

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

UNIVERSITE « D. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



# MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des rayonnements

Par

**MAZOUZ Fatima**

Sur le thème

*Spectroscopie à haute résolution de la  
S-Dayde  $\nu_1/\nu_3$  de la molécule  
**184 OSO<sub>4</sub>***

Soutenu le : 21/06/2020 devant le jury composé de :

M. DJAAFRI Tayeb	MCA	Université D. TAHAR Moulay de Saida	Président
M. MESKINE Mohamed	MCA	Université D. TAHAR Moulay de Saida	Encadreur
M. KAAROUR Abdelkrim	MCB	Université D. TAHAR Moulay de Saida	Co-encadreur
M. DJAAFRI Abdelkader	MCA	Université D. TAHAR Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2019 - 2020



## **Remerciement**

*Je remercie le dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour suivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés pour réaliser ce mémoire.*

*Ce travail a été réalisé au département de physique, au laboratoire de physique théorique, à la faculté des sciences de l'université Dr. TAHAR MOULAY de SAIDA*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de mémoire Monsieur meskine Mohammed Professeur à la faculté des sciences de l'université de Saida .Je le remercie de m'avoir encadré et guidé. J'adresse mes remerciements les membres du jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs à l'université Dr. TAHAR MOULAY de SAIDA.*

*Je remercie mes très chers parents*



## الإهداء

### بسم الله الرحمن الرحيم

[قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون]

صدق الله العظيم

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك .. ولا تطيب  
اللحظات إلا بذكرك .. ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك .. ولا تطيب الجنة إلا برويتك  
"الله جل جلاله"

إلى من بلغ الرسالة وادي الأمانة.. ونصح الأمة.. إلى نبي الرحمة ونور العلمين

"سبينا محمد صلى الله عليه وسلم"

إلى من كلله الله بالهبة والوقار .. إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى من أحمل اسمه بكل  
افتخار .. أرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثمارا قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك  
نجوم اهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد

والدي العزيز



إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان و التفاني .. إلى بسملة الحياة وسر

الوجود إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أعلى الحبايب

أمي الحبيبة

إلى من رافقوني منذ أن حملنا حقائب صغيرة ومعكم سرت الدرب خطوة بخطوة ومازلتم

ترافقوني حتى الآن إلى شموع متقدة تنير ظلمة حياتي

إخوتي

إلى الإخوة والأخوات , إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء و العطاء إلى ينابيع الصدق

الصافي إلى من معهم سعدت, وبيرفتهم في دروب الحياة الحلوة و الحزينة إلى من كانوا معي

على طريق النجاح و الخير إلى من عرفت كيف أجدهم و علموني أن لا اضيعهم

أصدقائي

إلى من ساكرس لهم حياتي مستقبلا و اللذين لم يولدوا بعد

زوجي واولادي



## *Dédicaces*

*Je dédie mon travail à qui m'ont donné la vie :*

*Mon père cheikh et ma mère (Ghania et Mimouna)*

*À mes professeurs distingués ..... De qui j'ai dérivé les lettres et appris à prononcer des mots, à formuler des phrases et à vous gouverner dans les règles dans le domaine de .....*

*A mes frères : Mohammed, Ahmed, Miloud, Abdlkadar, Fodhil*

*A mes sœurs : Zahra, kaltom, Nawal, Mebarka, Djawhar, Houda et la femme de mon frère, l'Asie*

*A mes enfants de la famille : Malak, Manar, Reham, Sadjida, Fatina, Qusai, Mohsen, Yasin*

*A mes amis et collègues, qui n'ont ménagé aucun effort pour me fournir des informations et des données (chambre 55et102)*

*A toute ma famille, Et toute la promotion de physique et spécialement le groupe physique de rayonnement.*

*Ainsi qu'à toutes les personnes qui m'a aidé à la réalisation de ce travail.*

*Mazouz Fatima*

# Sommaire

Remerciements	01
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	01
Références bibliographiques	03
<b>Chapitre I : Généralités sur le groupe tétraédrique</b>	<b>04</b>
<b>I-1</b> Introduction	04
<b>I-2</b> Spectre infrarouge des molécules polyatomiques	04
<b>I-2-1</b> Absorption	04
<b>I-2-2</b> Emission	04
<b>I-3</b> Hamiltonien de rotation-vibration	05
<b>I-3-1</b> En mécanique classique	05
<b>I-3-2</b> En mécanique quantique	09
<b>I-4</b> Modes normaux de vibration des molécules tétraédriques	11
Références bibliographiques	17
<b>Chapitre II : Formalisme tétraédrique</b>	<b>18</b>
<b>II-1</b> Introduction	18
<b>II-2</b> Hamiltonien des molécules $XY_4$	18
<b>II-3</b> Moment dipolaire des molécules $XY_4$	20
<b>II-4</b> Intensité d'une transition rovibrationnelle	21
<b>II-5</b> Ligne et position spectrale des raies d'absorption	25
<b>II-6</b> Elargissement des lignes spectrales	27
<b>II-6-1</b> Elargissement naturel	27
<b>II-6-2</b> Elargissement Doppler : profil gaussien	28
<b>II-6-3</b> Elargissement collisionnel : profil Lorentzien	29
<b>II-7</b> Règles de sélection	31
Références bibliographiques	34
<b>Chapitre III : Spectroscopie à haute résolution de la S-Dayade <math>\nu_1/\nu_3</math> de la molécule <math>^{184}\text{OsO}_4</math></b>	<b>36</b>
<b>III-1</b> Rappel théorique	36
<b>III-2</b> Méthode d'analyse et Logiciels utilisés	37
<b>III-2-1</b> Méthode d'analyse	37
<b>III-2-2</b> Description de logiciel STDS	38
<b>III-3</b> Prédiction du spectre IR de la S-Dyade $\nu_1/\nu_3$ de la molécule $^{184}\text{OsO}_4$	41
<b>III-3-1</b> Résultats et discussion	41
<b>III-3-2</b> Prédiction du spectre IR de la S-Dyade $\nu_1/\nu_3$ de la molécule $^{184}\text{OsO}_4$	45
<b>III-4</b> Spectres infrarouge de la S-Dayade $\nu_1/\nu_3$ des isotopes $^{186}\text{OsO}_4$ , $^{187}\text{OsO}_4$ et $^{188}\text{OsO}_4$	51
Références bibliographiques	56
Conclusion générale	57
Résumé	

# Liste des figures

<b>Figure (I-1)</b>	Phénomènes d'absorption et d'émission atomiques.	<b>04</b>
<b>Figure (I-2)</b>	Domaines spectrales de l'infrarouge.	<b>05</b>
<b>Figure (I-3)</b>	Différence entre la courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique et anharmonique.	<b>07</b>
<b>Figure (I-4)</b>	Transition rovibrationnelle entre niveaux d'énergie.	<b>09</b>
<b>Figure (I-5)</b>	Configuration d'équilibre de la molécule $XY_4$ .	<b>12</b>
<b>Figure (I-6)</b>	Les vibrations normales d'une molécule $XY_4$ .	<b>16</b>
<b>Figure (II-1)</b>	Schéma d'une expérience d'absorption.	<b>22</b>
<b>Figure (II-2)</b>	Représentation d'énergie et de spectre.	<b>26</b>
<b>Figure (II-3)</b>	Représentation d'une ligne spectrale.	<b>26</b>
<b>Figure (III-1)</b>	La structure des répertoires de STDS.	<b>39</b>
<b>Figure (III-2)</b>	Organigramme des programmes utilisés dans le calcul.	<b>40</b>
<b>Figure (III-3)</b>	Spectre des transitions rovibrationnelles de la S-Dayade $\nu_1/\nu_3$ de la molécule $^{184}\text{OsO}_4$	<b>43</b>
<b>Figure (III-4)</b>	Répartitions des niveaux des énergies de la S-Dayade de la molécule $^{184}\text{OsO}_4$	<b>44</b>
<b>Figure (III-5)</b>	Spectres des transitions rovibrationnelles de la S-Dayade $\nu_1/\nu_3$ des molécules $^{184}\text{OsO}_4$ , $^{186}\text{OsO}_4$ , $^{187}\text{OsO}_4$ , $^{188}\text{OsO}_4$ .	<b>51</b>

# Liste des tableaux :

<b>Tableau (I-1)</b>	Exemples de molécules du type toupie sphérique	<b>12</b>
<b>Tableau (I-2)</b>	Table de caractères de groupe Td.	<b>13</b>
<b>Tableau (I-3)</b>	Table des caractères de la représentation réductible $\Gamma_{3N}$ du groupe Td.	<b>14</b>
<b>Tableau (I-4)</b>	Table de représentation réductible $\Gamma_{\text{élong}}$ du groupe Td.	<b>15</b>
<b>Tableau (II-1)</b>	Règles de sélection rovibrationnelles.	<b>33</b>
<b>Tableau (III-1)</b>	Les paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande <i>S_Dayade</i> de la molécule $^{184}\text{OsO}_4$	<b>42</b>
<b>Tableau (III-2)</b>	Informations sur le spectre IR de la bande <i>S_Dayade</i> de la molécule $^{184}\text{OsO}_4$	<b>43</b>
<b>Tableau (III-3)</b>	Prédiction du spectre calculé des transitions rovibrationnelles de la bande <i>S_Dayade</i> de la molécule $^{184}\text{OsO}_4$	<b>46</b>
<b>Tableau (III-4).</b>	Les paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande <i>S_Dayade</i> de la molécule $^{186}\text{OsO}_4$ .	<b>52</b>
<b>Tableau (III-5)</b>	Les paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande <i>S_Dayade</i> de la molécule $^{187}\text{OsO}_4$ .	<b>53</b>
<b>Tableau (III-6)</b>	Les paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande <i>S_Dayade</i> de la molécule $^{188}\text{OsO}_4$ .	<b>54</b>
<b>Tableau (III-7)</b>	Table d'information pour les différents spectres des transitions rovibrationnelles de la S-Dayade $\nu_1/\nu_3$ des molécules $^{184}\text{OsO}_4$ , $^{186}\text{OsO}_4$ , $^{187}\text{OsO}_4$ , $^{188}\text{OsO}_4$ .	<b>55</b>
<b>Tableau (III-8)</b>	Centres de bandes $\nu_1$ et $\nu_3$ pour les isotopes $^{184}\text{OsO}_4$ , $^{186}\text{OsO}_4$ , $^{187}\text{OsO}_4$ , $^{188}\text{OsO}_4$ .	<b>55</b>





# Introduction générale



### Introduction générale

La spectroscopie moléculaire joue un rôle important dans l'étude et l'identification des systèmes moléculaires qui composent les atmosphères terrestres et planétaires.

La spectroscopie infrarouge est une des techniques employée pour l'identification des composés organiques et inorganiques ou pour déterminer la composition d'un échantillon et de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule à partir de leurs propriétés vibrationnelles (en complément d'autres méthodes, la RMN et la spectrométrie de masse). Elle est basée sur l'interaction du rayonnement infrarouge avec les molécules en excitantes leur modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. Les fréquences des modes vibrationnels dépendent de la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et du couplage vibronique associé.

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 fonctions propres).
- Les intensités associées à ces transitions.

Le spectre d'absorption infrarouge d'un échantillon est obtenu lorsque l'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ( $2,5\mu\text{m} < \lambda < 50\mu\text{m}$ ). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec le moment dipolaire de la moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. Ainsi, un mode vibrationnel n'est actif en infrarouge que s'il est associé à des modifications du dipôle permanent. On peut produire les spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'ondes d'absorption.

Le Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne travaille depuis longtemps sur la spectroscopie des molécules toupies sphériques (groupes *Td* [1] et *Oh* [2]). Les études de spectres menées à Dijon utilisent la théorie des groupes et le calcul algébrique tensoriel. Des logiciels informatiques *TDS* (Top Data System) ont été mis au point pour étudier les spectres de molécules de

symétrie  $Td$  (STDS [3]),  $Oh$  (HTDS [4]). Ces outils informatiques sont utilisés pour le calcul des spectres à haute résolution et l'ajustement des paramètres du modèle.

Dans ce travail, on s'est proposé d'étudier une des bandes de la molécule  $OsO_4$ , qui est une molécule tétraédrique lourde, se trouve initialement sous forme de solide cristallin. L'étude et l'analyse du spectre d'absorption à haute résolution  $OsO_4$  montrent un grand intérêt pour les spectroscopistes.

Tout d'abord, le fait que les atomes d'oxygène ont un spin non nucléaire implique que seuls les niveaux rovibrationnels  $A_1$  et  $A_2$  sont permis; ce qui rend le spectre  $OsO_4$  moins dense et plus facile à résoudre que celui du  $SF_6$  par exemple. En effet, ici, les raies sont des raies simples et non des groupes de raies. De plus, la détermination de la structure des molécules contenant des éléments de métaux de transition lourds (comme l'osmium) est très difficile pour les méthodes ab initio et en particulier leur capacité à prendre en compte les effets relativistes pour les électrons du cœur des composés de métaux lourds. Ainsi, une détermination précise des paramètres spectroscopiques (constantes de rotation, paramètres de Coriolis) permettrait de calculer la valeur de la longueur de liaison  $Os - O$  avec une grande précision et constitue une référence pour la modélisation des composés d'éléments lourds.

Jusqu'à présent, seul  $\nu_3$  a été étudié grâce à la spectroscopie d'absorption infrarouge à haute résolution, elle a été analysée comme une bande isolée [4,5]. Il existe également des études infrarouges et Raman à faible résolution [6–9]. Quelques transitions rotationnelles ont été observées grâce à la double résonance radiofréquence-infrarouge [10]. Le spectre photo électronique de la valence  $OsO_4$  a également été étudié [11].

Dans cette étude, nous présentons une prédiction du spectre infrarouge de la S-Dayade  $\nu_1/\nu_3$  de l'isotope  $^{184}OsO_4$ . Le premier chapitre de ce travail contient des généralités sur le groupe auquel appartient la molécule  $^{184}OsO_4$ , et des notions de base sur la symétrie moléculaire utilisée dans la détermination des modes normaux de vibration de ce type de molécules.

Dans un deuxième chapitre, nous allons décrire le modèle théorique utilisé dans le calcul des fréquences des transitions rovibrationnelles de la S-Dayade, où on va utiliser une forme tensorielle de l'Hamiltonien, basée sur les notions de symétries moléculaires développées au premier chapitre.

Ensuite et dans un dernier chapitre, nous allons reporter tous les résultats obtenus lors de la prédiction du spectre infrarouge de la S-Dayade  $\nu_1/\nu_3$  de l'isotope  $^{184}OsO_4$ . Nous allons, aussi, comparer ce spectre avec celui des isotopes  $^{188}OsO_4$ ,  $^{187}OsO_4$  et  $^{186}OsO_4$ .

Enfin, on terminera avec une conclusion.



Références

Bibliographiques

# Références bibliographiques :

- [1] J-P. Champion, G. Pierre, F. Michelot, and J. Moret Bailly. *Can. J. Phys.*, 55. 512. (1977).  
<https://doi.org/10.1139/p77-070>
- [2] N. Cheblal, M. Loete, and V. Boudon. *J. Mol. Spectrosc.*, Volume 197, Issue 2. p:222–231, (1999).  
<https://doi.org/10.1006/jmsp.1999.7902>
- [3] Ch. Wenger and J.-P. Champion, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Volume 59, Issues 3–5, p: 471-480 (1998).  
[https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(97\)00106-4](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(97)00106-4)
- [4] S. R. McDowell, L.J. Leon, Radziemski, H. Flicker, H. W. Galbraith, R. C. Kennedy, N. G. Nereson, B. J. Krohn, J. P. Aldridge, and J. D. King, *J. Chem. Phys.* **69**, 1513 (1978).  
<https://doi.org/10.1063/1.436778>
- [5] B. Bobin, A. Valentin and L. Henry. *J. Mol. Spectrosc.* Volume 122, Issue 1. P: 229–41. (1987).  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(87\)90232-3](https://doi.org/10.1016/0022-2852(87)90232-3)
- [6] J. N. Huston and H. H. Classen. *J. Chem. Phys.* **52**, 5646 (1970).  
<https://doi.org/10.1063/1.1672838>
- [7] R.S. McDowell and M. Goldblatt. *Inorg. Chem.* Volume 10. Issue 3. P: 625–630. (1971).  
<https://doi.org/10.1021/ic50097a037>
- [8] Y.M. Bosworth, R.J.H. Clark, D.M. Rippon. *J. Mol. Spectrosc.* Volume 46, Issue 2. P: 240–255. (1973).  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(73\)90040-4](https://doi.org/10.1016/0022-2852(73)90040-4)
- [9] A. Nohe, G. Lermann, H. Schwoerer, W. Kiefer, J. Sawatzki, and G. Surawicz. *Journal of Molecular Structure*. Volume 410-411. P: 65–68. (1997).  
[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(96\)09705-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(96)09705-0)
- [10] F. Scappini, Welf. A. Kreiner, Joan. M. Frye and T. Oka. *J. Mol. Spectrosc.* Volume 106, Issue 2. P: 436–440. (1984).  
[10.1016/0022-2852\(84\)90174-7](https://doi.org/10.1016/0022-2852(84)90174-7)
- [11] N. Kaltsoyannis. *Journal of the Chemical Society (Dalton Transactions)*. P: 1–11. (1996)  
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1997/dt/a605473k/unauth#!divAbstract>



Chapitre I :  
Généralités sur  
le groupe tétraédrique



## I.1. Introduction :

La spectroscopie est le champ d'étude qui consiste à observer, mesurer et interpréter les spectres électromagnétiques produits par une substance qui émet ou absorbe une énergie rayonnante. Dans ce chapitre, on va exposer les notions de symétrie moléculaires et la théorie de groupe, éléments essentielles à la spectroscopie moléculaire.

## I.2. Spectre infrarouge des molécules polyatomiques :

La spectroscopie moléculaire est un outil principal d'analyse du rayonnement émis, absorbé ou diffusé par un composé constitué de molécules. Autrement dit, l'étude de la répartition d'une onde ou d'un faisceau de particules en fonction de sa fréquence (ou de son énergie).

### I.2.1. Absorption :

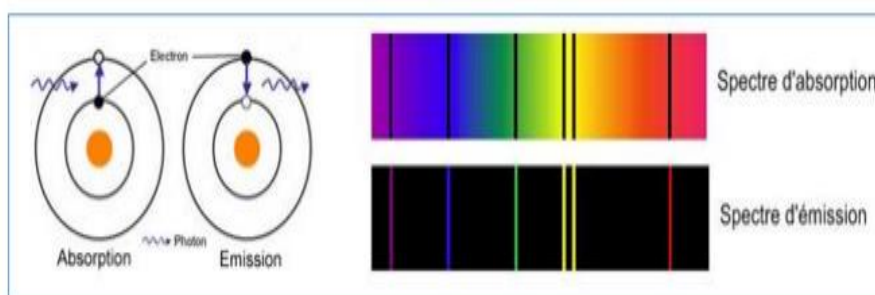
L'absorption atomique est le phénomène observé lorsqu'un atome à l'état fondamental absorbe un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde spécifique et passe à un état excité, en lui apportant exactement le quantum d'énergie  $\Delta E$  requis pour effectuer la transition tel que :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu_{21} \quad (\text{I-1})$$

### I.2.2. Émission :

L'émission atomique est le phénomène observé lorsqu'un rayonnement électromagnétique est émis par des atomes ou des ions excités qui retournent à l'état fondamental, tel que :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu_{21} \quad (\text{I-2})$$



**Figure I-1.** Phénomènes d'absorption et d'émission atomiques.

Dans ce travail, on s'intéresse de la spectroscopie IR, qui se repose sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par l'échantillon, il est possible de déterminer la partie du rayonnement que l'échantillon absorbe en mesurant ce qui a été transmis. Cette radiation électromagnétique est découverte en **1800** par Frédéric Wilhelm Herschel, le domaine infrarouge s'étend de **0,8 à 1000  $\mu\text{m}$**  ( $10$  à  $12500\text{ cm}^{-1}$ ). Il est situé entre la région du spectre visible et micro-onde, peut être divisé en trois catégories selon les longueurs d'onde :

- ❖ Proche infrarouge :  $0,8$  à  $2,5\ \mu\text{m}$ ;  $12500 - 4000\text{ cm}^{-1}$
- ❖ Moyen infrarouge :  $2,5$  à  $25\ \mu\text{m}$  ;  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$
- ❖ Lointain infrarouge :  $25$  à  $1000\ \mu\text{m}$  ;  $400 - 10\text{ cm}^{-1}$

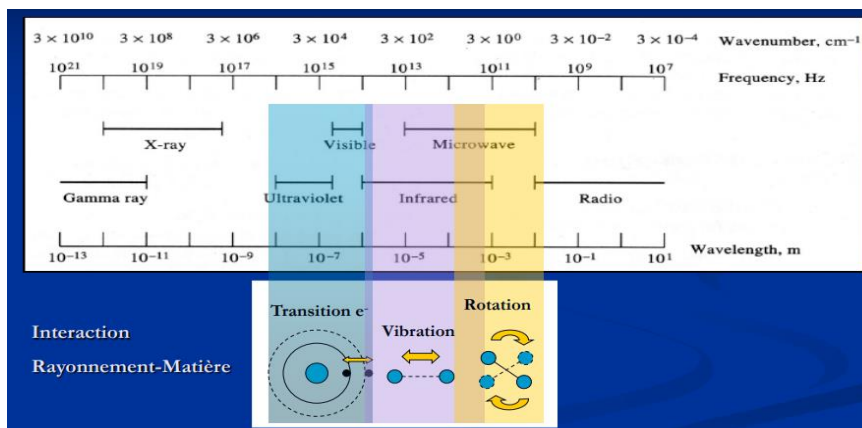


Figure I-2. Domaines spectrales de l'infrarouge.

### I.3. Hamiltonien de Rotation - vibration :

#### I.3.1. En mécanique classique:

L'équation de Schrödinger, c'est l'équation fondamentale de la mécanique quantique non relativiste. Cependant, l'Hamiltonien de ce système s'écrit : alors (En coordonnées sphériques  $\mathbf{r}$ ,  $\theta$  et  $\varphi$ ) : [1]

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left[ \frac{\partial^2 \Psi}{r^2 \partial \varphi^2} \right] + V(r, \theta, \varphi) \tag{I.3}$$

Avec:

H : Opérateur énergie.

$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left[ \frac{\partial^2 \Psi}{r^2 \partial \varphi^2} \right]$  : Opérateur énergie cinétique.



$(r, \theta, \varphi)$ : Opérateur énergie potentielle.

$r$  : Distance interatomique.

Dans le cas du rotateur rigide symétrique, l'énergie potentielle  $V = 0$  et l'équation d'onde de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I.4})$$

Devient :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left[ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right] = E\Psi \quad (\text{I.5})$$

Avec :

$\Psi$  : La fonction d'onde.

$E$ : L'énergie du rotateur.

$\mu$  : La masse réduite.

$\hbar$ : La constante de Planck.

Pour trouver les niveaux d'énergie de notre molécule, il faut résoudre l'équation de Schrödinger (I.1),  $V = 0$  puisque l'énergie potentielle de l'ensemble matériel est nulle. [2-4]

La résolution de l'équation montre que les seules valeurs possibles d' $E_J$  :

$$E_J = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad \text{Avec } I = \mu r^2 \quad (\text{I.6})$$

$J$  : est un nombre quantique de rotation qui peut prendre les valeurs :  $J=1, 2, 3, \dots$

➤ **Oscillateur harmonique :**

L'énergie de vibration comme toutes les énergies des molécules, est quantifiée et peut être calculée à partir de l'équation de Schrödinger.[5]

L'équation de Schrödinger dans le cas général d'une particule de masse  $m$  soumise en tout point de l'espace à un potentiel  $V$  est de la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V\Psi = E\Psi \quad (\text{I.7})$$

Dans le cas de ce système à une dimension  $x$  et du potentiel harmonique  $V = \frac{1}{2}kx^2$ , elle s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(X) + \frac{1}{2} K x^2 \Psi(X) = E \Psi(X) \quad (I.8)$$

La résolution de cette équation est un peu longue et peut être trouvée dans les ouvrages de mécanique quantique. Nous nous contentons d'en rappeler les résultats. Les valeurs propres de l'énergie totale E sont de la forme :

$$E_V = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{Avec } \nu = 0, 1, 2 \quad (I.9)$$

En utilisant la fréquence de l'oscillateur harmonique  $\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ , on obtient :

$$E_V = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h \nu_{vib} \quad (I.10)$$

Avec :

K : Constante de force de liaison.

$\mu$ : Masse réduite.

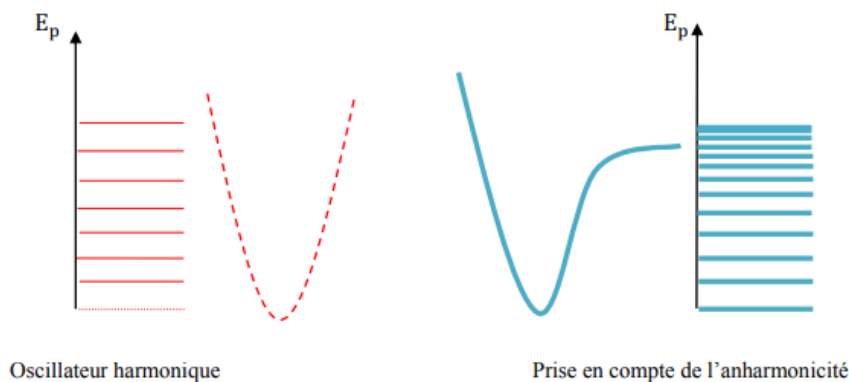
$\nu$ : Nombre quantique vibrationnel est un nombre entier positif ou nul :  $\nu = 0, 1, 2, \dots$

➤ **Oscillateur anharmonique :**

Le modèle de l'oscillateur harmonique est très simple ne permet pas d'expliquer complètement certains phénomènes. L'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique croît quand la distance internucléaire augmente, signifie que l'énergie potentielle est infinie pour des atomes très éloignés les uns des autres. Pour un oscillateur anharmonique, les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E_V = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h \nu_{vib} - \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 h \nu_{vib} x_e \quad (I.11)$$

$x_e$  : Constante d'anharmonicité.



**Figure I-3.** Différence entre la courbe de potentiel de l'oscillateur harmonique et anharmonique.

➤ Energie de rotation-vibration :

Le spectre de rotation-vibration traduit les mouvements de rotation et de vibration de la molécule. La molécule est considérée comme un rotateur rigide et un oscillateur harmonique. Si on exprime la somme des niveaux d'énergie de l'état fondamental initial on obtient :

$$E_{V,r} = E_{vib} + E_{rot} \quad (\text{I.12})$$

$$E_{vib} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu_{vib} \quad (\text{I.13})$$

$$E_{rot} = BJ(J + 1)hc \quad (\text{I.14})$$

Avec :

$$B = \frac{h}{8Ic\pi^2} : \text{Constante de rotation.}$$

$$I = \mu r^2 : \text{Moment d'inertie de la molécule.}$$

r : Distance interatomique.

$\nu$  et J sont les nombres quantiques des vibrations et des rotations

Le rayonnement IR émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle.

La molécule se trouve dans un état initial caractérisé par J et V. La transition portera la molécule à un état excité caractérisé par J' et V'.

- $J \rightarrow J + 1$  : branche R (Riche)
- $J \rightarrow J - 1$  : branche P (Pauvre).
- A la transition interdite  $J = 0 \rightarrow J' = 0$  (vibration pure) correspond sur le spectre la branche Q.

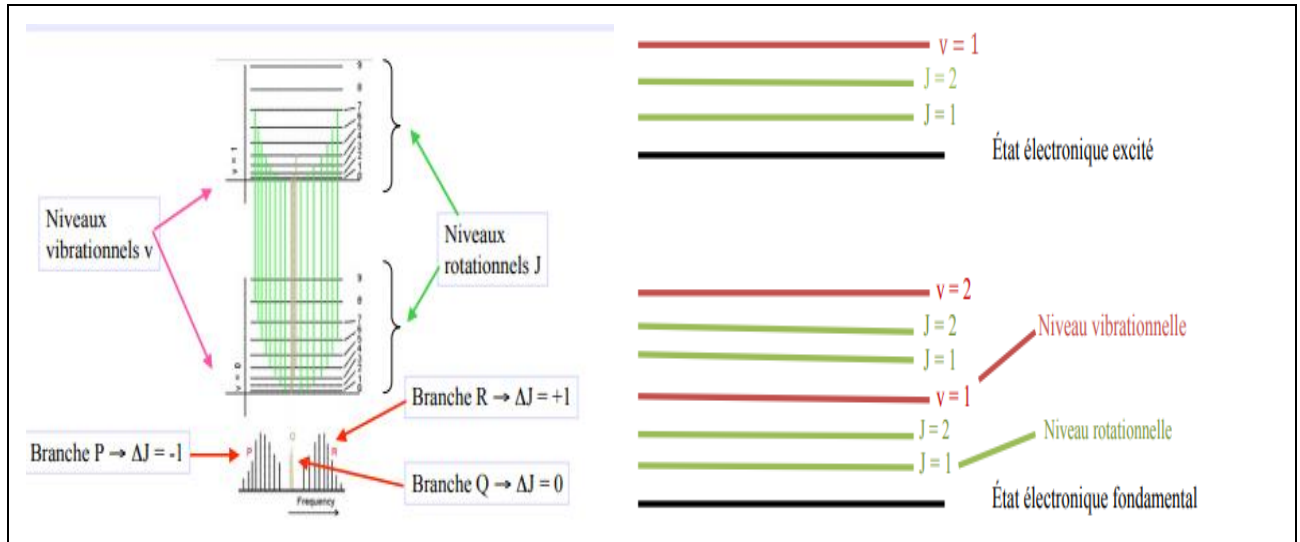


Figure I-2. Transition rovibrationnelle entre niveaux d'énergie.

### I.3.2. En mécanique quantique:

La notation  $H_{m,n}$  introduit par *Aliiev* et *Watson* [6-10] qui permet d'identifier très facilement les différents termes est donné par :

$$H = \sum_{m,n} H_{m,n} \quad (\text{I-15})$$

$m$  : Indique le degré des opérateurs vibrationnels  $p_k$  et  $Q_k$ .

$n$  : Indique le degré des opérateurs rotationnels  $p_\alpha$ .

$$H = H_V + H_r + H_{V,r} \quad (\text{I-16})$$

Avec :

❖  $H_V$ : Somme des Hamiltoniens relatifs à des oscillateurs harmoniques indépendants.

$$H_V = \frac{hc}{2} \sum_{s\sigma} \omega_s (P_{s\sigma}^2 + q_{s\sigma}^2) \quad (\text{I-17})$$

$P_{s\sigma} = -\frac{\partial}{\partial q_{s\sigma}}$  : Moment conjugués

$q_{s\sigma}$  : Coordonnées normales sans dimension.

$s$  : Désigne les modes normaux de vibration.

$\sigma$  : Désigne les composantes des oscillateurs harmoniques.

$\omega_s$  : Désigne le nombre d'onde de l'oscillateur ( $cm^{-1}$ ).

❖  $H_r$  : L'hamiltonien du rotateur rigide

$$H_r = hc \sum_{\alpha} B_{\alpha} P_{\alpha}^2 \quad (\text{I-18})$$

$B_{\alpha} = \frac{\hbar^2}{2hcI_{\alpha}}$  : Constante d'inertie d'équilibre ( $\alpha = x, y, z$ ).

❖  $H_{V,r}$  : Fait intervenir les termes d'interaction entre la rotation et la vibration ainsi que les termes anharmoniques du potentiel.

Dans l'Hamiltonien utilisé, on tient compte de la rotation pure, de la distorsion centrifuge, et des effets de non-rigidité moléculaire (rotation interne).

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (I.2) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde  $\Psi$ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

L'énergie totale d'une molécule en mouvement peut donc s'exprimer sous la forme :

$$E_T = E_{Vib} + E_{rot} + E_{\acute{e}le} \quad (\text{I.19})$$

Avec :

$$\Delta E_{\acute{e}le} > \Delta E_{Vib} > \Delta E_{rot} \quad (\text{I.20})$$

Pour l'énergie rovibrationnelle d'une molécule, en réalité les vibrations moléculaires ne peuvent être traitées indépendamment de la rotation, et d'après *Darling* et *Denison* [3.4], la relation :

$$E_{V,r} = E_V + E_r \quad (\text{I.21})$$

Cas du rotateur rigide et l'oscillateur harmonique :

$$E_{V,r} = h\nu_{vib} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + BJ(J + 1)hc \quad (\text{I.22})$$

$\nu$  et  $J$  sont les nombres quantiques des vibrations et des rotations.

L'Hamiltonien de vibration– rotation  $H_{rv}$  de *Darling–Dennison* [11] simplifié par *Watson* [10] s'écrit:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (J_{\alpha} - p_{\alpha}) \mu_{\alpha\alpha} (J_{\alpha} - p_{\beta}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} P_K^2 - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + V \quad (\text{I.23})$$

Avec :

$J_{\alpha}$  : Composantes du moment angulaire total.

$\mu_{\alpha\beta}$  : Composantes de l'inverse du tenseur d'inertie effectif.

$p_{\alpha}$  : Composantes du moment angulaire vibrationnel.

$$p_{\alpha} = \sum_{kl} \zeta_{kl}^{\alpha} Q_k P_l \quad (\text{I.24})$$

$\alpha$  Et  $\beta$  désignent les axes moléculaires  $x, y, z$

$k$  Et  $l$  désignent les  $3N - 6$  coordonnées de vibrations de la molécule

$Q_k$  : Coordonnées normales

$P_k$  : Moment conjugué de la coordonnée normale  $Q_k$

$$P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k} \quad (\text{I.25})$$

$\zeta_{kl}^{\alpha}$  : Constante de Coriolis

$V$  : L'énergie potentielle ne dépendant que des coordonnées normales des noyaux.

#### I.4. Modes normaux de vibration des molécules tétraédriques :

On appelle molécule du type toupie sphérique une molécule qui dans sa configuration d'équilibre a ses moments principaux d'inertie égaux par suite de la symétrie :

$$I_{XX}^0 = I_{YY}^0 = I_{ZZ}^0 \quad (\text{I.26})$$

Le tableau ci-dessous, contient quelques molécules du type toupie sphérique :

La molécule à étudier est une molécule  $XY_4$  qui possède une configuration d'équilibre d'un tétraèdre régulier, au sommet duquel se trouvent les atomes Y, et au centre duquel se trouve l'atome X. Le groupe de symétrie de cette molécule est le groupe Td [12-16].

Une molécule  $XY_4$  contient 5 noyaux, donc 15 degrés de liberté :

- ✓ 3 relatifs à la translation
- ✓ 3 relatifs à la rotation
- ✓ 9 relatifs à la vibration.

Les 9 coordonnées normales sans dimensions  $q_{s\alpha}$  qui les décrivent respectivement par :  $q_1, (q_{21}, q_{22}), (q_{3x}, q_{3y}, q_{3z}), (q_{4x}, q_{4y}, q_{4z})$  associées aux molécules  $XY_4$  correspondent à 4 modes normaux de vibration.

Tableau I-1: Exemples de molécules du type toupie sphérique.

Groupe de symétrie	Type de molécule	Exemple
$T_d$	$X_4$	$P_4$
	$XY_4$	$CH_4, SiH_4, GeH_4, CF_4, CCl_4, NH_4^+, OSO_4$
	$X_4Y_4$	$C_4H_4$
$O_h$	$XY_6$	$SF_6, SeF_6, UF_6, WF_6, MoF_6$
	$X(YZ)_6$	$M_0(CO)_6$
	$X_8Y_8$	$C_8H_8$
$I_h$	$X_{12}Y_{12}$	$B_{12}H_{12}$
	$X_{20}Y_{20}$	$C_{20}H_{20}$
	$X_{60}$	$C_{60}$

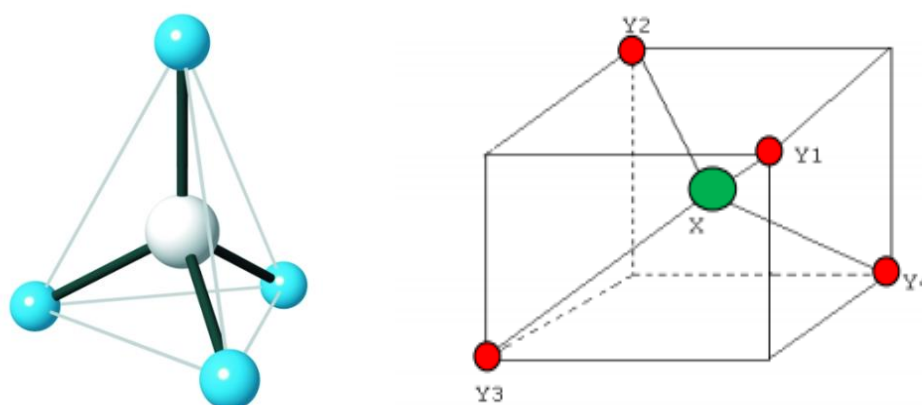


Figure I-5. Configuration d'équilibre de la molécule  $XY_4$ .

Coordonnées des atomes Y :  $Y1 (a, a, a)$  ;  $Y2 (-a, -a, a)$  ;  $Y3 (a, -a, -a)$  ;  $Y4 (-a, a, -a)$

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 démodés). Il est donc important de connaître ces modes. On a donc :

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

On trouve 9 modes de vibration. Pour trouver la représentation réductible ( $\Gamma_{RR}$ ) du groupe  $T_d$ , on utilise la formule de réduction suivante :

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R)^* \chi_i(R) n_R \tag{I.27}$$

Avec :

$\chi_i(R)$ : Le caractère de la représentation irréductible d'indice  $i$  pour un élément de symétrie.

$\chi(R)$  : Le caractère de la représentation réductible pour un élément de symétrie.

$h$ : L'ordre de groupe (nombre d'opération de symétrie qu'il contient).

$n_R$ : L'ordre de la classe de symétrie considérée.

$a_i$ : Le nombre de fois que la représentation irréductible d'indice  $i$  apparait dans la représentation réductible.

Tableau I-2. Table de caractères de groupe  $T_d$ .

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Coordonnées de déplacement	
$A_1$	1	1	1	1	1		$X^2 + Y^2 + Z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		
$E$	2	-1	2	0	0		$(2Z^2 - X^2 - Y^2, X^2 - Y^2)$
$F_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$F_2$	3	0	-1	-1	1	$(X, Y, Z)$	$(XY, XZ, YZ)$



Tableau I-3: Table des caractères de la représentation réductible  $\Gamma_{3N}$  du groupe Td.

$T_d$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Nombre d'atomes non déplacés	5	2	1	1	3
Contribution au caractère	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_{3N}$	15	0	-1	-1	3

En utilisant la formule (I. 24) précédente, on obtient :

$$a(A_1) = \frac{1}{24} [(1 * 115) + (8 * 1 * 0) + (+3 * 1 * (-1)) + (6 * 1 * (-1)) + (6 * 1 * 3)] = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24} [(1 * 1 * 15) + (8 * 1 * 0) + (3 * 1 * (-1)) + (6 * (-1) * (-1)) + (6 * (-1) * 3)] = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24} [(1 * 2 * 15) + (8 * (-1) * 0) + (3 * 2 * (-1)) + (6 * 0 * (-1)) + (6 * 0 * 3)] = 1$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24} [(1 * 3 * 15) + (8 * 0 * 0) + (3 * (-1) * (-1)) + (6 * 1 * (-1)) + (6 * (-1) * 3)] = 1$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24} [(1 * 3 * 15) + (8 * 0 * 0) + (3 * (-1) * (-1)) + (6 * (-1) * (-1)) + (6 * 1 * 3)] = 3$$

On peut écrire  $\Gamma_{3N}$  en fonction des représentations irréductibles dans le groupe  $T_d$  de la manière suivante :

$$\Gamma_{3N} = A_1 + E + F_1 + 3F_2 \quad (\text{I.28})$$

L'utilisation de la théorie de groupe  $T_d$  donne 4 vibrations normales pour les molécules tétraédriques  $XY_4$  :

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{T,R} \quad (\text{I.29})$$

A partir de la table des caractères du groupe Td, on obtient :

$$\Gamma_{T,R} = F_2 + F_1 \quad (\text{I.30})$$

Donc :

$$\Gamma_{vib} = A_1 + E + 2F_2 \quad (\text{I.31})$$

Avec :

$\Gamma_{T,R}$  : La représentation de la translation et de la rotation.

Alors :

- $\nu_1$  vibration complètement symétrique non dégénérée de symétrie  $A_1$ , active en Raman.
- $\nu_2$  vibration doublement dégénérée de symétrie  $E$ , active en Raman.
- $\nu_3$  et  $\nu_4$  vibration triplement dégénérée de symétrie  $F_2$ , active en I.R et en Rama

La détermination du la nature du mouvement de chaque mode de vibration :

**Tableau I-4.** Table de représentation réductible  $\Gamma_{\text{élong}}$  du groupe Td.

$T_d$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
<b>Coordonnées internes non déplacées</b>	4	1	0	0	2
<b>Contribution au caractère</b>	1	1	1	1	1
<b><math>\Gamma_{\text{élongation}}</math></b>	4	1	0	0	2

En utilisant la formule (I.24) précédente, on obtient :

$$a(A_1) = \frac{1}{24} [(1 * 1 * 4) + (8 * 1 * 1) + (3 * 1 * 0) + (6 * 1 * 0) + (6 * 1 * 2)] = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24} [(1 * 1 * 4) + (8 * 1 * 1) + (3 * 1 * 0) + (6 * (-1) * 0) + (6 * (-1) * 2)] = 0$$

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

$$a(F_1) = \frac{1}{24} [(1 * 3 * 4) + (8 * 0 * 1) + (3 * (-1) * 0) + (6 * 1 * 0) + (6 * (-1) * 2)] = 0$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24} [(1 * 3 * 4) + (8 * 0 * 1) + (3 * (-1) * 0) + (6 * (-1) * 0) + (6 * 1 * 2)] = 1$$

Donc  $\Gamma_{\text{élong}}$  s'écrit :

$$\Gamma_{\text{élong}} = A_1 + F_2 \tag{I.32}$$

On obtient :

- $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont des vibrations d'allongements.
- $\nu_3$  et  $\nu_4$  sont des vibrations de déformation angulaires ou pliage.

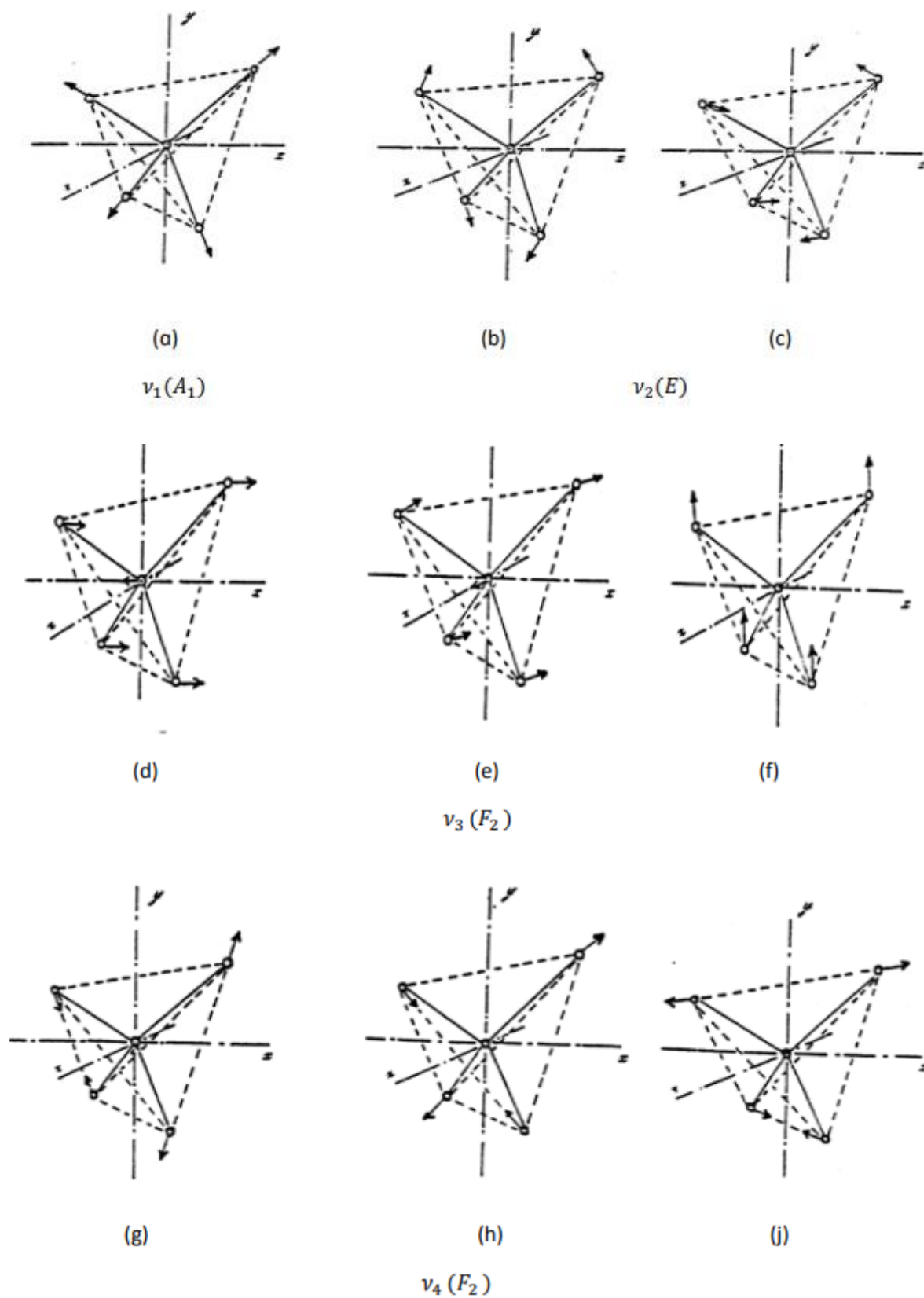


Figure I-6. Les vibrations normales d'une molécule  $XY_4$ .



Références

Bibliographiques

# Références bibliographiques :

- [1] R. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. der Phys. 389, 457-484 (1927).  
<https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [2] Peter. F. Bernath. (Spectra of atoms and molecules). Oxford university press. (1995).  
[http://www.chemistry.uoc.gr/lapkin/Bernath\\_Spectra%20of%20Atoms%20and%20Molecules.pdf](http://www.chemistry.uoc.gr/lapkin/Bernath_Spectra%20of%20Atoms%20and%20Molecules.pdf)
- [3] Marie-Pierre Gageot. (Interaction dans la matière et méthodes théoriques de chimie quantiques). Université d'Evry val d'Essonne, France. (2009)  
<https://core.ac.uk/download/pdf/40112728.pdf>
- [4] Christian J. Ducauze, Arlette Baillet-Guffroy and Douglas N. Rutledge. (Spectroscopies moléculaires: Spectres électroniques et spectres de vibrations). Agro Paris Tech. Université Paris-Sud XI.  
[http://www2.agroparistech.fr/IMG/pdf/SPECTROSCOPIES\\_MOLECULAIRES\\_avec\\_Noms\\_auteurs\\_24-3-2009-2.pdf](http://www2.agroparistech.fr/IMG/pdf/SPECTROSCOPIES_MOLECULAIRES_avec_Noms_auteurs_24-3-2009-2.pdf)
- [5] S. Svanberg. (Atomic and molecular spectroscopy. Basic aspect and practical applications). Fourth edition. Springer. ISSN 1439-2674. (1943).  
<https://www.springer.com/gp/book/9783540203827>
- [6] M. R. Aliev and J. K.G. Watson. (Molecular spectroscopy: modern research). Ed. K. Narahari Rao. Volume 3. Academic press, San Diego, P: 1-67. (1985).  
[ISBN: 0-12-580643-4](https://doi.org/10.1016/0022-2852(76)90379-9)
- [7] J. K.G. Watson. (Vibrational spectra and structure). Ed. K. Durig. Volume 6. Elsevier, Amsterdam, P:1-89. (1977).
- [8] M. R. Aliev and J. K.G. Watson. *J. mol.Spectrosc.* Volume 61. Issue 01. P: 29-52. (1976)  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(76\)90379-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(76)90379-9)
- [9] M. R. Aliev and J. K.G. Watson. *J. mol.Spectrosc.* Volume 74. Issue 02. P: 282-293. (1979)  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(79\)90058-4](https://doi.org/10.1016/0022-2852(79)90058-4)
- [10] M. R. Aliev and J. K.G. Watson. *J. mol.Spectrosc.* Volume 75. Issue 01 . P: 150-160. (1979)  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(79\)90156-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(79)90156-5)
- [11] B.T. Darling and D. M. Dennison. *Phys. Rev.* Volume 58. 128. (1940).  
<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.57.128>
- [12] D. S. Scholland, «La symétrie moléculaire » ; collection "Enseignement de chimie" GOULLIER VILARS
- [13] Symétrie moléculaire, théorie des groupes Applications aux petites molécules, Hubert Klein, 2008.  
[https://cdn-cms.f-static.com/uploads/181234/normal\\_584b85aa3b85e.pdf](https://cdn-cms.f-static.com/uploads/181234/normal_584b85aa3b85e.pdf)
- [14] Peter F. Bernath. Spectra of atoms and molecules. Oxford university press, 1995.  
[http://www.chemistry.uoc.gr/lapkin/Bernath\\_Spectra%20of%20Atoms%20and%20Molecules.pdf](http://www.chemistry.uoc.gr/lapkin/Bernath_Spectra%20of%20Atoms%20and%20Molecules.pdf)
- [15] M. Meskine, Mémoire de MAGISTER, Université e SAIDA, Avril (2006).
- [16] M. Meskine, Thèse de DOCTORAT, Université de SAIDA, Janvier (2015).  
<http://rdoc.univ-sba.dz/handle/123456789/1547>

Chapitre II :

Formalisme  
tétraédrique

## II.1. Introduction

Le besoin d'apporter une explication pratique aux problèmes d'interprétation des spectres infrarouges, 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. [1]

L'Hamiltonien de vibration – rotation doit être :

- Hermétique
- Invariant dans un renversement du temps
- Totalement symétrique dans le groupe de recouvrement de la molécule

## II.2. Hamiltonien des molécules $XY_4$ :

Pour simplifier le calcul de l'énergie rovibrationnel, on applique des transformations de contact qui dépend à l'Hamiltonien initial  $H$  et de la fonction d'onde. [2-5]

Le développement de l'Hamiltonien d'une molécule non linéaire à l'ordre  $n$  s'écrit :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + \dots + H_n \quad (\text{II.1})$$

Où :

$H_0, H_1, H_2, \dots, H_n$  Représente la contribution de l'Hamiltonien à l'ordre  $0, 1, 2, \dots, n$

Une transformation  $T = e^{iS}$  unitaire est appliquée à l'Hamiltonien initial  $H$  et nous obtenons l'Hamiltonien transformé [6-8].

$$\check{H} = THT^{-1} \quad (\text{II.2})$$

Après la transformation unitaire  $T$ , les valeurs propres de l'hamiltonien restent inchangées et l'équation de Schrödinger devient :

$$\check{H}\phi = E\phi \quad (\text{II.3})$$

Où :

$$\check{H} = e^{iS} H e^{-iS} \quad \text{et} \quad \phi = e^{iS} \psi \quad (\text{II.4})$$

On définit un Hamiltonien effectif, lorsqu'on est amené à étudier les énergies rovibrationnelles correspondant à un état vibrationnel ou un ensemble d'états vibrationnels en interaction (polyade).

L'Hamiltonien effectif pour un état vibrationnel ou un ensemble d'états vibrationnels s'écrit :

$$H^{<v>} = P^{<v>} H P^{<v>} \quad (\text{II.5})$$

$P^{<v>}$  : est un projecteur sur l'espace des états.

**Exemple de la molécule  $OsO_4$  :**

Du fait de ce regroupement énergétique et des propriétés de symétrie des sous-niveaux vibrationnels, on peut observer une interaction forte entre les niveaux qui appartient de la même polyade. C'est pourquoi nous définissons un Hamiltonien transformé par rapport à ces polyades, qui dans notre cas s'exprime sous la forme :

$$H^{<v_1/v_3>} = H_{\{GS\}}^{<v_1/v_3>} + H_{\{v_1/v_3\}}^{<v_1/v_3>} \quad (\text{II.6})$$

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  $XY_4$  sont totalement sphérique dans le groupe  $T_d$ . Ils doivent également vérifiées les propriétés d'hermiticité et d'invariance dans un renversement du temps suivant le formalisme développé dans ce travail. [9-11]

Où :

$$H = \sum_{\text{tous les indices}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} * T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$  : sont les paramètres de l'Hamiltonien à déterminer

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

$$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = B(R^{\Omega(k,n\Gamma)} * \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma\Gamma_1\Gamma_2}) \quad (\text{II.8})$$

Les opérateurs rovibrationnels sont obtenus par couplage entre les opérateurs rotationnels  $R^{\Omega(k,n\Gamma)}$  de degré  $\Omega$  et de symétrie  $\Gamma$  et les opérateurs vibrationnels  $V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma\Gamma_1\Gamma_2}$  Tandis que B est un facteur numérique égal à :



$$B = \begin{cases} \sqrt{\Gamma_1} \left(\frac{-\sqrt{3}}{4}\right)^{\frac{\alpha}{2}} & \text{pour } (k, n\Gamma) = (0, nA_1) \\ 1 & \text{pour } (k, n\Gamma) \neq (0, nA_1) \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

### II.3. Moment dipolaire des molécules $XY_4$ :

Le moment dipolaire a été développé en utilisant le formalisme tensoriel. Le moment dipolaire est la somme d'un terme électronique et d'un terme nucléaire [13] :

$$\vec{M} = \vec{M}_e + \vec{M}_N \quad (\text{II.10})$$

Une transition n'est active que si l'élément matriciel suivant est non nul :

$$\langle \psi_{r'r'v'} | \mu_x | \psi_{rv} \rangle = \sum_{\alpha} \langle \psi_{r'} | \lambda_{x\alpha} | \psi_r \rangle \langle \psi_{v'} | \mu_{\alpha} | \psi_v \rangle \quad (\text{II.11})$$

Avec :

$|\psi_{r'r'}\rangle$  : la fonction d'onde rovibrationnelle à l'état initiale.

$|\psi_{r'v'}\rangle$  : la fonction d'onde rovibrationnelle à l'état excité.

$\mu_x$  : Le moment dipolaire moyen dans un état électronique  $\psi_e$ , dans la position fixe sur l'axe  $OX$ . [14]

$$\mu_x = \sum_{\alpha} \lambda_{x\alpha} \mu_{\alpha} \quad (\text{II.12})$$

Où :

$\mu_{\alpha}$  : représente une composante de  $\vec{\mu}$  dans le repère lié à la molécule.

$\lambda_{x\alpha}$  : Les cosinus directeurs de  $OX$  dans ce repère

On peut développer  $\mu_{\alpha}$  en série de coordonnées normales  $q_{s\sigma}$  car ils dépendent essentiellement des positions des noyaux [8] :

$$\mu_{\alpha} = \mu_{e\alpha} + \sum_k \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_k} q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial q_k \partial q_l} q_k q_l \quad (\text{II.13})$$

Dans le groupe  $T_d$  les trois composantes du moment dipolaire non transformé forment un tenseur de symétrie  $F_2$ , que l'on peut écrire sous une forme analogue à celle de l'Hamiltonien :

$$\mu_{\alpha}^{(F_2)} = \sum_{\substack{\text{tous les} \\ \text{indices}}} \mu_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2} \otimes V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2} \quad (\text{II.14})$$

$\mu_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1\Gamma_1\alpha_2\Gamma_2}$  :S'expriment en fonction des dérivés partielles du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales.

Après une série de transformation de contact les composantes  $\mu_{\alpha}^{(F_2)}$  du moment dipolaire transformé s'écrivent :

$$\mu_{\alpha}^{(F_2)} = \sum_{\substack{\text{tous les} \\ \text{indices}}} \mu_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1\Gamma_1\alpha_2\Gamma_2} \otimes \left[ R^{\Omega(k,n\Gamma)} * -\varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2} \right]_{\alpha}^{F_2} \quad (\text{II. 15})$$

## II.4. Intensité d'une transition rovibrationnelle :

Le problème de l'intensité des raies est, en Spectroscopie, un de ceux qui ont attendu longtemps une solution satisfaisante. L'intensité des pics de transitions vibrationnelles observés dans le spectre dépend principalement du nombre de molécules dans l'état fondamental avant l'absorption du rayonnement infrarouge.

Le nombre de molécules présents dans l'état initial influence l'intensité de l'absorption. En traitant ce problème d'un point de vue thermodynamique statistique, la population (le nombre de molécules) se trouvant dans un niveau énergétique quantifié, noté i, peut être écrite [14] :

$$N_i = k g_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{II. 16})$$

Avec :

$k$  : La constante de proportionnalité.

$g_i$  : La dégénérescence du niveau i.

$E_i$  : Son énergie.

$k_B$  : La constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T$  : La température.

Pour déterminer la constante de proportionnalité à partir la somme de cette équation sur l'ensemble des niveaux énergétiques :

$$N = \sum_i N_i \quad (\text{II. 17})$$

$$K = \frac{N}{\sum_i g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T}\right)} \quad (\text{II. 18})$$

Puis :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T}\right)}{\sum_i g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T}\right)} \quad (\text{II. 19})$$

Avec la fonction de partition  $Q(T)$  :

$$Q(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T}\right) \quad (\text{II. 20})$$

La fonction de partition est une constante, pour une molécule donnée et pour une température fixe.

Tout d'abord, La loi de Béer-Lambert est une relation donnant la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue dans un milieu transparent. Cette loi stipule que si un faisceau de photon d'intensité initiale  $I_0$  traverse une cuve de longueur  $l$  contenant une solution de concentration  $C$ , l'intensité  $I$  une fois la cuve traversée aura comme valeur et dit que la luminance d'un rayonnement  $I(\sigma)$  lors d'un trajet optique au sein d'un milieu est fixée. On peut schématiser une expérience d'absorption par : [15]

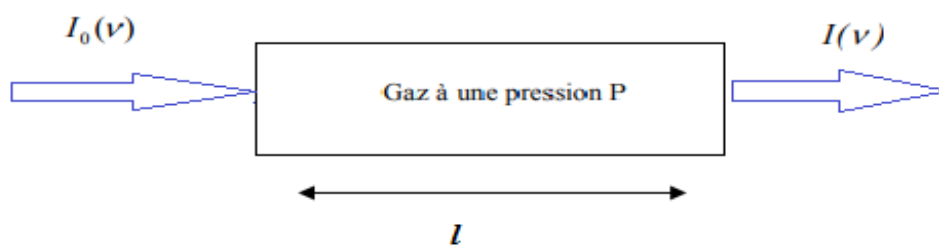


Figure II.1. Schéma d'une expérience d'absorption.

Un rayonnement électromagnétique est absorbé dans un milieu gazeux par la loi de Béer-Lambert :

$$I(\sigma) = I_0(\sigma) e^{-lk(\sigma,p)} \quad (\text{II. 21})$$

Avec :

$I_0(\sigma)$  : L'intensité du faisceau incident au nombre d'onde

$I(\sigma)$  : L'intensité transmise après une distance  $l$  traversée dans le gaz

$K(\sigma, p)$  : Le coefficient d'absorption spectrale linéique à la pression  $p$

Pour une longueur d'onde donnée de la source, on définit la transmission du milieu par le rapport de l'intensité lumineuse transmise  $I$  sur l'intensité lumineuse incidente  $I_0$

$$T(\sigma) = \frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)} = \exp[-\alpha(\sigma, T, P) \cdot N(T, P) \cdot l] \quad (\text{II.22})$$

$\alpha$  : Le coefficient d'absorption dépend du nombre d'onde  $\sigma$ , de la température  $T$  et de la pression  $P$  de la molécule considérée.

$N(P, T)$  : Le nombre de molécules absorbantes, dépend de la pression  $P$  et de la température  $T$  et est calculé à partir de la loi de Mariotte:

$$N(P, T) = L_0 \frac{P T_0}{P_0 T} \quad (\text{II.23})$$

$L_0 = 2.6867773 \cdot 10^{19} \text{ mol. cm}^{-3}$  : Le nombre de Loschmidt (nombre de molécules par  $\text{cm}^3$  dans les conditions standards de température et de pression).

$P_0 = 1013,25 \text{ mbar}$  : Est la pression atmosphérique et  $T = 273,15 \text{ K}$

Cette relation est valable pour un milieu non-diffusant à température homogène.

Si l'échantillon est constitué de plusieurs espèces on note  $p$  la pression partielle pour la molécule  $i$  et la pression totale  $P$  est alors la somme de toutes les pressions partielles et la concentration  $C_i$  de la molécule  $i$  est le rapport de sa pression partielle sur la pression totale.

$$P = \sum p_i \quad (\text{II.24})$$

$$C_i = \frac{p_i}{P} \quad (\text{II.25})$$

On va voir que les fréquences d'absorption  $\sigma_0$  donnent la position des raies lors d'une transition d'un niveau initial  $E_i$  à un niveau final  $E_f$ .

$$E_f - E_i = hc\sigma_{fi} \quad (\text{II.26})$$

L'absorption provoquée par cette transition possède une certaine largeur spectrale (non monochromaticité) et est soumise à différents types d'élargissement que nous allons détailler par la suite.

Le coefficient d'absorption vaut :

$$\alpha(\sigma, T, P) = S(T) \cdot f(\sigma - \sigma_{fi}, T, P) \quad (\text{II. 27})$$

$S(T)$ : Est l'intensité intégrée de la raie qui caractérise la force de la transition.

$f(\sigma - \sigma_{fi}, T, P)$ : Le profil spectral de la raie qui caractérise la répartition de celle-ci autour de la fréquence centrale  $\sigma_{fi}$

Ce profil est normalisé c'est-à-dire :

$$\int f(\sigma - \sigma_{fi}, T, P) d\sigma = 1 \quad (\text{II. 28})$$

L'intensité intégrée de la transition entre les niveaux i et f est donnée par la formule [16] :

$$S_{fi}(T) = \frac{8\pi^3}{hcQ_{RV}(T)} \nu_{fi} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-hc\nu_{fi}}{K_B T}\right) \right] \cdot \frac{LT_0 \varphi(C_i) \exp\left(\frac{-hcE_i}{K_B T}\right)}{T} \cdot \sum_{M_i M_f} | \langle \tilde{i} | \tilde{\mu}_x | \tilde{f} \rangle |^2 \quad (\text{II. 29})$$

Avec :

$\varphi(C_i)$ : Poids statistique ne dépend que de la symétrie  $C$  et commun aux deux niveaux concernés.

$E_i$  : Niveau d'énergie initial de transition, détermine la dépendance en température de l'intensité.

$h = 6.626175 \cdot 10^{-27}$  erg.s : La constante de Plank.

$R_{fi} = \sum_{M_i M_f} | \langle \tilde{i} | \tilde{\mu}_x | \tilde{f} \rangle |^2$  : Moment de transition de vibration-rotation de la molécule, est indépendant de la pression et de la température.

$Q_{RV}$  : Fonction de partition.

Nous pouvons en déduire la dépendance de l'intensité en fonction de la température, si nous connaissons l'intensité de la transition à une température de référence T

$$S_{fi}(T_1) = S_{fi}(T_2) \frac{T_2 Q_{RV}(T_2)}{T_1 Q_{RV}(T_1)} e^{\frac{-E_i [T_1 + T_2]}{K_B T_1 T_2}} \quad (\text{II. 30})$$

$Q(T)$  est la fonction de partition totale du système, produit d'une fonction vibrationnelle  $Q_V$  et d'une fonction rotationnelle  $Q_r$  :

$$Q(T) = Q_R(T) \cdot Q_V(T) \quad (\text{II. 31})$$

La fonction de partition vibrationnelle  $Q_V$  est donnée par :

$$Q_V(T) = \prod \left[ 1 - \exp\left(\frac{-hc\sigma_M}{K_B T}\right) \right]^{-d_V} \quad (\text{II. 32})$$

$M$  : est le nombre de modes.

$d_V$  : Dégénérescence du mode vibrationnel.

La fonction rotationnelle  $Q_R$ , a été calculée par Robiette et Dang-Niiu :

$$Q_R(T) = \sum_i g(C_i) (2J_i + 1) e^{\frac{-E_i}{K_B T}} \quad (\text{II. 33})$$

$E_i$  : Niveau d'énergie initial de transition

## II.5. Ligne et position spectrale des raies d'absorption

Les propriétés des photons et leurs interactions avec d'autres particules sont appréhendées théoriquement par la mécanique quantique et par de nombreuses expériences. La spectroscopie optique est basée sur la relation de fréquence de Bohr-Einstein donnée par l'équation suivante:

$$E = h\nu = hc\sigma \quad (\text{II. 34})$$

Avec :

$\nu$  : La fréquence de transition

$\sigma$  : Le nombre d'onde

La molécule peut absorber un photon et effectuer une transition de l'état d'énergie  $E_2$  à  $E_1$ , C'est la condition de fréquence de Bohr :

$$E_{\text{photon}} = E_2 - E_1 \quad (\text{II. 35})$$

Les niveaux d'énergie et les spectres d'après la loi de Bohr :

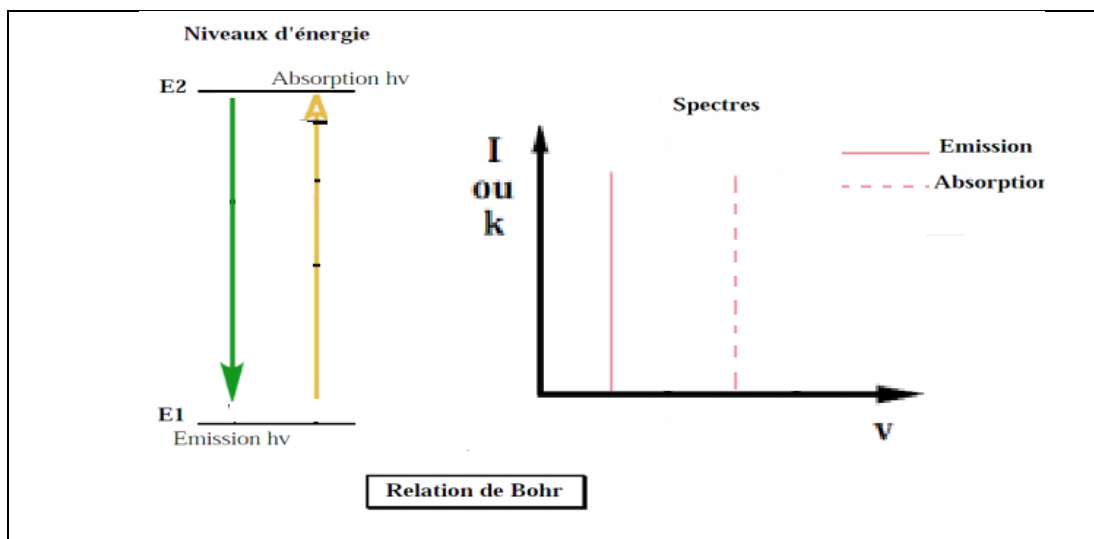


Figure II.2. Représentation d'énergie et de spectre.

Donc la ligne spectrale est un graphe représentant l'absorption de lumière par un système constitué par des molécules en fonction de la fréquence de la lumière incidente.

La transition est une opération de passage d'un état vers un autre état excité. Ce déplacement (absorption – émission) forme une ligne spectrale.

Donc on peut définir un spectre comme un ensemble des lignes spectrales de l'absorbance (transmittance) en fonction de la fréquence (nombre d'onde).

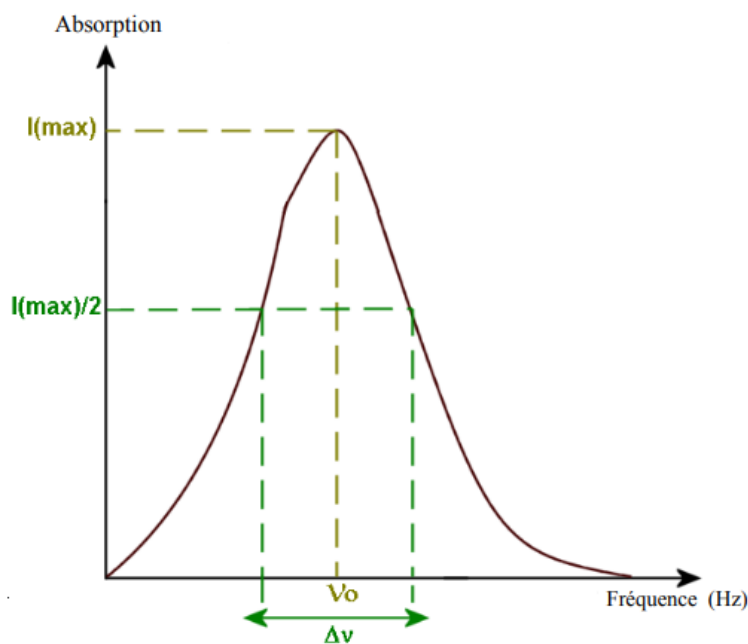


Figure II.3. Représentation d'une ligne spectrale.

## II.6. Elargissement des lignes spectrales :

En théorie, le profil d'une raie se traduit par un pic de Dirac situé à la longueur d'onde  $\lambda_0$ . Cependant, suite à plusieurs phénomènes et l'interaction de la particule émettrice avec les particules environnantes, il est possible que la raie présente un certain élargissement et déplacement de son centre. Nous n'allons reprendre que les plus importants dans notre étude qui sont :

- ✓ L'élargissement Doppler.
- ✓ L'élargissement collisionnel.
- ✓ L'élargissement naturel est ici introduit pour son importance théorique, c'est-à-dire dans le but d'aider à bien comprendre l'élargissement collisionnel.

La largeur de la raie est mesurée à mi-hauteur de la raie (valeur de l'intensité égale à la moitié de l'intensité  $I_{\max}$  au centre de la raie).

### II.6.1. Elargissement naturel :

L'élargissement naturel est dû à l'incertitude sur la position exacte des niveaux d'énergie. En effet, la radiation incidente réduit la durée de vie du niveau inférieur de la transition par absorption et celle du niveau supérieur du fait de l'absorption et de l'émission stimulée. D'après le principe d'incertitude de Heisenberg, on a :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \Delta E = \frac{h}{2\pi\Delta t} \quad (\text{II. 36})$$

Si  $\Delta t = \tau$   $\Delta E = h \cdot \Delta\nu$ , alors :

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (\text{II. 37})$$

Avec :

$\tau$  : exprime la durée de vie de la particule à l'état excité

$\Delta E$  : représente l'incertitude liée à l'énergie de l'état excité. Ce principe stipule que si l'on connaît avec certitude ( $\Delta E \rightarrow 0$ ) l'énergie de l'état excité, la durée de vie de la particule dans l'état excité tendra vers l'infinie. En d'autres mots, la particule n'émet plus de rayonnement.

On a constaté que les durées de vie en infrarouge sont telles que  $\gamma$  est de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ , une valeur négligeable par rapport aux contributions des autres phénomènes élargissant la raie et par



ailleurs non détectable par notre spectromètre. Bien que présente dans notre domaine, elle ne sera pas prise en compte dans la suite.

$\gamma$  : est la demi largeur à mi-hauteur du profil

On peut réécrire la largeur naturelle d'une raie d'absorption suivant sous la forme:

$$\Delta\nu \geq \frac{32\pi^3\nu^3}{(4\pi\epsilon_0)3hc^3} |R^{nm}|^2 \quad (\text{II. 38})$$

Avec :

$R^{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau$  : est le moment de transition.

$\epsilon_0$  : est la permittivité de vide.

$\mu$  : Le moment dipolaire permanent.

A cause du facteur  $\nu^3$ , l'étalement en fréquence  $\Delta\nu$  est beaucoup plus important pour un état électronique excité, typiquement  $30\text{MHz}$ , que pour un état rotationnel excité, typiquement de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$ .

Ce type d'élargissement des lignes spectrales forme un profil Lorentzien.

## II.6.2. Elargissement Doppler : profil gaussien

Un autre élargissement peut être observé sur le profil d'une raie. Il s'agit de l'élargissement dû à l'agitation thermique des molécules et donc à la vitesse de celles-ci. En effet, pour une radiation absorbée ou émise, la fréquence à laquelle se produit la transition dépend de la vitesse de l'atome ou des molécules par rapport au détecteur. C'est ce que l'on appelle l'effet Doppler, La distribution en vitesse des molécules étant une distribution de Maxwell Boltzmann, cet élargissement n'est pas homogène contrairement aux autres élargissements.

L'effet Doppler donne un profil de raie de type gaussien, appelé aussi profil Doppler et dont l'expression est la suivante :

$$\Delta\nu = \frac{\nu}{c} \sqrt{\left(\frac{2KT \ln 2}{m}\right)} \quad (\text{II. 39})$$

Où :

$m$  : La masse de la molécule.

La fonction de profil de cet élargissement s'écrit :

$$f_D(\sigma - \sigma_{fi}) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \cdot \exp \left[ -\ln(2) \cdot \left[ \frac{\sigma - \sigma_{fi}}{\gamma_D} \right]^2 \right] \quad (\text{II. 40})$$

L'expression de la section efficace d'absorption  $\sigma_D$  s'écrit suivante :

$$\sigma_D = \frac{S}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp \left( -\ln 2 \frac{\Delta\nu}{\gamma_D} \right) \quad (\text{II. 41})$$

Où :

$$\gamma_D(T) = \sigma_{ij} \sqrt{2 \ln 2 \frac{K_B \cdot T}{m \cdot c^2}} = 3.58109 \cdot 10^{-7} \cdot \sigma_{ij} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{II. 42})$$

Avec :

$S$  : La force de la raie

$\gamma_D(T)$  : La demi-largeur de raie.

$M$  : La masse molaire.

L'élargissement Doppler dépend donc de la température de la molécule étudiée et de sa masse puisque la probabilité qu'une molécule absorbe un photon n'est pas identique pour toutes les molécules.

### II.6.3. Elargissement collisionnel : profil Lorentzien

Lorsque des molécules s'entrechoquent, la population des niveaux d'énergie internes de chaque molécule se retrouve bouleversée, Dès que la pression est différente de zéro, en plus du mouvement des molécules et de l'élargissement naturel, il y a interaction entre différentes molécules qui peut causer l'élargissement des raies spectrales. En effet, les collisions ont pour effet une diminution du temps de vie des niveaux et provoquent donc une perturbation des populations des niveaux initiaux et finaux des transitions. De plus, ces modifications de population n'étant pas identiques pour les niveaux bas et haut de la transition. Le profil spectral peut être représenté par une fonction de Lorentz.

La fréquence de cet élargissement s'écrit [16] :

$$\Delta\nu = [2\pi\tau]^{-1} \quad (\text{II. 43})$$

Avec :

$\tau$  : La durée de vie moyenne entre deux collisions.

Dont le but de minimiser ce type d'élargissement, il suffit de manipuler à une pression basse pour augmenter le temps moyen entre deux collisions.

La fonction de profil s'écrit :

$$f_C(\sigma - \sigma_{fi}) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma_C}{(\sigma - \sigma_{fi} - \delta_C)^2} \quad (\text{II. 44})$$

La section efficace d'absorption peut s'écrire suivante :

$$\sigma_C = \frac{1}{\pi\gamma_C} \cdot \frac{1}{1 + (\Delta\nu/\gamma_C)^2} \quad (\text{II. 45})$$

Tel que :

$\Delta\nu$  : L'écart spectral au centre de raie

$\gamma_C$ : La demi-largeur de raie à mi-hauteur

Dans un mélange moléculaire deux types de collisions pour lesquelles le coefficient d'élargissement diffère :

- ✓ élargissement causé par les collisions d'une molécule avec les autres espèces (avec les molécules d'air) caractérisées par un coefficient d'élargissement  $\gamma_{air}(T)$
- ✓ l'auto-élargissement lors de la collision entre deux molécules de même type  $\gamma_{self}(T)$

Le coefficient d'élargissement collisionnel peut s'écrire comme :

$$\gamma_C(T, P) = \gamma_{self0} \cdot \frac{P}{P_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\eta_{self}} + \gamma_{air} \cdot \frac{P_{air}}{P_0} \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\eta_{air}} \quad (\text{II. 46})$$

En le réécrivant en fonction de la pression totale et de la concentration C du composé étudié, nous obtenons:

$$\gamma_C(T, P) = \frac{P}{P_0} \cdot \left[ \gamma_{self0} \cdot C \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\eta_{self}} + \gamma_{air} \cdot (1 - C) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\eta_{air}} \right] \quad (\text{II. 47})$$

Et dans sa forme générale :

$$\gamma_C = \gamma_{C0} \frac{P}{P_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\eta} \quad (\text{II. 48})$$

L'équation (II.48) nous permet de voir aisément que lorsque la pression augmente, l'élargissement croît lui aussi en raison des collisions de plus en plus fréquentes. Cet élargissement est dit homogène tout comme l'élargissement naturel des raies.

### II.7. Règles de sélection :

Pour une molécule active en IR il faut que le moment dipolaire permanent  $\mu$  varie au cours d'une transition. Une transition vibrationnelle est observée si le moment de transition est différent de zéro ( $R_{v'v''} \neq 0$ )

$$R_{v'v''} = \int \psi_{vib}^* \mu \psi_{vib}'' dr \neq 0 \quad (\text{II. 55})$$

Dans les molécules mononucléaires ( $H_2, O_2, N_2 \dots$ ), Le moment dipolaire ne varie pas  $\Delta\mu = 0$ , car les atomes possèdent la même électronégativité (électronégativité c'est le pouvoir d'attirer les électrons.), ce qui conduit à  $R_{v'v'} = 0$  et toutes les transitions vibrationnelles sont interdites. Ces molécules n'émettent pas de spectre de vibration pure dans l'infrarouge.

Moment dipolaire varie linéairement avec la distance internucléaire cette variation développée en série de Taylor:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_{x=0} x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}\right)_{x=0} x^2 + \dots = \mu_0 + \mu_1 x + \dots \quad (\text{II. 56})$$

Avec :

$\mu_0$  : est le moment dipolaire en  $r = r_0$  et  $x = r - r_0$ .

Il est possible d'évaluer l'élément de matrice R du moment dipolaire en écrivant :

$$R_{x(v'v'')} = \mu_0 \int \psi_{v'}^* \psi_{v''} dx + \mu_1 \int \psi_{v'}^* x \psi_{v''} dx \quad (\text{II. 57})$$

Avec :  $\psi_{v'}$  est écrit pour  $\psi_{vib}(v')$  .

Le premier terme est nul suite aux relations d'orthogonalité de la fonction d'ondes vibrationnelles. si on pose  $y = \sqrt{a} x$ , on trouve :

$$R_{x(v'v'')} = \frac{\mu_1}{a} \int \psi_{v'}^* y \psi_{v''} dy \quad (\text{II. 58})$$

Avec :

$$\psi_{v'}(y) = N_{v'} e^{-\frac{y^2}{a}} H_{v'}(y) \quad (\text{II. 59})$$

$$\psi_{v''}(y) = N_{v''} e^{-\frac{y^2}{a}} H_{v''}(y) \quad (\text{II. 60})$$

Alors :

$$R_{x(v'v'')} = \frac{\mu_1 N_{v'} N_{v''}}{a} \int y H_{v'}(y) H_{v''}(y) e^{-y^2} dy \quad (\text{II. 61})$$

Si l'on considère la relation de récurrence que satisfont les polynômes d'Hermite, à savoir [16] :

$$y H_n(y) = \frac{1}{2} H_{n+1}(y) + n H_{n-1}(y) \quad (\text{II. 62})$$

Il vient :

$$R_{x(v'v'')} = \frac{\mu_1 N_{v'} N_{v''}}{a} \left[ \frac{1}{2} \int H_{v'}(y) H_{v''+1}(y) e^{-y^2} dy + v'' \int H_{v'}(y) H_{v''-1}(y) e^{-y^2} dy \right] \quad (\text{II. 63})$$

Le premier terme est nul sauf si  $v' = v + 1$ .

Le deuxième terme est nul sauf si  $v' = v - 1$ .

Le moment de transition n'est différent de zéro que :  $\Delta v = v' - v = \pm 1$

Donc, les règles de sélection pour la rotation-vibration :

$$\diamond \Delta v = 0, \pm 1$$

$$\diamond \Delta J = 0, \pm 1$$

- $\Delta v = 0$  : rotation pure
- $\Delta v = -1, \Delta J = \pm 1$  : Spectre d'émission.
- $\Delta v = +1, \Delta J = \pm 1$  : Spectre d'absorption.

Lors de l'absorption d'une radiation, les règles de sélection sont telles que  $\Delta v = +1$  pour la vibration mais pour la rotation  $\Delta J = \pm 1$ . La structure du spectre comporte deux branches, avec les notions suivantes :

1. La transition de  $J$  à  $J + 1$  : branche R (Riche).
2. La transition de  $J$  à  $J - 1$  : branche P (Pauvre).
3. La transition interdite  $\Delta J = 0$  : branche Q.

Une transition vibrationnelle soit observable si :

Tableau II.1. Règles de sélection rovibrationnelles.

Processus	Transition Rotationnelles	Rotationnelles	Vibrationnelles (Group Td)
Absorption	De même symétrie	$\Delta J = 0, \pm 1$	$\Gamma_v * \Gamma_{v'} \supset F_2$

Pour les molécules tétraédriques, on peut observer les transitions rovibrationnelles:

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



Références

Bibliographiques

# Références bibliographiques :

- [1] Jean Paul Champion. thèse PhD, université de Bourgogne, Dijon, France, (1978).
- [2] M. Rotger. « De la toupie sphérique a la toupie asymétrique ». Université de Bourgogne, 2004.  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00008051>
- [3] J.P. Champion, Can. J. Phys. 55 (1977) 1802.
- [4] J. Moret-Bailly, Cah. Phys. 15 (1961) 237.
- [5] J. Moret Bailly. Can. J. Phys, Volume 15, Issue 3. p: 344-354, (1965).  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(65\)90150-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(65)90150-5)
- [6] H. Pickett. J. Mol. Spectrosc, Volume 148, Issue 2, Pages 371-377, (1991).  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90393-O](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90393-O)
- [7] Jahn. Van Velck. Phys. Rev, 33 :467, (1929).  
<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.33.467>
- [8] N. Cheblal, M. Loete, and V. Boudon. J. Mol. Spectrosc, Volume 197, Issue 2. p:222–231, (1999).  
<https://doi.org/10.1006/jmsp.1999.7902>
- [9] O. Ouardi, A.Kaarour, and M.Meskine, J. Mol. Spectrosc. Volume 306, Pages 26-32. (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2014.10.004>
- [10] O. Ouardi, and A.Kaarour, J. Mol. Spectrosc. Volume 312, Pages 58-67. (2015).  
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2015.03.015>
- [11] O. Ouardi, and A.Kaarour, J. Mol. Spectrosc. Volume 312, Pages 58-67.(2015).  
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2015.03.015>
- [12] Mohamed Meskine, Abdelkrim Kaarour, Okkacha Ouardi. Can. J. Physics, , 95(6): 535- 47,(2017)  
<https://doi.org/10.1139/cjp-2016-0951>
- [13] M. Loete. Can. J. Phys, 61(8): 1242-1259. (1983).  
<https://doi.org/10.1139/p83-158>
- [14] Michel Loete. PhD thesis, université de Bourgogne, Dijon, France, (1984).
- [9] B.I.Zhilinskii, Opt. Spectrosc. Volume 156, Issues 7–8,p : 377-380 (1981).  
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(91\)90710-P](https://doi.org/10.1016/0375-9601(91)90710-P)
- [10] Wave H. Shaffer, Harald H. Nielsen, and L. H. Thomas. Phys. Rev. 56, 895. (November 1939).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.895>
- [11] J-P. Champion, G. Pierre, F. Michelot, and J. Moret Bailly. Can. J. Phys, 55. 512. (1977).  
<https://doi.org/10.1139/p77-070>
- [12] M. Loete. Can. J. Phys, 61(8): 1242-1259. (1983).  
<https://doi.org/10.1139/p83-158>
- [13] A.R. Edomnds. Angular Moment in Quantum Mechanics. Princeton University Press, (1982).  
<https://press.princeton.edu/books/paperback/9780691025896/angular-momentum-in-quantum-mechanics>



- [14] Fabien MARNAS , mesure du dioxyde de carbone (Co2) atmosphérique par lidar dial : préparation d'une future mission spatiale. thèse de doctorat de L'école polytechnique.(2010)  
<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00006030>
- [15] Emile Biément, spectroscopie moléculaire, structure moléculaire et analyse spectrale, 1 er éd.(2015)
- [16] Terki Hassain Mounir . These de Doctorat de l'université de Tlemcen. (1999)  
<http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/7316/1/Analyse-des-spectres-des-molecules-toupiques-spheriques-cas.pdf>
- [17] M.Meskine. Mémoire de Magister. Université D. Tahar Moulay de Saida. (2006).

# Chapitre III :

Spectroscopie à haute  
résolution de la S-Dayade  
 $\nu_1/\nu_3$  de la molécule  
 $184\text{OsO}_4$

## II.1.Rappel théorique :

$OsO_4$ , juste comme les autres molécules tétraédriques, possède quatre modes de vibration normaux:

- Un mode non dégénéré avec symétrie  $A_1(\nu_1)$ .
- Un doublement mode dégénéré avec symétrie  $E(\nu_2)$ .
- Deux triplements modes dégénérés avec symétrie  $F_2(\nu_3 \text{ et } \nu_4)$ .

Uniquement  $F_2$  les fondamentaux sont actifs dans l'infrarouge, en première approximation, mais les autres modes peuvent gagner une certaine intensité d'absorption par couplages avec les modes  $F_2$ . Pour  $\nu_1$  et  $\nu_3$ , les nombres d'ondes fondamentaux sont proches les uns des autres ( $964,9$  et  $960,7 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement, pour  $^{192}OsO_4$  .

Le modèle théorique décrit pour développer L'opérateur Hamiltonien est basé sur le formalisme tensoriel et des méthodes d'extrapolation vibrationnelle [1]. On peut considérer ici un système de polyades comprenant l'état fondamental,  $\nu_1 = 1$  et le niveau  $\nu_3 = 1$  comme un ensemble, afin d'effectuer un ajustement global des paramètres de l'Hamiltoniens effectif pour tous ces niveaux. Ainsi, nous avons besoin des Hamiltoniens effectifs suivants:

- Hamiltonien effectif de l'état fondamental

$$H^{<GS>} = H_{\{GS\}}^{<GS>} \quad (\text{III. 1})$$

- Hamiltonien effectif la S-dyade  $\nu_1 / \nu_3$

$$H^{<\nu_1/\nu_3>} = H_{\{GS\}}^{<\nu_1/\nu_3>} + H_{\{\nu_1/\nu_3\}}^{<\nu_1/\nu_3>} \quad (\text{III. 2})$$

Un opérateur de moment dipolaire pour  $\nu_1 / \nu_3$  est développé dans le de la même manière que celui de l'Hamiltonien. Il est développé à l'ordre pour cette dyade d'étirement, en donnant qu'un seul paramètre qui est la dérivée du moment dipolaire de  $\nu_3$  . [2]

Nous utilisons ici une base vibratoire limitée aux modes  $\nu_1$  et  $\nu_3$ :

$$|\Psi_{\nu}^{(c_{\nu})}> = |(\Psi_{\nu_1=1}^{(A_1)} \otimes \Psi_{\nu_3=1}^{(l_3=1, F_2)})^{(c_{\nu})}> \quad (\text{III. 3})$$

C'est-à-dire que nous utilisons une fonction d'onde d'oscillateur harmonique tridimensionnel pour le mode triplement dégénéré  $\nu_3$  avec une impulsion angulaire vibrationnelle  $l_3$  et une impulsion unidimensionnelle pour le mode  $\nu_1$ .

## III.2. Méthode d'analyse et Logiciels utilisés :

### III.2.1. Méthode d'analyse :

En générale, les valeurs observées des grandeurs à analyser et leur précision ont des ordres très variables. Pour déterminer les paramètres de l'Hamiltonien (ou du moment dipolaire) ; on utilise dans la plupart des cas la méthode des moindres carrés pondérées, qui est souvent utiliser en spectroscopie moléculaire. [3]

Cette méthode qui nous permet de minimiser une quantité dépendante des énergies de transition observées et des paramètres de l'Hamiltonien. Qui s'écrit sous la forme :

$$Q = \sum_{i=1}^N \left( \frac{{}^{(o)}E_i - {}^{(c)}E_i}{\Delta E_i} \right)^2 + \sum_{j=1}^n \left( \frac{{}^{(o)}t_j - {}^{(c)}t_j}{\Delta t_j} \right)^2 \quad (\text{III-4})$$

Où ces termes représentent respectivement :

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

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

$\Delta E_i$  : L'estimation de l'incertitude de la transition observée.

$N$  : Le nombre des transitions utilisées.

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

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

$\Delta t_j$  : L'estimation de l'incertitude du paramètre observé.

$n$  : Le nombre total des paramètres utilisés.

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

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

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

$${}^{(c)}t_l^{n+1} = {}^{(c)}t_l^n + d^{(c)}t_l \quad (\text{III-6})$$

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

$$E. Q. M = \sqrt{\left(\frac{\sum_{i=1}^N p_i^{(oc)} E_i^2}{\sum_{i=1}^N p_i}\right)} \quad (\text{III-7})$$

Où les  $P_i$  : Sont les poids donnés par :

$$p_i = \frac{1}{\Delta E_i^2} \quad (\text{III-8})$$

### III.2.2. Description de logiciel STDS :

Le logiciel STDS (Spherical Top Data Software) est un ensemble de programmes développé à Dijon, l'université de Bourgogne. Dans le but d'étudier les molécules tétraédriques  $XY_4$  (groupe ponctuel  $T_d$ ). Il contient sept (7) répertoire, comme il est indiqué ci-dessous. [4]

1. **bin/** : Contient les exécutables (les programmes compilés en fortran seulement).
2. **ctrp/** : Contient les fichiers de contrôle pour l'ajustement disposé par la molécule.
3. **exp/** : Contient les fichiers de tache disposés par la molécule et par le type de transition.
4. **gtd/** : Contient les éléments nécessaires pour le calcul des éléments matriciels.
5. **para/** : Contient les paramètres de l'Hamiltonien, moment dipolaire et la polarisabilité disposés par la molécule.
6. **Prog /**: Contient trois sous répertoires
  - a. **Exe** : Il contient tous les exécutables (Compilation de tous les programmes de paquet après l'installation , TDS\_PARAMETER\_199 qui contient toute une rangée du programme fortran. Il est adapté pour exécuter les jobs fournis dans cette version. Dossiers d'exag et de passx qui emploient par les jobs.
  - b. **ppr** : Contient les fichiers F77 des différents programmes principaux.
  - c. **ssp** : Contient les sources F77 des sous programmes (subroutines) et des différentes fonctions.

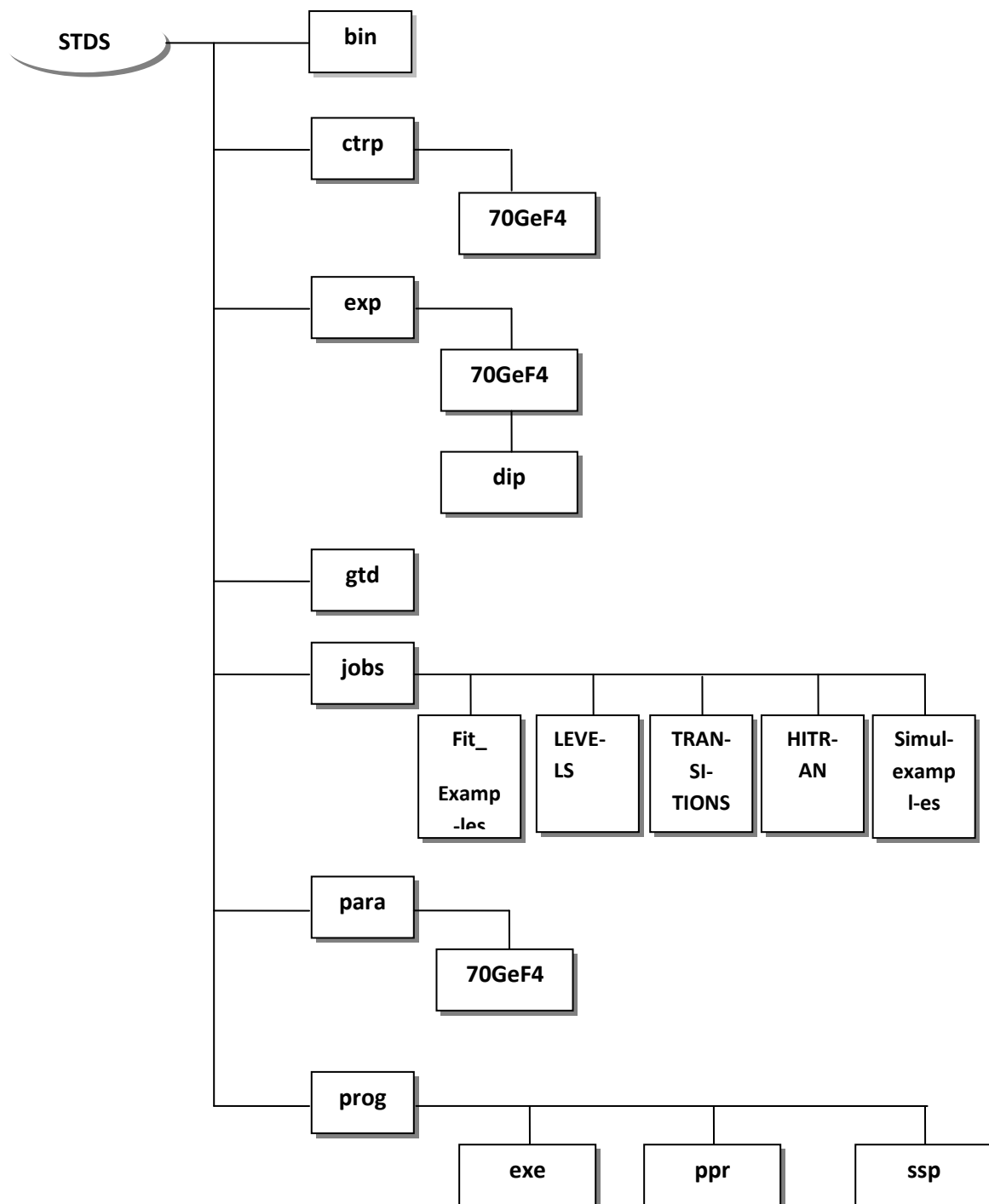


Figure III.1. La structure des répertoires de STDS.

On peut le schématiser par l'organigramme suivant :

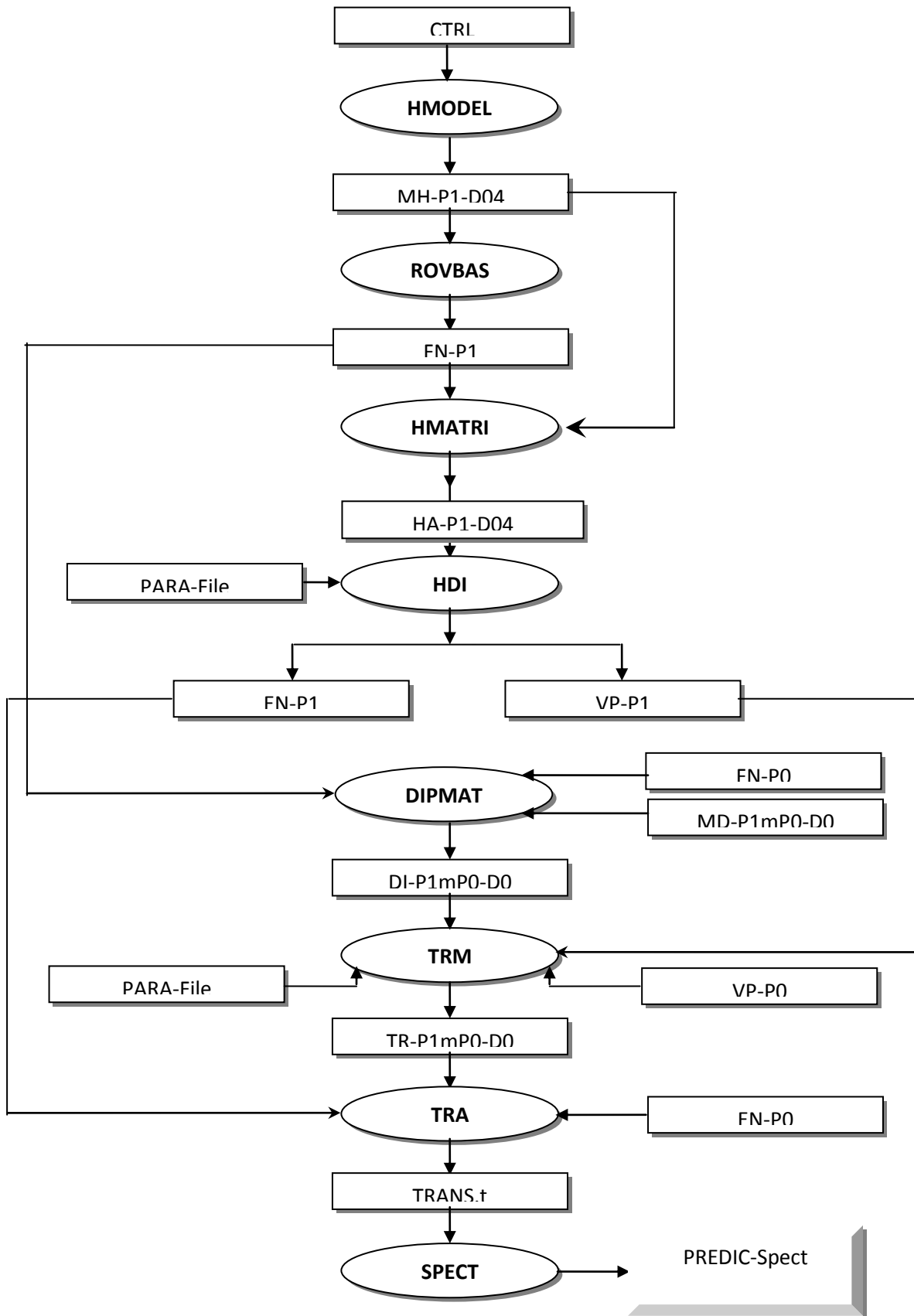


Figure III.2. Organigramme des programmes utilisés dans le calcul.

Dans ce qui suit, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus lors de calcul du spectre des transitions rovibrationnelles de S-Dyade  $\nu_1/\nu_3$  de la molécule  $^{184}\text{OsO}_4$ .

### **III.3. Prédiction du spectre IR de la S-Dyade $\nu_1/\nu_3$ de la molécule $^{184}\text{OsO}_4$ :**

#### **III.3.1. Résultats et discussion :**

Pour calculer les fréquences du spectre infrarouge de S-Dyade  $\nu_1/\nu_3$  de la molécule  $^{184}\text{OsO}_4$ , on utilise un jeu de paramètres de l'Hamiltonien relatifs à cette bande. Ce jeu de paramètres est déterminé par M. Louvriot et al [5].

L'Hamiltonien est développé à l'ordre :

- Six pour le niveau de base GS.
- Cinq pour la S-Dyade

Pour cet ordre, on utilise 37 paramètres :

- Dix paramètres relatifs au niveau de base.
- Quatre paramètres de niveau  $\nu_1$ .
- Six paramètres d'interaction entre  $\nu_1$  et  $\nu_3$ .
- Dix-sept paramètres de niveau  $\nu_3$ .

Les valeurs de ces paramètres reportés dans le Tableau **III.1** :

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

I: Indice permettant de numéroter les différents paramètres

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

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

$m_S$ : Le nombre de fois que  $\hat{a}^-$  été couplé pour former un tenseur de symétrie  $\Gamma_2$ .

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

$H_{mn}$  : Le degré de polynôme rovibrationnel.



Tableau III.1 : Les paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande *S-Dayade* de la molécule  $^{184}\text{OsO}_4$

i	$\Omega(K, n \Gamma)$	$n_s \Gamma_1$	$m_s \Gamma_2$	$\Gamma$ Hdm	Value/cm-1	St.Dev./cm-1
1	2(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 02	0.13489628558E+00	0.0000000E+00
2	4(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 04	-0.27272238705E-07	0.0000000E+00
3	4(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1 04	-0.14063502350E-08	0.0000000E+00
4	6(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 06	-0.86285563672E-13	0.0000000E+00
5	6(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1 06	0.43964762573E-13	0.0000000E+00
6	6(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1 06	0.80219960881E-15	0.0000000E+00
7	8(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.73263880190E-17	0.0000000E+00
8	8(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
9	8(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
10	8(8,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
11	0(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1 20	0.97065759403E+03	0.1918686E+01
12	2(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1 22	-0.10395733081E-03	0.0000000E+00
13	4(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
14	4(4,0A1)	1000A1	1000A1	A1 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
15	2(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2 22	0.28354579549E-03	0.4306767E-04
16	3(3,0F2)	1000A1	0010F2	F2 23	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
17	4(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
18	4(4,0F2)	1000A1	0010F2	F2 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
19	5(3,0F2)	1000A1	0010F2	F2 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
20	5(5,0F2)	1000A1	0010F2	F2 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
21	0(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1 20	0.96286836121E+03	0.3302730E-01
22	1(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1 21	0.74290653464E-01	0.3860505E-04
23	2(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1 22	-0.17045353455E-03	0.0000000E+00
24	2(2,0E )	0010F2	0010F2	E 22	0.21468114628E-04	0.0000000E+00
25	2(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2 22	-0.92157702739E-04	0.0000000E+00
26	3(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1 23	0.88665427047E-08	0.0000000E+00
27	3(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1 23	-0.21966771395E-07	0.0000000E+00
28	4(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1 24	0.12736122496E-08	0.0000000E+00
29	4(2,0E )	0010F2	0010F2	E 24	-0.22660149027E-08	0.0000000E+00
30	4(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2 24	0.20770179109E-08	0.0000000E+00
31	4(4,0A1)	0010F2	0010F2	A1 24	-0.35417848993E-09	0.0000000E+00
32	4(4,0E )	0010F2	0010F2	E 24	0.35499653344E-08	0.0000000E+00
33	4(4,0F2)	0010F2	0010F2	F2 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
34	5(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
35	5(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
36	5(5,0F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
37	5(5,1F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00

Ce jeu de paramètres nous a permis d'obtenir un spectre dans la fenêtre  $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$ , pour une valeur maximale de nombre quantique rotationnel  $J_{\text{max}} = 99$ , avec un écart quadratique moyen de  $0,887 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

Tableau III.2. Informations sur le spectre IR de la bande S-Dayade de la molécule  $^{184}\text{OsO}_4$

Nombre de transitions calculées	3656
Première transition	937.301143 1.67E-03 P 100 A1
Transition la plus intense	969.236741 3.54E-01 R 27 A1
Dernière transition	984.356479 3.61E-03 R 98 A2
$J_{\text{max}}$	100
Intensité sommet	$0.26 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

Le spectre de cette bande, de fait que seuls les niveaux rovibrationnels  $A_1$  et  $A_2$  sont permis, est moins dense et plus facile à analyser que celui des molécules octaédriques.

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

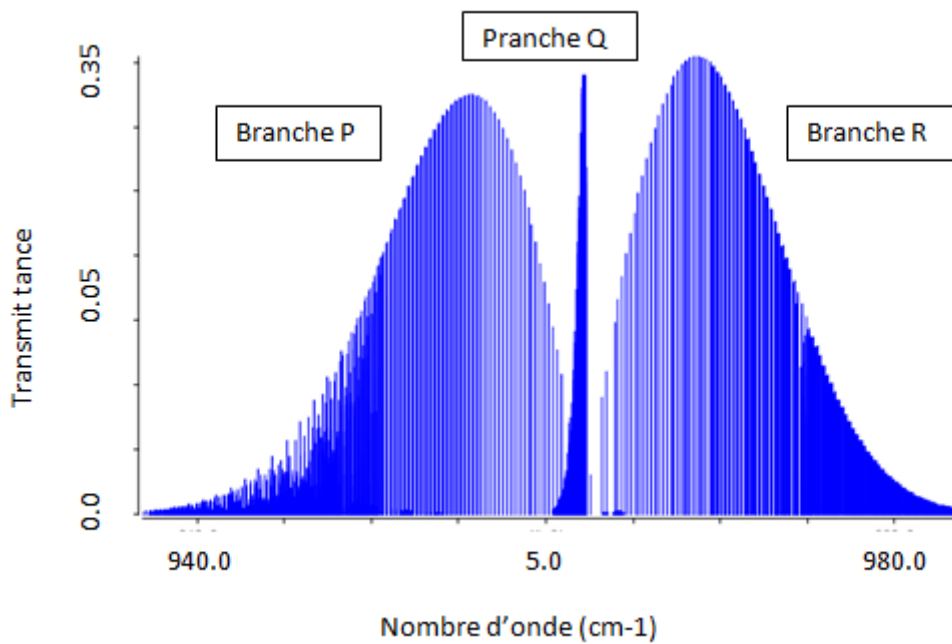


Figure III.3. Spectre des transitions rovibrationnelles de la S-Dayade  $\nu_1/\nu_3$  de la molécule  $^{184}\text{OsO}_4$

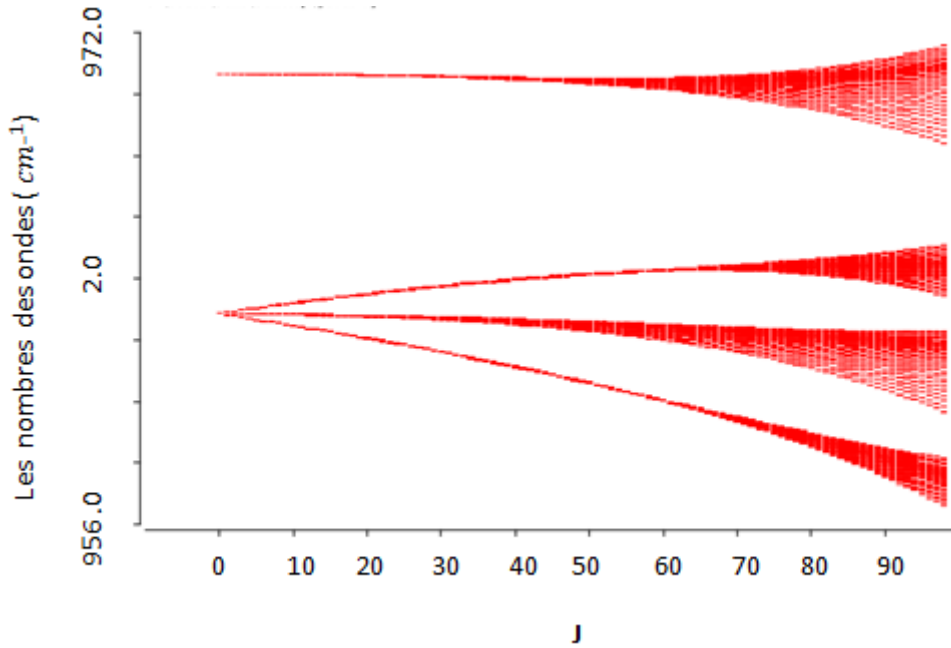


Figure III.4. Répartitions des niveaux des énergies de la *S*-Dayade de la molécule  $^{184}\text{OsO}_4$

Ces niveaux sont calculés par la relation :

$$E_{\text{red}} = E - B_0 J(J + 1) + \dots \quad (\text{III. 9})$$

$$\tilde{\nu}_{\text{red}}^c = \tilde{\nu}^c - \sum_{\Omega} t_{\{GS\}\{GS\}}^{\Omega(0,0A_1)A_1A_1} \cdot (J(J + 1))^{\frac{\Omega}{2}} \quad (\text{III. 10})$$

$$\tilde{\nu}_{\text{red}}^c = \frac{E}{hc} - B_0 J(J + 1) + D_0 J^2 (J + 1)^2 + \dots \quad (\text{III. 11})$$

G. Pierre et al [6], grâce à l'analyse IR ont déterminés la valeur numérique de la constante rotationnelle  $B_0$  qui vaut :

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 C I_0} = (0,13489628558\text{E} + 00 \pm 0,0000000\text{E} + 00)\text{cm}^{-1} \quad (\text{III. 12})$$

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

$$t_{\{0\}\{0\}}^{2(0,0A_1)A_1A_1} = B_0 = 0,13489628558\text{E} + 00\text{cm}^{-1} \quad (\text{III. 8})$$

### III.3.2. Prédiction du spectre IR de la S-Dyade $\nu_1/\nu_3$ de la molécule $^{184}\text{OsO}_4$

Ensuite, on peut prédire l'origine des transitions rovibrationnelles de ce spectre. Cela veut dire, qu'on peut attribuer les caractéristiques d'une raie calculée à une raie observée.

Dans le tableau(III. 3), nous reportons un ensemble de transitions rovibrationnelles appartenant au spectre calculé de la S-Dayade  $\nu_1/\nu_3$  de la molécule  $^{184}\text{OsO}_4$ .

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  $\text{atm}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ .
- **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**: l'indice de niveau vibrationnel inférieur et supérieur respectivement.
- **8<sup>ème</sup> colonne**: pourcentage de vibration de niveau inférieur et supérieur respectivement.
- **12<sup>ème</sup> colonne**: L'énergie de niveau inférieur.













### III.4. Spectres infrarouge de la S-Dayade $\nu_1/\nu_3$ des isotopes $^{186}\text{OsO}_4$ , $^{187}\text{OsO}_4$ et $^{188}\text{OsO}_4$ :

Dans cette partie du travail, on s'est proposé de comparer le spectre calculé la S-Dayade de  $^{184}\text{OsO}_4$  à celui des isotopes  $^{186}\text{OsO}_4$ ,  $^{187}\text{OsO}_4$  et  $^{188}\text{OsO}_4$ , [6]

Nous avons utilisé un ensemble de paramètres relatifs à cette bande pour les différents isotopes, qui nous ont permis de calculer et de prédire le spectre complet de la bande S-Dayade de ces molécules dans la fenêtre ( $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$ ), pour une valeur maximale de nombre quantique rotationnel  $J_{max} = 99$ , avec un écart quadratique moyen de  $0,887 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , et  $0,577 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  pour l'isotope  $^{188}\text{OsO}_4$ .

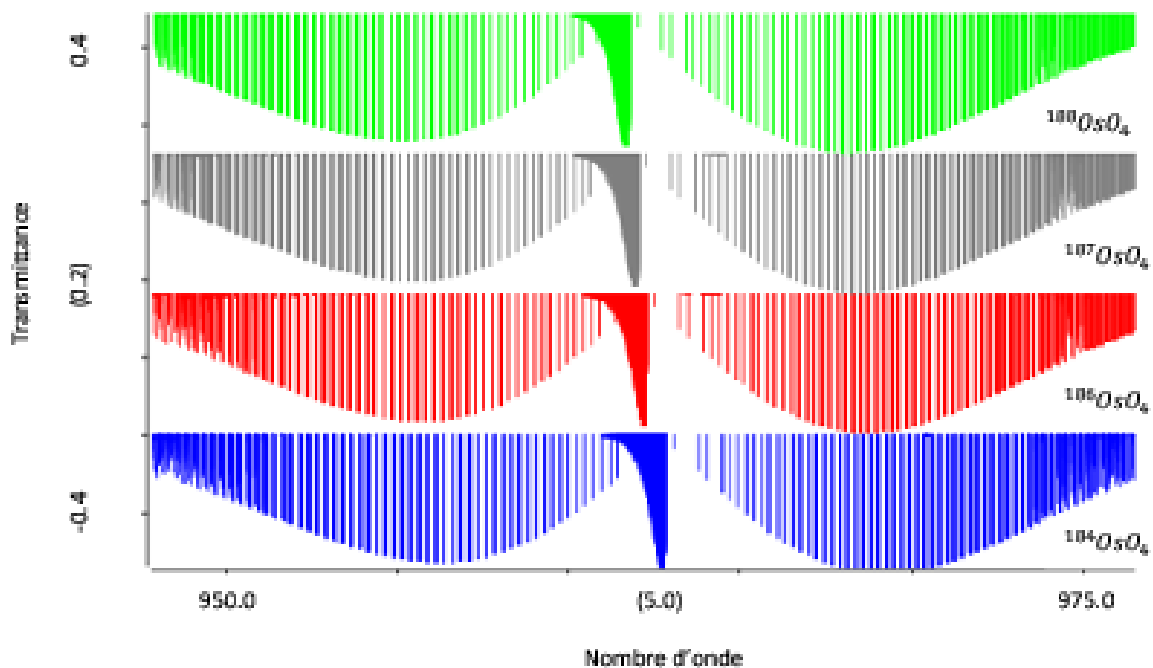


Figure III.5. Spectres des transitions rovibrationnelles de la S-Dayade  $\nu_1/\nu_3$  des molécules  $^{184}\text{OsO}_4$ ,  $^{186}\text{OsO}_4$ ,  $^{187}\text{OsO}_4$ ,  $^{188}\text{OsO}_4$ .

➤ Pour  $^{186}\text{OsO}_4$  :

Tableau III-4. Les paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande *S-Dayade* de la molécule  $^{186}\text{OsO}_4$ .

i	$\Omega(K, n \Gamma)$	$n_s \Gamma_1$	$m_s \Gamma_2$	$\Gamma$ Hdm	Value/cm-1	St.Dev./cm-1
1	2(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 02	0.13489628558E+00	0.0000000E+00
2	4(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 04	-0.27272238705E-07	0.0000000E+00
3	4(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1 04	-0.14063502350E-08	0.0000000E+00
4	6(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 06	-0.86285563672E-13	0.0000000E+00
5	6(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1 06	0.43964762573E-13	0.0000000E+00
6	6(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1 06	0.80219960881E-15	0.0000000E+00
7	8(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.73263880190E-17	0.0000000E+00
8	8(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
9	8(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
10	8(8,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
11	0(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1 20	0.96477824286E+03	0.0000000E+00
12	2(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1 22	-0.19000000000E-03	0.0000000E+00
13	4(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1 24	-0.20000000000E-08	0.0000000E+00
14	4(4,0A1)	1000A1	1000A1	A1 24	0.23179696951E-09	0.0000000E+00
15	2(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2 22	0.80000000000E-04	0.3246348E-04
16	3(3,0F2)	1000A1	0010F2	F2 23	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
17	4(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
18	4(4,0F2)	1000A1	0010F2	F2 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
19	5(3,0F2)	1000A1	0010F2	F2 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
20	5(5,0F2)	1000A1	0010F2	F2 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
21	0(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1 20	0.96233567818E+03	0.1512890E-01
22	1(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1 21	0.73578442667E-01	0.5197960E-04
23	2(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1 22	-0.17048853956E-03	0.0000000E+00
24	2(2,0E )	0010F2	0010F2	E 22	0.21717744688E-04	0.0000000E+00
25	2(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2 22	-0.92263410731E-04	0.0000000E+00
26	3(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1 23	0.10158611584E-07	0.0000000E+00
27	3(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1 23	-0.24622112855E-07	0.0000000E+00
28	4(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1 24	0.30356487074E-09	0.0000000E+00
29	4(2,0E )	0010F2	0010F2	E 24	-0.78571375072E-09	0.0000000E+00
30	4(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2 24	0.44353847670E-09	0.0000000E+00
31	4(4,0A1)	0010F2	0010F2	A1 24	-0.81338281859E-10	0.0000000E+00
32	4(4,0E )	0010F2	0010F2	E 24	0.13292997865E-08	0.0000000E+00
33	4(4,0F2)	0010F2	0010F2	F2 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
34	5(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
35	5(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
36	5(5,0F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
37	5(5,1F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00

➤ Pour  $^{187}\text{OsO}_4$  :

Tableau III-5. Les paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande *S-Dayade* de la molécule  $^{187}\text{OsO}_4$ .

<i>i</i>	$\Omega(K, n \Gamma)$	$n_s \Gamma_1$	$m_s \Gamma_2$	$\Gamma$ Hdm	Value/cm-1	St.Dev./cm-1
1	2(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 02	0.13489628558E+00	0.0000000E+00
2	4(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 04	-0.27272238705E-07	0.0000000E+00
3	4(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1 04	-0.14063502350E-08	0.0000000E+00
4	6(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 06	-0.86285563672E-13	0.0000000E+00
5	6(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1 06	0.43964762573E-13	0.0000000E+00
6	6(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1 06	0.80219960881E-15	0.0000000E+00
7	8(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.73263880190E-17	0.0000000E+00
8	8(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
9	8(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
10	8(8,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
11	0(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1 20	0.96509751736E+03	0.0000000E+00
12	2(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1 22	-0.19000000000E-03	0.4540600E-06
13	4(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1 24	-0.20000000000E-08	0.1226031E-09
14	4(4,0A1)	1000A1	1000A1	A1 24	0.23179696951E-09	0.0000000E+00
15	2(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2 22	0.80000000000E-04	0.2082636E-05
16	3(3,0F2)	1000A1	0010F2	F2 23	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
17	4(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
18	4(4,0F2)	1000A1	0010F2	F2 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
19	5(3,0F2)	1000A1	0010F2	F2 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
20	5(5,0F2)	1000A1	0010F2	F2 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
21	0(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1 20	0.96206924010E+03	0.1512590E-01
22	1(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1 21	0.73230938308E-01	0.4968490E-04
23	2(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1 22	-0.17048853956E-03	0.0000000E+00
24	2(2,0E )	0010F2	0010F2	E 22	0.21717744688E-04	0.0000000E+00
25	2(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2 22	-0.92263410731E-04	0.0000000E+00
26	3(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1 23	0.10158611584E-07	0.0000000E+00
27	3(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1 23	-0.24622112855E-07	0.0000000E+00
28	4(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1 24	0.30356487074E-09	0.0000000E+00
29	4(2,0E )	0010F2	0010F2	E 24	-0.78571375072E-09	0.0000000E+00
30	4(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2 24	0.44353847670E-09	0.0000000E+00
31	4(4,0A1)	0010F2	0010F2	A1 24	-0.81338281859E-10	0.0000000E+00
32	4(4,0E )	0010F2	0010F2	E 24	0.13292997865E-08	0.0000000E+00
33	4(4,0F2)	0010F2	0010F2	F2 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
34	5(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
35	5(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
36	5(5,0F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
37	5(5,1F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00

➤ Pour  $^{188}\text{OsO}_4$  :

Tableau III-6. Les paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande *S-Dayade* de la molécule  $^{188}\text{OsO}_4$ .

i	$\Omega(K, n \Gamma)$	$n_s \Gamma_1$	$m_s \Gamma_2$	$\Gamma$ Hdm	Value/cm-1	St.Dev./cm-1
1	2(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 02	0.13489628558E+00	0.0000000E+00
2	4(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 04	-0.27272238705E-07	0.0000000E+00
3	4(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1 04	-0.14063502350E-08	0.0000000E+00
4	6(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 06	-0.86285563672E-13	0.0000000E+00
5	6(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1 06	0.43964762573E-13	0.0000000E+00
6	6(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1 06	0.80219960881E-15	0.0000000E+00
7	8(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.73263880190E-17	0.0000000E+00
8	8(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
9	8(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
10	8(8,0A1)	0000A1	0000A1	A1 08	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
11	0(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1 20	0.96541679187E+03	0.3661589E-03
12	2(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1 22	-0.19000000000E-03	0.4540600E-06
13	4(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1 24	-0.20000000000E-08	0.1226031E-09
14	4(4,0A1)	1000A1	1000A1	A1 24	0.23179696951E-09	0.0000000E+00
15	2(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2 22	0.80000000000E-04	0.3878463E-05
16	3(3,0F2)	1000A1	0010F2	F2 23	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
17	4(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
18	4(4,0F2)	1000A1	0010F2	F2 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
19	5(3,0F2)	1000A1	0010F2	F2 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
20	5(5,0F2)	1000A1	0010F2	F2 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
21	0(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1 20	0.96180501713E+03	0.7176749E-04
22	1(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1 21	0.72876238233E-01	0.3935268E-05
23	2(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1 22	-0.17152434719E-03	0.9590053E-07
24	2(2,0E )	0010F2	0010F2	E 22	0.23202286893E-04	0.1749385E-06
25	2(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2 22	-0.90121342648E-04	0.1966127E-06
26	3(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1 23	0.51711930341E-08	0.8080508E-09
27	3(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1 23	-0.17081742760E-07	0.6020461E-09
28	4(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1 24	0.30356487074E-09	0.0000000E+00
29	4(2,0E )	0010F2	0010F2	E 24	0.60348987179E-09	0.7812583E-10
30	4(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2 24	-0.85023259106E-10	0.6781731E-10
31	4(4,0A1)	0010F2	0010F2	A1 24	0.17847279345E-09	0.2772657E-10
32	4(4,0E )	0010F2	0010F2	E 24	0.19486455560E-09	0.2930807E-10
33	4(4,0F2)	0010F2	0010F2	F2 24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
34	5(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
35	5(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
36	5(5,0F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
37	5(5,1F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
36	5(5,0F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
37	5(5,1F1)	0010F2	0010F2	F1 25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00

Après calcul des spectres de la S-Dayade des différents isotopes, on a pu tirer les informations regroupées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.7.** Table d'information pour les différents spectres des transitions rovibrationnelles de la S-Dayade  $\nu_1/\nu_3$  des molécules  $^{184}OsO_4$ ,  $^{186}OsO_4$ ,  $^{187}OsO_4$ ,  $^{188}OsO_4$ .

Isotope	Nombre de transitions calculées	4162
$^{186}OsO_4$	Première transition	936.892204 1.08E-03 P 100 A2
	Transition la plus intense	968.714010 3.54E-01 R 27 A1
	dernière transition	983.858089 3.62E-03 R 98 A2
	$J_{max}$	99
	Intensité sommet	$0.26E+03cm^{-2}. atm^{-1}$
$^{187}OsO_4$	Nombre de transitions calculées	3766
	Première transition	936.270562 1.05E-03 P 100 A2
	Transition la plus intense	968.452344 3.54E-01 R 27 A1
	dernière transition	983.607991 3.62E-03 R 98 A2
	$J_{max}$	99
	Intensité sommet	$0.27E+03cm^{-2}. atm^{-1}$
$^{188}OsO_4$	Nombre de transitions calculées	3534
	Première transition	936.008808 1.09E-03 P 100 A2
	Transition la plus intense	968.192610 3.54E-01 R 27 A2
	dernière transition	983.338554 3.62E-03 R 98 A2
	$J_{max}$	99
	Intensité sommet	$0.27E+03cm^{-2}. atm^{-1}$

Cette figure montre bien que les spectres de la S-Dayde des différents isotopes ont la même forme et ils sont moins denses. On remarque aussi que le centre de bandes est différent pour les différents spectres, ceci est dû aux masses des isotopes 184, 186, 187 et 187.

**Tableau III.8.** Centres de bandes  $\nu_1$  et  $\nu_3$  pour les isotopes  $^{184}OsO_4$ ,  $^{186}OsO_4$ ,  $^{187}OsO_4$ ,  $^{188}OsO_4$ .

	$\nu_1$	$\nu_3$
$^{184}OsO_4$	0.97065759403E+03	0.96286836121E+03
$^{186}OsO_4$	0.96477824286E+03	0.96233567818E+03
$^{187}OsO_4$	0.96509751736E+03	0.96206924010E+03
$^{188}OsO_4$	0.96541679187E+03	0.96180501713E+03




Références  
Bibliographiques


# Références bibliographiques :

- [1] N. Kaltsoyannis. Relativistic effects in inorganic and organometallic chemistry. *Journal of the Chemical Society (Dalton Transactions)* 1996:1–11.  
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1997/dt/a605473k#!divAbstract>
- [2] Champion JP, Loëte M, Pierre G. Spherical top spectra. In: Rao KN, Weber A, editors. *Spectroscopy of the Earth's atmosphere and interstellar medium*. San Diego: Academic Press; 1992. p. 339–422.  
<https://www.elsevier.com/books/spectroscopy-of-the-earths-atmosphere-and-interstellar-medium/rao/978-0-12-580645-9>
- [3] M. Loete, Thèse d'état, Université de Bourgogne, Dijon, France, (1961).
- [4] Ch. Wenger and J.-P. Champion, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Volume 59, Issues 3–5, p: 471-480 (1998).  
[https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(97\)00106-4](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(97)00106-4)
- [5] M. Louviot, V. Boudon, L. Manceron, P. Roy and D. Balcon, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Volume 113, issue: 02. p: 119-127, (2012).  
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2011.10.004>
- [6] S. R. McDowell, L.J. Leon, Radziemski, H. Flicker, H. W. Galbraith, R. C. Kennedy, N. G. Nereson, B. J. Krohn, J. P. Aldridge, and J. D. King, *J. Chem. Phys.* **69**, 1513 (1978).  
<https://doi.org/10.1063/1.436778>





Conclusion  
générale



## Conclusion générale:

Dans cette étude, nous avons entrepris une prédiction du spectre infrarouge de la S-Dayade  $\nu_1/\nu_3$  de la molécule  $^{184}\text{OsO}_4$ , dans la région  $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$ , en utilisant les propriétés symétriques des molécules tétraédrique dans l'écriture de l'Hamiltonien moléculaire et le logiciel STDS.

Pour calculer les fréquences du spectre infrarouge de S-Dayde  $\nu_1/\nu_3$  de la molécule  $^{184}\text{OsO}_4$ , on a utilisé un jeu de paramètres de l'Hamiltonien relatif à cette bande.

- Six paramètres pour le niveau de base GS.
- Cinq paramètres pour la S-Dayade

Pour cet ordre, on utilise 37 paramètres :

- Dix paramètres relatifs au niveau de base.
- Quatre paramètres de niveau  $\nu_1$ .
- Six paramètres d'interaction entre  $\nu_1$  et  $\nu_3$ .
- Dix-sept paramètres de niveau  $\nu_3$ .

Ce jeu de paramètres nous a permis d'obtenir un spectre dans la fenêtre  $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$ , pour une valeur maximale de nombre quantique rotationnel  $J_{max} = 99$ , avec un écart quadratique moyen de  $0,887.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

Dans une deuxième partie de ce travail, on s'est proposé de comparer le spectre calculé de la S-Dayade de  $^{184}\text{OsO}_4$  à celui des isotopes  $^{186}\text{OsO}_4$ ,  $^{187}\text{OsO}_4$  et  $^{188}\text{OsO}_4$ , où nous avons utilisé un ensemble de paramètres relatifs à cette bande pour les différents isotopes, qui nous ont permis de calculer et de prédire le spectre complet de cette bande pour ces molécules dans la fenêtre ( $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$ ), pour une valeur maximale de nombre quantique rotationnel  $J_{max} = 99$ , avec un écart quadratique moyen de  $0,887.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , et  $0,577.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  pour l'isotope  $^{188}\text{OsO}_4$ .

On a remarqué que les spectres de la S-Dayde des différents isotopes ont la même forme et ils sont moins denses. On a remarqué aussi, que le centre de bandes est différent pour les différents spectres, ceci est dû aux masses des isotopes 184, 186, 187 et 188.

Comme perspectives, nous pouvons dans l'avenir faire une étude théorique du centre de bande de ces isotopes.

**Résumé.** Dans cette étude, nous avons entrepris une prédiction du spectre infrarouge de la S-Dayde  $\nu_1/\nu_3$  de la molécule  $^{184}\text{OsO}_4$ , dans la région  $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$ , en utilisant les propriétés symétriques des molécules tétraédrique dans l'écriture de l'Hamiltonien moléculaire et le logiciel STDS. On a utilisé un jeu de 37 paramètres de l'Hamiltonien. (10 relatifs au niveau de base, 04 relatifs au niveau  $\nu_1$ , 06 relatifs au niveau  $\nu_1/\nu_3$  et 17 paramètres de niveau  $\nu_3$ ). Ce jeu de paramètres nous a permis d'obtenir un spectre dans la fenêtre  $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$ , pour une valeur maximale de nombre quantique rotationnel  $J_{max} = 99$ , avec un écart quadratique moyen de  $0,887. 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Dans une deuxième partie de ce travail, on s'est proposé de comparer le spectre calculé de la S\_Dayde de  $^{184}\text{OsO}_4$  à celui des isotopes  $^{186}\text{OsO}_4$ ,  $^{187}\text{OsO}_4$  et  $^{188}\text{OsO}_4$ , où nous avons utilisé un ensemble de paramètres relatifs à cette bande pour les différents isotopes, qui nous ont permis de calculer et de prédire le spectre complet de cette bande pour ces molécules dans la fenêtre ( $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$ ), pour une valeur maximale de nombre quantique rotationnel  $J_{max} = 99$ , avec un écart quadratique moyen de  $0,887. 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , et  $0,577. 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  pour l'isotope  $^{188}\text{OsO}_4$ . On a remarqué que les spectres de la S-Dayde des différents isotopes ont la même forme et ils sont moins denses. On a remarqué aussi, que le centre de bandes est différent pour les différents spectres, ceci est dû aux masses des isotopes 184, 186, 187 et 188.

**Mots clé:**  $^{184}\text{OsO}_4$ , Spectroscopie infrarouge, formalisme tétraédrique tensoriel, EQM, XTDS et SPVIEW.

**Abstract.** In this study, we undertook a prediction of the infrared spectrum of the S-Dayde  $\nu_1/\nu_3$  of the molecule  $^{184}\text{OsO}_4$ , in the region  $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$ , using the properties symmetric of tetrahedral molecules in the writing of the molecular Hamiltonian and the STDS software. We used a set of 37 parameters from the Hamiltonian. (10 relating to the basic level, 04 relating to the level  $\nu_1$ , 06 relating to the level  $\nu_1/\nu_3$  and 17 parameters of level  $\nu_3$ ). This set of parameters allowed us to obtain a spectrum in the window  $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$ , for a maximum value of rotational quantum number  $J_{max} = 99$ , with a mean square deviation of  $0,887. 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . In a second part of this work, we proposed to compare the calculated spectrum of the S\_Dayde of  $^{184}\text{OsO}_4$  to that of the isotopes  $^{186}\text{OsO}_4$ ,  $^{187}\text{OsO}_4$  and  $^{188}\text{OsO}_4$ , where we used a set of parameters relating to this band for the different isotopes, which allowed us to calculate and predict the full spectrum of this band for these molecules in the window ( $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$ ), for a maximum value of rotational quantum number  $J_{max} = 99$ , with a mean square deviation of  $0,887. 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  and  $0,577. 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  for the isotope  $^{188}\text{OsO}_4$ . We have noticed that the S-Dayde spectra of the different isotopes have the same shape and are less dense. We also noticed that the center of the bands is different for the different spectra; this is due to the masses of isotopes 184, 186, 187 and 188.

**Keywords:**  $^{184}\text{OsO}_4$ , high-resolution infrared spectra, tetrahedral tensorial formalism, RMS, XTDS and SPVIEW.

**ملخص في هذه الدراسة ، قمنا بتنبؤ طيف الأشعة تحت الحمراء لـ  $\nu_1/\nu_3$  للجزيء  $^{184}\text{OsO}_4$  في المنطقة  $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$  باستخدام الخصائص متمائل من جزيئات رباعي السطوح في كتابة معامل هاميلتون الجزيئي وبرنامج STDS استخدمنا مجموعة من 37 معامل هاميلتون (10 تتعلق بالمستوى الأساسي ، 04 تتعلق بالمستوى  $\nu_1$  ، 06 ،  $\nu_1/\nu_3$  والمستوى  $\nu_3$  و 17 معاملات من المستوى  $\nu_3$  ) . سمحت لنا هذه المجموعة من المعلمات بالحصول على طيف في النافذة  $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$  لقيمة قصوى لكمية الكم الدورانية ،  $J_{max} = 99$  مع متوسط انحراف مربع  $0,887. 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  في الجزء الثاني من هذا العمل ، اقترحنا مقارنة الطيف المحسوب من S\_Dayde من  $^{184}\text{OsO}_4$  إلى نظائر  $^{186}\text{OsO}_4$  ،  $^{187}\text{OsO}_4$  و  $^{188}\text{OsO}_4$  حيث استخدمنا مجموعة من المعلمات المتعلقة بهذا النطاق للنظائر المختلفة ، مما سمح لنا بحساب النطاق الكامل لهذا النطاق والتنبؤ به لهذه الجزيئات في النافذة  $930 - 990 \text{ cm}^{-1}$  للحصول على قيمة قصوى للرقم الكماني الدوراني ،  $J_{max} = 99$  مع انحراف مربع متوسط  $0,887. 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  و  $0,577. 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  للتظير  $^{188}\text{OsO}_4$ . لقد لاحظنا أن أطيف S-Dayde للنظائر المختلفة لها نفس الشكل وأقل كثافة. لاحظنا أيضا أن مركز النطاقات يختلف باختلاف الأطيف ، ويرجع ذلك إلى كتل النظائر 184 و 186 و 187 و 188.**

**الكلمات المفتاحية :**  $^{184}\text{OsO}_4$  الطيف بالأشعة تحت الحمراء عالي الدقة ، شكلية رباعي السطوح ، XTDS ، RMS .