations irréductibles des groupes ponctuels moléculaires peuvent être décrites et classées une fois pour toutes.

Cette classification est contenue dans la table des caractères du groupe et le résultat final de la théorie des représentations est un ensemble de règles

simples pour l'utilisation de ces tables. Ainsi, les concepts clés de la théorie des représentations sont :

- _ l'équivalence de deux représentation ;
- _ La notion de caractère d'une représentation ;
- _ La réduction d'une représentation en ses composantes irréductibles.

Caractères de la représentation:

La trace des représentations Γ est appelée le caractère de la représentation lors de symétrie .Nous allons voir par la suite que ces caractères sont souvent plus pratiques que les représentations elles-mêmes .les caractères ont les propriétés suivantes

Le caractère d'une opération de symétrie est invariant lors d'une transformation de similarité.

Les opérations de symétrie qui appartiennent à la même classe ont le même caractère dans une représentation.

II-2.Représentations réductibles et irréductibles:

On peut généraliser facilement l'idée que nous avons introduite précédemment sur un cas particulier :il est possible de choisir pour une représentation une base telle que ses matrices puissent s'exprimer comme somme directes de matrices appartenant à des représentations irréductibles .Supposons que Γ est une représentation de dimension n d'un groupe d'opérateurs O_R opérant sur les vecteurs d'un espace vectoriel V de dimension n .supposons, de plus, qu'en raison des propriétés liant les opérateurs O_R à l'espace V , il est possible de trouver dans V , une base f_1, f_2, \dots, f_n , telle que chacun des m premiers vecteurs de cette base soit transformé par tous les

$$\left. \begin{aligned}
 &O_R f_{m+1}=0. f_1+\dots +0. f_m \\
 &\quad + [D(R)]_{m+1, m+1} f_{m+1} + \dots + [D(R)]_{n, m+1} f_n, \\
 &O_R f_n=0. f_1+\dots +0. f_m \\
 &\quad + [D(R)]_{m+1, n} f_{m+1} + \dots + [D(R)]_{n, n} f_n,
 \end{aligned} \right\} \quad \text{(II-2)}$$

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 trouve une base ortho normale pour laquelle on a les relations (II-2), alors, par rapport à cette base, toutes les matrices de Γ ont la même forme réduite :

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

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

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

(II-3)

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 pour trouver les règles de sélection qui régissent les transitions entre les états vibratoires 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 permettront de décomposer toute représentation donnée en représentations irréductibles. [4]

II-2-1. Les représentations des différentes symétries par des matrices (3,3):

Les définitions des différentes symétries sont données sur une base géométrique essayons de donner une signifier mathématique aux différentes symétries.

La représentation de matrice par de nombres (coordonnée) va dépendre de la base choisie.

On travaille tout d'abord dans l'espace physique à 3 dimensions.

- Choix de la base $(0, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$
- Choix l'origine ; l'origine est choisie de telle façon quelle soir in variantes pour toutes les symétries de la molécule

Quand j'applique R (symétrie) sur la molécule un point $p(x_1, x_2, x_3)$ est transformé en point $p'(x_1', x_2', x_3')$

$$RP = P'$$

Exemple :

La molécule NH_3 appartient on groupe C_{3v}

$$NH_3 \rightarrow C_{3v} \{E, C_3, C_3^{-1}, \sigma_a, \sigma_b, \sigma_c\}$$

• **Les différentes symétries de la molécule NH_3**

1. L'espace physique :

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

$$\begin{cases} Ee = 1e + 0e + 0e \\ Ee = 0e + 1e + 0e \\ Ee = 0e + 0e + 1e \end{cases} \implies E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (II-4)$$

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

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

Donc : $C_3 = \begin{bmatrix} -1/2 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ (II-5)

$C_3^{-1} = \begin{bmatrix} -1/2 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ (II-6)

Pour le plan :

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

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

Donc : $\sigma_a = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ (II-7)

$\sigma_b = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ (II-8)

Et $\sigma_c = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ (II-9)

2. L'espace fonctionnelle :

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

$$P(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3) = f(r) \frac{x}{r} \quad \text{ou } r \text{ est la distance de l'origine au point } (x, x, x)$$

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 une nouvelle fct $O_r P_1$

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

On applique sur NH_3

• Pour C_{3v} :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$D(C_{3v}) = \begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-10})$$

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

$$\text{Donc : } C_3 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-11}) \quad C_3^{-1} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-12})$$

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

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

$$\text{Donc : } \sigma_a = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-13}) \quad \sigma_b = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-14})$$

$$\text{et } \sigma_c = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-15})$$

On considère le groupe C_{3v} .

Soit les bases des espaces vectoriels de dimensions 3 suivantes :

$$\text{base(p)} \begin{cases} P1 = f(r) \frac{\vec{x}_1}{r} \\ P1 = f(r) \frac{\vec{x}_1}{r} \\ P1 = f(r) \frac{\vec{x}_1}{r} \end{cases}$$

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

Base (P) → base (P')

$$B = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = A^{-1} \quad (\text{II-16})$$

$$A = B^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-17})$$

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

Base (e) → base (d) on vérifier :

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

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} -a & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}a & \frac{\sqrt{3}}{2}a \\ -b & -b & -b \end{bmatrix} \quad (\text{II-18})$$

$$A = \begin{bmatrix} \frac{-2}{3a} & 0 & \frac{-1}{3b} \\ \frac{1}{3a} & \frac{-1}{3\sqrt{a}} & \frac{-1}{3b} \\ \frac{1}{3a} & \frac{1}{\sqrt{3a}} & \frac{-1}{3b} \end{bmatrix} \quad (\text{II-19})$$

avec : a=sinλ ; b=cosλ

Représentation de C_{3v}(P₁,P₂,P₃).(P₁,P₋₁,P₀),(d₁,d₂,d₃)

En posent : c = $\frac{1}{2} s = \frac{\sqrt{3}}{2}$ et ε = -c - i s ε* = -c + i s

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	$\begin{bmatrix} -c & s & 0 \\ s & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Rappelle :

Représentation équivalents :

$$D^Y(\mathbf{R}) = \mathbf{A} \cdot D^{(f)}(\mathbf{R}) \mathbf{A}^{-1}$$

$D^Y(\mathbf{R}) \Rightarrow \Gamma^Y$ ET $D^{(f)}(\mathbf{R}) \Rightarrow \Gamma^{(f)}$ sont équivalents

• On veut rechercher une représentation de C_{3V} dans la base (P_1, P_{-1}, P_0) sachant qu'on connaît la représentation Γ_1 de C_{3V} dans la base (P_1, P_2, P_3) et on connaît la matrice A et $(A^{-1}=B)$

On utilise formule et ceci pour : $R= E, C_3 ; C_3^{-1}, \sigma_a, \sigma_b, \sigma_c$

$$D^y(R) = A \cdot D^{(f)}(R) A^{-1}$$

$$D^y(R) \Rightarrow \Gamma^2 \text{ ET } D^{(f)}(R) \Rightarrow \Gamma^1$$

Pour $R= C_3$:

$$D^y(C_3) = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Après les calculs mathématiques on a trouvé la matrice suivante :

$$\begin{bmatrix} \frac{-1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}i & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}i & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -c - is & 0 & 0 \\ 0 & -c + is & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon^* & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-20})$$

Pour $R= C_3^{-1}$:

$$D(C_3^{-1}) = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \varepsilon^* & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-21})$$

On a fait le même calcul pour l'autre on a trouvé :

Pour $R=\sigma_a$:

$$D(\sigma_a) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-22})$$

$$D^y(\sigma_b) = \begin{bmatrix} 0 & \varepsilon^* & 0 \\ \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-23})$$

$$D^y(\sigma_c) = \begin{bmatrix} 0 & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-24})$$

• On veut rechercher une représentation de C_{3V} dans la base (d_1, d_2, d_3) sachant qu'on connaît la représentation Γ_1 de C_{3V} dans la base (P_1, P_2, P_3) et on connaît la matrice A et $(A^{-1}=B)$

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

On utilise formule et ceci pour : $R= E, C_3 ; C_3^{-1}, \sigma_a, \sigma_b, \sigma_c$

$$D^y(R) = A \cdot D^{(f)}(R) A^{-1}$$

$$D(R) \Rightarrow \Gamma^3 \text{ ET } \cdot D^{(f)}(R) \Rightarrow \Gamma^1$$

Pour $R= C_3$:

$$D(C_3) = \begin{bmatrix} \frac{-2}{3a} & 0 & \frac{-1}{3b} \\ \frac{1}{3a} & \frac{-1}{3\sqrt{a}} & \frac{-1}{3b} \\ \frac{1}{3a} & \frac{1}{\sqrt{3a}} & \frac{-1}{3b} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} -a & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}a & \frac{\sqrt{3}}{2}a \\ -b & -b & -b \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II-25})$$

$$\text{Pour } R = C_3^{-1} : \quad \mathbf{D}(C_3^{-1}) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II-26})$$

On fait le même calcul pour l'autre en trouve :

$$\mathbf{D}(\sigma_a) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II-27}) \quad \mathbf{D}(\sigma_b) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II-28}) \quad \mathbf{D}(\sigma_c) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-29})$$

II-3. Représentations irréductibles du groupe T_d et table de caractères

Le groupe ponctuel de recouvrement de la molécule est le groupe T_d . Les opérations de symétries qui laissent inchangée la configuration de la molécule, mais permutent les Positions des protons dans le repère de la molécule, sont de 4 types :

- Rotations propres de $2\pi/3$ ou $4\pi/3$ autour d'un axe : il existe 4 axes d'ordre 3 C_3 qui correspondent aux diagonales du cube représenté **figure-II-1**
- Rotations propres de π autour d'un axe : ces 3 axes C_2 correspondent aux axes du repère cartésien x, y et z indiqué sur la **figure-II-1**
- Rotations impropres $2\pi/4$ ou $6\pi/4$ autour d'un axe : ces 3 axes S_4 sont orientés dans les directions des axes x, y et z sur la **figure-II-1**
- Plans de symétrie: 6 plans σ_d perpendiculaires aux faces du cube et les coupant en Diagonale.

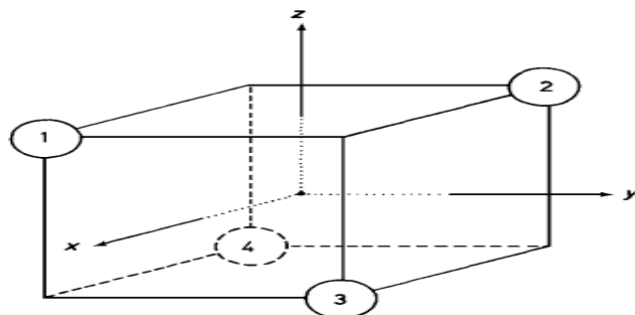


Figure-II-1 Numérotation des atomes d'hydrogène et orientation de la molécule de méthane dans le repère lié à la molécule.[5]

On peut faire une correspondance entre les opérations de symétrie du groupe ponctuel de T_d et les opérations du groupe de permutation inversion **G24**.

L'astérisque indique une inversion de l'ensemble des coordonnées.

La théorie des groupes montre que les vecteurs propres ro-vibroniques, décrivant l'état quantique de la molécule, forment une représentation réductible du groupe T_d . On peut construire des matrices à partir de ces vecteurs qui sont des représentations des opérations de symétrie. Les relations obtenues en multipliant les opérations de symétrie entre elles, peuvent se retrouver en multipliant les matrices associées. On peut montrer qu'en effectuant les changements de base appropriés, on peut réduire la représentation en une somme de représentations dites irréductibles. La nouvelle base ainsi créée, appelée parfois « base symétrisée » a l'intérêt de pouvoir diagonaliser par bloc l'Hamiltonien associé à la molécule.

Les projections du moment dipolaire, du moment angulaire de la molécule dans le repère associé à la molécule ou dans le repère du laboratoire, forment également une base de représentation du groupe T_d . La symétrisation selon les représentations irréductibles est donc largement utilisée pour obtenir les moments de transition, pour déduire les règles de sélection des transitions autorisées ou pour définir les états quantiques de spin nucléaire à partir des états rovibrationnels.

La technique de calcul utilise la table de caractères II-1, qui donne pour chaque représentation irréductible la trace des matrices unitaires associées à chacun des éléments du groupe considéré (opération de symétrie spatiale ou opération de permutation dans le cas de l'isomorphisme $G24 = T_d$). Dans le cas du groupe T_d , il existe 5 représentations irréductibles nommées A1, A2, E, F1 et F2 qui sont souvent appelées « symétries », par abus de langage.

Tableau-II-1 Table des caractères du groupe ponctuel T_d [6]

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

Les coordonnées normales de vibrations et leur type de symétrie de la molécule tétraédrique (t_d) CH_4 .

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

Tableau-II-2.L'analyse de Γ_{vib}

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

χ_R : caractère correspondant à la symétrie R.

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

AVEC:

$E=C(2\pi)$, $\sigma=S(2\pi)$, $I=S(\pi)$.

$\chi_R=1+2\text{COS } \alpha$ pour $R=C(\alpha)$.

$\chi_R =-1+2\text{COS } \alpha$ pour $R=S(\alpha)$.

$\Gamma_{\text{vib}} =(n_r-2)*X_r$ si $R :c(\alpha)$.

$\Gamma_{\text{vib}} =n_r*X$ si $R :S(\alpha)$.

Les symétries de T_d laissent toutes le noyau de carbone invariant mais déplacent un nombre variable de protons de leur position d'équilibre. Les classes de T_d sont : E pour lequel $n_r=5$;les rotations C_3 autour des diagonales du cube qui ne laissent qu'un proton H en sa position initiale et pour lesquelles $n_r=2$; les rotations C'_2 autour des axe d'ordre 2 qui déplacement tous les protons H en et pour lesquelles $n_r=1$; les rotations impropre S_4 autour des mêmes axes pour lesquelles $n_r=1$; les symétries σ_h par rapport aux plans contenant deux liaisons **CH** qui laissent deux protons invariants et pour lesquelles $n_r=3$.

Les neuf coordonnées de vibration correspondent à quatre fréquences fondamentales différents: Une fréquence non dégénérée de type A_1 , une fréquence doublement dégénérée de type E, et deux fréquence trois fois t dégénérée avec la même de type de symétrie F_2 .**[4]**

Théorème :03

Formule de réduction donnant a_n , nombre de fois où apparaît la 2^{ième} RI dans la réduction d'une RR

$$a_n = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i k \chi_i^{(\mu)} \chi_i^\Gamma$$

g est l'ordre du groupe

g_k est le nombre d'éléments (l'ordre) de la 2^{ième} classe d'opérations

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

χ_i^Γ Est le caractère de la matrice du ou des opérateur(s) de cette classe k dans la RR

La Fig-II- 2 visualise l'utilisation de cette formule : les g_k sont lus dans la ligne supérieure de la table de caractères (en jaune) ; les $\chi_i^{(\mu)}$ sont lus dans la ligne (en bleu) de la table donnant la $i^{\text{ème}}$ RI ; les χ_i^Γ (en violet) doivent avoir été calculés dans chaque cas particulier.

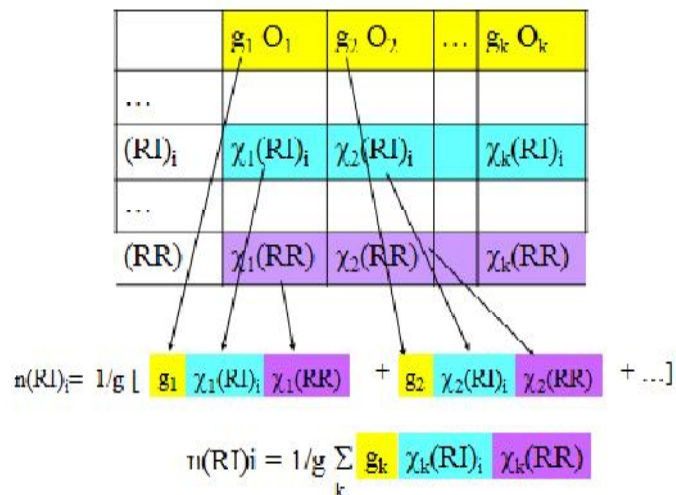


Figure-II- 2. Détails de la formule de réduction

Exemple : réduction de la représentation de t_d de $^{12}\text{CH}_4$

t_d	E	8 C_3	3 C_2	6 S_4	6 σ_d
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1
χ_i^Γ	9	0	1	-1	3

Tableau-II-3. Table de caractères du groupe T_d .

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

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

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

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

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

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

Ce qui signifie que notre base se décompose en, quatre modes de vibration :

Le premier mode de dimension 1 et de symétrie A_1 , le deuxième mode de dimension 2 et de symétrie E , le troisième et quatrième mode de dimension 3 et de symétrie F_2 .

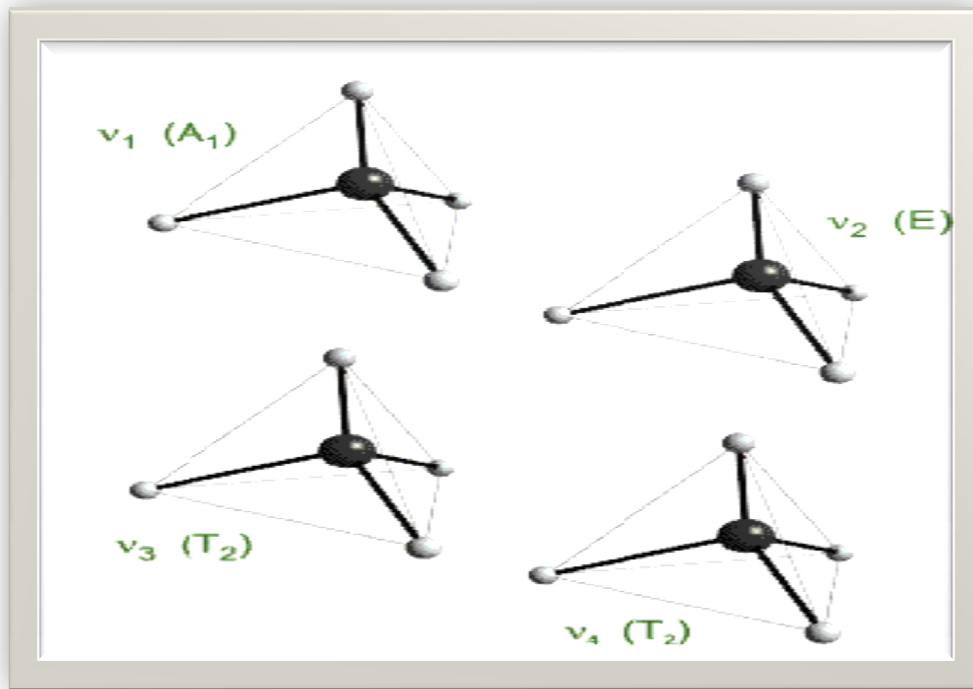
II-4. Modes normaux de vibration du méthane

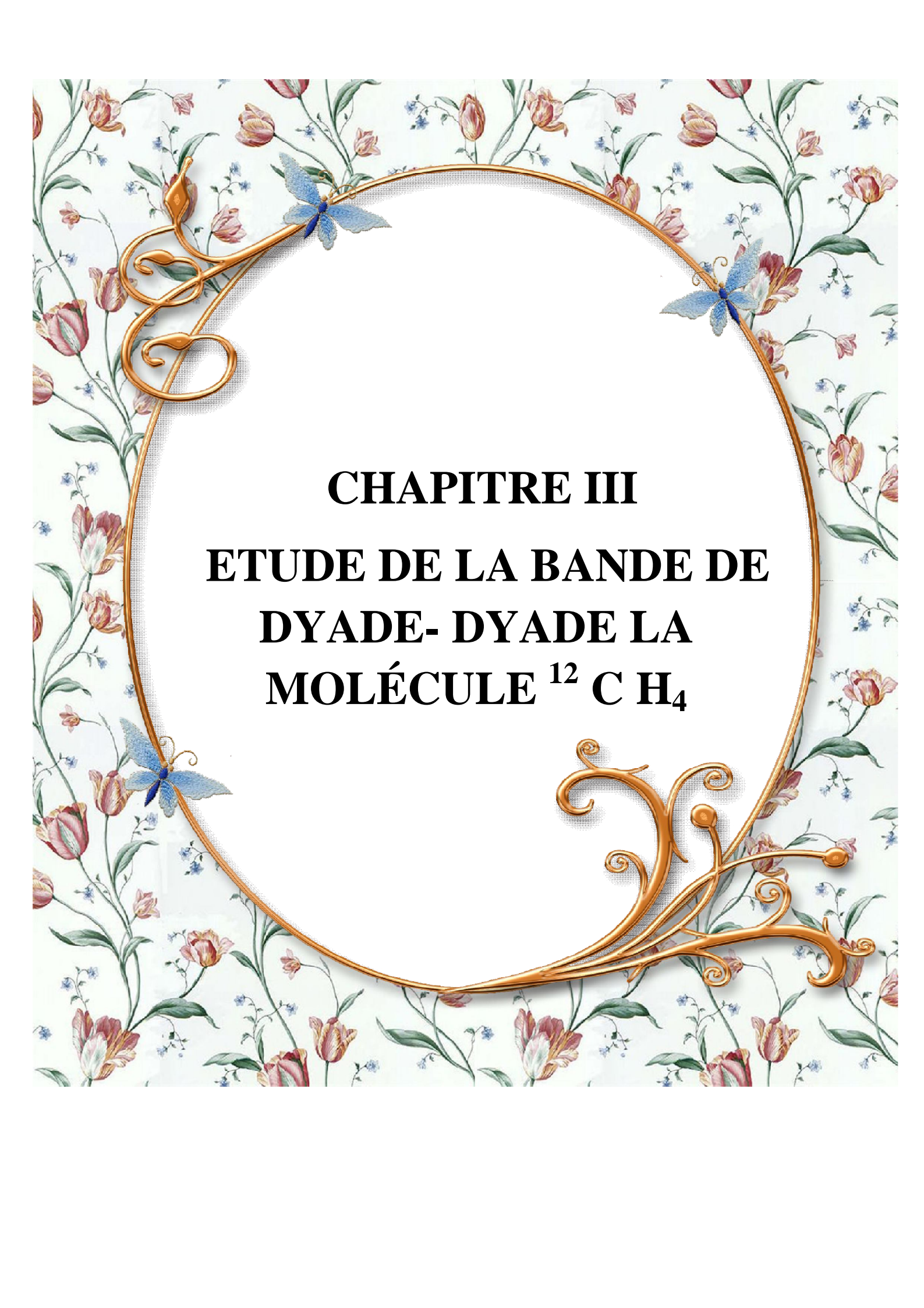
La molécule de méthane est une molécule constituée d'un atome de carbone et de quatre protons, avec une distance à l'équilibre de la liaison $r(C-H) = 1,086 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Elle possède donc cinq atomes et a $d = 3N - 6 = 9$ degrés de

liberté. Ces degrés de liberté se répartissent en 4 modes normaux, dont deux sont dégénérés :

- Le mode d'élongation symétrique des liaisons C-H, $\nu_1 = 2916,50 \text{ cm}^{-1}$, actif en Raman, non dégénéré et de symétrie A_1 .
- Le mode d'élongation asymétrique des liaisons C-H, $\nu_3 = 3019,5 \text{ cm}^{-1}$, actif en Infrarouge, triplement dégénéré et de symétrie F_2 .
- Le mode de pliage asymétrique des angles H-C-H, $\nu_2 = 1533,33 \text{ cm}^{-1}$, actif en Raman, doublement dégénéré et de symétrie E
- Le mode de pliage symétrique des angles H-C-H, $\nu_4 = 1310,8 \text{ cm}^{-1}$, actif en Infrarouge, triplement dégénéré et de symétrie F_2 . [7]

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
symétrie	A_1	E	F_2	F_2
Actifs	Raman	Raman	Infrarouge	Infrarouge

Figure-II-3. les modes normaux de vibrations de molécule $^{12}\text{CH}_4$ 



CHAPITRE III
ETUDE DE LA BANDE DE
DYADE- DYADE LA
MOLÉCULE $^{12}\text{C H}_4$

III-Etude de la bande dyade-dyade de la molécule $^{12}\text{CH}_4$:

III -1Utilisation du logiciel XTDS dans le calcul du spectre de la bande dyade-dyade de la molécule $^{12}\text{CH}_4$:

1. 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 III-1). Il permet à l'utilisateur de choisir le logiciel (C2vTDS, C4vTDS, D2hTDS, 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),
- "Level 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 de l'hamiltonien c'est-à-dire faire une analyse.[8]

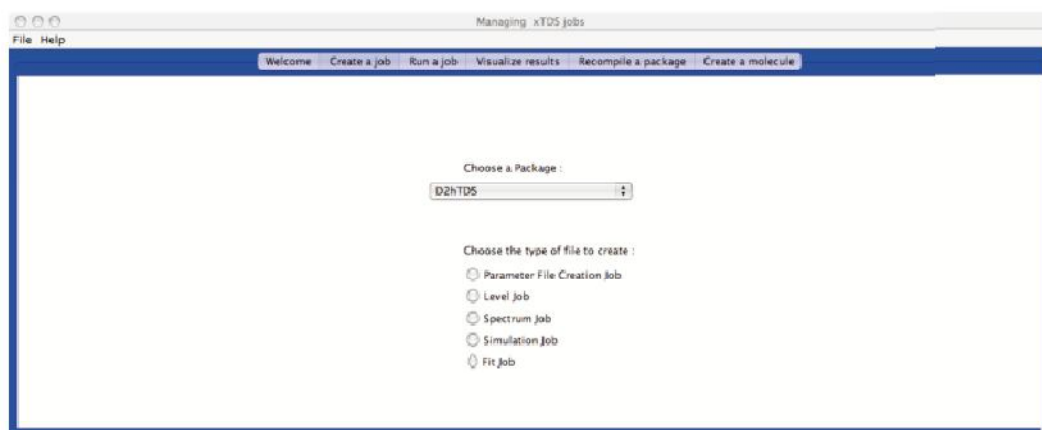


Figure III-1. Onglet crée ajob de **XTDS**

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

III-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'extrapolation développées à Dijon.

Considérons une molécule XY_4 ou les niveaux vibrationnels sont regroupés en séries de poliades désignés par P_k ($k=0, 1, 2, 3, \dots, n$).

P_0 niveau de base (GS).

P_1 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 les $T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ sont les opérateurs rovibrationnels définis par

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

Où les opérateurs T rovibrationnels sont obtenus par couplage entre les opérateurs rotationnels $R_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)}$ 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

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

III-3.Calcul de spectre dyade-dyade de la molécule $^{12}\text{CH}_4$:

III-3-1 .Paramètres de l'Hamiltonien

En utilise les 72 Paramètres T déjà calculés dans une étude ultérieure qui sont donnée dans le tableau suivant :

CHAPITER III Etude De La Bande De Dyade- Dyade La Molécule $^{12}\text{C H}_4$

	$\Omega(k, n\Gamma)$						Value cm ⁻¹	St. dev. cm ⁻¹
1	2(0, OA1)	0000A1	0000A1	A1	2	42	0. 52410400364E+01	0. 1934127E-05
2	4(0, OA1)	0000A1	0000A1	A1	4	23	-0. 11097203627E-03	0. 1579160E-07
3	4(4, OA1)	0000A1	0000A1	A1	4	57	-0. 30360696781E-05	0. 5140264E-10
4	6(0, OA1)	0000A1	0000A1	A1	6	19	0. 61992337402E-08	0. 5177428E-10
5	6(4, OA1)	0000A1	0000A1	A1	6	27	-0. 16778243566E-09	0. 2057645E-12
6	6(6, OA1)	0000A1	0000A1	A1	6	146	-0. 61631320695E-10	0. 3979449E-13
7	8(0, OA1)	0000A1	0000A1	A1	8	34	-0. 33348749873E-12	0. 5756466E-13
8	8(4, OA1)	0000A1	0000A1	A1	8	44	-0. 84963721532E-14	0. 2054509E-15
9	8(6, OA1)	0000A1	0000A1	A1	8	140	-0. 61849966397E-14	0. 6277496E-16
10	8(8, OA1)	0000A1	0000A1	A1	8	365	-0. 49835639525E-15	0. 2014365E-16
11	0(0, OA1)	0100E	0100E	A1	20	171	0. 15333326350E+04	0. 4272661E-04
12	2(0, OA1)	0100E	0100E	A1	22	36	-0. 84055969576E-02	0. 1402834E-05
13	2(2, OE)	0100E	0100E	E	22	8	-0. 33960353156E-01	0. 1092041E-04
14	3(3, OA2)	0100E	0100E	A2	23	1	-0. 11104036454E-03	0. 3232709E-05
15	4(0, OA1)	0100E	0100E	A1	24	2	-0. 68295536023E-05	0. 1385022E-06
16	4(2, OE)	0100E	0100E	E	24	2	-0. 17860356643E-05	0. 7447368E-07
17	4(4, OA1)	0100E	0100E	A1	24	4	0. 20465068066E-05	0. 4351226E-07
18	4(4, OE)	0100E	0100E	E	24	4	-0. 92626259244E-06	0. 6771440E-07
19	5(3, OA2)	0100E	0100E	A2	25	6	-0. 34583904349E-07	0. 9419855E-09
20	6(0, OA1)	0100E	0100E	A1	26	4	-0. 51331851176E-08	0. 1988303E-09
21	6(2, OE)	0100E	0100E	E	26	7	-0. 49364015020E-09	0. 3565678E-10
22	6(4, OA1)	0100E	0100E	A1	26	19	-0. 38474913270E-09	0. 1384470E-10
23	6(4, OE)	0100E	0100E	E	26	0	0. 00000000000E+00	0. 0000000E+00
24	6(6, OA1)	0100E	0100E	A1	26	27	0. 13314472972E-09	0. 1252892E-10
25	6(6, OE)	0100E	0100E	E	26	0	0. 00000000000E+00	0. 0000000E+00
26	1(1, OF1)	0100E	0001F2	F1	21	15	-0. 97482301452E+01	0. 5657976E-04
27	2(2, OF2)	0100E	0001F2	F2	22	0	-0. 43313541183E-01	0. 2695114E-03
28	3(1, OF1)	0100E	0001F2	F1	23	1	-0. 96313816796E-04	0. 4197584E-05
29	3(3, OF1)	0100E	0001F2	F1	23	1	0. 32626673338E-03	0. 4340939E-05
30	3(3, OF2)	0100E	0001F2	F2	23	2	0. 10113331810E-03	0. 3004604E-05
31	4(2, OF2)	0100E	0001F2	F2	24	2	-0. 28943210577E-05	0. 6438144E-07
32	4(4, OF1)	0100E	0001F2	F1	24	7	-0. 10915930241E-05	0. 7722363E-07
33	4(4, OF2)	0100E	0001F2	F2	24	4	0. 78168587118E-06	0. 6907455E-07
34	5(1, OF1)	0100E	0001F2	F1	25	2	-0. 30129256048E-07	0. 1800887E-08
35	5(3, OF1)	0100E	0001F2	F1	25	6	0. 29162118376E-07	0. 1222690E-08
36	5(3, OF2)	0100E	0001F2	F2	25	8	0. 43949054746E-07	0. 1449671E-08
37	5(5, OF1)	0100E	0001F2	F1	25	11	0. 25253903147E-07	0. 1032144E-08
38	5(5, 1F1)	0100E	0001F2	F1	25	10	0. 39421678242E-07	0. 1258651E-08
39	5(5, OF2)	0100E	0001F2	F2	25	0	0. 00000000000E+00	0. 0000000E+00
40	6(2, OF2)	0100E	0001F2	F2	26	5	0. 50789273631E-09	0. 3302319E-10
41	6(4, OF1)	0100E	0001F2	F1	26	45	0. 29644177515E-09	0. 1857225E-10
42	6(4, OF2)	0100E	0001F2	F2	26	0	0. 00000000000E+00	0. 0000000E+00
43	6(6, OF1)	0100E	0001F2	F1	26	41	0. 40205716038E-09	0. 2324838E-10
44	6(6, OF2)	0100E	0001F2	F2	26	43	0. 29858033539E-09	0. 1543962E-10
45	6(6, 1F2)	0100E	0001F2	F2	26	32	-0. 38495299637E-09	0. 1371041E-10
46	0(0, OA1)	0001F2	0001F2	A1	20	144	0. 13107612676E+04	0. 3574832E-04
47	1(1, OF1)	0001F2	0001F2	F1	21	20	0. 10355901058E+02	0. 9314426E-05
48	2(0, OA1)	0001F2	0001F2	A1	22	0	0. 00000000000E+00	0. 0000000E+00
49	2(2, OE)	0001F2	0001F2	E	22	20	-0. 11351631005E-01	0. 1246487E-05
50	2(2, OF2)	0001F2	0001F2	F2	22	3	-0. 26066943485E-01	0. 9477570E-05
51	3(1, OF1)	0001F2	0001F2	F1	23	0	0. 39927529707E-03	0. 4646681E-05
52	3(3, OF1)	0001F2	0001F2	F1	23	1	0. 11879341757E-03	0. 4458064E-05
53	4(0, OA1)	0001F2	0001F2	A1	24	1	0. 18119517517E-05	0. 9140667E-07
54	4(2, OE)	0001F2	0001F2	E	24	1	0. 16326897802E-05	0. 9321570E-07
55	4(2, OF2)	0001F2	0001F2	F2	24	2	-0. 49421751930E-05	0. 5445781E-07
56	4(4, OA1)	0001F2	0001F2	A1	24	2	-0. 18168827715E-05	0. 3813253E-07
57	4(4, OE)	0001F2	0001F2	E	24	2	-0. 50492414037E-05	0. 8484858E-07
58	4(4, OF2)	0001F2	0001F2	F2	24	0	0. 00000000000E+00	0. 0000000E+00
59	5(1, OF1)	0001F2	0001F2	F1	25	2	0. 81090134049E-07	0. 1119568E-08
60	5(3, OF1)	0001F2	0001F2	F1	25	0	0. 00000000000E+00	0. 0000000E+00
61	5(5, OF1)	0001F2	0001F2	F1	25	6	-0. 48374530150E-07	0. 1013506E-08
62	5(5, 1F1)	0001F2	0001F2	F1	25	5	0. 14375583852E-07	0. 1719814E-08
63	6(0, OA1)	0001F2	0001F2	A1	26	3	0. 38282751097E-08	0. 1313855E-09
64	6(2, OE)	0001F2	0001F2	E	26	5	-0. 11162741788E-08	0. 3951194E-10
65	6(2, OF2)	0001F2	0001F2	F2	26	6	0. 47738961128E-09	0. 3180635E-10
66	6(4, OA1)	0001F2	0001F2	A1	26	10	0. 24933924874E-09	0. 1036449E-10
67	6(4, OE)	0001F2	0001F2	E	26	0	0. 00000000000E+00	0. 0000000E+00
68	6(4, OF2)	0001F2	0001F2	F2	26	16	-0. 56257670509E-09	0. 2516085E-10
69	6(6, OA1)	0001F2	0001F2	A1	26	18	-0. 14681783395E-09	0. 1094664E-10
70	6(6, OE)	0001F2	0001F2	E	26	18	0. 77060168555E-09	0. 2048639E-10
71	6(6, OF2)	0001F2	0001F2	F2	26	0	0. 00000000000E+00	0. 0000000E+00
72	6(6, 1F2)	0001F2	0001F2	F2	26	19	-0. 39799128556E-09	0. 1953109E-10

Tableau III-1. Paramètres de l'hamiltonien relatifs à la molécule $^{12}\text{CH}_4$

Les paramètres en question sont reportés dans **le tableau (III-1)**.

Les différentes colonnes du tableau **(III-1)** 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 $\Omega (k, n\Gamma)$ permettent 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 illustré sur la **figure (III-1)**

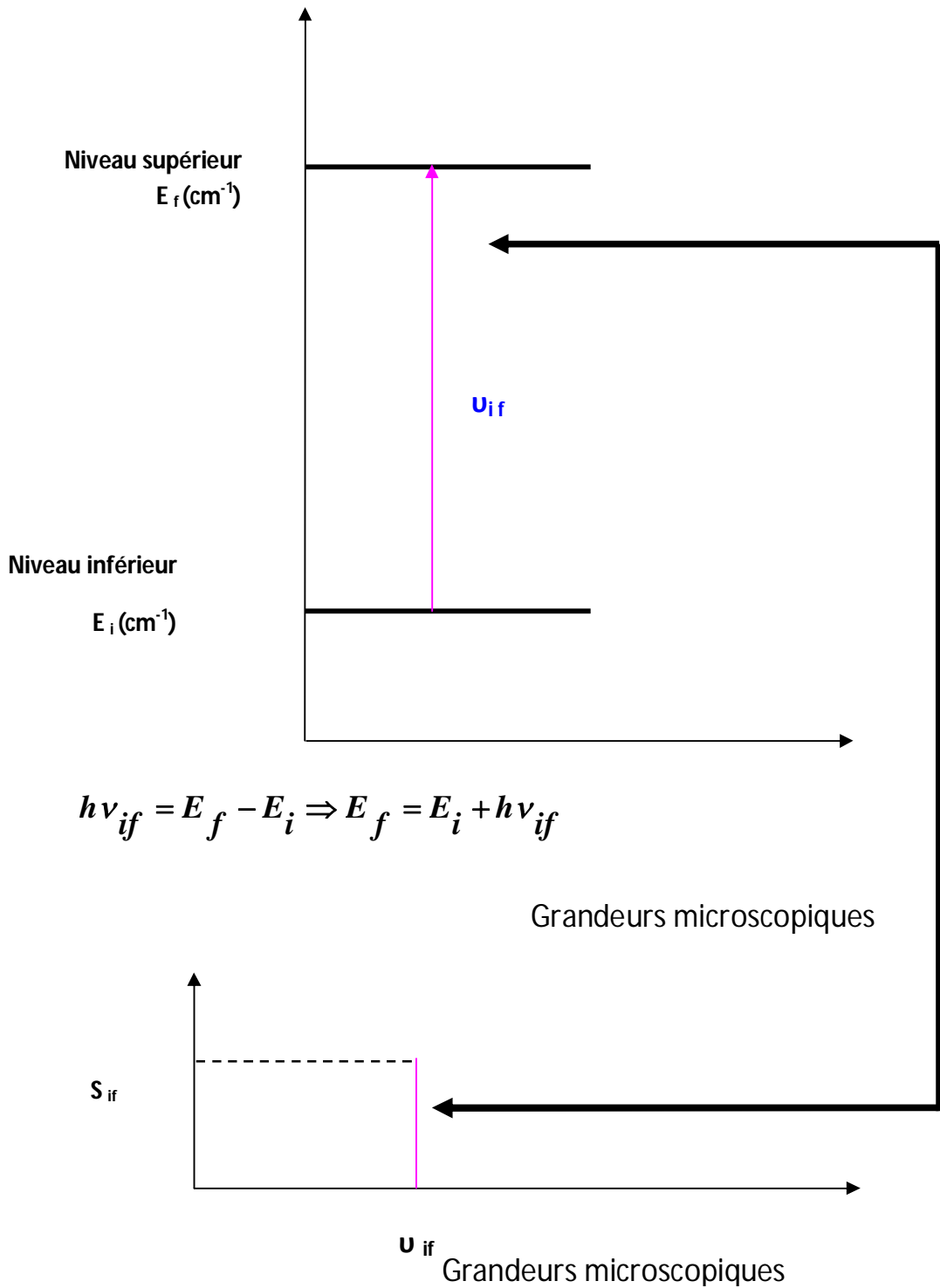


Figure III 1 : comparaison entre les grandeurs microscopiques et macroscopiques

III-3-2. Spectre calculé:

Avec les 72 permettre de l'hamiltonien, et on utilise le logiciel XTDS, on calcule le spectre rovibrationnelle de la bande dyade-dayde et ceci dans les conditions suivant:

Pour $J_{\max}=24$; avec un seuil : $S_{\text{seuil}}=0.10 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$

Les intensités sont calculées aux températures de vibration et de rotation $T_{\text{vib}}=300\text{K}$ et à $T_{\text{rot}}=300\text{K}$

-Nombre de transitions calculé : 24772 transitions

-la première Transition se situe à : 0.044110 cm^{-1}

- la dernière Transition se situe à : $599.95235 \text{ cm}^{-1}$

- la transition la plus intense se situe à : $154.525361 \text{ cm}^{-1}$

Dans le tableau suivant on donne un extrait du spectre calculé

Tableau III-2.Extrait du tableau du spectre rovibrationnel relatif à $^{12}\text{CH}_4$

Fréquence(cm^{-1})	Intensité ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$)		j''	C ^c	n [*]	#	Vib [*]	j	C	N		vib	Lower energy(cm^{-1})
207.206557	4.45E-07	P	1	E	1	2	100%	0	E	1	1	100%	1326.126078
15.060028	4.06E-08	R	0	F2	1	2	100%	1	F1	1	2	100%	1310.761268
233.289736	4.48E-07	R	0	F2	1	2	100%	1	F1	2	1	100%	1310.761268
9.525189	1.23E-08	Q	1	F2	1	2	100%	1	F1	1	2	100%	1316.296107
227.754897	3.14E-07	Q	1	F2	1	2	100%	1	F1	2	1	100%	1316.296107
216.742611	1.66E-08	P	2	F2	1	2	100%	1	F1	2	1	100%	1327.308392
192.224548	1.09E-06	P	2	F2	2	2	100%	1	F1	2	1	100%	1351.826456
218.106131	1.00E-06	Q	1	F1	1	2	100%	1	F2	2	1	100%	1325.821296
206.778312	2.65E-07	P	2	F1	1	2	100%	1	F2	2	1	100%	1337.149116
192.593872	6.30E-07	P	2	F1	2	2	100%	1	F2	2	1	100%	1351.333556
39.259959	1.32E-06	R	1	A2	1	2	100%	2	A1	1	2	99%	1311.431140
254.271231	1.87E-06	R	1	A2	1	2	100%	2	A1	2	1	99%	1311.431140
0.740457	8.17E-14	Q	2	A2	1	1	100%	2	A1	2	1	99%	1564.961914
177.471029	2.58E-06	P	3	A2	1	2	100%	2	A1	2	1	99%	1388.231342
214.270815	3.46E-06	Q	2	A1	1	2	99%	2	A2	1	1	100%	1350.691099
195.944045	1.38E-06	P	3	A1	1	2	100%	2	A2	1	1	100%	1369.017869
10.752961	9.96E-09	R	1	E	1	2	100%	2	E	1	2	100%	1326.126078
239.139075	4.38E-07	R	1	E	1	2	100%	2	E	2	1	100%	1326.126078
228.386114	6.40E-07	Q	2	E	1	2	100%	2	E	2	1	100%	1336.879039
211.669320	5.25E-08	P	3	E	1	2	100%	2	E	2	1	100%	1353.595833

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 $H=\Sigma tT$ 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 $\text{cm}^{-2} .\text{atm}^{-1}$.

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 rotationnel du niveau supérieur J_{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 III- 2**

CHAPITER III Etude De La Bande De Dyade- Dyade La Molécule $^{12}\text{C H}_4$

Frequency cm^{-1}	Intensity $\text{cm}^{-2}\cdot\text{atm}^{-1}$		j''	C''	n''	#	Vib »	J	c	n		vib	Lower Energy cm^{-1}
207.206557	4.45E-07	P											1326.126078
			1	E	1	2	100 %	0	E	1	1	100 %	

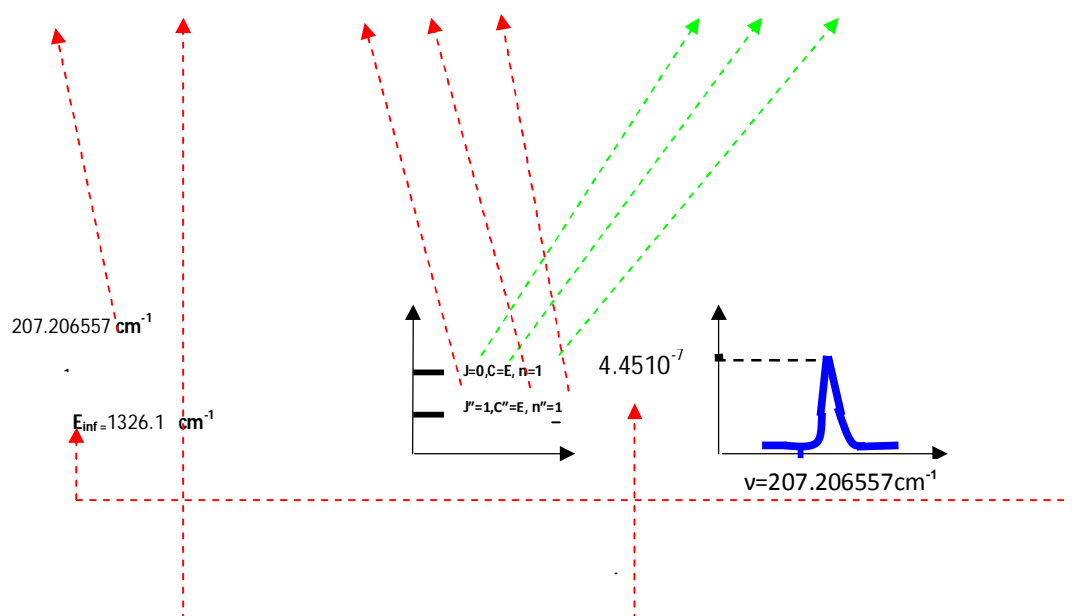


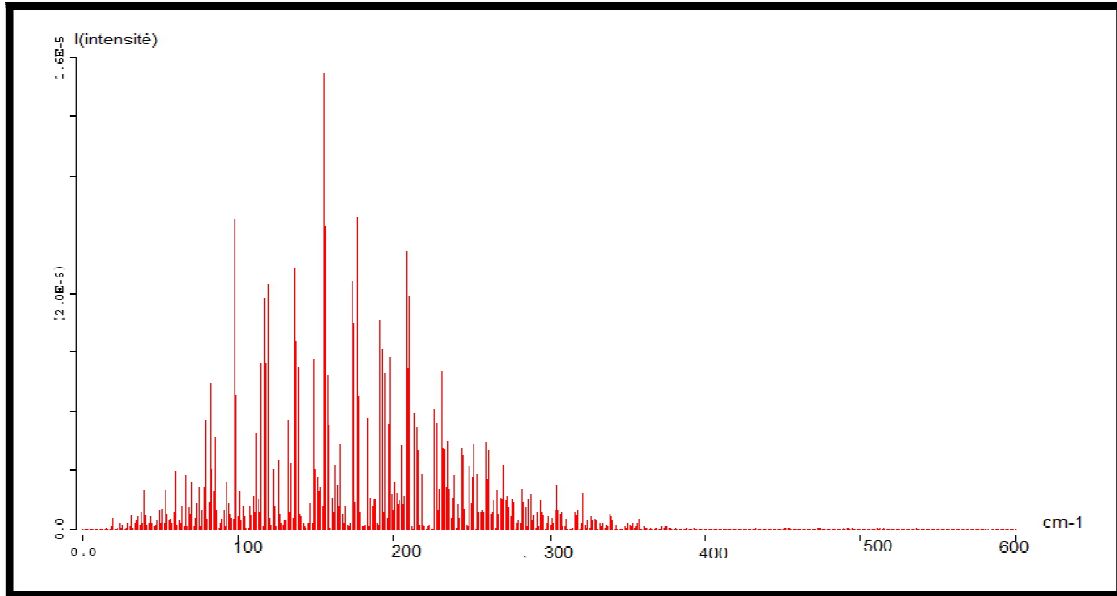
Figure III- 2 : relation entre spectre numérique et spectre graphique

Dans les quatre figures suivantes on donne le spectre total et trois régions différentes :

III-4. Visualisation du spectre simulé par le logiciel XTDS :

CHAPITER III Etude De La Bande De Dyade- Dyade La Molécule $^{12}\text{C H}_4$

- Le spectre total s'étale entre $[0\text{ cm}^{-1}$ et $600\text{ cm}^{-1}]$

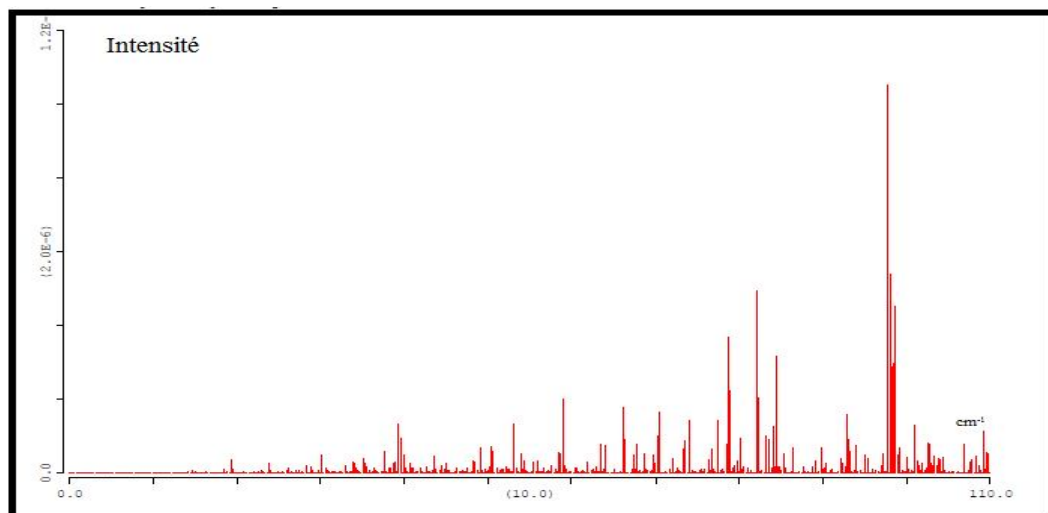


Dans les 3 figures on donne extraits du spectre :

Le 1^{eme} s'étend entre $[0\text{ cm}^{-1}$ et $110\text{ cm}^{-1}]$

Le 2^{eme} s'étend entre $[110\text{ cm}^{-1}$ et $200\text{ cm}^{-1}]$

Le 3^{eme} s'étend entre $[200\text{ cm}^{-1}$ et $600\text{ cm}^{-1}]$



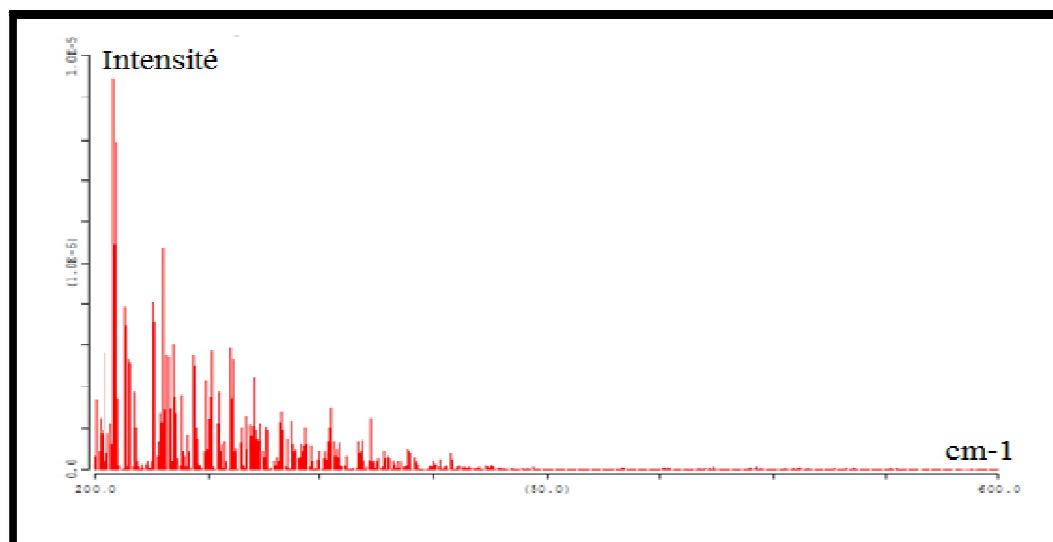
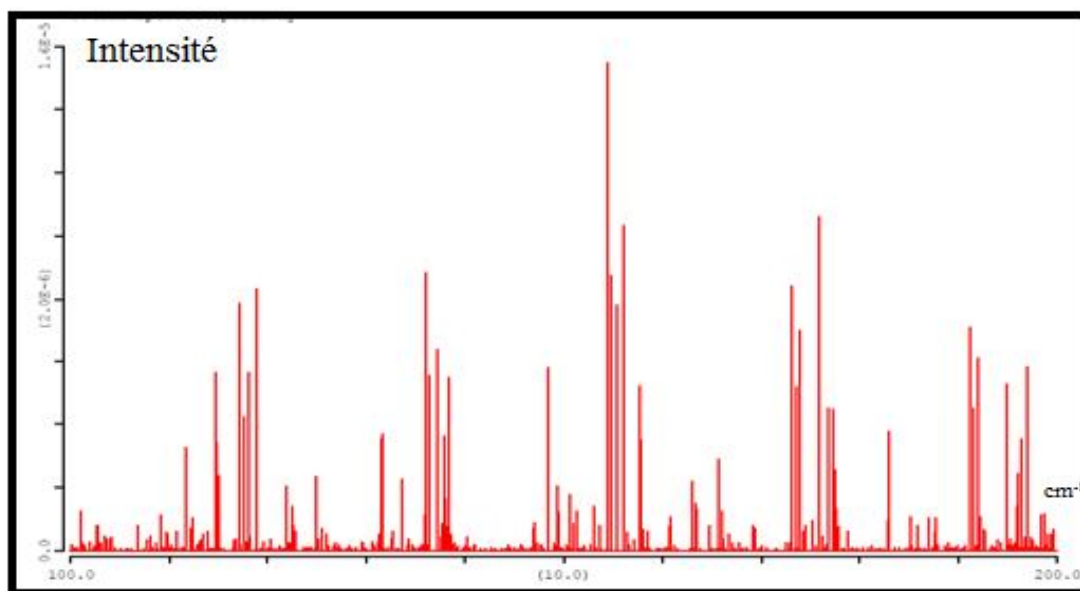


Figure III-3. Les spectres calculés de la molécule $^{12}\text{CH}_4$

III-5. Visualisation du diagramme énergétique:

Cette figure représente les niveaux d'énergie en fonction du nombre quantique rotationnel J. $J_{\max}=24$.

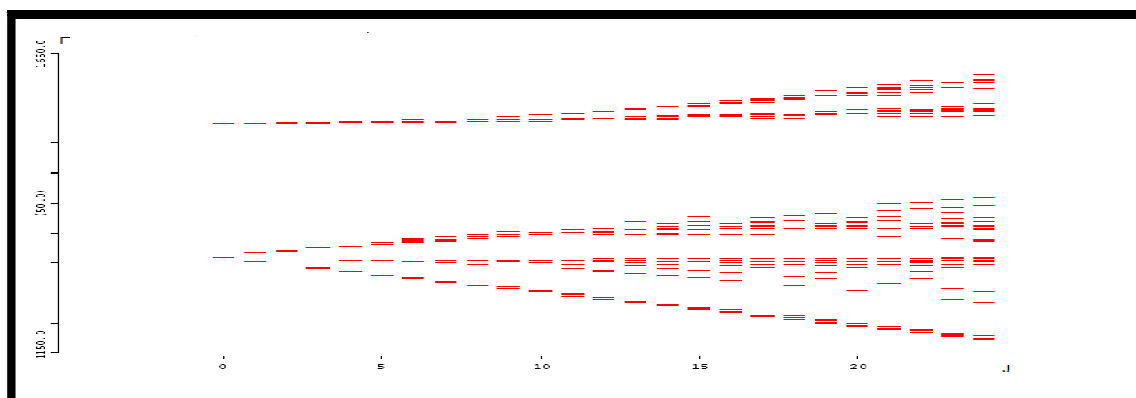


Figure III-4.diagramme énergétique de la molécule $^{12}\text{CH}_4$

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 gold frame with intricate scrollwork and three blue butterflies is centered on the page. The word "CONCLUSION" is written in a bold, black, serif font within the white space of the frame.

CONCLUSION

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 ($^{12}\text{CH}_4$) 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 dyade-dyade de la molécule ($^{12}\text{CH}_4$) qui utilise les logiciels XTDS et SPEVIEW et qui permettent de calculer les paramètres de l'Hamiltonien et le spectre de la molécule.

A decorative border featuring a repeating pattern of pink and red tulips, green leaves, and small blue flowers. Three blue butterflies are positioned at the top, bottom-left, and bottom-right of the border. The border is framed by a golden, ornate scrollwork design.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Symétrie moléculaire, théorie des groupes applications aux petites molécules HUBERT KLEIN ,2008.
- [2] Introduction à la spectroscopie moléculaire Dr. KASSAR.W.
- [3] Théorie des groupes et spectroscopies université MOHAMMED V-AGDAL .PR .N.EL JOUHARI.
- [4]Introduction à la théorie des groupes et a ses applications a la chimie DS .SCHONLANDE -la symétrie moléculaire.
- [5] J.T.HOUGEN, MTP International reviews of science, physical chemistry, edited by D.A.RAMSAY (Butterworth, London, 1976)3(1976)75.
- [6] R.POILBLANE and CRASNIER, spectroscopies infrarouge et Raman, EDPSCIENCES, 2006.
- [7] G.HERBERG, Molecular spectra and molecular structure .I. spectra of diatomic molecules, D .Van No strand compa guy, Inc, Princeton, New Jersey, 1967.
- [8] Thèse présenté par MAXIM SANZHAROV université de Bourgogne.