

Introduction

La spectroscopie peut être définie comme l'étude des interactions entre la lumière et la matière, par lesquelles des molécules effectuent une transition d'un état quantique à un autre. Au laboratoire, la spectroscopie offre de nombreuses possibilités d'observation de compréhension des phénomènes chimiques et physiques. Elle joue un rôle essentiel, comme dans l'étude des phénomènes de combustion ou des réactions atmosphériques. Les spectres moléculaires enregistrés sont les outils de base essentiels à toutes les applications impliquant la spectroscopie.

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.

Dans notre travail on s'est intéressé à la molécule CF₄ qui appartient à la classe des molécules toupies sphériques, c'est une molécule tétraédrique à effet de serre, responsable de la destruction de l'ozone. Elle est produite par l'industrie chimique.

Le but de notre travail est la détermination des paramètres hamiltoniens de la molécule tétrafluorométhane (CF₄) et les énergies des niveaux rovibrationnels, en utilisant le formalisme tensoriel tétraédrique de la bande $\nu_3/2\nu_4$ située dans la région 1283 cm⁻¹. La détermination des paramètres hamiltoniens de cette molécule, nécessite l'enregistrement du spectre expérimental.

Ce dernier a été enregistré avec une résolution de l'ordre de 10⁻³ cm⁻¹ par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier dans le laboratoire de physique de l'université de Rennes, à basse température (~20k) en utilisant la technique des jets moléculaires.

1- Spectroscopie moléculaire :

La spectroscopie est l'étude des rayonnements électromagnétiques émis, absorbés ou diffusés par la matière. Celle-ci effectue une transition d'un état quantique à un autre état quantique.

1-1-Absorption :

Un atome peut absorber un photon, si celui-ci fait passer un de ses électrons sur un niveau d'énergie existant, en lui apportant exactement le quantum d'énergie ΔE requis pour effectuer la transition tel que $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu_{21}$.

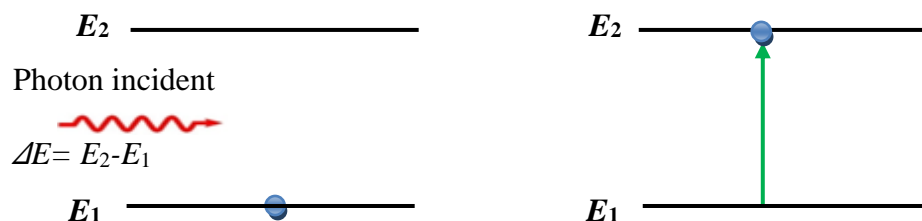


Figure I.1: Absorption

1-2-Emission :

Un système d'énergie E_2 peut émettre spontanément un photon pour descendre sur un niveau inférieur E_1 , tel que $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu_{21}$.

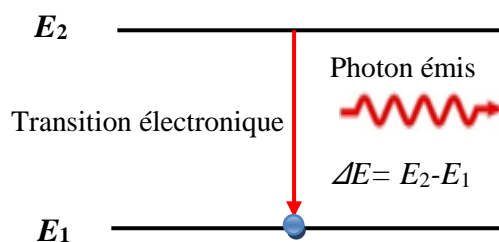


Figure I.2 : Emission spontanée

2- Spectre de rotation – vibration des molécules polyatomiques :

2-1-L'énergie d'un rotateur libre :

L'équation de Schrödinger est toujours valable. Cependant, l'hamiltonien de ce système s'écrit alors (en coordonnées sphériques r , θ et φ) :

$$H = - \frac{h^2}{8\pi^2\mu} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{r^2 \partial \varphi^2} \right] + V(r, \theta, \varphi) \quad (\text{I. 1})$$

Avec:

H : Opérateur énergie.

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

$V(r, \theta, \varphi)$: 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: $H\Psi = E\Psi$ (I. 2)

Devient :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{r^2 \partial \varphi^2} \right] = E\Psi \quad (\text{I. 3})$$

Avec

Ψ : La fonction d'onde.

E : L'énergie du rotateur.

μ : La masse réduite.

h : La constante de Planck.

Si l'on veut que Ψ réponde aux conditions physiques que l'on s'est imposées, c'est-à-dire ait le caractère d'une onde, l'énergie E peut seulement prendre les valeurs suivantes :

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \text{ avec } I = \mu r^2 \quad (\text{I. 4})$$

J est un nombre quantique de rotation qui peut prendre les valeurs : $J = 0, 1, 2, \dots$

2-2- Vibration pure :**2-2-1- 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.

Dans le cas de l'oscillateur harmonique à une dimension, l'équation de Schrödinger prend la forme :

$$-\frac{h^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(X) + \frac{1}{2} Kx^2 \Psi(X) = E\Psi(X) \quad (I.5)$$

La résolution de cette équation permet de trouver les niveaux d'énergie [1] :

$$E_V = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec } v = 0, 1, 2 \quad (I.6)$$

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

$$E_V = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_{vib} \quad (I.7)$$

Avec :

K : Constante de force de liaison.

μ : Masse réduite.

v : Nombre quantique de vibration.

2-2-2- Oscillateur anharmonique :

Pour un oscillateur anharmonique, les niveaux d'énergie sont donnés par:

$$E_V = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_{vib} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_{vib} x_e \quad (I.8)$$

x_e : Constante d'anharmonicité.

2-3- Rotation - vibration :

Si on néglige l'interaction entre la rotation et la vibration l'énergie donnée par la somme des énergies rotationnelles et vibrationnelles :

$$E_{V,r} = E_V + E_r \quad (\text{I. 9})$$

Avec :

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

$$E_r = B J (J+1) h c \quad (\text{I. 11})$$

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

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

r : Distance interatomique.

v et J sont les nombres quantiques des vibrations et des rotations.

3- Spectroscopie infrarouge

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

Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories (Figure I. 3).

- Proche infrarouge : 0,8 à 2,5 μm ; 12500 - 4000 cm^{-1} .
- Moyen infrarouge : 2,5 à 25 μm ; 4000 - 400 cm^{-1} .
- Lointain infrarouge : 25 à 1000 μm ; 400 - 10 cm^{-1} .

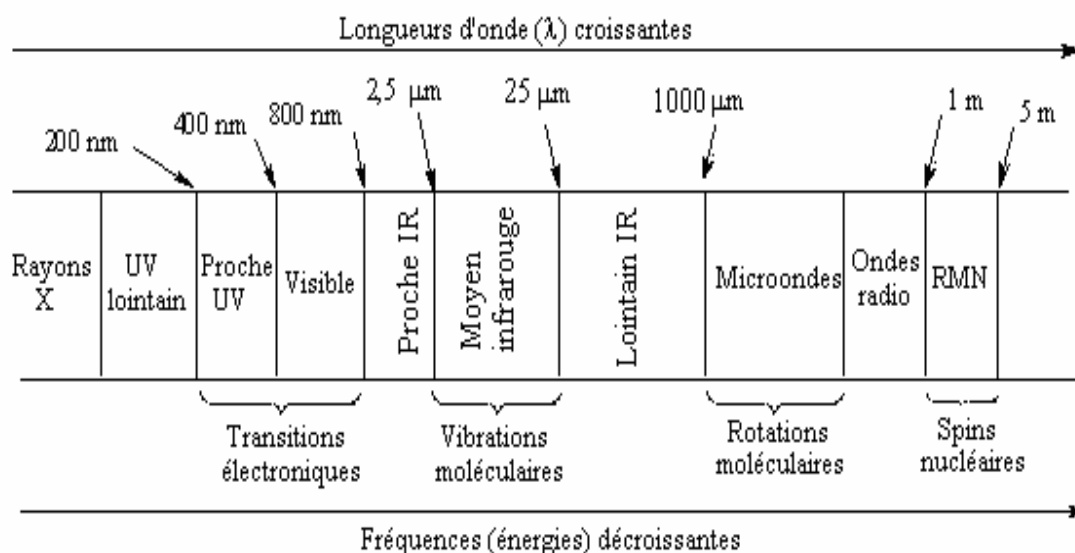


Figure I.3 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

La spectroscopie infrarouge permet de mettre en évidence les transitions rovibrationnelles. En vérité, un grand nombre de transitions ne sont simplement pas observées car elles ne peuvent avoir lieu : on dit qu'elles sont strictement interdites (figure I.4) :

$$\Delta v = \pm 1 \quad \text{Grande probabilité.}$$

$$\Delta v = \pm 2, \pm 3 \quad \text{Probabilité plus faible.}$$

La transition du niveau $v = 0$ au niveau $v = 1$, est une transition vibrationnelle.

Pour la transition vibrationnelle pure ($v = 0, J = 0 \rightarrow v' = 0, J' = 0$) on a $\Delta J = 0$ (Branche Q).

Pour une transition rotationnelle, il faut considérer deux possibilités :

$\Delta J = +1$ (Branche R), et $\Delta J = -1$ (Branche P).

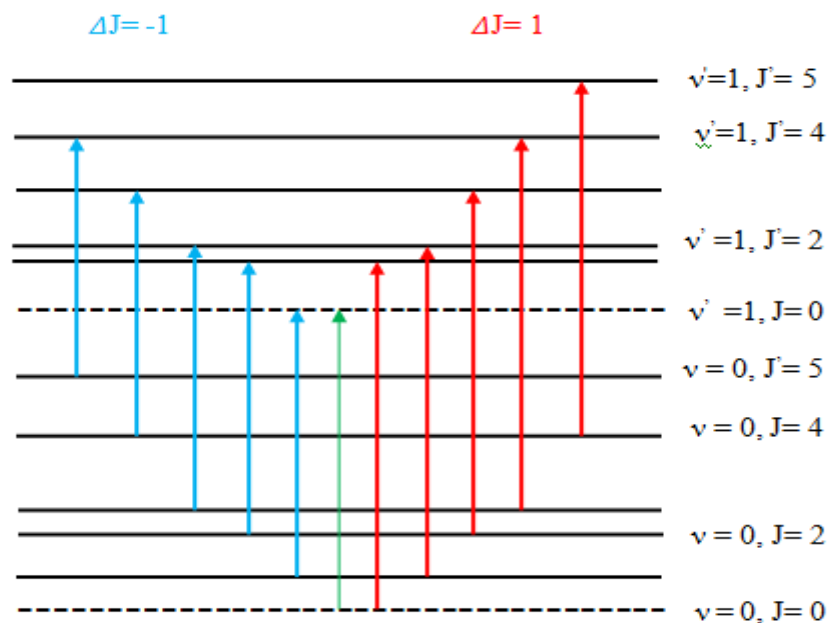


Figure I.4 : Transition vibration -rotation

4 - Energie de rotation - vibration :

4-1-Approximation de Born-Oppenheimer :

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules, est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système. Cette dernière est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I. 12})$$

Avec :

E : L'énergie du système.

H : L'opérateur correspondant à l'Hamiltonien du système.

Ψ : La fonction d'onde du système, contient toute l'information du système.

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] est fondamentale pour l'étude des systèmes moléculaires, elle résulte de l'importance relative des mouvements des électrons et du noyau. Le noyau, dont la masse est beaucoup plus grande que celle des électrons, se déplace beaucoup plus lentement que les électrons. Comme le mouvement des électrons est très rapide.

L'énergie totale d'une molécule en mouvement, apparait comme la somme de plusieurs termes, l'un est du aux électrons de la molécule et les autres sont dus aux mouvements de translation, de rotation et de vibration, lesquelles sont quantifiées :

$$E_T = E_{Vib} + E_{rot} + E_{élec} \quad (I. 13)$$

Avec :

$$\Delta E_{élec} > \Delta E_{Vib} > \Delta E_{rot} \quad (I. 14)$$

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 Dennison* [3.4], la relation :

$$E_{V,r} = E_V + E_r \quad (I. 15)$$

Cas du rotateur rigide et l'oscillateur harmonique :

$$E_{V,r} = h\nu_{vib} \left(v + \frac{1}{2} \right) + BJ(J+1) hc \quad (I. 16)$$

Avec :

v et J sont les nombres quantiques des vibrations et des rotations.

Pour une molécule non linéaire Watson [5.6] a montré que l'on pouvait écrire l'hamiltonien de rotation-vibration sous une forme simplifiée :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} (P_\alpha - p_\alpha) \mu_{\alpha,\beta} (P_\beta - p_\beta) + \frac{1}{2} \sum_k P_k^2 - \frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha} + V \quad (I. 17)$$

Avec :

P_α : Composantes du moment angulaire total.

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

p_α : Composantes du moment angulaire vibrationnel.

$$p_\alpha = \sum_{k,l} \xi_{kl}^\alpha Q_k P_l \quad (\text{I. 18})$$

α et β désignent les axes moléculaires x, y, z.

k et l désignent les $3N - 6$ coordonnées de vibration de la molécule.

Q_k : Coordonnées normales.

P_k : Moment conjugué de la coordonnée normale Q_k .

ξ_{kl}^α : Constantes de Coriolis.

4-2-Hamiltonien rovibrationnel :

La notation $H_{m,n}$ introduit par *Aliev* et *Watson* [7] qui permet d'identifier très facilement les différents termes est donné par :

$$H = \sum_{m,n} H_{m,n} \quad (\text{I. 19})$$

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

n : Indique le degré des opérateurs rotationnels p_α .

C'est-à-dire :

$$H = H_V + H_r + H_{V,r} \quad (\text{I. 20})$$

Avec :

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

$$H_V = \frac{hc}{2} \sum_{s\sigma} \omega_s (P_{s\sigma}^2 + q_{s\sigma}^2) \quad (\text{I. 21})$$

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

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

s : Désigne les modes normaux de vibration.

σ : Désigne les composantes des oscillateurs harmoniques.

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

H_r : L'hamiltonien du rotateur rigide.

$$H_r = hc \sum_{\alpha} B_{\alpha} P_{\alpha}^2 \quad (I. 22)$$

B_{α} : 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).

On peut distinguer les différents termes :

- ✓ Vibrationnels en H_{n0}
- ✓ Rotationnels en H_{0m}
- ✓ de Coriolis en H_{21}, H_{31}, \dots
- ✓ de Distorsion Centrifuge H_{12}, H_{22}, \dots

Suivant les notations de *Aliev* et *Watson* [8.9.7] à l'ordre 2, les différents termes du développement sont représentés dans le tableau 1 :

H_0	H_{20}	$\frac{1}{2} \sum_K \omega_K (p_K^2 + q_K^2)$	Termes vibrationnels
	H_{02}	$+ \sum_{\alpha} B_{\alpha} J_{\alpha}^2$	Termes rotationnels
H_1	H_{12}	$\sum_K \sum_{\alpha, \beta} B_K^{\alpha\beta} q_K J_{\alpha} J_{\beta}$	Termes de distorsion Centrifuge
	H_{21}	$-2 \sum_{K,l} \left(\frac{\omega_K}{\omega_l} \right)^{1/2} q_K p_l \sum_{\alpha} B_{\alpha} \xi_{Kl}^{\alpha} J_{\alpha}$	Termes coriolis
	H_{30}	$+ \frac{1}{6} \sum_{K,l,m} \varphi_{Klm} q_K q_l q_m$	Termes vibrationnels de Fermi
H_2	H_{22}	$\frac{3}{8} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \sum_{K,l} B_{\gamma}^{-1} (B_K^{\alpha\gamma} B_l^{\beta\gamma} + B_K^{\alpha\gamma} B_l^{\beta\gamma}) q_K q_l J_{\alpha} J_{\beta}$	Termes de distorsion Centrifuge
	H_{31}	$- \sum_{\alpha, \beta} \sum_K B_K^{\alpha\beta} (\Pi_{\alpha} q_K + q_K \Pi_{\alpha}) J_{\beta}$	Termes Coriolis
	H_{40}	$+ \frac{1}{24} \sum_{K,l,m,n} \varphi_{Klmn} q_K q_l q_m q_n + \sum_{\alpha} B_{\alpha} \Pi_{\alpha}^2 - \frac{1}{4} \sum_{\alpha} B_{\alpha}$	Termes vibrationnels de Fermi

Tableau 1

Avec :

$\varphi_{klm}, \varphi_{klmn}$: Constantes de force cubique et quantique.

ω_K : Fréquences propres des oscillateurs.

q_k : Coordonnées normales sans dimension.

$$q_k = \left(\frac{2\pi c w_k}{\hbar} \right)^{1/2} Q_k \quad (\text{I. 23})$$

P_k : Moment conjugué de la coordonnée normale q_k .

$$P_k = -i \frac{\partial}{\partial q_k} \quad (\text{I. 24})$$

$$fI \quad \Pi_\alpha = \frac{p_\alpha}{\hbar} = \sum_{k,l} \xi_{kl}^\alpha q_k p_l \left(\frac{\omega_l}{\omega_k} \right)^{1/2} \quad (\text{I. 25})$$

$$J_\alpha = \frac{p_\alpha}{\hbar} \quad (\text{I. 26})$$

B_α : Constante d'inertie à l'équilibre

$$B_\alpha = \frac{\hbar^2}{2hcI_\alpha} \quad (\text{I. 27})$$

$B_K^{\alpha\beta}$: Dérivées rotationnelles

$$B_k^{\alpha\beta} = B_k^{\beta\alpha} = \frac{\hbar^2}{2hc} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_k} \right) = - \frac{\hbar^3 a_k^{\alpha\beta}}{2(hc)^{3/2} \omega_k^{1/2} I_\alpha I_\beta} \quad (\text{I. 28})$$

$a_K^{\alpha\beta}$: Dérivées du moment d'inertie.

$$a_K^{\alpha\beta} = \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial Q_K} \quad (\text{I. 29})$$

1 - Les molécules toupies sphériques :

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 :

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

2 - Quelques groupes ponctuels :

A- Groupe ponctuel T_d :

Ces groupes ont 4 axes d'ordre trois C_3 , 3 axes d'ordre deux C_2 et 6 plans σ_d . C'est le groupe des molécules tétraédriques.

Exemple : CH_4 , CF_4 , SiH_4

B - Groupe ponctuel O_h :

Ce groupe contient 3 axes d'ordre quatre C_4 , 4 axes d'ordre trois C_3 , 6 axes C_2 , 3 plans σ_h , 6 plans σ_d . C'est le groupe des molécules octaédriques.

Exemple : SF_6 , AlF_6 , SeF_6

C – Groupe ponctuel I_h :

C'est le groupe de symétrie d'un icosaèdre

Exemple : $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$

3 - Molécule tétraédrique :

Une molécule tétraédrique est une molécule qui est constituée d'un atome central X , et d'un groupe de 4 atomes de Y (voir figure II.1).

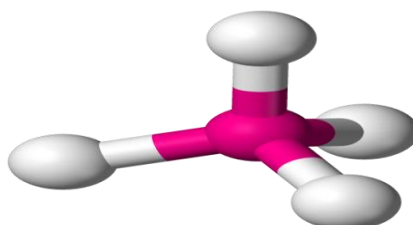


Figure II.1 : Molécule tétraédrique

Sa configuration d'équilibre est un tétraèdre régulier, ou les atomes Y, occupent les sommets. La (figure II.2) montre la disposition tétraédrique.

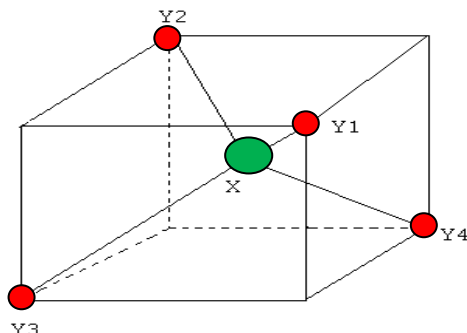


Figure II.2 : Configuration d'équilibre de la molécule XY₄.

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

Une molécule XY₄ contient 5 atomes, elles 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.

4 - Modes de vibration normaux:

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 (Γ_{RR}) du groupe T_d, on utilise la formule de réduction suivante :

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R (\chi(R)^* \chi_i(R) n_R) \quad (\text{II. 2})$$

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.

α_i : Le nombre de fois que la représentation irréductible d'indice i apparaît dans la représentation réductible.

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 1 : Table de caractère de groupe T_d

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
Γ_{3N}	15	0	-1	-1	3

Tableau 2 : Table des caractères de la représentation réductible Γ_{3N} du groupe T_d

En utilisant la formule (II. 2) précédente, on obtient :

$$\alpha_1 = \frac{1}{24} [(1 * 1 * 15) + (8 * 1 * 0) + (3 * 1 * (-1)) + (6 * 1 * (-1)) + (6 * 1 * 3)] = 1$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{24} [(1 * 1 * 15) + (8 * 1 * 0) + (3 * 1 * (-1)) + (6 * (-1) * (-1)) + (6 * (-1) * 3)] = 0$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{24} [(1 * 2 * 15) + (8 * (-1) * 0) + (3 * 2 * (-1)) + (6 * 0 * (-1)) + (6 * 0 * 3)] = 1$$

$$\alpha_4 = \frac{1}{24} [(1 * 3 * 15) + (8 * 0 * 0) + (3 * (-1) * (-1)) + (6 * 1 * (-1)) + (6 * (-1) * 3)] = 1$$

$$\alpha_5 = \frac{1}{24} [(1 * 3 * 15) + (8 * 0 * 0) + (3 * (-1) * (-1)) + (6 * (-1) * (-1)) + (6 * 1 * 3)] = 3$$

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

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

D'après ce tableau de caractères des représentations irréductibles du groupe T_d on observe qu'il existe 4 modes de vibrations normaux pour une molécule de type XY_4 [10,11] :

$$\Gamma_{Vib} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{T,R} \quad (\text{II. 4})$$

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

$$\Gamma_{T,R} = F_2 + F_1 \quad (\text{II.5})$$

Donc :

$$\Gamma_{Vib} = A_1 + E + 2F_2 \quad (\text{II.6})$$

Avec :

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

❖ **Fréquences correspondent aux modes de vibration :**

- ν_1 vibration complètement symétrique non dégénérée de symétrie A_1 , active en Raman.
- ν_2 vibration doublement dégénérée de symétrie E , active en Raman.
- ν_3 et ν_4 vibration triplement dégénérée de symétrie F_2 , active en I.R et en Raman.

On détermine la nature du mouvement de chaque mode de vibration :

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

Tableau 3: Table de représentation réductible $\Gamma_{\text{élong}}$ du groupe T_d

En utilisant la formule (II. 2) précédente, on obtient :

$$\alpha_1 = \frac{1}{24} [(1 * 1 * 4) + (8 * 1 * 1) + (3 * 1 * 0) + (6 * 1 * 0) + (6 * 1 * 2)] = 1$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{24} [(1 * 1 * 4) + (8 * 1 * 1) + (3 * 1 * 0) + (6 * (-1) * 0) + (6 * (-1) * 2)] = 0$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{24} [(1 * 2 * 4) + (8 * (-1) * 1) + (3 * 2 * 0) + (6 * 0 * 0) + (6 * 0 * 2)] = 0$$

$$\alpha_4 = \frac{1}{24} [(1 * 3 * 4) + (8 * 0 * 1) + (3 * (-1) * 0) + (6 * 1 * 0) + (6 * (-1) * 2)] = 0$$

$$\alpha_5 = \frac{1}{24} [(1 * 3 * 4) + (8 * 0 * 1) + (3 * (-1) * 0) + (6 * (-1) * 0) + (6 * 1 * 2)] = 1$$

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

$$\Gamma_{\text{élong}} = A_1 + F_2 \quad (\text{II.7})$$

Par différence, on obtient les modes de vibration de déformation angulaire :

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{\text{élong}} + \Gamma_{\text{ang}} \Rightarrow \Gamma_{\text{ang}} = \Gamma_{\text{vib}} - \Gamma_{\text{élong}}$$

Donc :

$$\Gamma_{\text{ang}} = E + F_2 \quad (\text{II.8})$$

A partir du tableau 2, on déduit aussi les modes de vibration d'élongation et de déformation angulaire [12].

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
R.I	A_1	E	F_2	F_2
Type de déformation	Elongation (stretching)	Angulation (bending)	Elongation (stretching)	Angulation (bending)
Centre de bande $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) [13]	1307.4	435.5	1283	631.2
Mode de vibration	Non Dégénéré	Doublement dégénéré	Triplement dégénéré	Triplement dégénéré

Tableau 4

Coordonnées symétrisées	Coordonnées Internes	Type déformation	Figure II-3
S_1	$1/2 (\delta r_1 + \delta r_2 + \delta r_3 + \delta r_4)$	Elongation	a
S_{2a}	$(1/12)^{1/2} (2\delta\alpha_{12} - \delta\alpha_{13} - \delta\alpha_{14} - \delta\alpha_{23} - \delta\alpha_{24} - 2\delta\alpha_{34})$	Angulaire	B
S_{2b}	$1/2 (\delta\alpha_{13} - \delta\alpha_{14} - \delta\alpha_{23} - \delta\alpha_{24})$	Angulaire	c
S_{3x}	$1/2 (\delta r_1 - \delta r_2 + \delta r_3 + \delta r_4)$	Elongation	d
S_{3y}	$1/2 (\delta r_1 - \delta r_2 - \delta r_3 + \delta r_4)$	Elongation	e
S_{3z}	$1/2 (\delta r_1 + \delta r_2 + \delta r_3 - \delta r_4)$	Elongation	f
S_{4x}	$2^{-1/2} (\delta\alpha_{24} - \delta\alpha_{13})$	Angulaire	g
S_{4y}	$2^{-1/2} (\delta\alpha_{23} - \delta\alpha_{14})$	Angulaire	h
S_{4z}	$2^{-1/2} (\delta\alpha_{34} - \delta\alpha_{12})$	Angulaire	j

Tableau 5: Coordonnées symétrisées pour les molécules tétraédrique XY₄ [14].

Avec : r : c'est la variation de la distance XY₄.
 α_{ij} : représente la variation de l'angle Y_i X Y

Il ya donc, 9 coordonnées normales sans dimensions $q_{s\sigma}$ qui les décrivent respectivement par [14] : $q_1, (q_{21}, q_{22}), (q_{31}, q_{32}, q_{33}), et (q_{41}, q_{42}, q_{43})$.

Soit donc, 9 fréquences de vibration possibles au maximum (figure II-3).

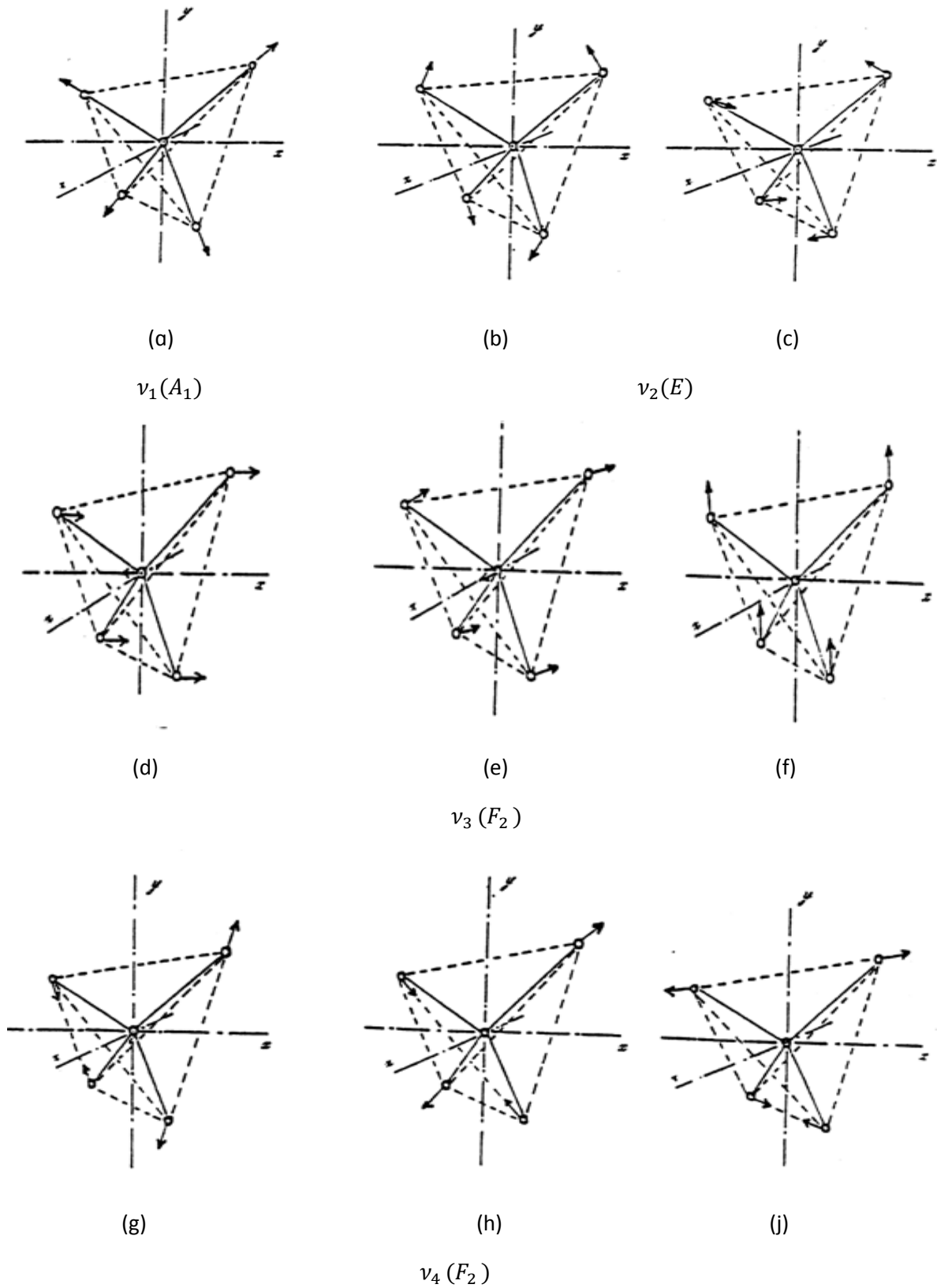


Figure II-3 : Les vibrations normales d'une molécule XY_4

1 -Modèle tétraédrique :

1-1-Hamiltonien transformé:

1-1-1-Hamiltonien initial :

Pour simplifier le calcul de l'énergie de vibration-rotation c.à.d. de permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, la méthode d'approximation la plus employée est la méthode de la transformation de contact qui utilise l'hamiltonien initial.

A l'ordre n , le développement de l'hamiltonien d'une molécule non linéaire s'écrit :

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

H_0, H_1, \dots, H_n représente la contribution de l'hamiltonien à l'ordre $1, 2, \dots, n$

1-1-2-Transformation de contact :

On fait subir à l'hamiltonien initial H et aux fonctions d'onde une transformation unitaire écrite sous la forme $T = e^{iS}$ dans laquelle S est un opérateur hermitique pour que T soit unitaire.

Cette transformation a pour but d'éliminer, jusqu'à un certain ordre d'approximation, les éléments matriciels non diagonaux.

L'hamiltonien transformé \tilde{H} conserve les valeurs propres de l'hamiltonien initial, et devient complètement diagonal ou diagonal par bloc par rapport aux nombres quantiques vibrationnels v_s . La représentation matricielle de l'hamiltonien est représentée dans la figure III.1, appelés polyades [15].

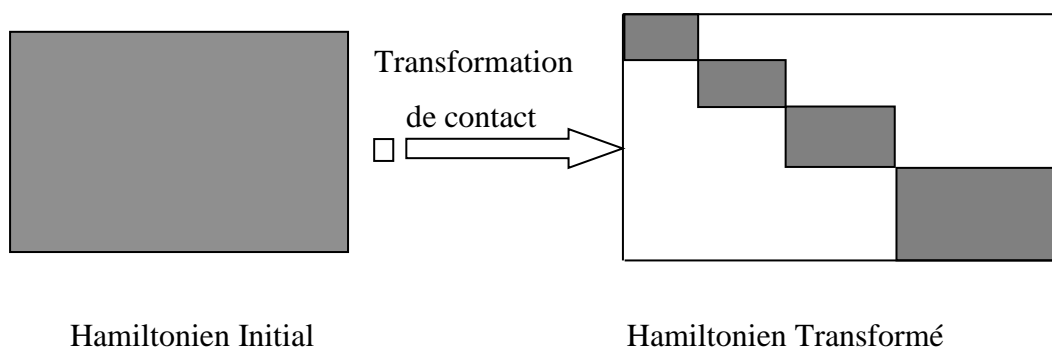


Figure III-1

Dans le cas de CF_4 :

$$\tilde{H} = \tilde{H}_{GS} + \tilde{H}_{Diade} + \tilde{H}_{Triade} + \dots \quad (\text{III. 2})$$

1-1-2-1-Principe de la méthode :

Considérons le développement suivant, de l'Hamiltonien H et de l'opérateur de transformation de contact S :

$$H = \sum_n \lambda^n H_n = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots \quad (\text{III. 3})$$

$$S = \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots \quad (\text{III. 4})$$

Avec :

λ : Est un compteur, indiquant l'ordre de grandeur de chaque terme.

- **Première transformation de contact :**

L'application de la première transformation de contact $T_1 = e^{i\lambda S_1}$, donne l'hamiltonien transformé \tilde{H} , une fois diagonalisé qui peut s'écrire :

$$\tilde{H} = T_1 H T_1^{-1} = \tilde{H}_0 + \lambda \tilde{H}_1 + \lambda^2 \tilde{H}_2 + \dots \quad (\text{III. 5})$$

Pour de faibles perturbations :

$$T_1 = 1 + i\lambda S_1 - \frac{\lambda^2}{2} S_1^2 + \dots \quad (\text{III. 6})$$

L'Hamiltonien transformé \tilde{H} s'écrit [16] :

$$\tilde{H} = T_1 H T_1^{-1} = \tilde{H}_0 + \lambda \tilde{H}_1 + \lambda^2 \tilde{H}_2 + \dots \quad (\text{III. 7})$$

Avec :

$$\tilde{H}_0 = H_0$$

$$\tilde{H}_1 = H_1 + i[S_1, H_0]$$

$$\tilde{H}_2 = H_2 + i[S_1, H_1] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_0]]$$

On choisit S_1 afin que \tilde{H}_1 soit complètement diagonal dans l'étude d'une bande vibrationnelle isolée ou de ne conserver que les termes non diagonaux internes à la polyade dans le cas d'une étude des bandes vibrationnelles en interaction.

▪ **Seconde transformation de contact :**

Comme \tilde{H}_2 est non diagonal, il faut appliquer une seconde transformation de contact $T_2 = e^{i\lambda^2 S_2}$, qui donne l'Hamiltonien deux fois transformé s'écrit :

$$\tilde{\tilde{H}} = T_2 H T_2^{-1} = \tilde{\tilde{H}}_0 + \lambda \tilde{\tilde{H}}_1 + \lambda^2 \tilde{\tilde{H}}_2 + \dots \quad (\text{III. 8})$$

Avec :

$$\tilde{\tilde{H}}_0 = \tilde{H}_0$$

$$\tilde{\tilde{H}}_1 = \tilde{H}_1$$

$$\tilde{\tilde{H}}_2 = \tilde{H}_2 + i[S_2 + H_0] = H_2 + i[S_1 + H_1] + \frac{i}{2}[S_1, H_0] + i[S_2, H_0]$$

La transformation de contact, a pour but d'éliminer jusqu'à un certain ordre d'approximation les éléments non diagonaux.

Donc, il est possible de faire subir à l'Hamiltonien d'autres transformations de contact

1-2-Hamiltonien effectif :

On définit un Hamiltonien effectif, lorsqu'on est amené à étudier les énergies rovibrationnelles [17] correspondant à un état vibrationnel ou un ensemble d'états vibrationnels en interaction (polyade).

L'Hamiltonien effectif est défini sur une partie de l'espace des fonctions d'onde vibrationnelles comme étant la projection de l'Hamiltonien transformé sur cet espace.

L'Hamiltonien effectif dans un état vibrationnel ou polyade $\langle \nu \rangle$ est défini par :

$$H^{(\nu)} = P^{(\nu)} \tilde{\tilde{H}} P^{(\nu)} \quad (\text{III. 9})$$

Où : $P^{(\nu)}$ est un projecteur sur l'espace des états.

1-3-Extrapolation vibrationnelle :

1-3-1-Structure en polyade :

Extrapolation vibrationnelle est la construction de l'hamiltonien effectif [18]. On utilise la notion d'extrapolation rovibrationnelle, permettant de grimper l'échelle des polyades [19]. Ceci s'applique à tous les types de molécules (pas seulement aux toupies sphériques) [20].

La figure (III 2) représente la structure en polyade :

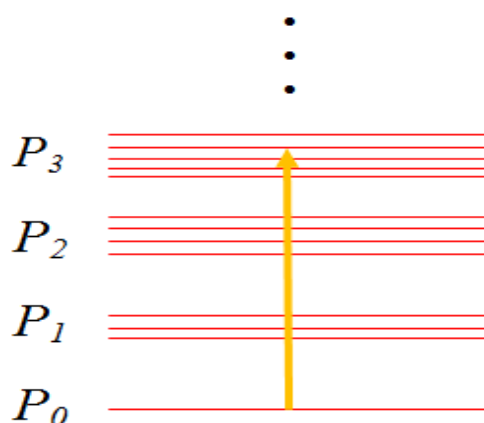


Figure III-2 : Structure en polyade [19]

L'hamiltonien effectif d'une polyade s'écrit :

$$H = H_{\{P_0=GS\}} + H_{\{P_1\}} + H_{\{P_K\}} + \dots + H_{\{P_n\}} \dots \quad (\text{III. 10})$$

L'opérateur $H_{\{P_K\}}$ contient les opérateurs vibrationnels.

L'hamiltonien effectif dans un état vibrationnel ou polyade $\langle v \rangle$ est donné par :

$$H^{\langle P_n \rangle} = P^{\langle P_n \rangle} H P^{\langle P_n \rangle} \quad (\text{III. 11})$$

$$= H_{\{GS\}}^{\langle P_n \rangle} + H_{\{P_1\}}^{\langle P_n \rangle} + H_{\{P_2\}}^{\langle P_n \rangle} + \dots + H_{\{P_k\}}^{\langle P_n \rangle} + \dots + H_{\{P_n\}}^{\langle P_n \rangle} \quad (\text{III. 12})$$

Avec :

$P^{\langle P_n \rangle}$: Est un projecteur sur l'espace des états.

Pour déterminer les paramètres d'une polyade, on utilise la notion d'extrapolation vibrationnelle qui permet de déterminer uniquement les paramètres de la polyade

$$P_{\{p_n\}}^{<p_n>}$$

2-Formalisme tétraédrique :

Formalisme tétraédrique est un formalisme tensoriel adapté à l'étude des molécules toupies sphériques.

Ce formalisme a été développé au *Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne(L.P.U.B)*, après plusieurs travaux [21]. Il permet réaliser d'une façon systématique l'analyse à des ordres élevés et traité des bandes vibrationnelles en interaction.

2-1-Développement tensoriel systématique :

2-1-1-Hamiltonien rovibrationnel sous forme tensorielle :

L'Hamiltonien d'une molécule s'écrit [22].

$$H = \sum_{\{n_s\}\{m_s\}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad (\text{III.13})$$

L'opérateur T , est obtenu par produit tensoriel d'un opérateur rotationnel R et d'un opérateur vibrationnel V .

Donc :

$$H = \sum_{\{n_s\}\{m_s\}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \beta(R^{\Omega(K,n\Gamma)} \times^\varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)})^{(A_1)} \quad (\text{III.14})$$

Avec :

$$\begin{cases} B = \sqrt{[I_1]} \left(-\frac{3}{4}\right)^{\Omega/2} & \text{si } (K, n\Gamma) = (0, A_1) \\ = 1 & \text{si } (K, n\Gamma) \neq (0, A_1) \end{cases}$$

Avec :

$[I_1]$: Dimension des représentations irréductibles

t : Sont les paramètres de l'Hamiltonien qui dépendent des constantes moléculaires.

$\Gamma_1 \Gamma_2$: Désignent la symétrie dans T_d de ces opérateurs, et Γ la symétrie vibrationnelle résultante.

ε : Indique la parité par rapport aux moments conjugués.

Ω : Est le degré de l'opérateur en P_α .

K : Est son rang tensoriel vis à vis du groupe $O(3)$, ($K = \Omega, \Omega - 2, \dots, 0$ ou 1).

n_s, m_s : Représente l'ensemble des indices correspondant aux couplages intermédiaires de l'opérateur de création (resp. d'annihilation).

Le développement de l'hamiltonien à l'ordre n , contient tous les opérateurs de degré rovibrationnel inférieur ou égal à $(n+2)$, [23].

1-Méthode d'ajustement :**1-1-Les moindres carrés :**

Considérons un modèle qui est défini pour un jeu de M paramètres a_1, a_2, \dots, a_M

Par :

$$Y(x) = y(x, a_1, a_2, \dots, a_M) \quad (\text{IV. 1})$$

Pour réaliser l'ajustement, on va faire une minimisation, dans l'espace vectoriel de dimension M des paramètres ajustables, la distance métrique entre le modèle et la mesure. Autrement dit, en supposant qu'on dispose de N points de mesure, il s'agit de trouver un jeu de paramètres a_1, a_2, \dots, a_M qui minimise la quantité :

$$\sum_{i=0}^N [y_i - y(x_i, a_1, a_2, \dots, a_M)]^2 \quad (\text{IV. 2})$$

Avec :

y_i : Valeur mesurées sur le système physique.

$y(x_i, a_i)$: Mesures prédites aux valeurs mesurées.

L'interprétation des résultats obtenus par cette méthode va varier selon :

- ✓ La fonction quadratique, que l'on cherche à minimiser.
- ✓ La qualité et la quantité des mesures disponibles, si l'on dispose notamment d'un nombre de mesures statistiquement suffisant.
- ✓ La complexité du modèle (nombre de paramètres, déplacement linéaire ou non...)

Dans notre analyse, nous avons fait un ajustement en fréquence. Cet ajustement consiste à résoudre le système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_i^{exp} = f_i(t_1 \dots t_p) + e_i \\ \sum_{i=1}^n p_i (v_i^{exp} - v_i^{cal})^2 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{(\Delta\sigma_i^{exp})^2 + (\Delta\sigma_i^{cal})^2} (v_i^{exp} - v_i^{cal})^2 \text{ minimum} \end{array} \right. \quad (\text{IV. 3})$$

Avec :

v_i^{exp} : Fréquence expérimentale de la transition i .

v_i^{cal} : Fréquence calculée de la transition i .

n : Le nombre de données expérimentales.

p : Nombre de paramètres.

p_i : Poids associé à la donnée i .

$\Delta\sigma_i^{exp}$: Précision expérimentale estimée par l'expérimentateur.

$\Delta\sigma_i^{cal}$: Précision estimée du modèle.

Les conditions expérimentales, ont varié pendant l'enregistrement du spectre (non variation de l'intensité de la source, changement de l'intérieur de la cuve d'absorption ...) [23].

Dans un spectre, on peut trouver des raies bien enregistrées et d'autres moins. Pour cette raison, on est amené à définir une précision expérimentale $\Delta\sigma_i^{exp}$

D'autre part, le modèle théorique utilisé a ses limites à un ordre de développement donné. Il est bon dans un certain domaine limité par la valeur de J . C'est aussi qu'on doit définir une précision du modèle $\Delta\sigma_i^{cal}$.

1-2-Intérêt de l'estimation :

On est obligé d'estimer la valeur des paramètres pour simplifier l'utilisation du modèle . on peut estimer la précision du modèle comme [14]:

$$\Delta\sigma_i^{cal} = \alpha J^\Omega \quad (\text{IV. 4})$$

Avec :

α : un coefficient déterminé en s'appuyant sur l'expérience.

Ω : est la puissance rotationnelle d'un terme négligé prépondérant.

Puisque la relation entre les fréquences et les paramètres de l'Hamiltonien étant non linéaire, on doit alinéatiser le système en effectuant un développement de Taylor au premier ordre.

$$\delta v_i = \sum_{j=1}^P \frac{\partial v_i}{\partial v_j} \delta t_j + e_i \quad (\text{IV. 5})$$

Cas pondéré :

$$P_i^{1/2} \delta v_i = \sum_{j=0}^P P_i^{1/2} \frac{\delta v_i}{\delta t_j} \delta t_j + P_i^{1/2} e_i \quad (\text{IV. 6})$$

Avec :

$$\delta v_i = v_i^{exp} - v_i^{cal} \quad \text{et} \quad \delta t_j = t_j - t_j^{ini}$$

$$e_i = v_i^{exp} - v_i^{cal} \quad [v_i^{cal} \text{ Calculé à partir de } t_j].$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial t_j} = d_{ij} : \text{C'est la dérivée de la fréquence } v_i \text{ par rapport au paramètre } t_j.$$

(Calculée pour les valeurs t_j^{ini})

Le résultat obtenu, est sous forme matricielle :

$$P \Delta v = P D \Delta t + P e \quad (\text{IV. 8})$$

Avec :

Δv : Vecteur des composantes δv_i .

D : Matrice des dérivées d_{ij} .

e : Vecteur des écarts e_i .

Δt : Vecteur des variations des paramètres à ajuster δt_j .

P : Vecteur de p_i .

Dans le cas de la méthode pondérée on minimise la quantité suivante :

$$\sum_i P_i e_i^2 \quad (\text{IV. 8})$$

D'où :

$$\frac{\partial}{\partial t_j} \sum_i P_i e_i^2 = 0 \quad (\text{IV. 9})$$

Avec :

$$i = 1 \dots n$$

$$j = 1 \dots P$$

On obtient :

$$D' P \Delta v = D' P D \Delta t \quad (\text{IV. 10})$$

On pose :

$$Y = D' P \Delta v \quad \text{et} \quad C = D' P D \quad (\text{IV. 11})$$

D'où :

$$Y = C \Delta t \quad (\text{IV. 12})$$

Avec :

$$\Delta t = C^{-1} Y (D^t P D)^{-1} (D^t P) \Delta v \quad (\text{IV. 13})$$

Les nouvelles valeurs des paramètres obtenus après l'ajustement sont :

$$t_j = t_j^{ini} + \partial t_j \quad (\text{IV. 14})$$

Les nouveaux paramètres, nous permettent d'estimer les fréquences, et les comparer avec les fréquences expérimentales. On recommence le processus jusqu'à ce que ∂t_j deviennent très faibles.

1-3-Contraintes sur les paramètres :

Afin d'assurer la validité et la convergence de la méthode d'ajustement, on est obligé d'imposer des contraintes sur certains paramètres.

✓ La liaison élastique

Si on a estimé un paramètre sa valeur est \hat{t}_k . On veut lier ce paramètre t_k à sa valeur estimée \hat{t}_k .

La solution des nouvelles équations normales est :

$$Y' = Y + Y^l = (C + C^l) a = C' a \quad (\text{IV. 15})$$

Cela conduit à minimiser :

$$\sum_{i=1}^n p_i e_i^2 + p_l (a_l - \hat{a}_l)^2 \quad (\text{IV. 16})$$

$p_l (a_l - \hat{a}_l)^2$: Ce terme est du à la liaison élastique du paramètre a_l .

La raideur de cette liaison est contrôlée par le poids p_l .

Avec :

$$\hat{a} = (\hat{t}_l - t_l^{ini}) \quad (\text{IV.17})$$

$$a_l = \partial t_l = t_l - t_l^{ini} \quad (\text{IV.18})$$

Où :

t_l : Le paramètre à ajuster.

\hat{t}_l : La valeur de liaison

t_l^{ini} : Le paramètre de l'ajustement précédent.

✓ **L'amortissement d'un paramètre :**

Cela consiste à lier le paramètre à sa valeur courante.

On contraint le paramètre t_l à varier faiblement c'est à dire que ∂t_l est très proche de zéro.

D'où :

$$\hat{a}_l = 0 \quad \text{et} \quad a_l = \partial t_l \quad (\text{IV.19})$$

En général, dans un ajustement, on peut avoir quatre types de contraintes pour les paramètres [14] :

- on fixe les paramètres à une valeur.
- on lie les paramètres à une valeur estimée (cas de la liaison élastique).
- on lie les paramètres à une valeur courante (cas de l'amortissement).
- on libère les paramètres.

1-4-L'estimation

Connaissant les nouveaux paramètres ajustés t_j , on peut prédire la fréquence $\tilde{\nu}_l$ de ν_l .

$$\tilde{\nu}_l = \sum_j d_{lj} t_j = d_l' t \quad (\text{IV.20})$$

Avec :

d_l : Le vecteur des dérivées d_{lj} .

La variance sur la fréquence prédite est :

$$\text{Var}(\tilde{v}_l) = \sigma^2 (d_l (D^t P D)^{-1} d_l) \quad (\text{IV.21})$$

1-5-Précision sur les paramètres :

Il est nécessaire de calculer La matrice de covariance des paramètres qui nous informe sur la relation des paramètres entre eux :

$$\text{Var}(t) = \text{Var}(\Delta t) = \sigma^2 (D^t P D)^{-1} = \theta_{kl} \quad (\text{IV.22})$$

Avec :

θ_{kl} : Les éléments non diagonaux, renseignent sur la corrélation entre les paramètres.

σ^2 : Est la variance de l'ajustement.

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n p_i (v_i^{exp} - v_i^{cal})^2 \quad (\text{IV.23})$$

A l'aide de l'écart type, on obtient La précision des nouveaux paramètres t_j :

$$\sqrt{\sigma^2 (D^t P D)^{-1}_{jj}} \quad (\text{IV.24})$$

1-6-Statistiques

Après notre ajustement, on a des renseignements statistiques :

➤ L'écart type sur l'ensemble I :

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{1}{n_{fit}} \sum_{i=1}^n p_i (v_i^{exp} - v_i^{cal})^2} \quad (\text{IV.25})$$

➤ L'écart type cumulé (Déviation standard) :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n_{fit} - n_p} \sum_{i=1}^n p_i (v_i^{exp} - v_i^{cal})^2} \quad (IV.26)$$

Avec :

v_i^{exp} : Fréquence expérimentale de la transition i .

v_i^{cal} : Fréquence calculée de la transition i .

n_{fit} : Nombre de fréquences attribuées.

n_p : Nombre de paramètres.

1-Détermination et dessin des niveaux vibrationnels de la molécule CF₄

On a mis au point un programme en Matlab pour calculer et dessiner les différents niveaux vibrationnels avec leur symétrie. (Voir annexe).

La figure V.1 montre les niveaux vibrationnels du tétrafluorométhane.

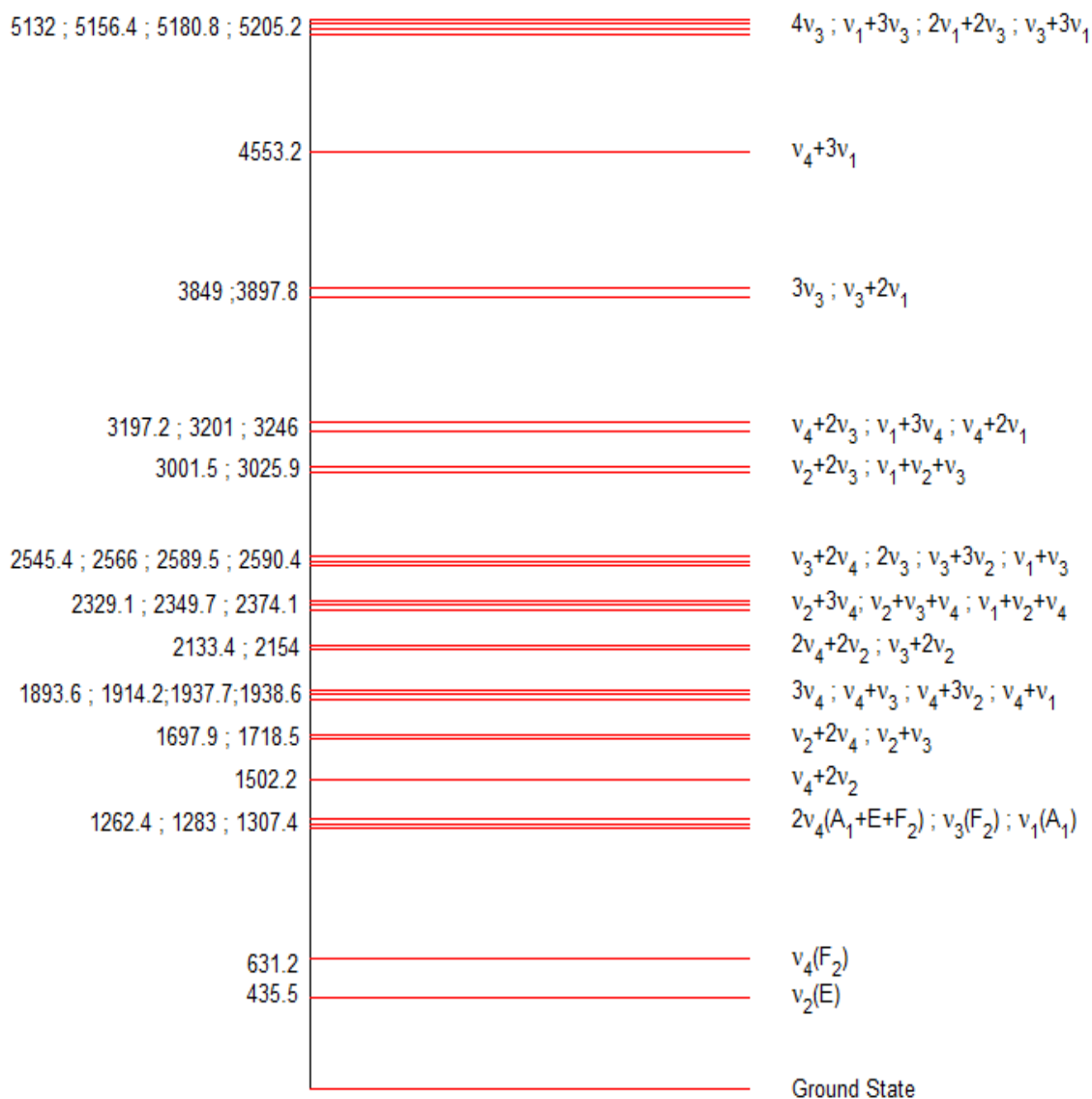


Figure V.1 Les niveaux vibrationnels du CF₄

Notre étude consiste à analyser la bande d'interaction $\nu_3 / 2\nu_4$ du spectre d'absorption de la molécule tétrafluorométhane qui est active en infrarouge. On ne prend pas en compte la bande $\nu_1(A_1)$ du fait de son inactivité en infrarouge (voir Figure V.2).

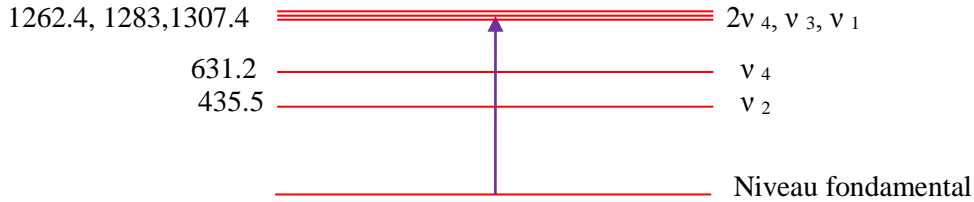


Figure V.2

Par extrapolation vibrationnelle, l'hamiltonien effectif d'un état excité, fait intervenir la somme des opérateurs associés à des polyades inférieures.

Donc l'hamiltonien effectif s'écrit :

$$\tilde{H} = \tilde{H}_{\{GS\}} + \tilde{H}_{\{\nu_4\}} + \tilde{H}_{\{\nu_3/2\nu_4\}} \quad (V.1)$$

$$\tilde{H}_{\{G.S\}} = \sum \tilde{t}_0^{\Omega(k,A_1)} \tilde{T}_0^{\Omega(k,A_1)} \quad (V.2)$$

$$\tilde{H}_{\{\nu_4\}} = \sum \tilde{t}_{4,4}^{\Omega(k,\Gamma)} \tilde{T}_{4,4}^{\Omega(k,\Gamma)} \quad (V.3)$$

$$\tilde{H}_{\{\nu_3/2\nu_4\}} = \sum \tilde{t}_{3,3}^{\Omega(k,\Gamma)} \tilde{T}_{3,3}^{\Omega(k,\Gamma)} + \tilde{t}_{3,44}^{\Omega(k,\Gamma)F_2F_2} \tilde{T}_{3,44}^{\Omega(k,\Gamma)F_2F_2} + \tilde{t}_{44,44}^{\Omega(k,\Gamma)F_1F_2} + \tilde{T}_{44,44}^{\Omega(k,\Gamma)F_1F_2} \quad (V.4)$$

Avec :

$\tilde{t}_{S_1S_2,S_3,S_4}^{\Omega(k,n\Gamma)F_1F_2}$: Paramètres hamiltoniens.

$\tilde{T}_{S_1S_2,S_3,S_4}^{\Omega(k,n\Gamma)F_1F_2}$: Opérateurs rovibrationnels.

Nous connaissons les paramètres $\tilde{t}_0^{\Omega(k,A_1)}$ de l'état fondamental et $\tilde{t}_{4,4}^{\Omega(k,\Gamma)}$ de l'état vibrationnel excité du niveau ν_4 par les travaux précédents [13].

Durant notre analyse, nous avons utilisé la chaîne de programme STDS pour calculer les paramètres, les énergies (voir organigramme figure V.3).

Le spectre expérimental a été enregistré à très basse température, par la technique des jets moléculaires ($T \sim 20\text{K}$), et avec une résolution de l'ordre de 10^{-3}cm^{-1} .

Sur le tableau 1, figurent les paramètres déterminés par notre analyse, après plusieurs essais d'attribution des raies, jusqu'à minimiser notre déviation standard qui est de l'ordre de $1.35 \times 10^{-3}\text{cm}^{-1}$.

La déviation standard permet d'évaluer la dispersion des mesures autour de la valeur moyenne :

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{V. 1})$$

Avec :

\bar{x} : Moyenne arithmétique tel que :

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (\text{V. 2})$$

Toutes les raies du spectre expérimental ont été attribuées (Voir tableau 2), et on peut avoir la fréquence expérimental, calculée et leur différence ainsi que leur attribution.

Nous avons déterminé 46 paramètres (voir tableau 1) et attribué presque 800 raies. On remarque que la branche Q est formée de plusieurs transitions superposables.

En comparant nos paramètres avec ceux calculés par T.GABARD [13], on ne trouve pas une grande différence à un ordre bas du développement hamiltonien.

On a calculé d'autres paramètres qui ne figurent pas sur les travaux de Tony Gabard. La différence entre nos résultats et ceux des travaux précédents, c'est dû au fait qu'on a utilisé un spectre très froid, c'est-à-dire peu d'attributions par rapport à un spectre à température ambiante.

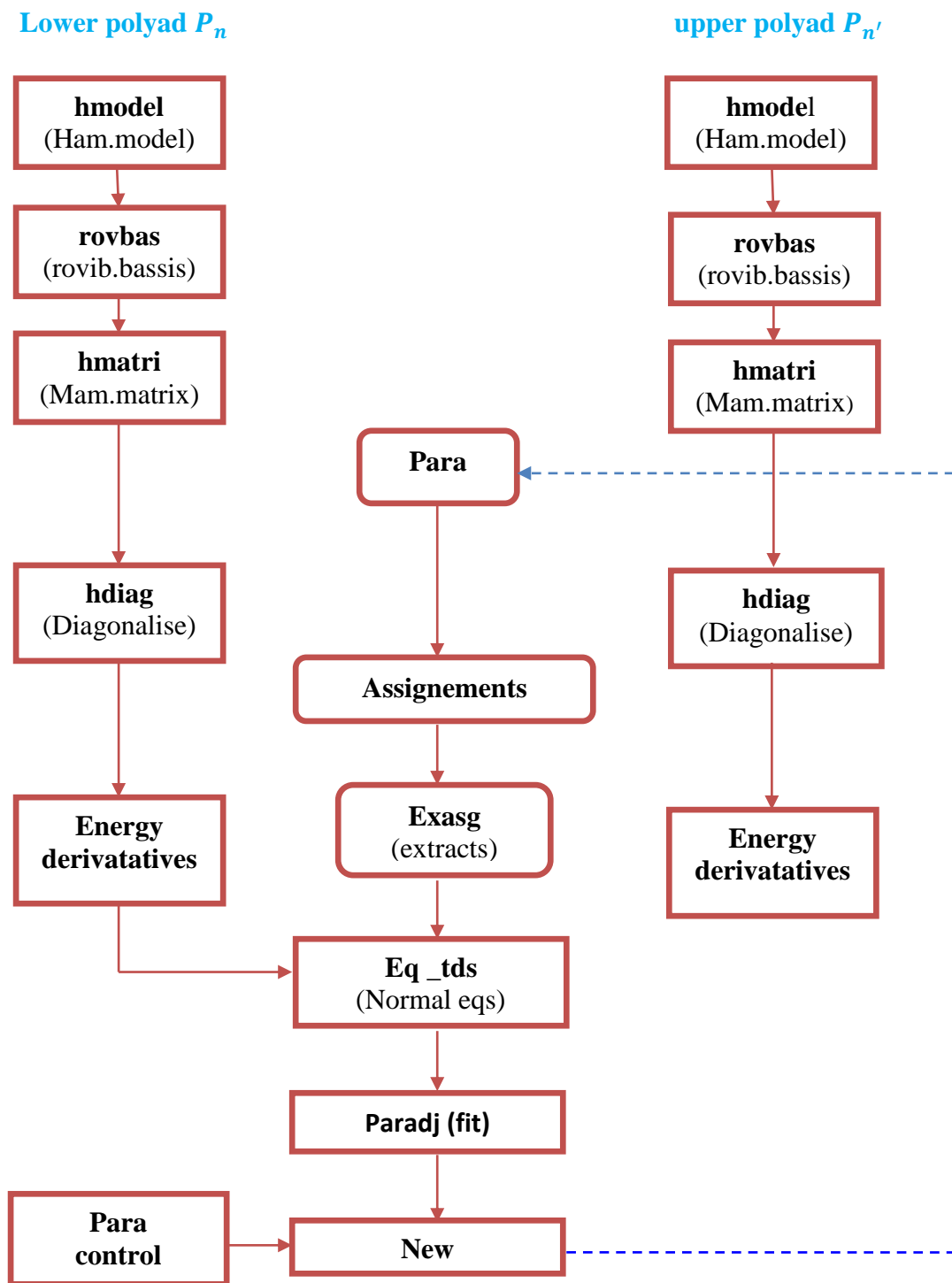


Figure V.3

Tableau1 : Paramètres hamiltoniens effectif de molécule CF₄.

$t_{s1,s2,s3,s4}^{\Omega(k,nt)\Gamma_1\Gamma_2}$	Paramètres calculés (cm ⁻¹)	Paramètres de T.GABARD [13] (cm ⁻¹)
$t_{3,3}^{0(0,0A_1)F_2F_2}$	1283.674801	1283.66429
$t_{3,3}^{1(1,0F_1)F_2F_2}$	6.52844 10 ⁻¹	6.550269 10 ⁻¹
$t_{3,3}^{2(0,0A_1)F_2F_2}$	- 4.8689 10 ⁻⁴	- 3.8579 10 ⁻⁴
$t_{3,3}^{2(2,0E)F_2F_2}$	1.772 10 ⁻⁴	9.5603 10 ⁻⁵
$t_{3,3}^{3(1,0F_1)F_2F_2}$	5.325 10 ⁻⁶	2.9503 10 ⁻⁶
$t_{3,3}^{3(3,0F_1)F_2F_2}$	2.073 10 ⁻⁶	1.2124 10 ⁻⁶
$t_{3,3}^{4(0,0A_1)F_2F_2}$	-2.5393 10 ⁻⁷	1.826 10 ⁻⁸
$t_{3,3}^{4(2,0F_2)F_2F_2}$	7.406 10 ⁻⁸	-5.651 10 ⁻⁹
$t_{3,3}^{4(4,0E)F_2F_2}$	-2.120 10 ⁻⁷	1.274 10 ⁻⁸
$t_{3,3}^{4(4,0F_2)F_2F_2}$	1.441 10 ⁻⁷	8.694 10 ⁻⁹
$t_{3,3}^{5(1,0F_1)F_2F_2}$	3.1950 10 ⁻⁹	/
$t_{3,3}^{5(5,0F_1)F_2F_2}$	-7.87 10 ⁻¹⁰	/
$t_{3,3}^{5(5,1F_1)F_2F_2}$	- 4.82 10 ⁻¹⁰	/
$t_{3,44}^{2(2,0F_2)F_2A_1}$	-2.3434 10 ⁻³	/
$t_{3,44}^{3(3,0F_2)F_2A_1}$	6.336 10 ⁻⁵	/
$t_{3,44}^{4(4,0F_2)F_2A_1}$	-1.8657 10 ⁻⁶	/
$t_{3,44}^{1(1,0F_1)F_2E}$	4.521 10 ⁻²	-7.346 10 ⁻³
$t_{3,44}^{3(1,0F_1)F_2E}$	1.2188 10 ⁻⁴	1.0002 10 ⁻⁵
$t_{3,44}^{4(2,0F_2)F_2E}$	-2.0477 10 ⁻⁶	/

Tableau 1 : Suite

$t_{s1,s2,s3,s4}^{\Omega(k,nt)\Gamma_1\Gamma_2}$	Paramètres calculés (cm ⁻¹)	Paramètres de T.GABARD [13] (cm ⁻¹)
$t_{3,44}^{0(0,0A_1)F_2F_2}$	8.575 10 ⁻¹	1.12728
$t_{3,44}^{2(0,0A_1)F_2F_2}$	1.4780 10 ⁻³	1.061 10 ⁻⁴
$t_{3,44}^{2(2,0E)F_2F_2}$	-1.866 10 ⁻³	-0.998 10 ⁻⁵
$t_{3,44}^{2(2,0F_2)F_2F_2}$	-9.722 10 ⁻⁴	9.70 10 ⁻⁶
$t_{3,44}^{3(3,0F_1)F_2F_2}$	1.034 10 ⁻⁵	4.09 10 ⁻⁷
$t_{3,44}^{3(3,0F_2)F_2F_2}$	-1.3566 10 ⁻⁴	-3.21 10 ⁻⁶
$t_{3,44}^{4(2,0E)F_2F_2}$	-2.747 10 ⁻⁶	/
$t_{3,44}^{4(4,0E)F_2F_2}$	7.04 10 ⁻⁷	/
$t_{3,44}^{4(4,0F_2)F_2F_2}$	4.374 10 ⁻⁷	/
$t_{3,44}^{5(1,0F_1)F_2F_2}$	6.21 10 ⁻⁹	/
$t_{3,44}^{5(5,0F_1)F_2F_2}$	-2.036 10 ⁻⁸	/
$t_{44,44}^{0(0,0A_1)A_1A_1}$	20.262	/
$t_{44,44}^{2(0,0A_1)A_1A_1}$	-2.8482 10 ⁻²	/
$t_{44,44}^{0(0,0A_1)EE}$	-2.11	/
$t_{44,44}^{2(0,0A_1)EE}$	-1.1964 10 ⁻¹	/
$t_{44,44}^{3(3,0A_2)EE}$	-1.3573 10 ⁻³	/
$t_{44,44}^{2(2,0F_2)EF_2}$	4.001 10 ⁻²	/
$t_{44,44}^{0(0,0A_1)F_2F_2}$	4.146	/
$t_{44,44}^{1(1,0F_1)F_2F_2}$	1.1404	/
$t_{44,44}^{2(0,0A_1)F_2F_2}$	- 8.330 10 ⁻³	/

Tableau 1 : Suite

$t_{s_1, s_2, s_3, s_4}^{\Omega(k, nt) \Gamma_1 \Gamma_2}$	Paramètre calculé (cm ⁻¹)	Paramètre de T.GABARD [13] (cm ⁻¹)
$t_{44,44}^{2(2,0E)F_2F_2}$	-1.93 10 ⁻³	/
$t_{44,44}^{2(2,0F_2)F_2F_2}$	-3.604 10 ⁻²	/
$t_{44,44}^{3(1,0F_1)F_2F_2}$	7.430 10 ⁻⁴	/
$t_{44,44}^{4(0,0A_1)F_2F_2}$	- 8.42 10 ⁻⁵	/
$t_{44,44}^{4(2,0F_2)F_2F_2}$	-7.042 10 ⁻⁵	/
$t_{44,44}^{4(4,0E)F_2F_2}$	-1.224 10 ⁻⁵	/
$t_{44,44}^{4(4,0F_2)F_2F_2}$	2.982 10 ⁻⁵	/

Tableau 2 : Les fréquences expérimentales, calculées, leurs différences et leurs attributions.

Fréquences Expérimentales (cm ⁻¹)	Fréquences Calculées (cm ⁻¹)	Exp-cal x10 ⁻³ (cm ⁻¹)	Attributions					
			J''	C''	α''	J'	C'	α'
1283.3344	1283.3356	-1.1844	1	F1	1	0	F2	2
1283.4831	1283.4825	0.5492	0	A1	1	1	A2	2
1283.2614	1283.2612	0.2901	2	E	1	1	E	2
1283.2614	1283.2608	0.6551	2	F2	1	1	F1	4
1283.4065	1283.4090	-2.5209	1	F1	1	1	F2	3
1283.1852	1283.1845	0.6811	3	A2	1	2	A1	3
1283.4065	1283.4079	-1.4279	2	E	1	2	E	4
1283.4065	1283.4082	-1.7589	2	F2	1	2	F1	4
1283.1852	1283.1853	-0.0844	3	F2	1	2	F1	5
1283.5554	1283.5548	0.5546	1	F1	1	2	F2	5
1283.1852	1283.1859	-0.6999	3	F1	1	2	F2	6
1283.4065	1283.4078	-1.3000	3	A2	1	3	A1	2
1283.1097	1283.1103	-0.5636	4	A1	1	3	A2	3
1283.6269	1283.6264	0.4620	2	E	1	3	E	4
1283.1097	1283.1092	0.4930	4	E	1	3	E	5
1283.6269	1283.6263	0.5477	4	F2	1	3	F1	7
1283.4065	1283.4070	-0.4729	3	F2	1	3	F1	8
1283.1097	1283.1079	1.7774	4	F2	1	3	F1	9
1283.4065	1283.4063	0.1834	3	F1	1	3	F2	6
1283.1097	1283.1096	0.0524	4	F1	1	3	F2	7
1283.6976	1283.6969	0.6552	3	A2	1	4	A1	4
1283.4065	1283.4049	1.6097	4	E	1	4	E	6
1283.0318	1283.0306	1.2175	5	E	1	4	E	7
1283.6976	1283.6972	0.4101	3	F2	1	4	F1	7
1283.4065	1283.4064	0.1259	4	F2	1	4	F1	8
1283.0318	1283.0325	-0.7227	5	F2	1	4	F1	9
1283.6976	1283.6974	0.2174	3	F1	1	4	F2	8
1283.4065	1283.4044	2.0865	4	F1	1	4	F2	9
1283.0318	1283.0302	1.5944	5	F1	2	4	F2	10
1283.0318	1283.0333	-1.5221	5	F1	1	4	F2	11
1282.9533	1282.9549	-1.6268	6	A2	1	5	A1	3
1283.7679	1283.7678	0.1171	4	A1	1	5	A2	4
1283.7679	1283.7674	0.4684	4	E	1	5	E	6

Tableau 2:suite

Fréquences Expérimentales (cm ⁻¹)	Fréquences Calculées (cm ⁻¹)	Exp-cal x 10 ⁻³ (cm ⁻¹)	Attributions		
			J" C " α"	J' C' α'	
1283.4065	1283.4044	2.1104	5 E 1	5 E 7	
1283.7679	1283.7670	0.9427	4 F2 1	5 F1 10	
1283.4009	1283.4021	-1.2123	5 F2 1	5 F1 11	
1282.9533	1282.9524	0.8632	6 F2 2	5 F1 12	
1283.7679	1283.7676	0.3220	4 F1 1	5 F2 9	
1283.4009	1283.4013	-0.4113	5 F1 1	5 F2 10	
1283.4065	1283.4048	1.7070	5 F1 2	5 F2 11	
1283.4009	1283.3990	1.8410	6 A2 1	6 A1 5	
1283.8373	1283.8364	0.8683	5 E 1	6 E 8	
1283.4009	1283.3981	2.7460	6 E 1	6 E 9	
1282.8722	1282.8724	-0.1459	7 E 1	6 E 10	
1283.8373	1283.8372	0.0973	5 F2 1	6 F1 10	
1283.4009	1283.3984	2.5120	6 F2 1	6 F1 11	
1283.4009	1283.3983	2.5335	6 F2 2	6 F1 11	
1283.4009	1283.4021	-1.1941	6 F2 1	6 F1 12	
1283.4009	1283.4020	-1.1725	6 F2 2	6 F1 12	
1282.8722	1282.8731	-0.8151	7 F2 2	6 F1 13	
1282.8773	1282.8774	-0.1076	7 F2 1	6 F1 14	
1283.8373	1283.8363	0.9822	5 F1 1	6 F2 11	
1283.8373	1283.8363	0.9967	5 F1 2	6 F2 11	
1283.8373	1283.8374	-0.1476	5 F1 1	6 F2 12	
1283.8373	1283.8374	-0.1331	5 F1 2	6 F2 12	
1283.4009	1283.4028	-1.9025	6 F1 1	6 F2 13	
1282.8722	1282.8714	0.8301	7 F1 2	6 F2 14	
1282.8773	1282.8778	-0.5539	7 F1 1	6 F2 15	
1283.9059	1283.9063	-0.3528	6 A2 1	7 A1 4	
1283.4009	1283.3986	2.3050	7 A2 1	7 A1 5	
1283.9059	1283.9047	1.1712	6 A1 1	7 A2 5	
1282.7991	1282.7992	-0.1672	8 A1 1	7 A2 6	
1283.9059	1283.9065	-0.6208	6 E	7 E 8	
1282.7991	1282.7987	0.3678	8 E 1	7 E 11	
1283.9059	1283.9052	0.6860	6 F2 1	7 F1 13	

Conclusion et perspectives

Notre travail m'a permis de maîtriser le fonctionnement du programme STDS (Spherical Top Data Système) pour les calculs des énergies et des paramètres hamiltoniens des molécules toupies sphériques.

Nous avons attribué toutes les raies du spectre froid et déterminés d'autres paramètres d'un ordre plus élevé, que ceux déterminés par le travail de T.Gabard, avec une déviation standard de l'ordre de $1.35 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$.

Les énergies calculées par ces paramètres vont servir à reproduire le spectre calculé en le comparant avec le spectre expérimental [24].

Sommaire

Introduction.....	01
-------------------	----

Chapitre I : Spectroscopie moléculaire

1-Spectroscopie moléculaire.....	02
1-1- Absorption.....	02
1-2-Emission spontanée.....	02
2- Spectre de rotation – vibration des molécules polyatomiques.....	03
2-1-L'énergie d'un rotateur libre.....	03
2-2- Vibration pure	04
2-2-1- Oscillateur harmonique.....	04
2-2-2- Oscillateur anharmonique	04
2-3- Rotation - vibration	05
3- Spectroscopie infrarouge.....	05
4-Energie rotation-vibration.....	07
4-1-Approximation de Born-Oppenheimer.....	07
4-2-Hamiltonien rovibrationnel.....	09

Chapitre II : Molécules toupies sphériques

1-Les molécule toupies sphériques.....	13
2- Quelques groupes ponctuels.....	13
A- Groupe ponctuel T_d	13
B- Groupe ponctuel O_h	13
C- Groupe ponctuel I_h	13
3- Molécule tétraédrique	13
4- Modes de vibration normaux.....	14

Chapitre III : Modèle tétraédrique

1-Modèle tétraédrique	20
1-1-Hamiltonien transformé.....	20
1-1-1-Hamiltonien initial	20
1-1-2-Transformation de contact.....	20
1-1-2-1-Principe de la méthode.....	21
1-2-Hamiltonien effectif	22
1-3-Extrapolation vibrationnelle.....	23
1-3-1-Structure en polyade	23
2-Formalisme tétraédrique	24
2-1-Développement tensoriel systématique	24
2-1-1 Hamiltonien rovibrationnel sous forme tensorielle	24

Chapitre IV : Méthode d'ajustement

1-Méthode d'ajustement	26
1-1-Les moindres carrés.....	26
1-2-Intérêt de l'estimation.....	27
1-3-Contraintes sur les paramètres.....	29
✓ la liaison élastique.....	29
✓ L'amortissement d'un paramètre.....	30
1-4-L'estimation.....	30
1-5-Précision sur les paramètres	34
1-6-Statistiques.....	31

Chapitre V : Analyse et résultat

Conclusion.....	42
Références bibliographique.....	43
Annexe.....	45