



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN Badis - MOSTAGANEM



**Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique**

**Département de Physique**

**Filière : Physique**

**MEMOIRE de Fin D'ETUDES**

**Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique**

**Option : Physique des matériaux**

Présenté par :

**M<sup>elle</sup>. FEDILA Asma**

THEME :

**Etude des molécules toupies sphérique et application**

Soutenu le: /09/2021

Devant le jury composé de :

M.ABBES Charef	MCA	Université de Mostaganem	Président
M.BOUATTOU Benzine	MAA	Université de Mostaganem	Examineur
M.TERKI HASSAINE Mounir	MCA	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire 2020-2021

## ***DEDICACE***

*A ma très chère Mère qui m'a soutenu dans tous les domaines de la vie, particulièrement mes études à toi maman je te dis mille fois merci*

*A mon papa ,mon héro pour ses sacrifices et ses encouragements.*

*A ma tante rabbi yarhmha :Fedila Fatima*

*A mes chères frères :Amine, Oussama,Tayeb*

*A mes chères amis .et surtout : Fatima Medjaheri ,Bouhadi Asma ,Boualam Kada,Rima Sbaa,Hakiki Larbi,Haddou Asma,Fekir Samia ,Heidra Nedjma,Fadlalah Fathia,Batoul.*

*A Tonton Nouredine Nachet merci infiniment.*

*A tous mes enseignants et collègues.*

*A tous ceux qui me sont chers.....*

## **REMERCIEMENTS**

*Je remercie DIEU le Tout Puissant de m'avoir donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail ;*

*Je remercie aussi chaleureusement mon encadreur Monsieur Terki Hassaine Mounir pour sa disponibilité à toute épreuve, pour sa gentillesse et sa patience, pour ses orientations et ses remarques fructueuses. Tout notre respect et notre gratitude, merci ;*

*Je remercie très sincèrement Monsieur C. ABBES d'avoir accepté de présider le jury ainsi que Monsieur B. Bouattou d'avoir accepté d'examiner Mon travail ;*

*Enfin, je voudrais remercier toute personne qui nous a aidés de près ou de loin, ainsi que, ma famille et mes amis.*

**ASMA**

# Sommaire

Introduction générale.....	8
Chapitre I : Généralité sur la spectroscopie	
Introduction.....	10
I. Spectroscopie générale.....	10
I.1 Spectroscopie moléculaire.....	10
I.1.1 Absorption.....	10
I.1.2 Emission.....	11
I.1.3 Diffusion.....	12
I.2 Equation de Schrödinger.....	14
I.4 Spectre et ligne spectrale.....	15
I.6 L'énergie moléculaire.....	18
I.8 La spectroscopie vibrationnelle.....	21
I.9 Energie de vibration.....	22
I.9.1 L'oscillateur harmonique en mécanique classique.....	22
Chapitre II : Les Molécules toupies sphériques	
II. Les Molécules toupies sphériques.....	25
II.1 Quelques groupes ponctuels.....	25
II.1 Groupe ponctuel $I_h$ .....	27
II.2 Groupe ponctuel $O_h$ .....	28
II.2 Molécules tétraédriques.....	28
II.2.1 Description de la molécule.....	28
II.2.2 Cas de la molécule du méthane $CH_4$ .....	32
II.2.3 Cas de la molécule du silane $SiH_4$ .....	35
II.3 Molécules Octaédrique $XY_6$ .....	38
II.3.1 Cas de la molécule hexafluorure de Sélénium $SeF_6$ .....	44
Chapitre III : Calcul des modes de vibration pour la molécule tétraédrique de type $XY_4$	
III.1 Modes de vibration normale.....	46

III.2 Modèle tétraédrique.....	47
a)Comment trouver les caractères des représentation réductibles.....	48
b)Remplir ce tableau.....	49
c)Le calcul de la contribution au caractère.....	49
d)Déterminer ces modes de vibration.....	50
e)La nature des vibration .....	51
Chapitre IV : Analyse er résultats	
IV.1 La spectrométrie infrarouge.....	56
IV.2 La spectroscopie Raman.....	56
IV.3Les exemples de calculs Calculs des spectres théoriques des molécules SiH4 et CH4 appliquant le modèle DFT (logiciel Gaussien).....	57
IV.3.a Modèle CH4.....	58
IV.3.a.1 La position des atomes.....	58
IV.3.a.2 En Utilisant le calcul par la méthode DFT (Gaussien).....	59
IV.3.a.3 Comparaison entre les énergies calculées et expérimentales.....	60
IV.3.b Modèle SiH4.....	61.
IV.3.b.1 La position des atomes.....	61
IV.3.b.2 En Utilisant le calcul par la méthode DFT (Gaussien).....	62
IV.3.b.3 Comparaison entre les énergies calculées et expérimentales.....	63
V.C Calcul théorique par la STDS .....	64
Conclusion et perspective.....	66
Bibliographie et référence .....	67

## Liste des figures

Figure N°	Titre de la figure	Page
I.1	<i>Schéma illustre le Processus d'absorption.</i>	11
I.2	<i>Schéma illustre le processus d'émission spontanée.</i>	12
I.3	Schéma illustre le processus de diffusion.	13
I.4	Transition entre l'état initial et l'état final.	16
I.5	Représentation d'une ligne spectrale	17
I.6	le diagramme d'énergie	20
I.7	<i>La population moléculaire.</i>	21
I.8	Répartition de la molécule I2 dans les niveaux de vibration	22
I.9	Vibration d'une molécule diatomique.	23
II.1	molécule de méthane CH <sub>4</sub>	28
II.2	Molécule de silane SiH <sub>4</sub>	29

II.3	<i>Quelques éléments <math>C_{2v}</math> dans le méthane. (b) Quelques éléments de symétrie dans l'hexafluorure de soufre.</i>	29
II.4	Molécule de selenium hexafluoride $SeF_6$	30
II.5	<i>Un icosaèdre régulier ; (b) un buckminsterfullerène (<math>C_{60}</math>)</i>	31
II.6	<i>Configuration d'équilibre de la molécule <math>XY_4</math></i>	32
II.7	<i>Les vibrations normales d'une molécule <math>CH_4</math></i>	33
II.8	Niveaux vibrationnels du silane	40
II.9	Molécule de selenium hexafluoride $SeF_6$	41
II.10	<i>Configuration d'équilibre de la molécule <math>XY_6</math></i>	42
II.11	Les fréquences de vibration des hexafluorures en fonction de la masse de l'atome central.	45
II.12	Suite	46
III.1	Molécule de méthane $CH_4$	50
IV.1	Domaines de L'IR Dans le spectre électromagnétique	61
IV.2	Spectres Raman et Infrarouge de la mousse Pu brut	62
IV.3	Modèle de la molécule $CH_4$	62
IV.4	La figure ci-dessous représente le spectre théorique Infrarouge du $CH_4$	65
IV.5	La figure ci-dessous représente le spectre théorique Raman du $CH_4$	65
IV.6	Modèle de la molécule $SiH_4$	66
IV.7	La figure ci-dessous représente le spectre théorique Infrarouge du $SiH_4$	68
IV.8	La figure ci-dessous représente le spectre théorique Raman du $SiH_4$	68
IV.C	Les niveaux d'énergie de silane par STDS	70

## Liste des tableaux

Tableau N°	Titre du tableau	Page
II.1	<i>Exemples des molécules toupies sphériques</i>	27
II.2	<i>Coordonnées symétrisées pour les molécules tétraédriques <math>XY_4</math> <math>r_i</math> représente la variation de la distance <math>XY_i</math> <math>\alpha_{ij}</math> représente la variation de l'angle <math>Y_iXY_j</math></i>	34
II.3	<i>Grandeurs physiques associées au méthane</i>	35
II.4	Bandes vibrationnels du méthane	36
II.5	Bandes vibrationnels du Silane	38
II.6	<i>Coordonnées symétrisées d'une molécule <math>XY_6</math> <math>r_i</math> Représente la variation de la distance <math>XY_i</math> <math>\alpha_{ij}</math> représente la variation de l'angle <math>Y_iXY_j</math></i>	43
II.7	<i>Fréquences de vibration des principaux hexafluorures <math>XF_6</math> (<math>cm^{-1}</math>)</i>	44
II.8	<i>Grandeurs physiques associées à <math>SeF_6</math></i>	47
III.1	groupe ponctuels de symétrie $T_d$	51
III.2	Tableau de symétrie de molécule $CH_4$	52
III.3	Représente les atomes Non déplacé de molécule $CH_4$	55
IV.1	Les fréquences expérimentales, calculées, leurs différences et leurs attributions $CH_4$	63
IV.2	Les fréquences expérimentales, calculées, leurs différences et leurs attributions	66

## Abréviations

RI	Infrarouge
RMN	Raman
Oh	Octaédrique
Td	Tétraédrique
STDS	Spherical Top Data Système
DFT	théorie de la fonctionnelle de la densité

# Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

## INTRODUCTION GENERALE

La plupart de notre compréhension de la structure atomique et moléculaire c'est grâce à la spectroscopie. Les Informations sur ces structures et leur interaction avec l'environnement peut être dérivé de diverses manière à partir des spectres d'absorption ou d'émission ;

La spectroscopie couvre un domaine très large qui s'est encore élargi depuis le milieu des années 60 par le développement de lasers et de techniques telles que la spectroscopie photoélectronique et d'autres spectroscopies étroitement liées. L'importance de la spectroscopie dans les processus physiques et chimique qui sont étudiés dans les planètes, les étoiles, les comètes et le milieu interstellaire n'a cessé de croître grâce à l'utilisation de satellites et à la construction de radiotélescopes pour les régions des micro-ondes et des ondes millimétriques. La spectroscopie est utilisée dans de nombreux domaines : astronomie, biophysique, chimie, physique atomique, physique nucléaire, physique du solide, etc. ...

Le principe de la spectroscopie moléculaire étant d'induire, à l'aide de la lumière, des transitions entre les différents états quantiques d'une molécule, on comprend que la chimie quantique se trouve à la base de cette spectroscopie. Il est en effet nécessaire de connaître aussi bien les énergies que les fonctions d'onde des niveaux énergétiques moléculaires, déterminés par l'équation de Schrödinger, afin de pouvoir prédire l'aspect d'un spectre ;

L'objet de la spectroscopie moléculaire est de mesurer l'absorption ou l'émission d'une radiation par un échantillon et de déduire de ces résultats les propriétés de molécules.

Les spectroscopies **IR** et **Raman** fournissent toutes les deux des informations sur les modes des vibrations moléculaires, elles sont souvent utilisées conjointement pour obtenir une signature vibrationnelle complète du système étudié. Par ailleurs, les bandes observées sur les spectres IR et Raman renseignent également sur le système moléculaire étudié, aussi sur la position des bandes et leurs intensités relatives qui sont souvent des sources précieuses d'information. C'est la raison pour laquelle ces méthodes sont largement répandues dans les laboratoires de recherche, d'autant plus qu'elles sont applicables à des systèmes variés ;

Dans le chapitre deux on a étudié les molécules toupies sphériques (tétraédriques, Octaédriques),

Leur groupe ainsi que leur symétrie.

Dans notre travail, nous avons calculé les modes de vibration théoriquement de toutes les bandes de vibration dans le cas de la molécule tétraédrique, leur nature, ainsi que leur activités en infrarouge ou en Raman.

Nous avons fait des prédictions théoriques pour des spectres Infrarouge et Raman, c'était notre premier essai de calculs, en utilisant les logiciels Gaussien par la méthode de DFT et STDS (développé par le laboratoire de physique à Dijon)

Et dans le troisième chapitre, nous avons calculé les modes de vibration sur le modèle tétraèdre ( $CH_4$ ) . et leur activité (Raman, IR).

Le quatrième chapitre est destiné à l'analyse spectrale et la discussion des résultats obtenus.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale qui récapitule nos principaux résultats obtenus au cours de ce travail, ainsi que des perspectives.

**CHAPITRE I**

Généralités sur la spectroscopie

# Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

## Introduction

### I. La spectroscopie générale :

La spectroscopie peut être définie comme l'étude des interactions entre la lumière et la matière, dans laquelle les molécules passent d'un état quantique à un autre. En laboratoire, la spectroscopie offre un certain nombre de possibilités d'observation pour comprendre les phénomènes chimiques et physiques. Il joue un rôle crucial, comme dans l'étude des phénomènes de combustion ou des réactions atmosphériques [1].

La spectroscopie ou la spectrométrie est l'étude du spectre du rayonnement électromagnétique émis ou absorbé par des substances inconnues.

La spectroscopie est essentiellement un sujet expérimental et concerne l'absorption, l'émission ou la diffusion du rayonnement électromagnétique par des atomes ou des molécules. Le rayonnement électromagnétique couvre une large gamme de longueurs d'onde, des ondes radio aux ondes ... Les atomes ou molécules peuvent être en phase gazeuse, liquide ou solide ou, de grande importance en chimie de surface, adsorbé sur une surface solide. [2]

### I.1 Spectroscopie moléculaire [3]:

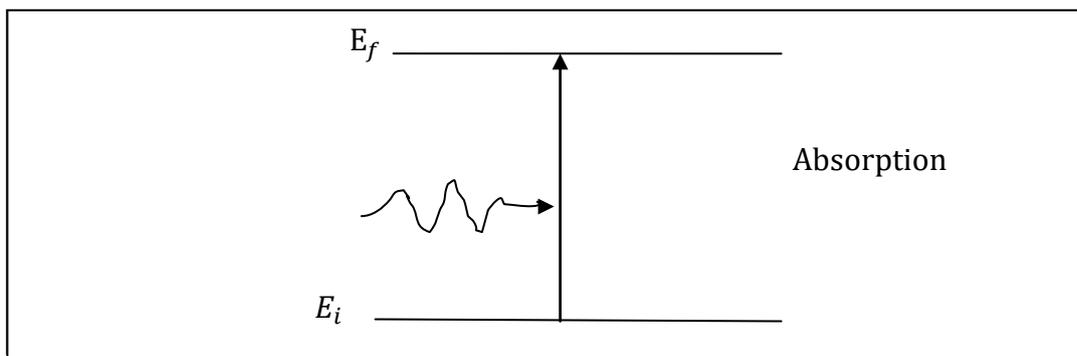
Tout comme les atomes, les molécules possèdent des niveaux d'énergie discrets (qui ne peuvent prendre que certaines valeurs). Mais en plus des niveaux d'énergie associés aux électrons des atomes qui les constituent, les molécules disposent de niveaux d'énergie correspondant à leurs énergies de rotation et de vibration. Par conséquent, un spectre moléculaire est bien plus complexe qu'un spectre atomique. On observe généralement des groupements de raies caractéristiques appelés *bandes* et l'on qualifie souvent les spectres moléculaires de spectres de bandes vibrationnelles.

Il existe trois processus, qui sont à la base de tous les phénomènes spectroscopiques :

#### I.1.2 Absorption [4] :

Si le faisceau traverse le milieu, et que la fréquence du rayonnement est telle que l'énergie délivrée par l'onde correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie du milieu, elle peut être absorbée par l'échantillon de photons de fréquence correspondante. D'après la loi de Bohr qui est une condition nécessaire mais non suffisante le système passe du niveau d'énergie  $E_i$  au niveau  $E_f$  :

## Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie



Figure(I.1): Schéma illustre le Processus d'absorption. [4]

### La loi de Bohr :

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu \quad (\text{I.1})$$

- $E_i$  : Niveau d'énergie (i) de repos ;
- $E_f$  : niveau d'énergie (f) ;
- $\nu$  : La fréquence ;
- $h$  : Constante de Planck.

Les spectroscopistes utilisent en général, le nombre d'onde  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{I.2})$$

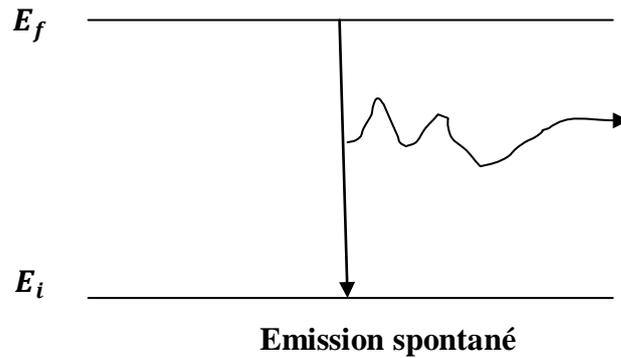
### Avec :

$\Delta E$  : La différence d'énergie en Joule

### I.1.2 Emission : [4]

L'émission de photons est le phénomène inverse de l'absorption. Elle n'est cependant possible que si le système peut perdre de l'énergie, donc s'il est dans un état excité.

## Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie



*Figure(I.2): Schéma illustre le processus d'émission spontanée.*

### I.1.3 Diffusion [5] :

Lorsqu'on soumet un milieu (solide, liquide, gaz) à une onde électromagnétique monochromatique, ce dernier est porté à un niveau énergétique virtuel. Ensuite, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une partie de la lumière est diffusée dans toutes les directions de l'espace, avec un maximum d'intensité dans les directions perpendiculaires au faisceau incident.

On distingue deux types de diffusion :

#### I.3.1.1 Diffusion Rayleigh :

C'est une diffusion élastique qui conserve la fréquence de l'onde incidente ( $\nu_0 = \nu_d$ )

Avec :

- $\nu_0$ : La fréquence de photon incident (Hz) ;
- $\nu_d$ : La fréquence de l'onde diffusée (Hz).
- 

#### I.3.1.2 Diffusion Raman :

Lorsque le photon emprunte ou cède de l'énergie au système, qui passe d'un état  $E_i$  à un état  $E_f$ , le choc est dit inélastique.

On distingue deux types des raies :

- Les raies Stokes : L'énergie du rayonnement diffusé est inférieure à celle du rayonnement incident.
- Les raies Anti-Stokes : L'énergie du rayonnement diffusé est supérieure à celle du rayonnement incident.

# Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

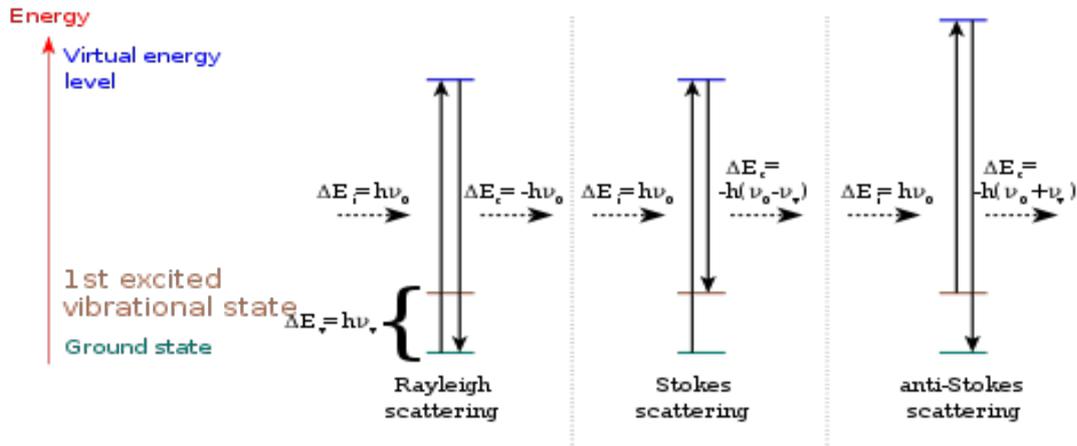


Figure (I.3): Schéma illustre la diffusion Raman [6]

En spectroscopie, on examine les molécules d'un échantillon envoyant de la lumière à travers l'échantillon et en mesurant, avec un instrument approprié, les longueurs d'ondes diffusée.

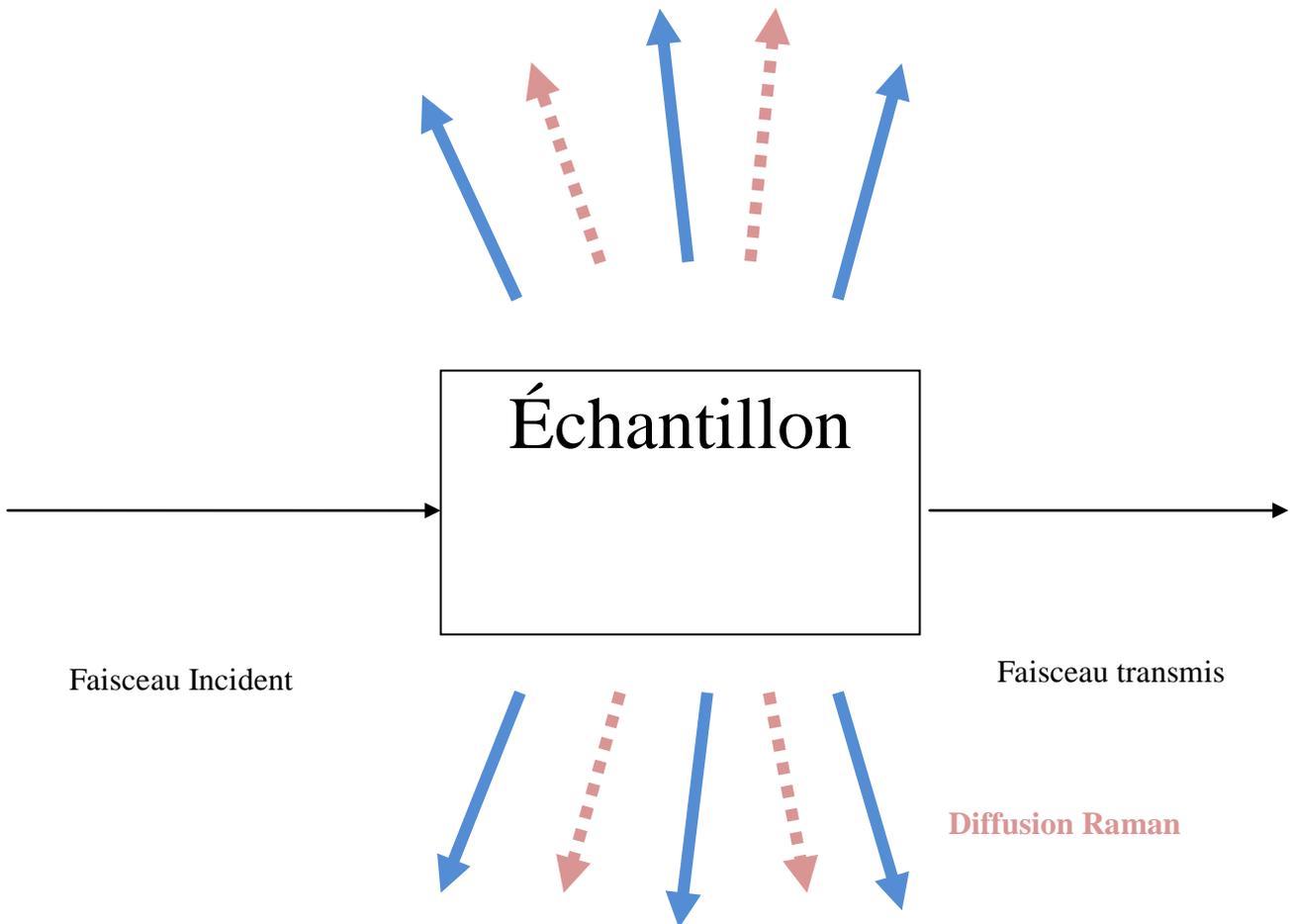


Figure (I.4) : Schéma illustre le processus de diffusion [5]

# Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

## I.2 Equation de Schrödinger [6.7] :

L'étude des propriétés physiques des solides ou des molécules consiste à modéliser un système composé de noyaux et d'électrons en interaction. Selon les hypothèses de base de la mécanique quantique, la fonction d'onde "existe dans tout système chimique, et certains opérateurs peuvent agir sur la fonction pour extraire les caractéristiques observables du système. En particulier, l'opérateur utilisé pour extraire l'énergie du système est appelé Hamiltonien H. Ensuite, nous pouvons écrire l'équation suivante :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.3})$$

Avec :

- H : Hamiltonien du système.
- E : Energie de système.
- $\psi$  : Fonction d'onde propre.

$$E = E_{cee} + E_{pee} + E_{pen} + E_{cn} + E_{pnn} \quad (\text{I.4})$$

Avec :

- $E_{cee}$  : Energie cinétique des électrons en interaction ;
- $E_{pee}$  : Terme d'interaction électron-électron ;
- $E_{pen}$  : Terme d'interaction électron-noyau ;
- $E_{cn}$  : Energie cinétique du noyau ;
- $E_{pnn}$  : Terme d'interaction noyau-noyau.

## I.3 Approximation de Born-Oppenheimer [6.8]:

Cette méthode est aujourd'hui la base de nombreux calculs en physique des matériaux. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup plus lourds que les noyaux atomiques, On peut classiquement dire qu'ils se déplacent beaucoup plus vite. Par conséquent. On peut considérer que les électrons se développent dans le potentiel généré par les atomes fixes. Alors, la fonction d'onde électronique  $\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$  alors des coordonnées r et paramétriquement des  $\vec{R}$ .

Avec :

$\vec{R}$  : c'est un paramètre ;

$\vec{r}$  : Celui des électrons contenus dans le système.

L'équation de Schrödinger est résolue:

## Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

Tout d'abord, on résout l'équation électronique en posant les noyaux fixes puis on résout l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons.

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde  $\psi_{ele}$  ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsque l'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surfaces d'énergie potentielle. [8].

- ✓ Les noyaux sont plus de 1800fois plus lourds que les électrons ;
- ✓ Les électrons s'adaptent de manière instantanée et adiabatique à tout mouvement des noyaux ;
- ✓ On ne considère qu'un Hamiltonien électronique dans lequel les positions des noyaux sont traitées comme des paramètres :

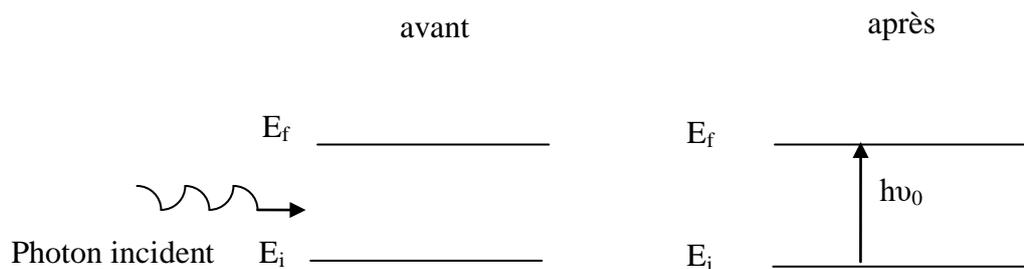
$$H_R^{el} \psi_R^{el}(\vec{r}) = E_R^{el} \psi_R^{el}(\vec{r}) \quad (I.5)$$

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \quad (I.6)$$

Dans l'approximation de Born Oppenheimer, l'équation de Schrödinger est résolue pour une géométrie fixe.

### I.4 Spectre et ligne spectrale :

Si une onde électromagnétique irradie une molécule se trouvant dans un état quantique, il est possible que la molécule absorbe un photon, en particulier, si l'énergie du photon, définie par la relation  $E = h\nu$ , correspond exactement à la différence d'énergie entre l'état quantique initial et quelques autres états, il est alors possible que la molécule absorbe un photon et effectue une transition entre l'état initial et l'état final.



**Figure 1.5** : Transition entre l'état initial et l'état final.

## Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

La fréquence, ou l'énergie du photon :

$$\text{Soit : } \left\{ \begin{array}{l} E_{\text{Photon}} = h\nu_0 \\ h\nu_0 = E_{\text{finale}} - E_{\text{initial}} \end{array} \right\} \quad (\text{I.7})$$

$$\text{Donc : } \nu_0 = \frac{E_{\text{finale}} - E_{\text{initial}}}{h} \quad (\text{I.8})$$

Où :

$h$  : Constante de Planck.

$\nu_0$  : Fréquence de Photon.

Alors, une ligne spectrale correspond au graphe représentant l'absorption de lumière en fonction de la fréquence de la lumière incidente. Le terme transition, est dans ce sens malgré le fait qu'il représente en général le passage d'un état à un autre. Souvent, on représente une ligne spectrale en traçant le graphe de l'absorption ou de la transmission  $T = f(\nu)$  en fonction de la fréquence comme le montre la figure ci-dessous. (On peut d'ailleurs remplacer la fréquence par le nombre d'onde ou la longueur d'onde  $\lambda$ , [9].

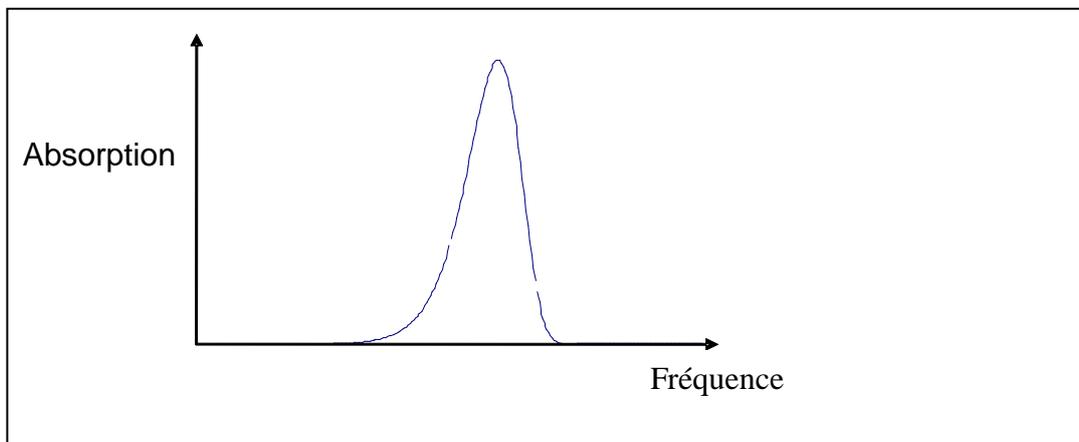


Figure 1.6 : Représentation d'une ligne spectrale.

## Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

Donc, un spectre est l'ensemble des lignes spectrales obtenues en mesurant l'absorbance d'une molécule en fonction de la fréquence.

### 1.5 Règles de sélection : [9]

Les règles de sélection sont des restrictions quant aux changements possibles des nombres quantiques entre les états initiaux et finaux d'une transition spectrale.

Pour qu'une transition se réalise, il faut que le moment de transition soit différent de zéro.

$$R^{v'v''} = \int \psi_i^* T \psi_i d\tau \neq 0 \quad (\text{I.9})$$

Avec :

- $\psi_i$ : Fonction d'onde de l'état fondamental ;
- $\psi_f$ : Fonction d'onde de l'état vibrationnel excité.
- $T$ : Opérateur de moment de transition.
- $d_\tau$ : Intégration est faite sur tout l'espace.

$$\langle \psi_{r'v'} | \mu_z | \psi_{rv} \rangle = \sum_\alpha \langle \psi_{r'} | \lambda_{z\alpha} | \psi_r \rangle \langle \psi_{v'} | \mu_\alpha | \psi_v \rangle \quad (\text{I.10})$$

$$\mu_z = \sum_\alpha \lambda_{z\alpha} \mu_\alpha \quad (\text{I.11})$$

En spectroscopie infrarouge, une transition d'un état à l'autre est permise si la transition (absorption ou émission), est accompagnée d'une vibration du moment dipolaire permanent. Ainsi, il faut que :

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right) \neq 0 \quad (\text{I.12})$$

En spectroscopie Raman, une transition est permise si la transition est accompagnée d'une variation du moment dipolaire induit  $\vec{P}$  par la radiation. L'équation  $\vec{P} = \alpha \vec{E}$  indique qu'il faut une variation de la polarisabilité  $\alpha$ . Autrement dit, il est nécessaire qu'au moins une composante  $\alpha_{ij}$  du tenseur de polarisabilité change pendant la transition, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad (\text{I.13})$$

Avec :  $Q$  représente les coordonnées normales et décrit les déplacements des atomes au cours d'une vibration [9].

## Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

### I.6 L'énergie moléculaire : [1] et [7]

Une particule élémentaire (atome, ion ou molécule) ne peut exister que dans certains états d'énergies quantifiés.

Dans le cas d'une molécule, on considère que l'énergie totale est la somme des termes :

$$E_{totale} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}} \quad (\text{I.14})$$

Les ordres de grandeurs sont très différents :

$$E_e \gg E_v \gg E_r \quad (\text{I.15})$$

Les niveaux d'énergie électronique, de vibration et de rotation sont présentés par un diagramme dans lequel chaque niveau est schématisé par un trait horizontal et caractérisé par un ensemble de nombres quantiques  $n$ ,  $v$  et  $J$  (voir figure 6).

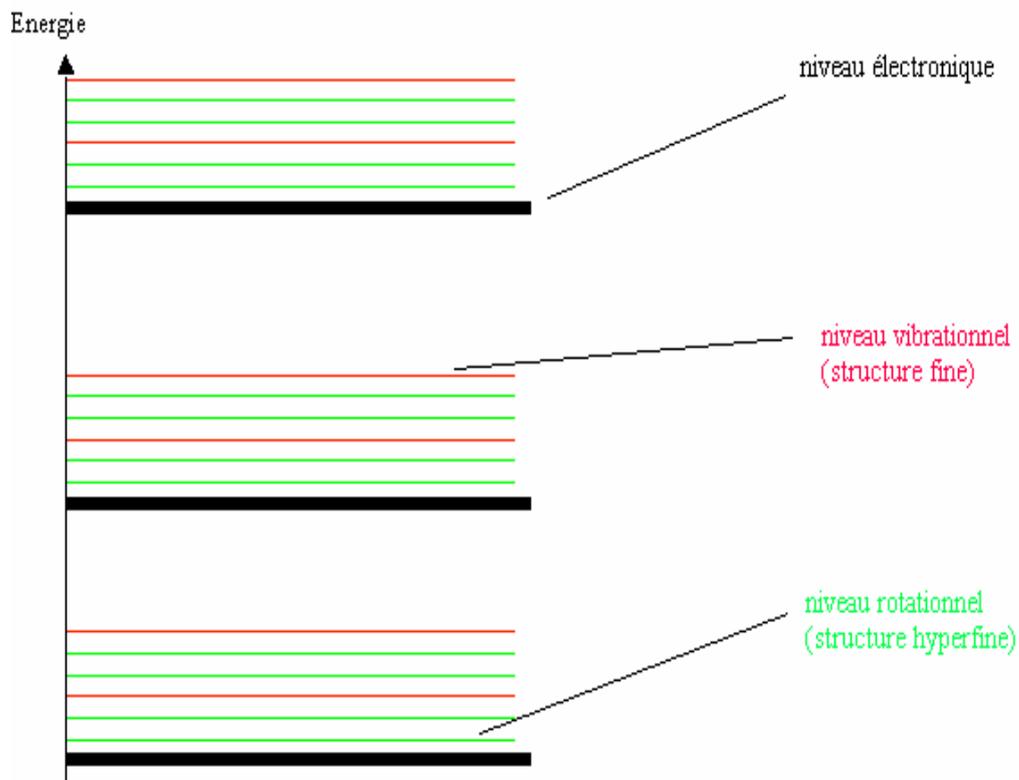
Avec :

$n$  : Nombre quantique électronique.

$v$  : Nombre quantique vibrationnelle.

$J$  : Nombre *quantique rotationnelle*.

## Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie



*Figure(1.7) : le diagramme d'énergie [14]*

Les atomes ou les molécules peuvent se retrouver dans l'un ou l'autre de ces états et leur nombre de particules sur un niveau énergétique donné s'appelle la population notée  $N$ .

### **I.7 Population des niveaux d'énergie : [10]**

Chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'états énergétiques. La particule peut se retrouver dans l'un ou l'autre de ces états.

## Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

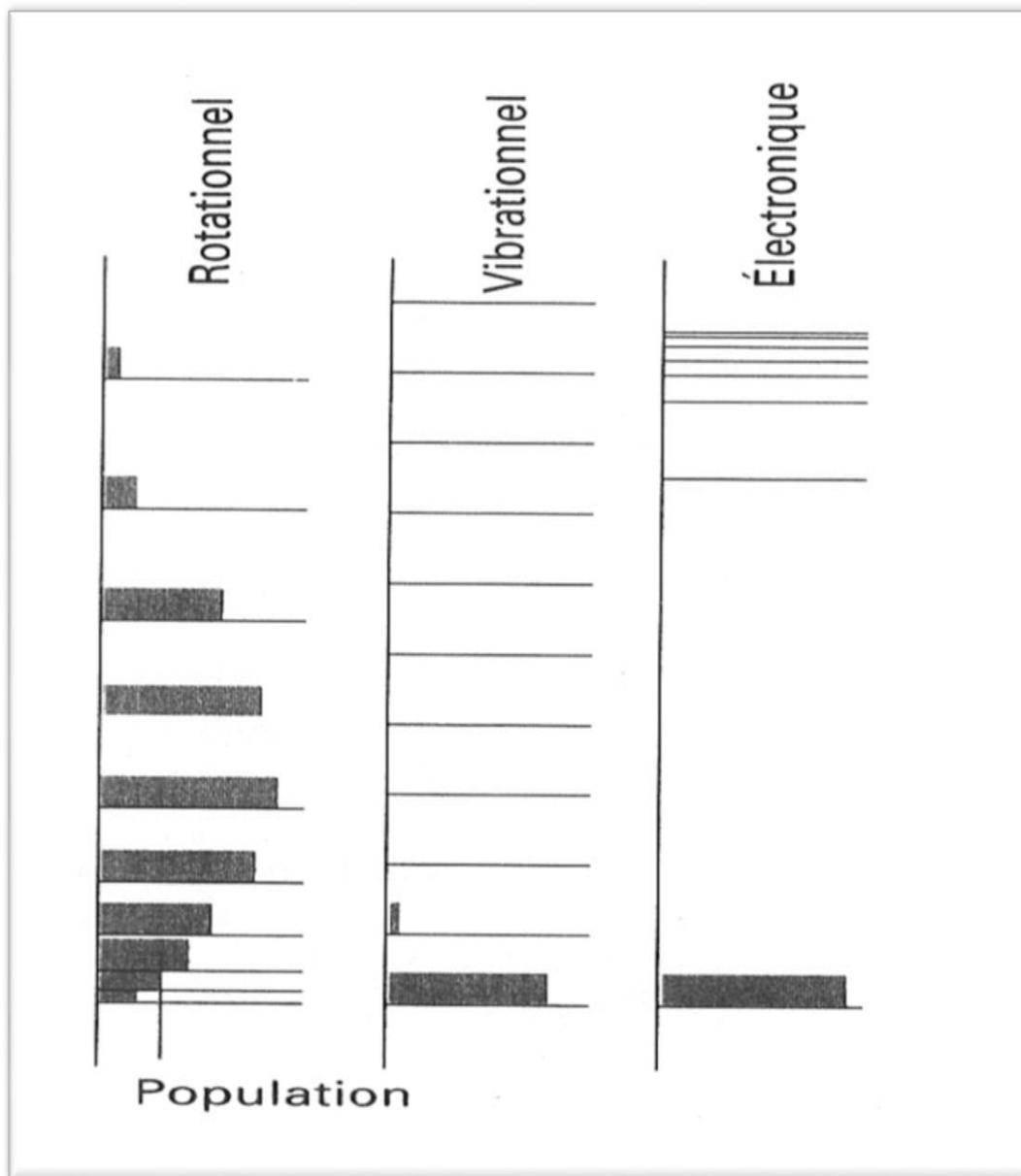


Figure I.8: La population moléculaire. [13]

La population sur chaque niveau par rapport à la population du niveau fondamental obéit à la loi de distribution de Maxwell – Boltzmann.

$$\frac{N_i}{N_0} = \left(\frac{g_0}{g_i}\right) e^{-(E_i - E_0)/KT} \quad (\text{I.16})$$

Avec :

$N_i$ : Nombre de molécules dans le niveau d'énergie  $E_i$  ;

$N_0$ : Nombre de molécules dans le niveau d'énergie  $E_0$  ;

## Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

$K$  : Constante de Boltzmann ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  Joule/K) ;

$T$  : Température en kelvin ;

$g_0$  : Les facteurs de dégénérescence des niveaux  $i$  et  $0$  respectivement ;

- $g_i=1 \Rightarrow$  pour la vibration.
- $g_0=(2J+1) \Rightarrow$  pour la rotation.

En utilisant cette relation, on montre que dans la plupart des cas, à la température ordinaire :

- Plusieurs niveaux de rotation sont peuplés ;
- Peu de niveaux excités de vibration ont une population appréciable ;
- Toutes les molécules sont dans l'état fondamental électronique ;

Ceci est illustré sur figure 8 :

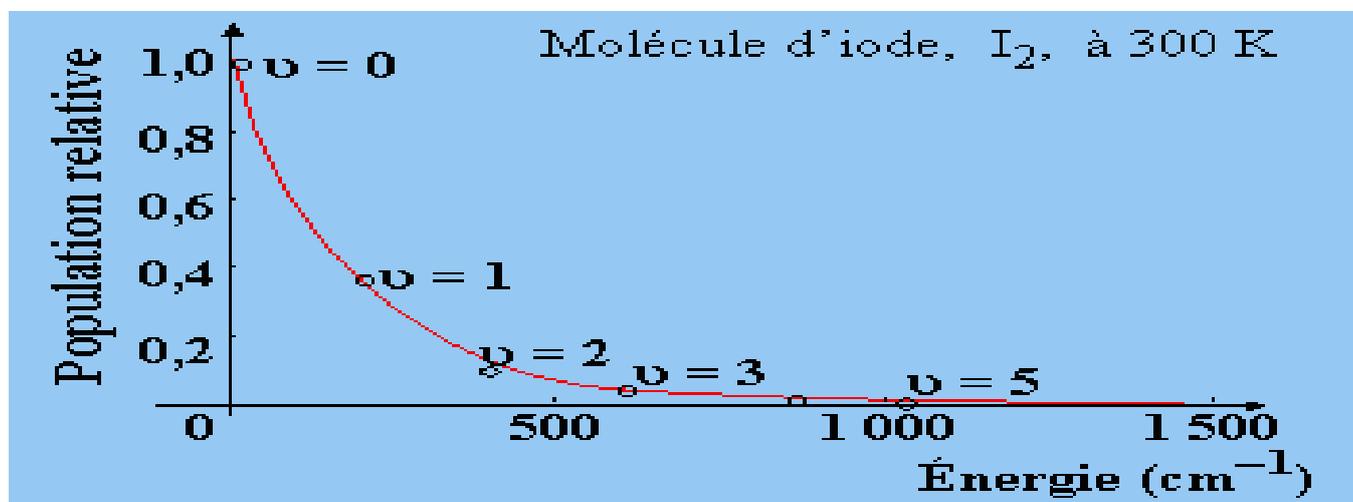


Figure (I.9) : Répartition de la molécule  $I_2$  dans les niveaux de vibration [12]

### I.8 La spectroscopie vibrationnelle :

Les molécules diatomiques, ne vibrent que d'une seule façon, ils se déplacent, comme s'ils étaient attachés par un ressort, en se rapprochant et en s'éloignant l'un de l'autre : c'est la vibration de valence. On peut donc représenter une molécule diatomique comme étant constituée de deux masses reliées par un ressort de constante de force  $k$  et de longueur  $r$ , qui se tend et se détend à une certaine fréquence. Le modèle mathématique employé est alors celui du vibreur harmonique. [6]

## Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

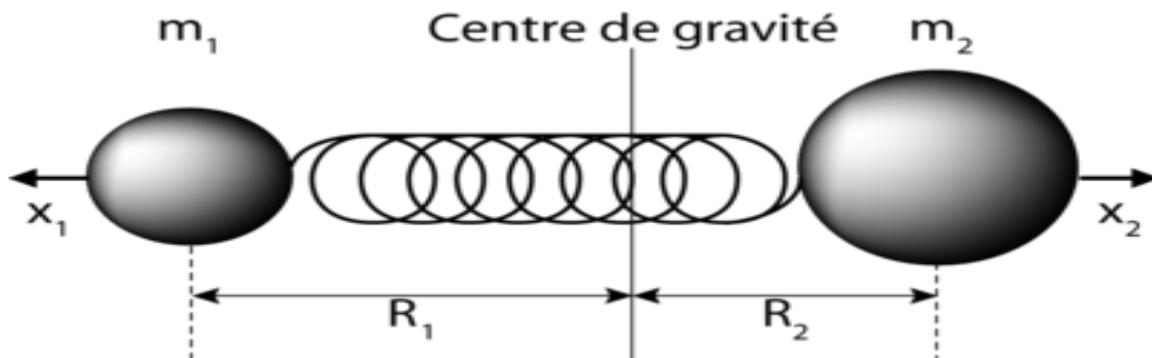


Figure I.10 : Vibration d'une molécule diatomique.

### I.9 Energie de vibration :

#### I.9.1 L'oscillateur harmonique en mécanique classique :

Un corps de masse  $m$  fixé à l'extrémité d'un ressort de raideur  $k$ .

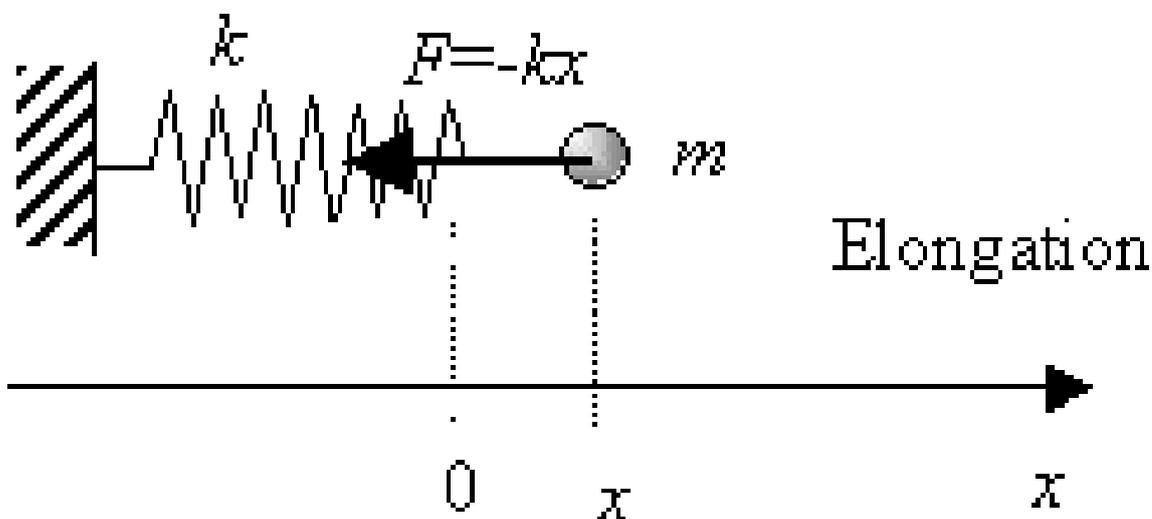


Figure (I.11) : Représente l'oscillateur harmonique en mécanique

Déplacer ce corps de  $x$  par rapport à la position d'équilibre, la seule force interne qui agit est la force de rappel  $F$ . [6]

## Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie

$$\vec{F} = (-kx)\vec{i} \quad (\text{I.17})$$

$$F = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (\text{I.18})$$

- Equation du mouvement :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0 \quad (\text{I.19})$$

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0 \quad (\text{I.20})$$

- Solution générale :

$$x = x_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (\text{I.21})$$

Avec :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{I.22})$$

Tel que

$$\omega = 2\pi\nu \quad (\text{I.23})$$

Donc

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \quad (\text{I.24})$$

Ou :

$\nu$  : La fréquence de vibration en (hertz) ;

$K$  : la constante de force ;

$m$  : La masse de l'oscillateur ;

la grandeur pratique de vibration en spectroscopie vibrationnelle est le nombre d'onde.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{I.25})$$

Avec :

$\bar{\nu}$  : le nombre d'onde en ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$C$  : la vitesse de la lumière .

$\mu$  : la masse réduite, tel que :

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{I.26})$$

**CHAPITRE II**

Les molécules toupies sphériques

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

### II- Les molécules toupies sphériques [13]

Une molécule toupie sphérique est une molécule qui dans sa configuration d'équilibre a ses trois moments principaux identiques, tout axe passant par le centre de gravité est un axe principal d'inertie :

$$I_{XX}^0 = I_{YY}^0 = I_{ZZ}^0 \quad (\text{II.1})$$

Groupe de symétrie	Type de molécule	Exemple
$T_d$	$X_4$	$P_4$
	$XY_4$	$CH_4, SiH_4, GeH_4, CF_4, SiF_4, CCl_4, NH_4^+$
	$X_4Y_4$	$C_4H_4$
$O_h$	$XY_6$	$SF_6, SeF_6, UF_6, WF_6, MoF_6, M_0(CO)_6$
	$X(yz)_6$	$C_8H_8$
	$X_8Y_8$	
$I_h$	$X_{12}Y_{12}$	$B_{12}H_{12}$
	$X_{20}Y_{20}$	$C_{20}H_{20}$
	$X_{60}$	$C_{60}$

**Tableau II.1 :** Exemples des molécules toupies sphériques

#### II- 1- Quelques groupes ponctuels : [14]

##### II-1-a Groupe ponctuel $T_d$ :

Le groupe ponctuel  $T_d$  contient quatre axes d'ordre trois  $C_3$ , trois axes d'ordre deux  $C_2$  et six plans  $\sigma_d$ . Il contient également des éléments générés à partir de ceux-ci. Il s'agit du groupe ponctuel auquel appartiennent toutes les molécules tétraédriques régulières, telles que le méthane (figure 1a), le silane ( $SiH_4$ ) et le nickel tétracarbonyle ( $Ni(CO)_4$ ). Les axes  $C_3$ , dans le cas du méthane, sont les directions de chacune des liaisons C-H. Les plans  $\sigma_d$  sont les six plans de tous les fragments  $CH_2$  possibles. Les axes  $C_2$  ne sont pas aussi faciles à voir, mais sur la figure 1(a) montre que la ligne d'intersection de deux plans  $\sigma_d$  mutuellement perpendiculaires est un axe  $C_2$ .

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

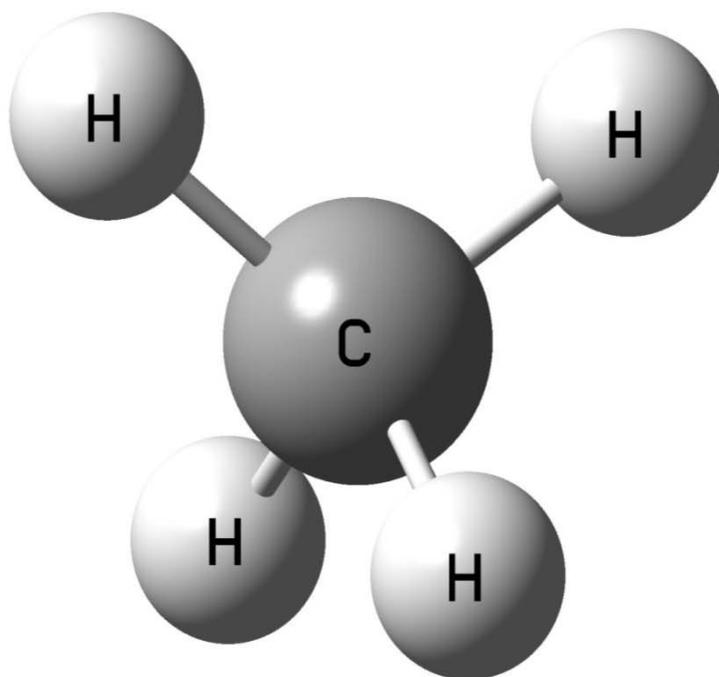


Figure II.1 : molécule de méthane  $CH_4$  [ 21]

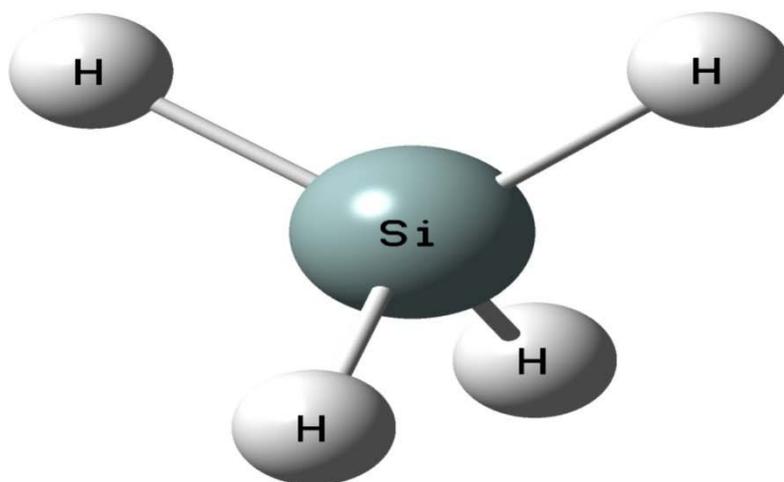
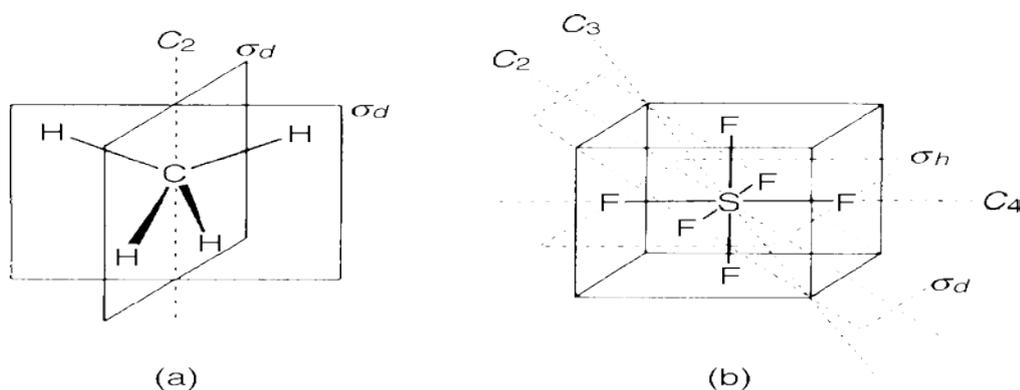


Figure II.2 : Molécule de silane  $SiH_4$  [ 21].

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

### II-1-b Groupe ponctuel $O_h$ : [14]

Le groupe ponctuel  $O_h$  contient trois axes  $C_4$ , quatre axes  $C_3$ , six axes  $C_2$ , trois plans  $\sigma_h$ , six plans  $\sigma_d$  et un centre d'inversion  $i$ . Il contient également des éléments générés à partir de ceux-ci. Il s'agit du groupe ponctuel auquel appartiennent toutes les molécules octaédriques régulières, telles que le  $SF_6$  (figure b) et  $[Fe(CN)_6]$  37. Les principaux éléments de symétrie dans la molécule  $SF_6$  peuvent être montrés, comme dans la figure 2(b), en considérant l'atome de soufre au centre d'un cube et un atome de fluor au centre de chaque face. Les trois axes  $C_4$  sont les trois directions F-S-F, les quatre axes  $C_3$  sont les diagonales du corps du cube, les six axes  $C_2$  relient les deux faces du cube, les six axes  $C_2$  rejoignent les points médians des arêtes diagonalement opposées, les trois plans  $\sigma_h$  sont chacun à mi-chemin entre des faces opposées, et les six plans  $\sigma_d$  rejoignent les arêtes diagonalement opposées du cube.



**Figure II .3:** Quelques éléments  $C_2$  et  $\sigma_d$  dans le méthane. (b) Quelques éléments de symétrie dans l'hexafluorure de soufre. [14]

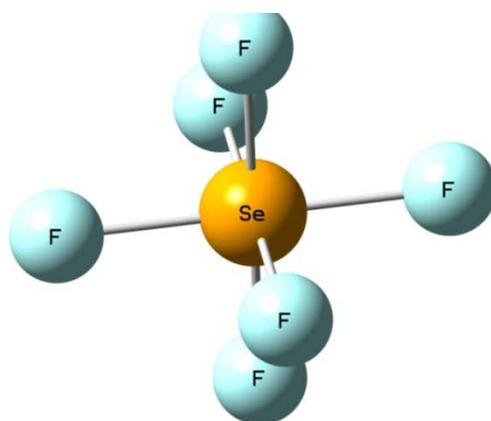


Figure II.4 : Molécule de sélénium hexafluoride  $SeF_6$  [9]

### II-1-c Groupe ponctuel $I_h$ : [14]

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

Le groupe de points  $I_h$  est celui auquel appartient un icosaèdre régulier, illustré à la figure II-2-(a). Il contient 20 triangles équilatéraux disposés selon une structure tridimensionnelle. Il s'agit de la conformation de l'anion  $B_{12}H_{12}^-$ , dans laquelle un atome de bore, avec un atome d'hydrogène attaché, se trouve à chacun des 12 sommets.

Un dodécaèdre régulier, constitué de 12 pentagones réguliers dans une structure tridimensionnelle, appartient également à ce groupe de points. Un exemple est la molécule de dodécaèdre,  $C_{20}H_{20}$  dans la quelle il y a un atome de carbone, avec un atome d'hydrogène attaché, à chacun des 20 sommets des pentagones adjacents. Cette molécule appartient également au groupe de points  $I_h$ .

Un exemple plus récemment découvert, et d'une importance exceptionnelle, d'une molécule appartenant au groupe de points  $I_h$  est le  $C_{60}$ , connu sous le nom de buckminsterfullerène, illustré à la figure II-2-(b).

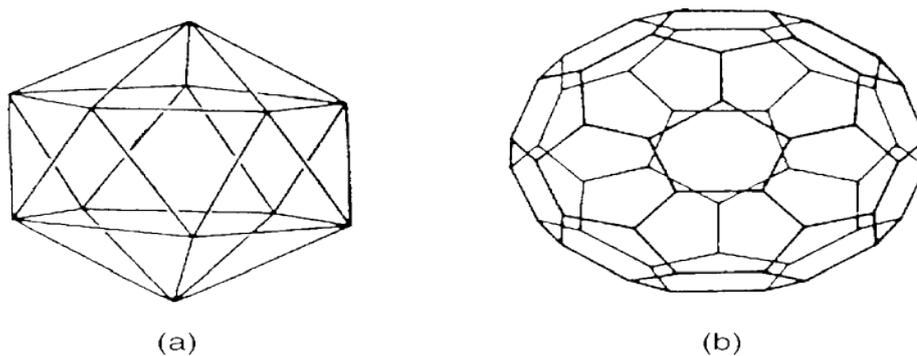


Figure II.5 (a) Un icosaèdre régulier ; (b) un buckminsterfullerène ( $C_{60}$ ) [2]

### II-2- Molécules tétraédriques :

#### II-2- 1 Description de la molécule : [15]

La configuration d'équilibre de la molécule  $XY_4$  est un tétraèdre régulier, au sommet duquel se trouvent les atomes Y, et au centre duquel se trouve l'atome X (figure II.2). Le groupe de symétrie de cette molécule est le groupe  $T_d$ .

Une molécule  $XY_4$  contient 5 noyaux, donc 15 degrés de liberté dont 3 relatifs à la translation, 3 relatifs à la rotation et 9 relatifs à la vibration. Les 9 coordonnées normales

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

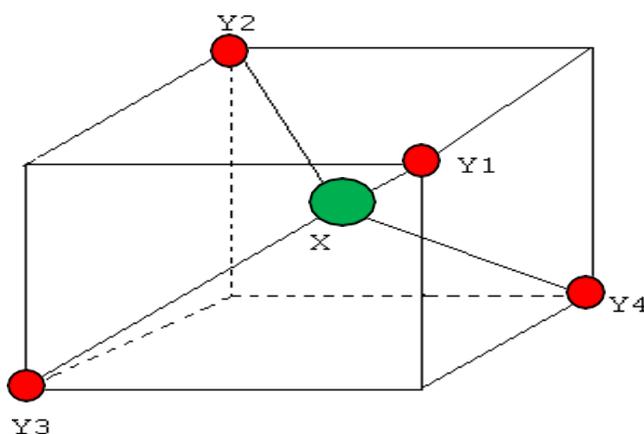
sans dimensions  $q_{s\sigma}$  qui les décrivent respectivement par :  $q_1, (q_{12}, q_{22}), (q_{3x}, q_{3y}, q_{3z})$  et  $(q_{4x}, q_{4y}, q_{4z})$  associées aux molécules  $XY_4$  correspondent à 4 modes normaux de vibration

L'utilisation de la théorie des groupes donne quatre vibrations normales pour les molécules tétraédriques  $XY_4$  :

$\nu_1$  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  $\nu_4$  Vibrations triplement dégénérées de symétrie F2. Active en I.R et en Raman.



**Figure II.6 :** Configuration d'équilibre de la molécule  $XY_4$ .

[13]

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

Une molécule  $XY_4$  contient 5 atomes, elle a 15 degrés de liberté :

- ✓ 3 degrés de liberté correspondent à la translation de la molécule.
- ✓ 3 degrés de liberté à sa rotation autour de son centre d'inertie.
- ✓ 9 degrés de liberté restant correspondent aux vibrations de la molécule.

Donc il existe 9 fréquences de vibration possibles au maximum :

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

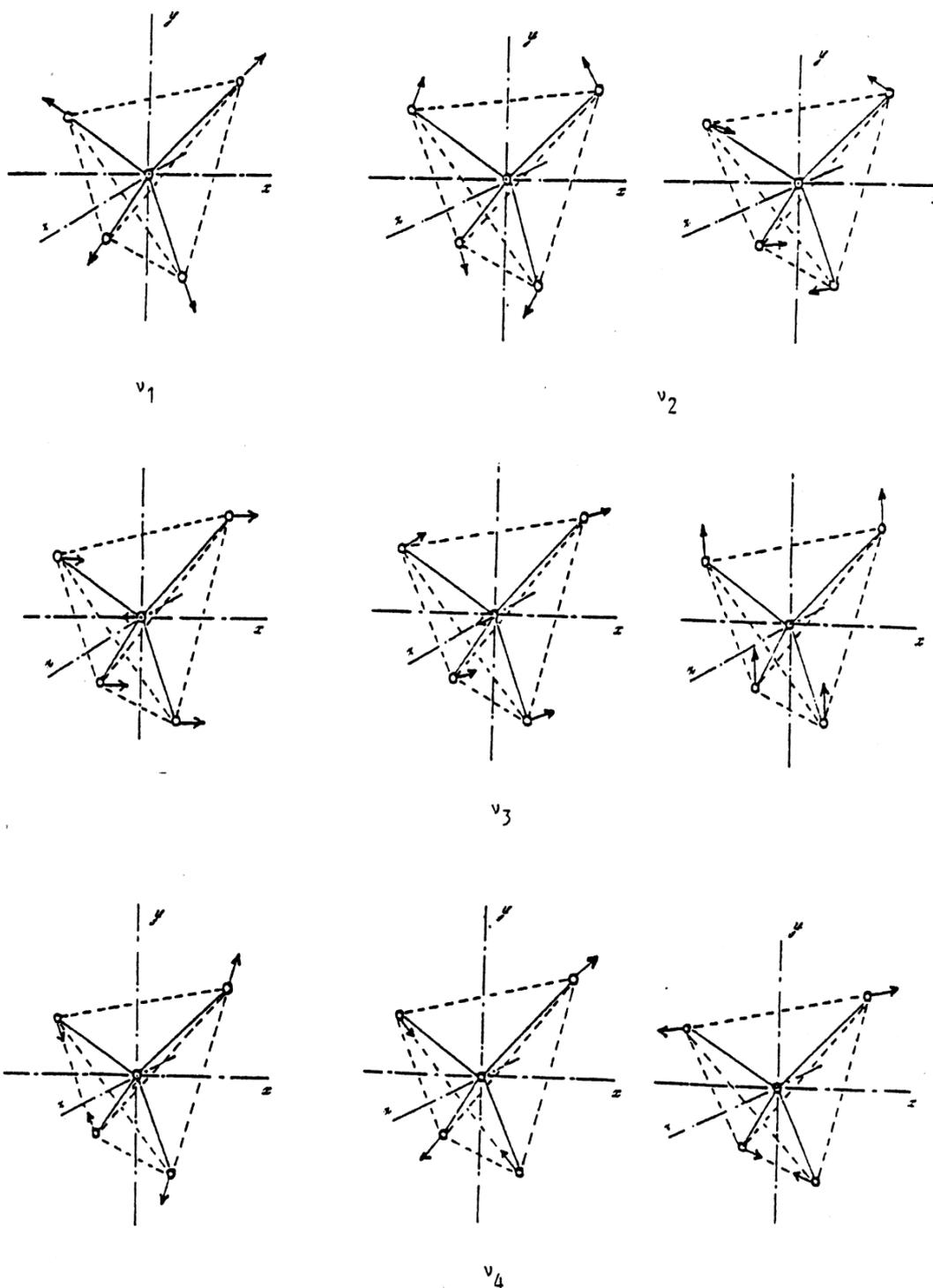


Figure II-7 : Les vibrations normales d'une molécule  $\text{CH}_4$  [15]

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

Coordonnées symétriques	Coordonnées internes
$S_1$	$\frac{1}{2}(\delta r_1 + \delta r_2 + \delta r_3 + \delta r_4)$
$S_{2a}$	$(\frac{1}{12})^{1/2}(2\delta\alpha_{12} - \delta\alpha_{13} - \delta\alpha_{14} - \delta\alpha_{23} - \delta\alpha_{24} - 2\delta\alpha_{34})$
$S_{2b}$	$\frac{1}{2}(\delta\alpha_{13} - \delta\alpha_{14} - \delta\alpha_{23} + \delta\alpha_{24})$
$S_{3X}$	$\frac{1}{2}(\delta r_1 - \delta r_2 + \delta r_3 + \delta r_4)$
$S_{3Y}$	$\frac{1}{2}(\delta r_1 - \delta r_2 - \delta r_3 + \delta r_4)$
$S_{3Z}$	$\frac{1}{2}(\delta r_1 + \delta r_2 + \delta r_3 - \delta r_4)$
$S_{4X}$	$2^{-1/2}(\delta\alpha_{24} - \delta\alpha_{13})$
$S_{4Y}$	$2^{-1/2}(\delta\alpha_{23} - \delta\alpha_{14})$
$S_{4Z}$	$2^{-1/2}(\delta\alpha_{34} - \delta\alpha_{12})$

**Tableau II.2** Coordonnées symétrisées pour les molécules tétraédriques  $XY_4$   
 $r_i$  représente la variation de la distance  $XY_i$   
 $\alpha_{ij}$  représente la variation de l'angle  $Y_iXY_j$  [15]

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

### II-2- 2 Cas de la molécule du méthane CH<sub>4</sub> : [16]

C'est une molécule légère, ces centres de bandes sont :

- ❖  $\nu_2 \approx \nu_4$
- ❖  $\nu_1 \approx \nu_3 \approx 2\nu_2 \approx \nu_2 + \nu_4 \approx 2\nu_4$

Sur la figure 3, on constate un regroupement de niveaux d'énergie, qui peuvent être traités en polyade.

$XY_4$	$^{12}CH_4$	$^{13}CH_4$	$^{12}CD_4$	$^{13}CD_4$
<b>Spin de l'atome Y</b>	.5	.5	.1	.1
<b>Poids statistique de Spin</b>				
$g(A_1)$	5	5	15	15
$g(E)$	2	2	12	12
$g(F_1)$	3	3	18	18
$g(F_2)$	3	3	18	18
$\nu_1 (cm^{-1})$	2916.5	2916.5	2101.4	2098.3
$\nu_2 (cm^{-1})$	1533.3	1533.5	1091.6	1091.8
$\nu_3 (cm^{-1})$	3019.5	3009.5	2260.1	2180.5
$\nu_4 (cm^{-1})$	1310.8	1302.8	997.9	989.2
$B_0 (cm^{-1})$	5.241046	5.241129	2.632729	2.632890
$D_0 (cm^{-1})$	0.11268E-3	0.11995E-3	0.276337E-4	0.275854E-4

**Tableau II-3 : Grandeurs physiques associées au méthane [16]**

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

Polyades	Diade	Pentade	Octade	Tétradécade
<b>Nombre de niveaux vibrationnels</b>	2	5	8	14
<b>Nombre de sous-niveaux vibrationnels</b>	2	9	24	60
<b>Dégénérescence vibrationnelle totale</b>	5	19	52	134
<b>Niveaux vibrationnels</b>	$\nu_2$ $\nu_4$	$\nu_1$ $\nu_3$ $2\nu_2$ $2\nu_4$ $\nu_2 + \nu_4$	$\nu_1 + \nu_2$ $\nu_1 + \nu_4$ $\nu_3 + \nu_2$ $\nu_3 + \nu_4$ $3\nu_2$ $3\nu_4$ $2\nu_2 + \nu_4$ $\nu_2 + 2\nu_4$	$2\nu_1$ $2\nu_3$ $\nu_1 + \nu_3$ $\nu_1 + 2\nu_2$ $\nu_1 + 2\nu_4$ $\nu_3 + 2\nu_2$ $\nu_3 + 2\nu_4$

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

				$\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$
				$\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$
				$4\nu_2$
				$4\nu_4$
				$2\nu_2 + 2\nu_4$
				$3\nu_2 + \nu_4$
				$\nu_2 + 3\nu_4$

**Tableau II.4 :** Bandes vibrationnels du méthane [15]

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

### II-3-1 Cas de la molécule du Silane $\text{SiH}_4$

Ces centres de bandes sont :

- ❖  $\nu_2 \approx \nu_4$
- ❖  $\nu_1 \approx \nu_3 \neq 2\nu_2$

Polyades	Dyade (Bending)	Triade (Bending)	Dyade (Stretching)	Tétrade (Bending)	Tétrade (Stretching and Bending)
Nombre de niveaux vibrationnels	2	3	2	4	4
Nombre de sous- niveaux vibrationnels	2	7	2	17	8
Degenerescence vibrationnelle totale	5	15	4	37	20
Niveaux vibrationnels	$\nu_2$  $\nu_4$	  $2\nu_2$  $\nu_2 + \nu_4$	$\nu_3$  $\nu_1$		  $\nu_2 + \nu_3$  $\nu_2 + \nu_1$

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

		$2\nu_4$			$\nu_4 + \nu_3$
				$3\nu_2$	$\nu_4 + \nu_1$
				$2\nu_2 + \nu_4$	
				$\nu_2 + 2\nu_4$	
				$3\nu_4$	

**Tableau II.5 :** Bandes vibrationnels du Silane [15]

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

Figure. 4 Niveaux vibrationnels du silane ( $\text{cm}^{-1}$ )

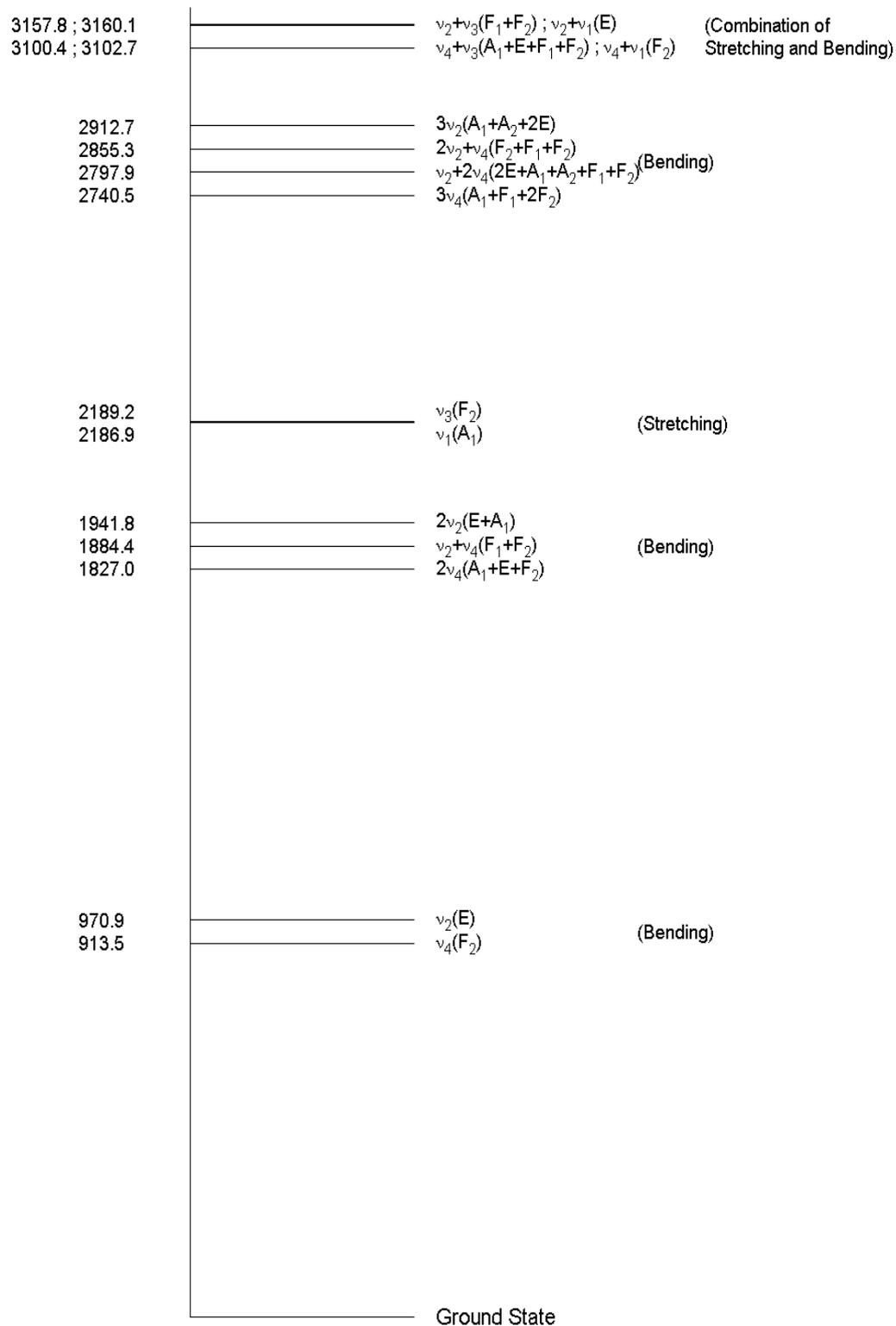


Figure II-4 : représente les niveaux d'énergie vibrationnels du Silane [3].

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

Contrairement au méthane la dyade  $\nu_1/\nu_3$  est suffisamment éloignée de la triade  $2\nu_2/\nu_2 + \nu_4/2\nu_4$  pour que la pentade soit assez découplée et traitée en deux polyades séparées (voir tableau 5).

### II.3 Molécules Octaédriques $XY_6$ : [17]

La configuration d'équilibre de la molécule  $XY_6$  est un octaèdre au sommet duquel se trouvent les atomes Y et au centre duquel se trouve l'atome X (figure 5).

Ces molécules ont pour groupe de symétrie  $O_K$  :

La molécule possède six modes normaux de vibration (tableau 7) :

- ❖  $\nu_1$  Complètement symétrique non dégénéré de symétrie  $A_{1g}$ , actif en Raman ;
- ❖  $\nu_2$  Doublement dégénéré de symétrie  $E_g$ , actif en Raman ;
- ❖  $\nu_3$  et  $\nu_4$  triplement dégénérés de symétrie  $F_{1u}$ , actif en I.R. ;
- ❖  $\nu_5$  Triplement dégénéré de symétrie  $F_{2g}$ , actif en Raman ;
- ❖  $\nu_6$  Triplement dégénéré de symétrie  $F_{2u}$ , totalement inactif.

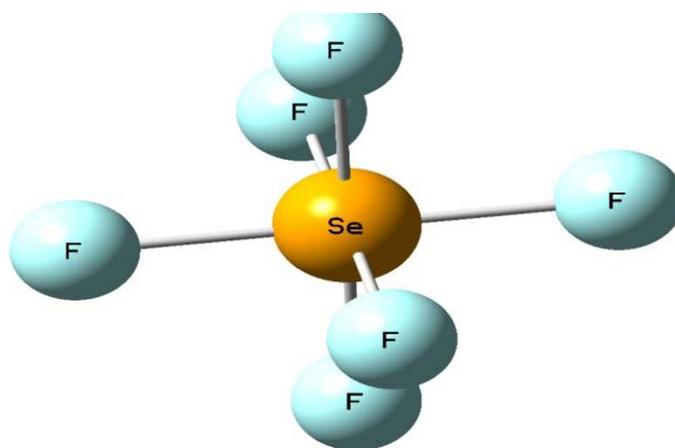
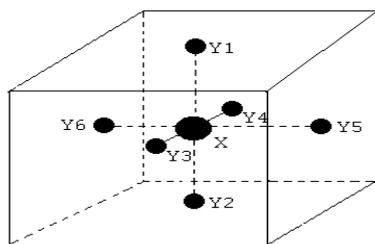


Figure (II.9) : Molécule de sélénium hexafluoride  $SeF_6$  [21].

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques



**Figure II-10 :** Configuration d'équilibre de la molécule  $XY_6$

Coordonnées des atomes :  $X(0, 0, 0)$  ;  $Y1(0, 0, a)$  ;  $Y2(0, 0, -a)$  ;  $Y3(a, 0, 0)$  ;  $Y4(-a, 0, 0)$  ;  $Y5(0, a, 0)$  ;  $Y6(0, -a, 0)$ . [13]

Sur la figure 6, à partir du tableau 8 sont représentées les valeurs de fréquences en fonction du numéro atomique Z de l'atome central X [ 17 ].

Coordonnées symétriques	Coordonnées internes
$S_1$	$6^{-\frac{1}{2}}(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_5 + \Delta r_6)$
$S_{2a}$	$12^{-\frac{1}{2}}(2\Delta r_1 + 2\Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4 - \Delta r_5 - \Delta r_6)$
$S_{2b}$	$\frac{1}{2}(\Delta r_3 + \Delta r_4 - \Delta r_5 - \Delta r_6)$
$S_{3x}$	

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

$S_{3y}$	$2^{-\frac{1}{2}}(\Delta r_3 - \Delta r_4)$
$S_{3z}$	$2^{-\frac{1}{2}}(\Delta r_5 - \Delta r_6)$
$S_{4x}$	$8^{-\frac{1}{2}}(\Delta\alpha_{45} + \Delta\alpha_{46} + \Delta\alpha_{41} + \Delta\alpha_{42} - \Delta\alpha_{35} - \Delta\alpha_{36} - \Delta\alpha_{31} - \Delta\alpha_{32})$
$S_{4y}$	$8^{-\frac{1}{2}}(\Delta\alpha_{61} + \Delta\alpha_{62} + \Delta\alpha_{63} + \Delta\alpha_{64} - \Delta\alpha_{51} - \Delta\alpha_{52} - \Delta\alpha_{53} - \Delta\alpha_{54})$
$S_{4z}$	$8^{-\frac{1}{2}}(\Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{25} + \Delta\alpha_{26} - \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{15} - \Delta\alpha_{16})$
$S_{5x}$	$\frac{1}{2}(\Delta\alpha_{51} - \Delta\alpha_{52} - \Delta\alpha_{61} - \Delta\alpha_{62})$
$S_{5y}$	$\frac{1}{2}(\Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{24})$
$S_{5z}$	$\frac{1}{2}(\Delta\alpha_{35} - \Delta\alpha_{36} - \Delta\alpha_{45} - \Delta\alpha_{46})$

**Tableau II.6** Coordonnées symétrisées d'une molécule  $XY_6$

$r_i$  Représente la variation de la distance  $XY_i$

$\alpha_{ij}$  représente la variation de l'angle  $Y_iXY_j$ [18].

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

Molécule	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_3(F_{1u})$	$\nu_4(F_{1u})$	$\nu_5(F_{2g})$	$\nu_6(F_{2u})$
$^{32}\text{SF}_6$	773.5	641.7	939	614	525	347
$^{52}\text{CrF}_6$	720	650	790	266	309	110
$^{79}\text{SeF}_6$	706.9	658.4	780	437	405	264
$^{96}\text{MoF}_6$	741.5	651.6	741.1	264	318	116
$^{99}\text{TcF}_6$	712.9	639	748	275	297	145
$^{101}\text{RuF}_6$	675	624	735	275	283	186
$^{103}\text{RhF}_6$	634	592	724	283	269	189
$^{106}\text{PdF}_6$	590	525	711	280	258	191
$^{130}\text{TeF}_6$	697.1	670.3	753.091	324.7	314	197
$^{131}\text{XeF}_6$	613	509	619	252	69	?
$^{184}\text{WF}_6$	771	677.2	711	258	320	127
$^{186}\text{ReF}_6$	753.7	671	715	257	295	147

Tableau II-7. Fréquences de vibration des principaux hexafluorures  $\text{XF}_6$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) [ 17].

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

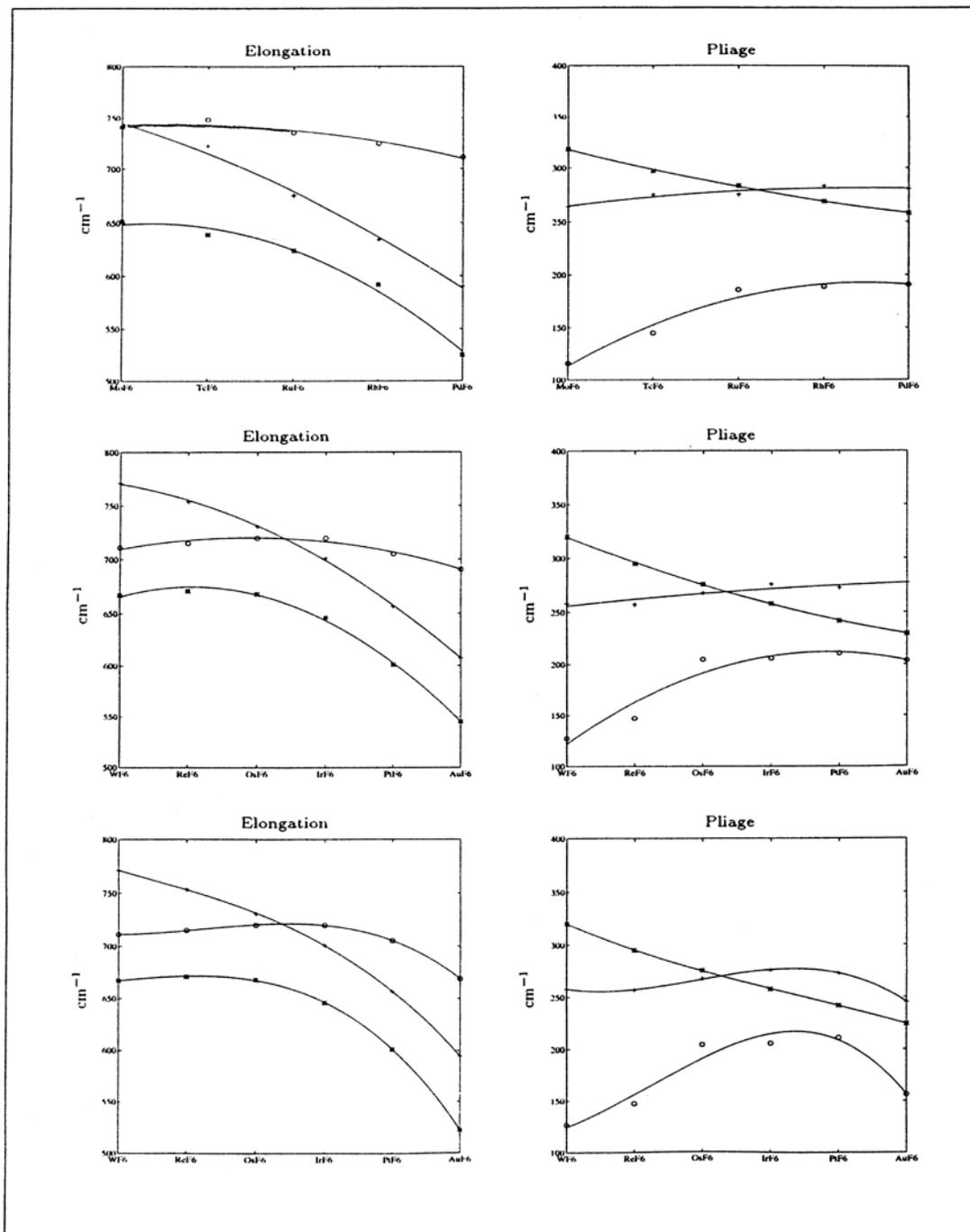
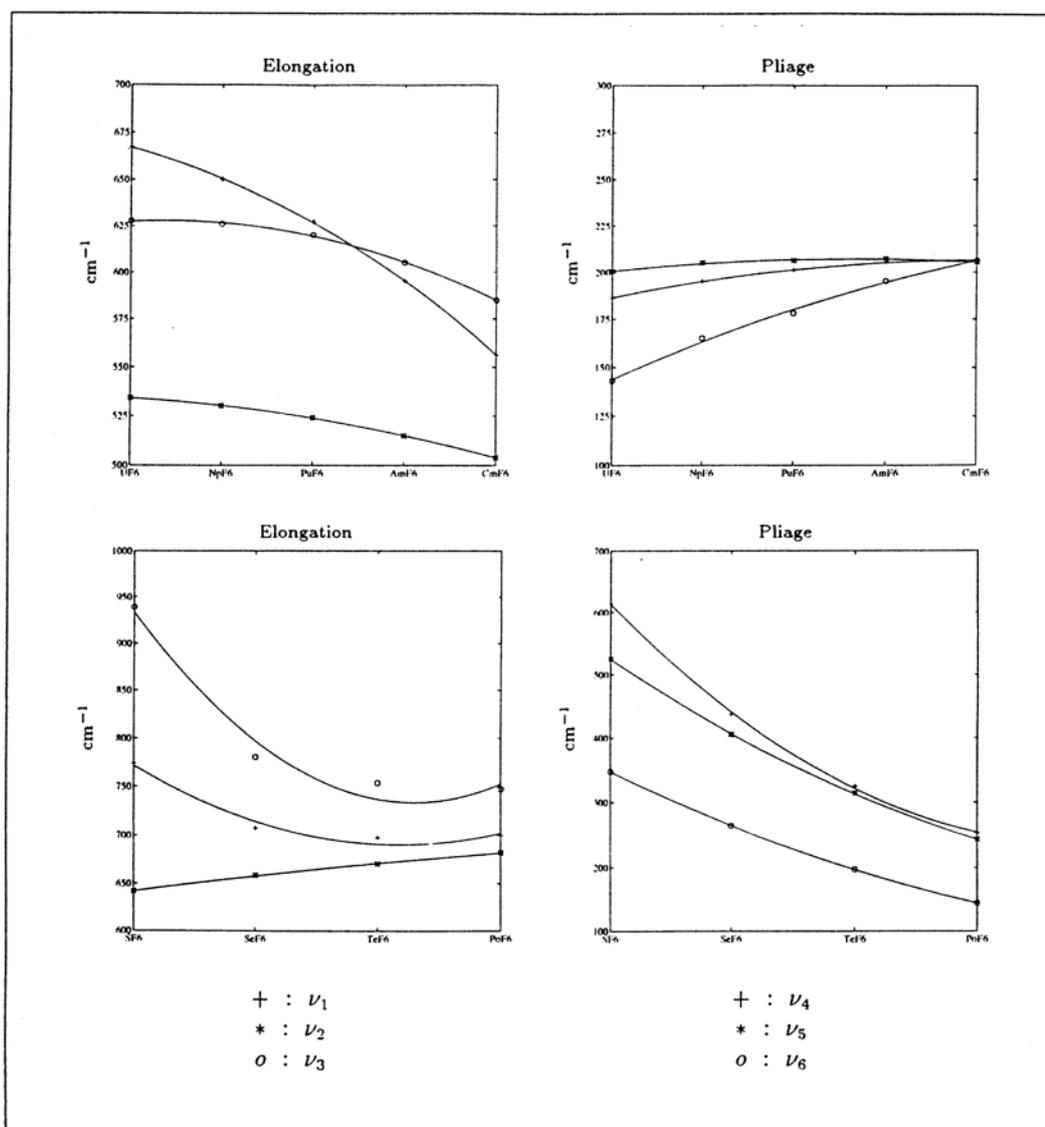


Figure II.11 : Les fréquences de vibration des hexafluorures en fonction de la masse de l'atome central. [15]

## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

Figure 11(suite)



## Chapitre II : Les molécules toupies sphériques

### II.3.1 Cas de la molécule Hexafluorure de Sélénium $\text{SeF}_6$ :

C'est une molécule lourde possédant un niveau vibrationnel bas ( $\nu_6$  à  $262 \text{ cm}^{-1}$ ) (figure 7).

$\text{XY}_6$	$^{82}\text{SeF}_6$	$^{80}\text{SeF}_6$	$^{78}\text{SeF}_6$	$^{77}\text{SeF}_6$	$^{76}\text{SeF}_6$	$^{74}\text{SeF}_6$
Spin de l'atome Y	5	5	5	5	5	5
Poids statistique de Spin :						
➤ $g(\text{A}_1)$	2	2	2	2	2	2
➤ $g(\text{E})$	8	8	8	8	8	8
➤ $g(\text{F}_1)$	6	6	6	6	6	6
➤ $g(\text{F}_2)$	6	6	6	6	6	6
$\nu_3 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	777.092	780.077	783.219	784.851	786.530	790.022
$B_0 \text{ (cm}^{-1}\text{) [6]}$	$7.8130710 \cdot 10^{-2}$					

Tableau II.8 : Grandeurs physiques associées à  $\text{SeF}_6$  [19. 20]

**Chapitre III : Calcul des modes de vibration pour la molécules  
tétraédrique**

Calcul des Modes de vibration pour  
La Molécule tétraédrique

## Chapitre III : Calcul des modes de vibration pour la molécules tétraédrique

En physique classique, il peut y avoir échange d'énergie entre une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$  et un système possédant une certaine énergie mécanique due à un mouvement périodique de fréquence  $\nu_0$ .

### III.1-Modes de vibration normale :

Les  $3N - 6$  degrés de liberté de vibration d'une molécule non linéaire correspondent à  $3N-6$  modes normaux de vibration indépendants. Chaque mode est caractérisé par une fréquence normale de vibration. Ainsi, l'ensemble des atomes d'une molécule vibrent avec la même fréquence et passent simultanément par leurs positions d'équilibre. On trouve 9 modes de vibration. Pour trouver la représentation réductible ( $\Gamma_{RR}$ ) du groupe  $T_d$ , on utilise la formule de réduction suivante :

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R (X(R) \cdot X_i(R) n_R) \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$X_i(R)$  : Le caractère de la représentation irréductible d'indice  $i$  pour un élément de symétrie ;

$X(R)$  : 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.

# Chapitre III : Calcul des modes de vibration pour la molécules tétraédrique

## III.2 Modèle tétraédrique :

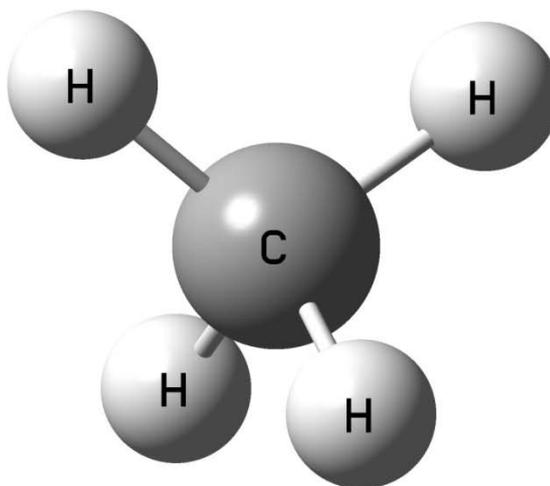
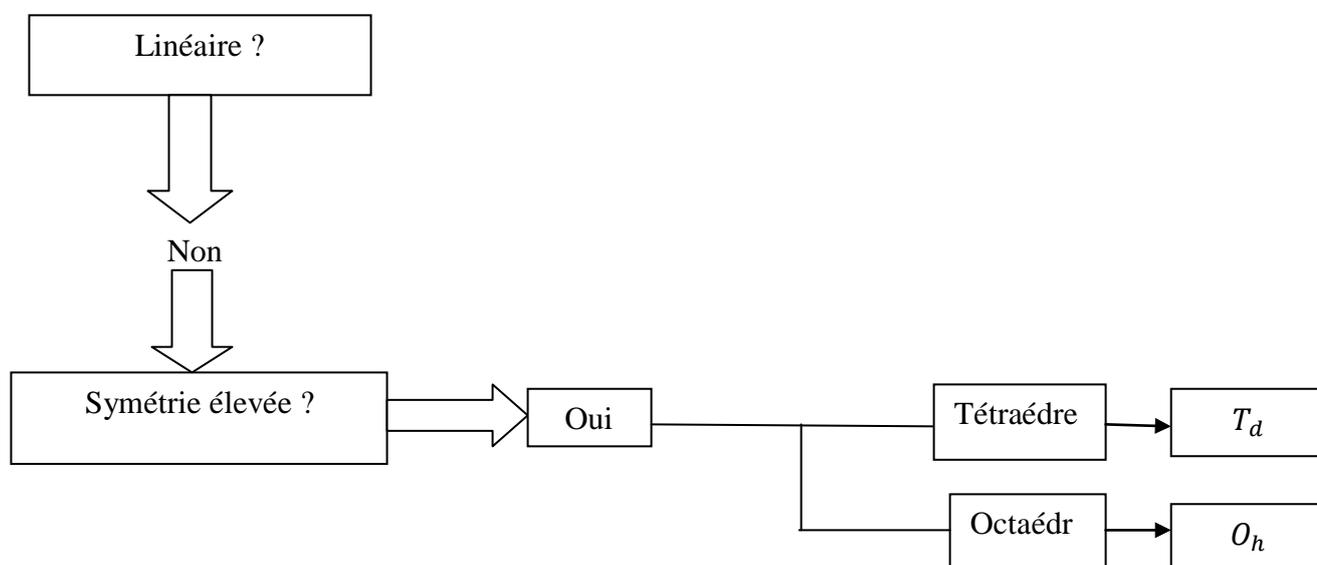


Figure II.1 : Molécule de méthane  $CH_4$  [ 21].

La molécule  $CH_4$ (gaz Méthane) est une molécule qui appartient au groupe  $T_d$  . :



## Chapitre III : Calcul des modes de vibration pour la molécules tétraédrique

Nous avons 5 atomes (N=5), le groupe  $T_d$  :

$T_d$	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>		
$A_1$	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	$(R_z, R_y, R_x)$	
$F_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$

Tableau III.1 : Groupe ponctuels de symétrie Td[ 15].

Pour trouver la contribution au caractère, on doit appliquer :

E	σ	i	C <sub>n</sub>	S <sub>n</sub>
3	1	-3	$1 + 2\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right)$	$-1 + 2\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right)$

a) Comment trouver les caractères des représentations réductibles :

- ✓ Il faut déterminer le nombre d'atomes non déplacés ;
- ✓ On utilise les relations pour calculer les contributions au caractère des représentations pour chaque atome non déplacé.

## Chapitre III : Calcul des modes de vibration pour la molécules tétraédrique

### b) Remplir ce tableau :

$T_d$	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>
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

Tableau III.2 : la symétrie de molécule CH<sub>4</sub>

### c) Le calcul de la contribution au caractère :

- Pour E : ➡ Toujours c'est égal à 3 ;
- Pour C<sub>3</sub> : on a n=3, on applique la formule :  $1 + 2 \cos(2\pi/3) = 0$ ;
- Pour C<sub>2</sub> : on a n=2, on applique la formule :  $1 + 2 \cos(2\pi/2) = -1$ ;
- Pour S<sub>4</sub> : On a n=4, on applique la formule :  $-1 + 2 \cos(2\pi/4) = -1$ ;
- Pour σ<sub>d</sub> : ➡ Toujours c'est égal à 1.

### d) Déterminer ces modes de vibrations :

En utilisant les Représentations Irréductibles. Expliquer la signification de chaque RI de chaque mode normal.

Il faut déterminer avant, la RR en fonction des RI du groupe Td, pour cela, on applique la formule de réduction :

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R (\chi(R) x_i(R) n_R) \quad (\text{III.2})$$

## Chapitre III : Calcul des modes de vibration pour la molécules tétraédrique

Où :

- $h = 24$  (ordre du groupe) ;

- Le nombre de fois qu'apparaît la RI  $A_1$  dans la RR  $\Gamma_{3N}$  :

$$a_1 = \frac{1}{24} [(15 \times 1 \times 1) + (0 \times 1 \times 8) + (-1 \times 1 \times 3) + (-1 \times 1 \times 6) + (3 \times 1 \times 6)] = 1$$

- Le nombre de fois qu'apparaît la RI  $A_2$  dans la RR  $\Gamma_{3N}$  :

$$a_2 = \frac{1}{24} [(15 \times 1 \times 1) + (0 \times 1 \times 8) + (-1 \times 1 \times 3) + (-1 \times -1 \times 6) + (3 \times -1 \times 6)] = 0$$

- Le nombre de fois qu'apparaît la RI  $E$  dans la RR  $\Gamma_{3N}$  :

$$a_3 = \frac{1}{24} [(15 \times 2 \times 1) + (0 \times -1 \times 8) + (-1 \times 2 \times 3) + (-1 \times 0 \times 6) + (3 \times 0 \times 6)] = 1$$

- Le nombre de fois qu'apparaît la RI  $F_1$  dans la RR  $\Gamma_{3N}$  :

$$a_4 = \frac{1}{24} [(15 \times 3 \times 1) + (0 \times 0 \times 8) + (-1 \times -1 \times 3) + (-1 \times 1 \times 6) + (3 \times -1 \times 6)] = 1$$

- Le nombre de fois qu'apparaît la RI  $F_2$  dans la RR  $\Gamma_{3N}$  :

$$a_5 = \frac{1}{24} [(15 \times 3 \times 1) + (0 \times 0 \times 8) + (-1 \times -1 \times 3) + (-1 \times -1 \times 6) + (3 \times 1 \times 6)] = 3$$

Donc : La représentation réductible  $\Gamma_{3N}$  s'écrit :

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

La RR englobe les mouvements de translations, rotations et vibrations, on peut écrire donc :

$$\Gamma_{3N} = \Gamma_{\text{Translation}} + \Gamma_{\text{rotation}} + \Gamma_{\text{vibration}} \quad (\text{III.4})$$

On obtient :

$$\Gamma_{\text{vibration}} = \Gamma_{3N} - (\Gamma_{\text{Translation}} + \Gamma_{\text{rotation}}) \quad (\text{III.5})$$

Sur le tableau du groupe  $T_d$ , on peut lire :

- $\Gamma_{\text{Translation}} = F_2$ ;
- $\Gamma_{\text{rotation}} = F_1$ ;

## Chapitre III : Calcul des modes de vibration pour la molécules tétraédrique

$$\text{Donc : } \Gamma_{\text{vibrations}} = (A_1 + E + F_1 + 3F_2) - (F_2 + F_1) \quad (\text{III.6})$$

$$\Gamma_{\text{vibrations}} = A_1 + E + 2F_2 \quad \blacksquare \quad (\text{III.7})$$

$$\Gamma_{\text{Vibration}} = (A_1 + E + F_1 + 3F_2) - (F_2 + F_1) \quad (\text{III.8})$$

$$\Gamma_{\text{Vibration}} = A_1 + E + 2F_2 \quad (\text{III.9})$$

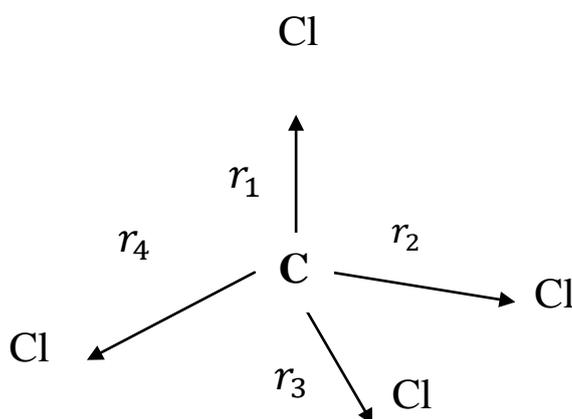
On trouve bien 9 modes de vibrations, car :

$A_1$  est non dégénéré,  $E$  est doublement dégénérée,  $F_2$  est triplement dégénérée.

e) On détermine la nature de ces vibrations (élongation ou angulaire) et leur activité (Raman ou IR) en utilisant la loi de la théorie du groupe :

### III.3 La nature des vibrations :

$\Gamma_{\text{élong}}$  par coordonnées internes:



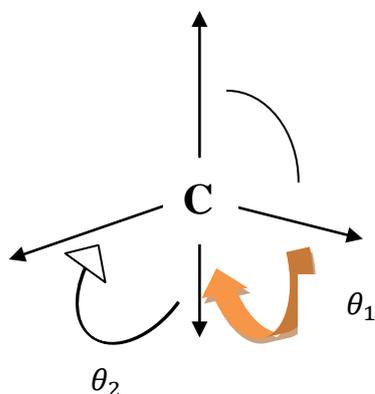
## Chapitre III : Calcul des modes de vibration pour la molécules tétraédrique

$T_d$	<b>E</b>	<b>8C<sub>3</sub></b>	<b>3C<sub>2</sub></b>	<b>6S<sub>4</sub></b>	<b>6σ<sub>d</sub></b>
<i>Coord inter non déplacées</i>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2</b>
<i>Contrib au caractère</i>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
$\Gamma_{\text{élong}}$	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2</b>

Tableau III.2 : les atomes non déplacés de la molécule CH<sub>4</sub>

**Réduction de la représentation :**  $\Gamma_{\text{élong}} = A_1 + T_2$  (III.10)

**Par différence :**  $\Gamma_{\text{ang}} = E + T_2$  (III.11)



$T_d$	<b>E</b>	<b>8C<sub>3</sub></b>	<b>3C<sub>2</sub></b>	<b>6S<sub>4</sub></b>	<b>6σ<sub>d</sub></b>
Coord inter .Non déplacées	<b>6</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>2</b>
Contrib au caractère	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
$\Gamma_{\text{ang}}$	<b>6</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>0</b>	<b>2</b>

**Réduction de la représentation :**  $\Gamma_{\text{ang}} = A_1 + E + T_2$  (III.12)

## Chapitre III : Calcul des modes de vibration pour la molécules tétraédrique

### Remarque :

#### *un $A_1$ De trop*

- $A_1$  : Mode de vibration totalement symétrique .Les 6 angles augmentent /diminuent ensemble -- (impossible,)
- Une coordonnée interne de trop : le mode  $A_1$  est **redondant** .

$$\Gamma_{\text{élong}} = A_1 + T_2 \quad (\text{III.13})$$

$$\Gamma_{\text{ang}} = E + T_2 \quad (\text{III.14})$$

$T_d$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
$A_1$	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	$(x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$

### Infrarouge :

x,y,z correspondent à  $T_2$  :

$$A_1 \otimes T_2 \otimes A_1 = T_2 \quad \text{inactif}$$

## Chapitre III : Calcul des modes de vibration pour la molécules tétraédrique

$$A_1 \otimes T_2 \otimes T_1 = A_1 \quad \text{Actif}$$

$$A_1 \otimes T_2 \otimes E = T_1 + T_2 \quad \text{inactif}$$

$$\Gamma_{\text{élong}} = A_1 + T_2 \quad (\text{III.15})$$

$$\Gamma_{\text{ang}} = E + T_2 \quad (\text{III.16})$$

$T_2$  actifs en infrarouge : élongation et déformation

Raman :  $A_1, E, T_2$

$$A_1 \otimes A_1 \otimes A_1 = A_1 \quad \text{Actif}$$

$$A_1 \otimes E \otimes A_1 = E$$

$$A_1 \otimes T_2 \otimes A_1 = T_2$$

$$A_1 \otimes A_1 \otimes T_2 = T_2$$

$$A_1 \otimes E \otimes T_2 = T_1 + T_2$$

$$A_1 \otimes T_2 \otimes T_2 = A_1 + E + T_2 \quad \text{Actif}$$

$$A_1 \otimes A_1 \otimes E = E$$

$$A_1 \otimes E \otimes E = A_1 + E \quad \text{Actif}$$

$$A_1 \otimes T_2 \otimes E = T_1 + T_2$$

**Remarque :**

Les fréquences d'élongation sont généralement de plus haute énergie que les fréquences de déformation.

Confirmation sur tableau du groupe de l'activité :

- La RI  $A_1$  : sur la colonne du tableau on a :  $(x^2 + y^2 + z^2)$ , donc elle active uniquement en Raman ;
- La RI  $E$  : sur la colonne on a :  $(2z^2 - x^2 - y^2); (x^2 - y^2)$ , donc elle est active uniquement en Raman ;
- La RI  $F_2$  : sur la colonne on a :  $(x, y, z)$ , donc elle est active en infrarouge et on a  $(xy, xz, yz)$ , elle est donc aussi active en Raman.

# Analyse et résultats

## Chapitre IV : Analyse et resultats

Les Spectroscopies IR et Raman fournissent toutes les deux des informations sur les modes des vibrations moléculaires, elles sont souvent utilisées conjointement pour obtenir une signature vibrationnelle complète du système étudié. Par ailleurs, les bandes observées sur les spectres IR et Raman renseignent également sur le système moléculaire étudié, aussi sur la position des bandes et leurs intensités relatives qui sont souvent des sources précieuses d'information. C'est la raison pour laquelle ces méthodes sont largement répandues dans les laboratoires de recherche, d'autant plus qu'elles sont applicables à des systèmes variés.

Ces deux méthodes sont complémentaires. Tout dépend des bandes vibrationnelles, qui peuvent être actives en Raman et en infrarouge, ou inactives dans les deux cas ou actives dans l'une et pas dans l'autre.

### IV.1 La spectrométrie IR:

C'est une classe de spectroscopie moléculaire, permet d'identifier la nature de liaisons chimiques présentes dans les molécules organiques et de déterminer les groupes fonctionnels. Elle est considérée comme un moyen de diagnostic non destructif (l'échantillon peut être récupéré)

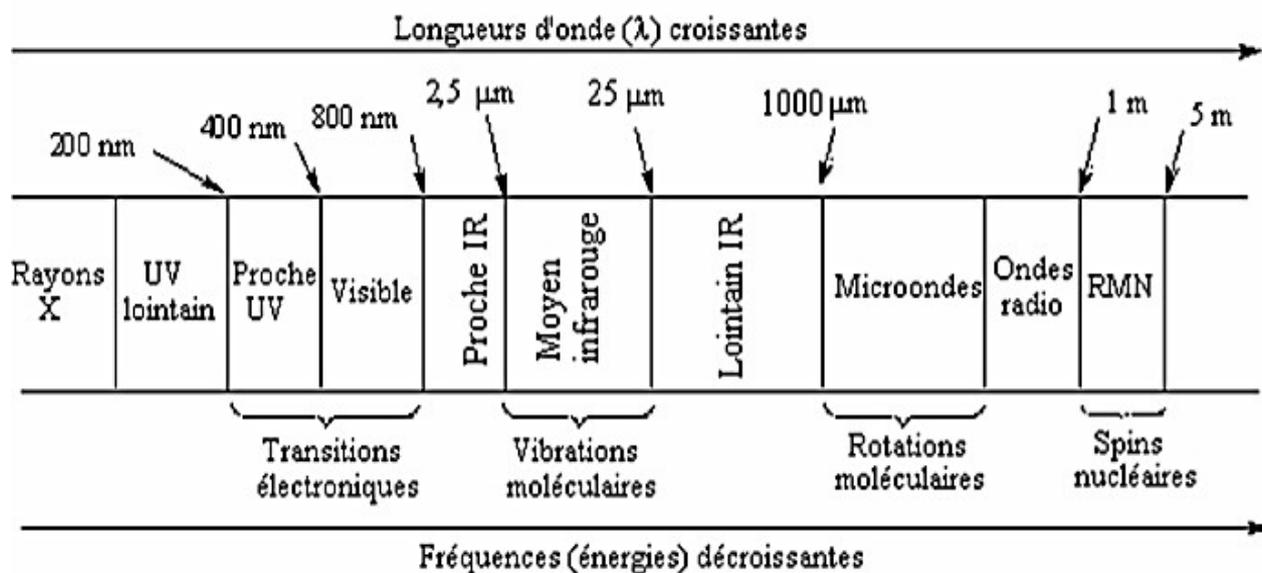
Elle s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région du spectre IR s'étend de 0,75 à 300  $\mu\text{m}$ , mais la majorité des applications se situe entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  soit en nombre d'onde de 400  $\text{cm}^{-1}$  à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . [22]

### IV.2 La spectroscopie Raman :

C'est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique (un faisceau laser), cette technique est liée à la polarisabilité de la molécule, c'est à dire à l'ensemble du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire induit sous l'effet du champ électrique de l'onde incidente. [22]

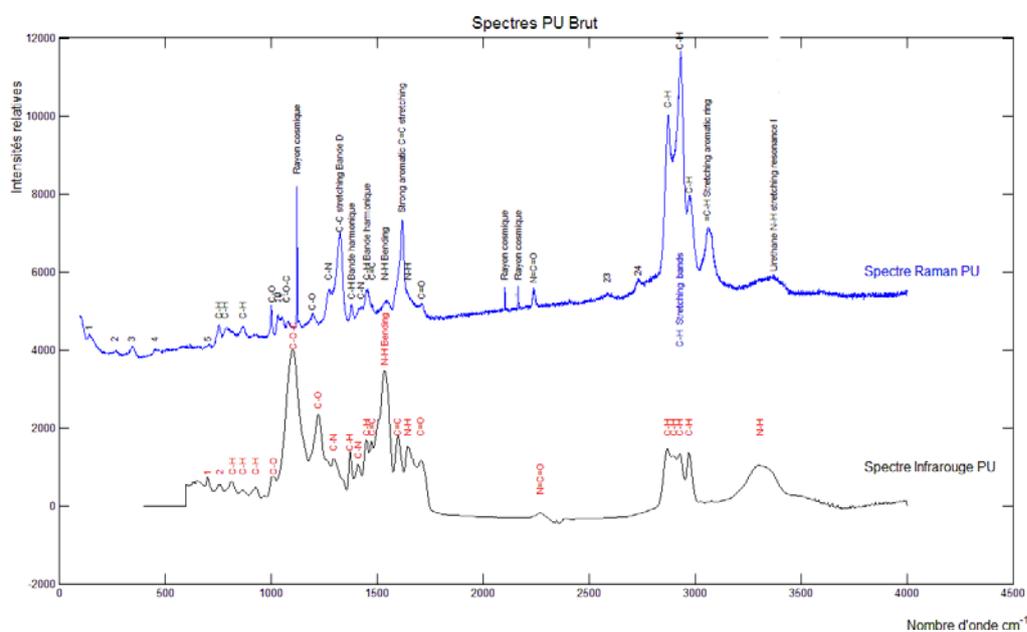
## Chapitre IV : Analyse et résultats

induit sous l'effet du champ électrique de l'onde incidente.



**Figure IV.1** : Domaines de L'IR Dans le spectre. [25]

Sur la **figure IV.2**, On trouve Un exemple de spectre IR et Raman :



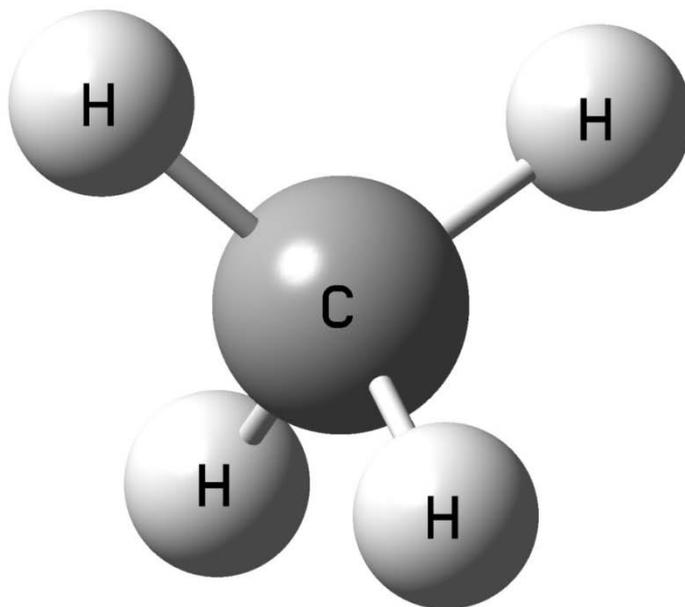
**Figure IV.2** : Spectres Raman et Infrarouge de la mousse Pu brut. [26]

## Chapitre IV : Analyse et resultats

### IV.3. Les exemples de calculs :

IV.3.a. Calculs des Spectres Théoriques des molécules ***SiH<sub>4</sub>*** et ***CH<sub>4</sub>***, en appliquant le Modèle DFT (Logiciel Gaussien) :

#### IV.3.a.1 Modèle CH<sub>4</sub>



#### IV.3.a.2 La position des atomes :

	X	Y	Z
Atome C	0	0	0
Atome H	0.62521	0.62521	0.62521
Atome H	-0.62521	-0.62521	0.62521
Atome H	-0.62521	0.62521	-0.62521
Atome H	0.62521	-0.62521	-0.62521

## Chapitre IV : Analyse et resultats

### IV.3.b.3 En Utilisant le calcul par la méthode DFT (GAUSSIEN) :

Les Modes de Vibration	Les énergies des Modes calculés ( $cm^{-1}$ )
$\nu_1(A_1)$	3132.6307
$\nu_2(E)$	1595.5834
$\nu_3(F_2)$	3264.3055
$\nu_4(F_2)$	1385.5357

### IV.3.a.4 Comparaison entre les énergies calculées et expérimentales :

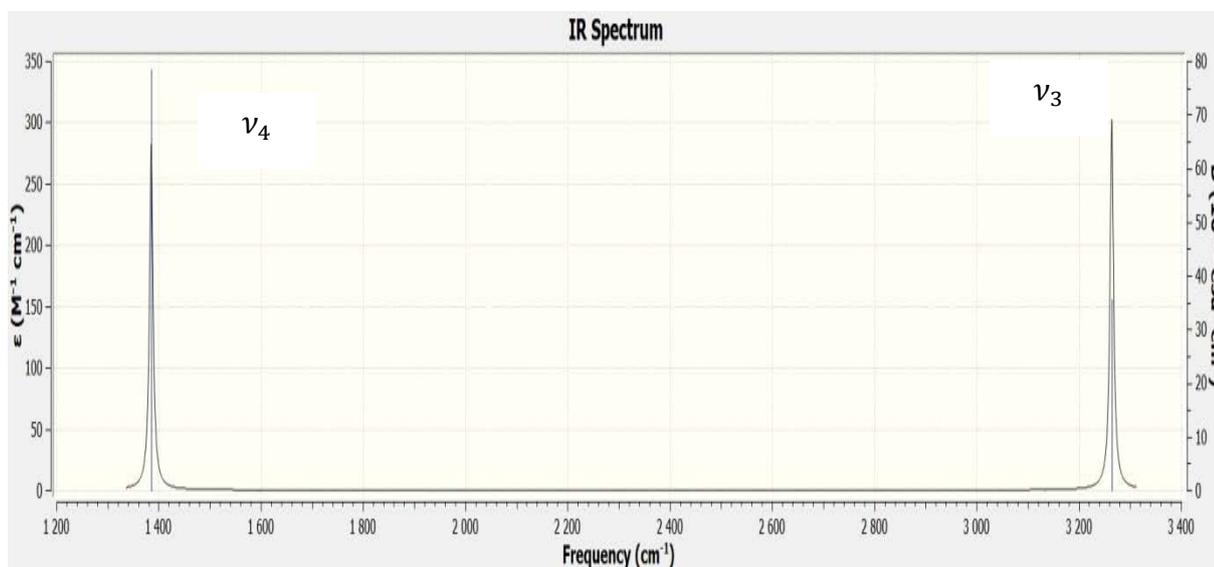
Les Modes de vibration	Les énergies des modes calculés $cm^{-1}$	Activités des modes :	Les énergies déterminées expérimentalement [6]
$\nu_1(A_1)$	3132.6307	Raman	2916.471 (a)
$\nu_2(E)$	1595.5834	Rama,	1533.346 (b)
$\nu_3(F_2)$	3264.3055	IR et Raman	3019.499 (a)
$\nu_4(F_2)$	1385.5357	IR Et Raman	1310.776 (b)

## Chapitre IV : Analyse et resultats

$\nu_1(A_1)$	3132.6307	Raman	2916.471 (a)
$\nu_2(E)$	1595.5834	Rama,	1533.346 (b)
$\nu_3(F_2)$	3264.3055	IR et Raman	3019.499 (a)
$\nu_4(F_2)$	1385.5357	IR Et Raman	1310.776 (b)

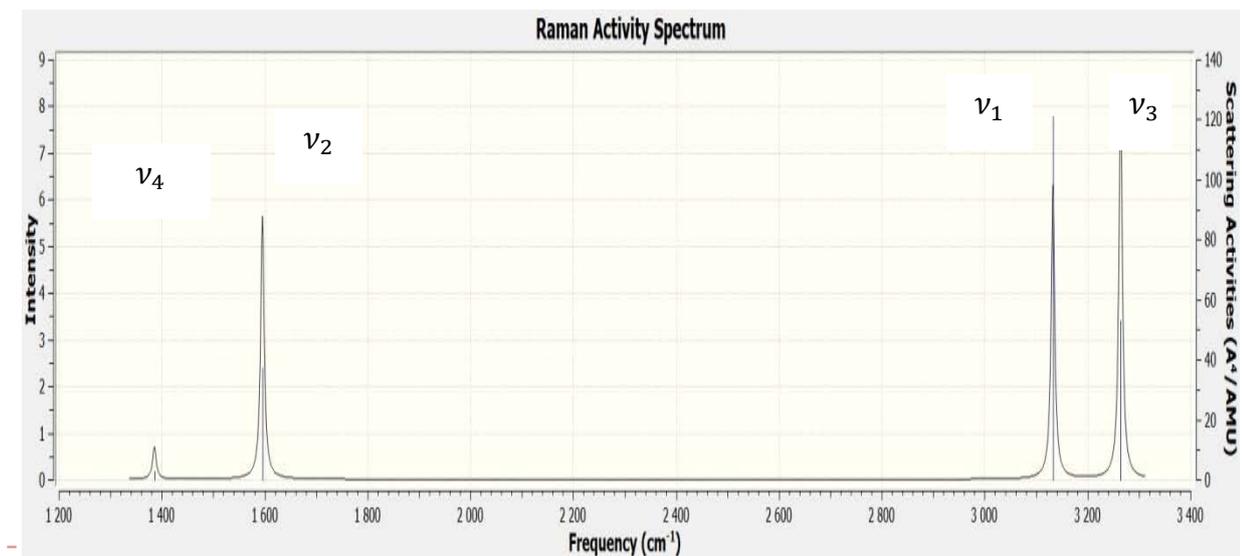
(a)- POUISSIGUE el al (b)-PIERRE C et al et [26]

IV.4 La figure ci-dessous représente le spectre théorique Infrarouge du  $CH_4$  :



IV.5 La figure ci-dessous représente le spectre théorique Raman du  $CH_4$  :

## Chapitre IV : Analyse et resultats

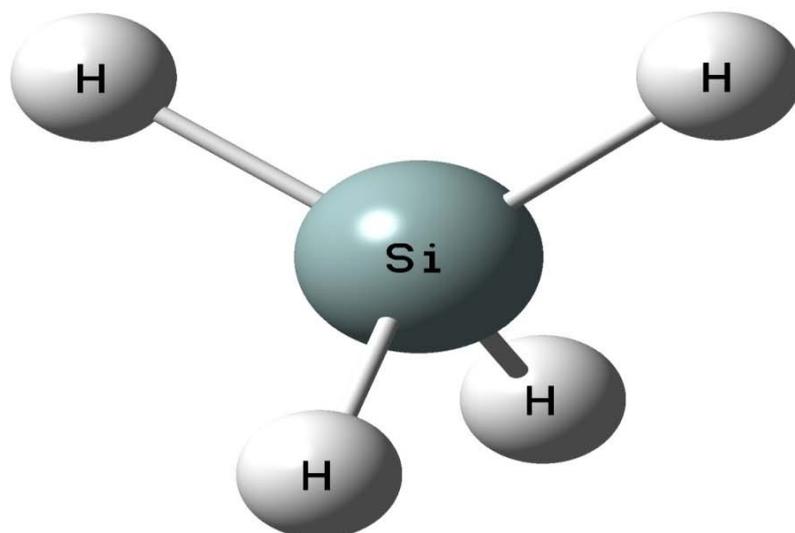


### Remarque :

Pour le dessin on a pris la température :  $T = 298.150$  Kelvin ;

La Masse molaire : 16.03130 UMA .

### IV.3.b.1 Modèle $SiH_4$ :



**Figure V.6** :Modèle de la molécule  $SiH_4$ [21]

## Chapitre IV : Analyse et resultats

### IV.3.b.2 La position des atomes :

	X	Y	Z
Si	0.43147	0.68528	0
H	0.92146	-0.70066	0
H	0.92148	1.37824	1.20025
H	0.92148	1.37824	-1.20025
H	-1.03853	0.6853	0

### IV.3.b.3 En Utilisant le calcul par la méthode DFT (GAUSSIEN) :

Les Modes de Vibration	Les énergies des Modes calcules ( $cm^{-1}$ )
$\nu_1(A_1)$	2313.5180
$\nu_2(E)$	937.4980
$\nu_3(F_2)$	2341.7434
$\nu_4(F_2)$	829.5344

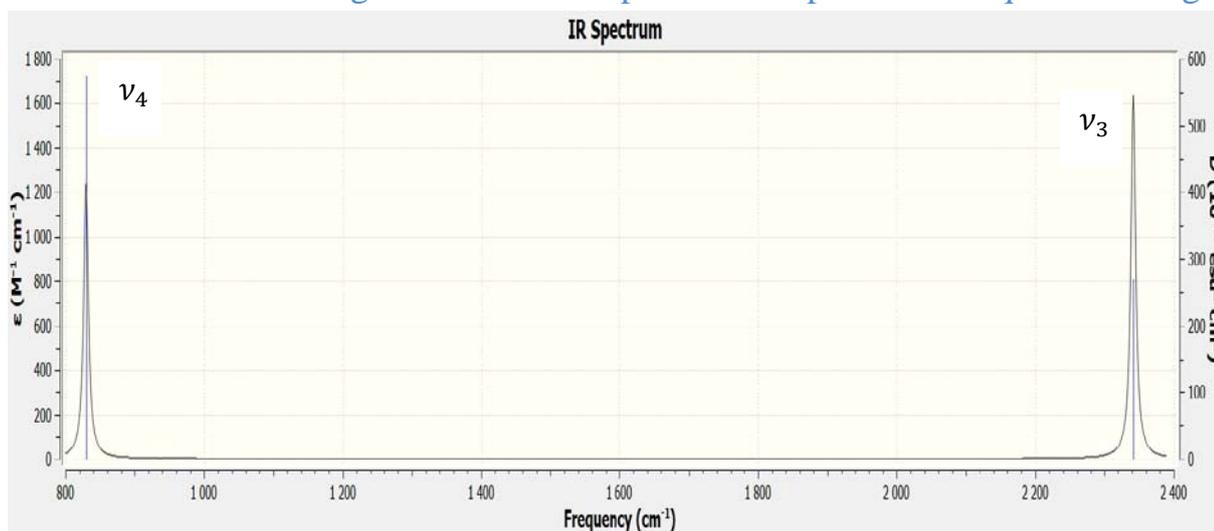
### IV.3.b.4 En Comparons Les exemples calculs et leurs activités :

## Chapitre IV : Analyse et resultats

Les Modes de vibration	Les énergies des modes calculés $cm^{-1}$	Activités des modes :	Les énergies déterminées expérimentalement [6]
$\nu_1(A_1)$	2313.5180	Raman	2186.9. (a)
$\nu_2(E)$	937.4980	Raman	970.9 (b)
$\nu_3(F_2)$	2341.7434	IR et Raman	2189.2 (a)
$\nu_4(F_2)$	829.5344	IR Et Raman	913.4 (b)

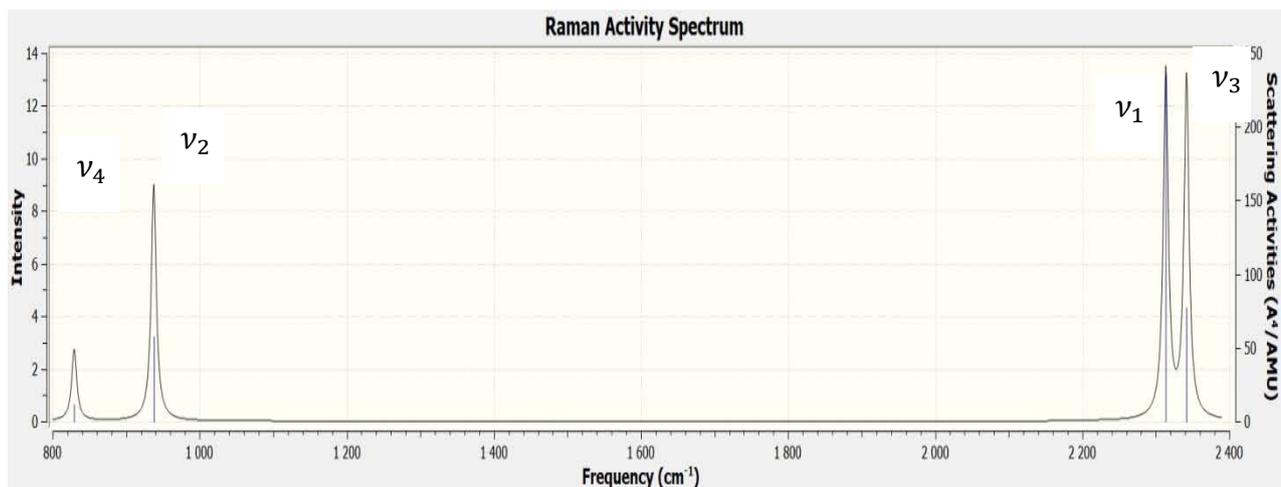
(a)- POUISSIGUE el al (b)-PIERRE C et al et [26]

IV.7 La figure ci-dessous représente le spectre théorique Infrarouge du  $SiH_4$  :



IV.8 La figure ci-dessous représente le spectre théorique Raman du  $SiH_4$  :

## Chapitre IV : Analyse et resultats



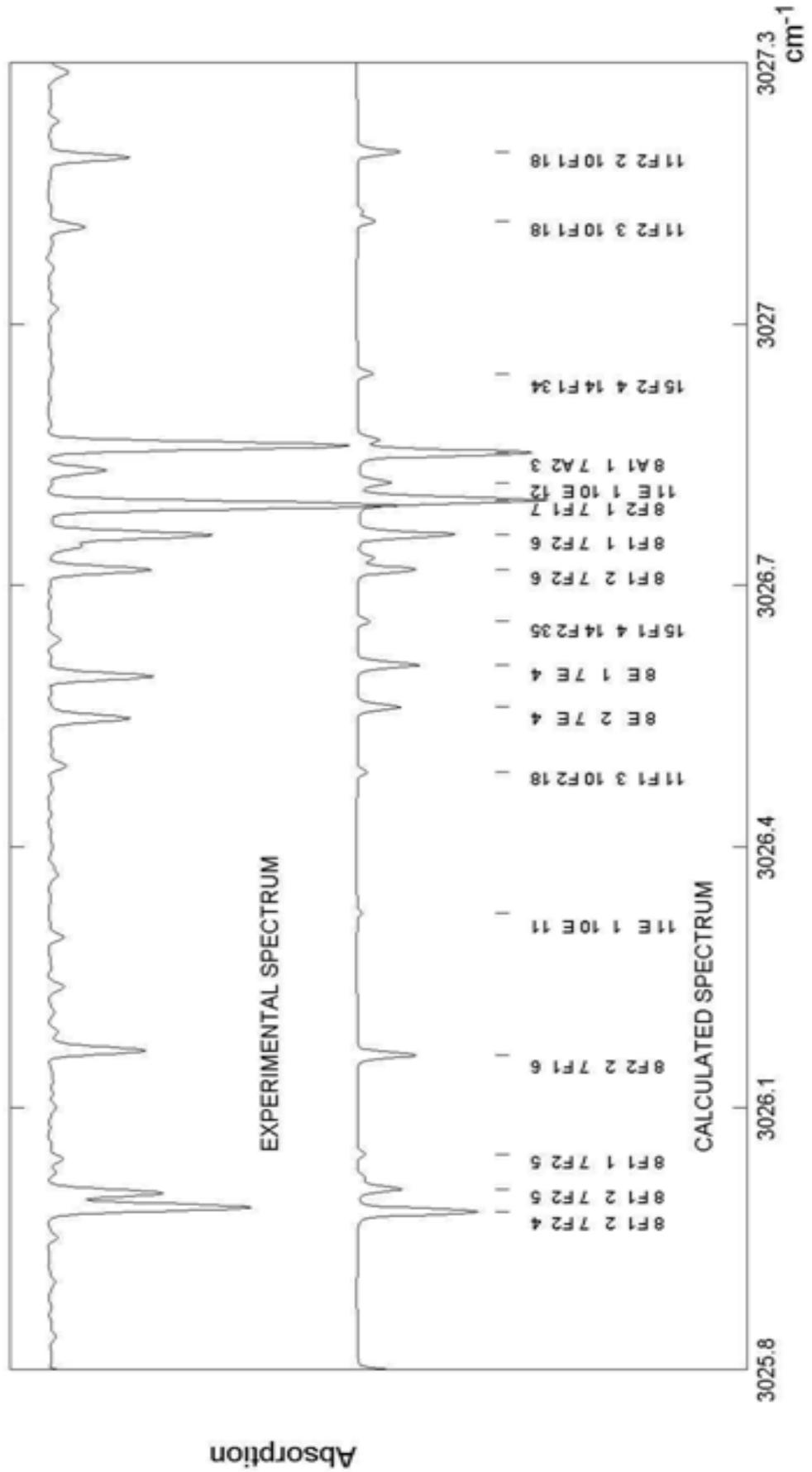
### Remarque :

Pour le dessin on a pris la température :  $T = 298.150$  Kelvin

La masse molaire :  $32.00813$  UMA

IV.C Calcul théorique de la région  $3026\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la tétrade du silane  $^{28}\text{SiH}_4$  (vois les niveaux d'énergie représentés par la figure IV.9 en utilisant l'ensemble des Logiciel STDS :

# Chapitre IV : Analyse et résultats



## Conclusion et perspectives

Ce travail m'a permis de m'initier à la spectroscopie en général et surtout à la technique d'analyse spectrale des molécules.

Dans notre travail, nous avons essayé d'étudier le logiciel Gaussien ( par la méthode de DFT )

En calculant les modes de vibration d'une molécule tétraédrique et l'initiation au Logiciel STDS (Spherical Top Data Système) , application à la tétrade du silane vers  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

Après l'analyse spectrale des spectres Raman et infrarouge obtenues, on constate que la spectroscopie Raman propose un ajout important à l'autre méthode, donc on peut dire que la spectroscopie Raman est une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge car il y a des bandes qui ont disparu dans l'infrarouge, et qui ont apparu dans le Raman. (voir activité des modes de vibration).

A l'avenir , nous pourrons faire les mêmes calculs pour les molécules octaédriques.

# Bibliographie

- [1] A. EL HAJJI .Université Mohammed V . Faculté des sciences . Master chimie. M2 . Cours de Spectroscopie Vibrationnelle ;
- [2] J Michael hollas , Modern spectroscopie ,university of reading,England,2004 ;
- [3] A.Ellhajji, Techniques Spectroscopiques, Chapitre I, Module 14, S4, Filière SMC , Um5\_fsr. pp 1-19 ;
- [4]P. Chaquin LCT-UPMC ;
- [5]S.Zaydoun, Les Méthodes Spectroscopiques, Chapitre de chimie analytique, Master de Genie et Gestion de l'EAU et l'Environnement,Um5\_fsr ;
- [6].M.Born et al., Zur Quantentheorie de Molekeln, Anneln des Physik, Vol.389, 1927 ;
- [7].F.Guedira, Cours de Spectroscopie, Chapitre I, Module 14, S4, Filière SMC, Um5\_fsr ;
- [8]: Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira et Miguel Marques, A primer in Density Functional Theory, Springer, 2003, 256 p ;
- [9].Cyril GOBINET ; THESE Application de techniques de séparation de sources a la spectroscopie Raman et a la spectroscopie de fluorescence Universite de Reims Champagnes Ardenne (2006) ;
- [10].Pchaquin LCT-UPMC.Chapitre IX. Introduction à la spectroscopie de rotation domaine électromagnétique et énergie.193
- [11].K.Bruckmoser,Investigation of Ageing Mechanisms in Thermoplastic Polyuréthane by Means of IR and Raman Spectroscopy ;
- [12] Dominique Bertrand et Eric Dufour. La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. Europe midio duplication S.A, Avril 2000 ;
- [13] Cours de spectroscopie master 1 physique des matériaux monsieur turki,2019/2020 ;
- [14]. J.MICHAEL . Hollas ,Modern spectroscopie ,university of reading en 1987;
- [15].TERKI HESSAIN MOUNIR. Thèse de doctorat de l'université de telemcen,1999 ;
- [16].J.M JOUVARD. Thèse Dijon ,université de bourgone (1991) ;
- [17].V.BOUDON. Thèse université de Bourgogne.Dijpn (1995) ;
- [18].A.ABOUMAJD .Thèse d'état université de bourgone (1984) ;
- [19].A.MESSAIH. Mécanique quantique ,Dunod paris (1967) ;
- [20].E.B WILSON AND J.B. HOWARD ,J Chem phy 4,260.(1963);
- [21].des figures préparé a monsieur terki hassaine.par la méthode de DFT (Logiciel Gaussien) ;
- [22] Y. Scribano, Méthodes vibrationnelle SCF, Equipe Astrophysique Stellaire Laboratoire Univers et Particules de Montpellier, pp 1 ;

- [23]S. Hocine, Méthode d'Analyse Spectroscopiques en Chimie Organique UV-Visible, IR, RMN Spectroscopie de masse, Université de Tizi Ouzou, \* Book • April 2017, pp10 ;
- [24]A. Boutellis, Caractérisation des molécules du charbon actif CAG et CAG10 par spectroscopie infrarouge, Mémoire de Master, Université de Mostaganem (2015), pp 3-16 ;
- [25]A. El Hajji, Cours de Spectroscopie, M2, Master Chimie, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, pp 1-15 ;
- [26]Spectres Raman et Infrarouge de la mousse Pu brut. Wikipidia.