

ETUDE DES NIVEAUX D'ENERGIE DES POLIADES DIADE ET PENTADE DE $^{12}\text{CD}_4$

Okkacha OUARDI ^{(1,*),} Abdelkrim KAAROUR ⁽¹⁾ Mohamed MESKINE ⁽²⁾

⁽¹⁾ *Laboratoire d'études physico-chimiques, Université Dr Tahar Moulay Saïda, Saïda, Algérie*

⁽²⁾ *Université Djillali Elyabès Sidi Bel Abbés, Sidi Bel Abbés, Algérie*

* Email : ouardi21@yahoo.fr

RÉSUMÉ : Deux régions spectrales de $^{12}\text{CD}_4$ ont été enregistrées sous 80 K à ETH de Zurich à l'aide d'un Spectromètre à transformée de Fourier Zurich Bruker 2001 Prototype [1] et d'une cuve de White à refroidissement collisionnel [2,3] :

La Diade s'étend de 920 cm^{-1} à 1270 cm^{-1}

La Pentade s'étend de 1849 cm^{-1} à 2330 cm^{-1} .

Pour analyser et prédire les spectres en question, on utilise le Formalisme Tensoriel Irréductible développé au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (I.C.B Dijon France), permettant de construire l'Opérateur Hamiltonien.

L'analyse et tous les calculs sont exécutés avec l'ensemble des logiciels SPVIEW et XTDS [5] mettant en œuvre le formalisme tensoriel développé à l'I.C.B. Nous avons choisi de déterminer les paramètres relatifs à la Diade (72 paramètres) et ceux à la Pentade (206 paramètres) en vue de réaliser un ajustement global de l'ensemble des données disponibles des deux poliades. Les paramètres obtenus dans cette étude contribuent à l'amélioration et la connaissance de la fonction Potentielle du Méthane.

MOTS-CLÉS : Spectroscopie Moléculaire, Infrarouge, Formalisme Tensoriel, Hamiltonien.

1. Introduction

Dans ce travail, sur la molécule $^{12}\text{CD}_4$, qui appartient au groupe ponctuel tétraédrique T_d , on s'est proposé d'analyser ses fréquences rovibrationnelles se trouvant dans les deux régions spectrales :

Région N°1 : 920 cm^{-1} à 1270 cm^{-1}

Région N°2 : 1849 cm^{-1} à 2330 cm^{-1}

Connaissant les fréquences fondamentales des 4 modes de vibrations ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 (voir tableau 1), on sait quelles sont les poliades à analyser pour pouvoir prédire ces spectres.

Tableau 1 : Caractéristiques des modes normaux de Vibration

ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
A_1	E	F_2	F_2
Elongation	Pliage	Elongation	Pliage
Raman	Raman	IR	IR
2916 cm^{-1}	1533 cm^{-1}	3019 cm^{-1}	1311 cm^{-1}

Si on définit la poliade P_n avec : $n=2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3 + \nu_4$, on sait que pour pouvoir analyser les 2 spectres en question, il faut étudier les poliades P_1 et P_2 appelés respectivement Diade et Pentade.

P_1 : ν_1 et ν_2

P_2 : $\nu_1, \nu_3, 2\nu_2, \nu_2 + \nu_4, 2\nu_4$

Développé à l'I.C.B, le formalisme tensoriel d'écriture de l'Hamiltonien, est utilisé dans notre travail comme modèle de calcul des niveaux d'énergie.

Tout les logiciels d'attribution, de calcul et d'analyse sont inclus dans les « Jobs » appelés SPVIEW et XTDS et qui sont librement téléchargeables via le site de l'I.C.B [5].

2. Expérience

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

On montre que lorsque la fréquence apportée par le faisceau lumineux coïncide avec la fréquence de rotation-vibration de la molécule, elle entre en résonance avec le rayonnement dont la fréquence en question est absorbé par la molécule .L'énergie de la molécule passe ainsi au niveau supérieur en une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Les spectres expérimentaux utilisés dans notre travail ont été enregistrés à Zürich à l'aide du spectromètre à Transformée de Fourier *Zurich Bruker 2001 prototype* [1] et d'une cuve de Wihte à refroidissement collisionnel [2,3].

La température et la pression d'enregistrement sont respectivement de 80 K et 9 mbars dans une cuve utilisée de longueur 1500cm.

Deux spectres ont été enregistrés :

- 1/ Le premier, qui s'étend de 920 cm^{-1} à 1270 cm^{-1} , correspond aux différentes transitions rovibrationnelles entre: ν_1, ν_2 et le niveau de base GS : c'est La diade
- 2/ Le second spectre s'étendant de 1849 cm^{-1} à 2330 cm^{-1} , correspond aux différentes transitions rovibrationnelles entre : les différents niveaux $\nu_1, \nu_3, 2\nu_2, \nu_2+\nu_4, 2\nu_4$ et le niveau de base GS : c'est La pentade

Dans les figures 1 et 2, qui représentent une vue globale des deux spectres, nous pouvons noter les régions où sont situés les deux poliades dans le spectre infrarouge.

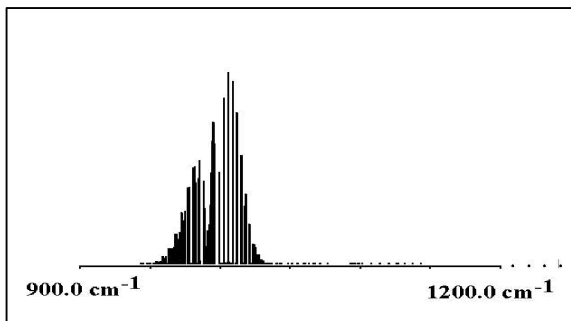


Figure 1 : régions spectrales expérimentales relatives a la Diade

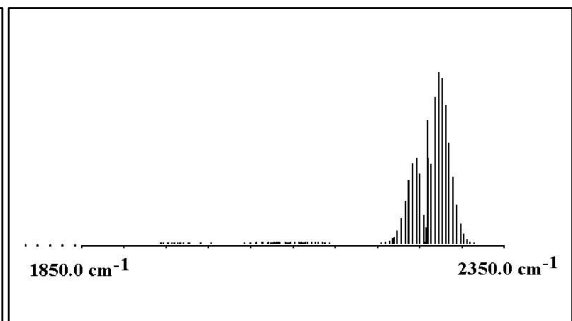


Figure 2 : régions spectrales expérimentales relatives a la Pentade

3. Modèle Théorique

L'analyse simultanée des deux poliades intervenant dans la Pentade de $^{12}\text{CD}_4$ se base sur le modèle d'écriture de l'Hamiltonien [6]. Pour cela on a utilisé le formalisme tétraédrique développé à Dijon et qui est inclue dans le logiciel *XTDS* [5].

On montre comment les niveaux rovibrationnels sont regroupés dans des séries de polyades désignées par P_k ($k=0, \dots, n, \dots$).

L'Hamiltonien est écrit comme une combinaison linéaire des opérateurs rovibrationnels [7,8] :

$$\mathbf{H} = \sum_{\substack{\text{tous les} \\ \text{indices}}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \times \mathbf{T}_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad (1)$$

où les $t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ sont les paramètres de l'Hamiltonien et les $\mathbf{T}_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ sont les opérateurs rovibrationnels obtenus par couplage des opérateurs vibrationnels ${}^\varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma}$ et des opérateurs rotationnels $R^{\Omega(k, n\Gamma)}$ [9] :

$$\mathbf{T}_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = B \left(R^{\Omega(k, n\Gamma)} \times {}^\varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma} \right) \quad (2)$$

Où les différents termes représentent (N est un Facteur de normalisation):

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

$${}^\varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1\Gamma_1\alpha_2\Gamma_2}(\Gamma) = \frac{1}{N} e^{i\Phi} \times \left(A_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1\Gamma_1\alpha_2\Gamma_2}(\Gamma) + \varepsilon (-1)^{\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma} \times B_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_2\Gamma_2\alpha_1\Gamma_1}(\Gamma) \right) \quad (4)$$

$$\varepsilon = \begin{cases} -1 & \text{si cet opérateur est un polynôme impair} \\ +1 & \text{si cet opérateur est un polynôme pair} \end{cases} \quad (5)$$

$$e^{i\Phi} = \begin{cases} +1 & \text{pour } \varepsilon = 1 \\ -i & \text{pour } \varepsilon = -1 \end{cases} \quad (6)$$

$$-(-1)^\Gamma = \begin{cases} +1 & \text{si } \Gamma = A_1, E \text{ ou } F_2 \\ -1 & \text{si } \Gamma = A_2, E, \text{ ou } F_1 \end{cases} \quad (7)$$

Les étapes suivies dans la construction des opérateurs vibrationnels est comme suivant [10] :

En couplant n_s opérateurs de créations $a_s^{+(C)}$:

$$a_s^{+(C)} = \frac{1}{2} (q_{s\sigma} - ip_{s\sigma})^{(C)} \quad (8)$$

$$\underbrace{\left(a_s^{+(C)} \times a_s^{+(C)} \times \dots \times a_s^{+(C)} \right)}_{n_s \text{ opérateurs}} \alpha_1\Gamma_1 = a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1\Gamma_1)} \quad (9)$$

En couplant m_s opérateurs d'annihilations $a_s^{(C)}$:

$$a_s^{(C)} = \frac{\sqrt{2}}{2} (q_{s\sigma} + ip_{s\sigma})^{(C)} \quad (10)$$

$$\underbrace{\left(a_s^{(C)} \times a_s^{(C)} \times \dots \times a_s^{(C)} \right)}_{m_s \text{ opérateurs}} (\alpha_2\Gamma_2) = a_{\{m_s\}}^{(\alpha_2\Gamma_2)} \quad (11)$$

Ainsi, et en couplant les deux tenseurs obtenus, on construit deux opérateurs vibrationnels :

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

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

L'opérateur rotationnel est le couplage des opérateurs rotationnels élémentaires [11] :

$$R^{\Omega(k_g, n\Gamma)} = \underbrace{\left[A^{(l_g)} \times A^{(l_g)} \times \dots \times A^{(l_g)} \right]}_{\Omega \text{ opérateurs}} (k_g, n\Gamma) \tag{14}$$

4. Résultats et discussions

Notons tous d'abord que la méthode d'analyse utilisée dans la réalisation de ce travail est celle des moindres carrées pondérées itérative.

SPVIEW est un logiciel sous interface java qui permet de visualiser les spectres expérimentaux et simulés et permet surtout de créer des pics de raies observées et donc de pouvoir les attribuer. XTDS, qui est un ensemble de logiciels, basé sur le formalisme tétraédrique, permet entre autres, de calculer des spectres rovibrationnels, de les simuler et surtout d'analyser les raies observées.

Grâce à un fichier de paramètres de départ, on peut faire une première prédiction du spectre en question, ainsi et avec SPVIEW on attribue les raies, et en les analysant on détermine un nouveau jeu de paramètres.

En ce qui concerne notre étude, l'ensemble des paramètres préliminaires relatif au deux poliades en question [5] nous a permis de faire une première prédiction des spectres P₁-P₀ et P₂-P₀. Cette première prédiction, comparée aux spectres expérimentaux (avec l'utilisation de SPVIEW) nous a permis de commencer les attributions.

Finalement, on est arrivé à faire les attributions suivantes :

- 407 données relatives à la diade ;
- 1666 données relatives à la Pentade.

Le développement de l'hamiltonien de la diade, suivant le formalisme tétraédrique, comporte 72 opérateurs $T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$, donc 72 paramètres $t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ à déterminer. L'analyse des 407 données relatives à cette poliade nous a permis de déterminer ces paramètres avec un r.m.s = 5.810 10⁻³ cm⁻¹. Tandis que le développement de l'hamiltonien de la Pentade, suivant le formalisme tétraédrique, comporte 206 opérateurs $T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ donc 206 paramètres $t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ à déterminer. Notons que parmi ces 206 paramètres figurent ceux qui interviennent dans le développement de la diade (c'est-à-dire les 72 déjà déterminés dans l'analyse de la diade) et donc ont été fixés à leurs valeurs. L'analyse de ces 1666 données relatives à cette poliade nous a permis de déterminer les 206 paramètres avec un r.m.s=3.280 10⁻³ cm⁻¹

Tous ces paramètres, une fois déterminés, nous ont permis de calculer les niveaux d'énergies propres aux deux poliades. Dans le tableau 2, nous reportons quelques caractéristiques importantes de ces calculs.

Tableau 2 : Caractéristiques importantes issues de nos calculs sur les poliades

	Diade-GS	Pentade-GS
Nombre de raies calculées	3545	6855
Fréquence de la raie la plus intense	1006.045265 cm ⁻¹	2272.254551 cm ⁻¹
Fréquence de la première raie	920.153680 cm ⁻¹	1850.621611 cm ⁻¹
Fréquence de la dernière raie	1215.835627 cm ⁻¹	2348.839465 cm ⁻¹
Intensité sommée de toutes les raies	0.3 10 ⁺³ cm ⁻² atm ⁻¹	0.46 10 ⁺³ cm ⁻² atm ⁻¹

Ce que nous pouvons noter, c'est que la diade et la pentade sont très bien analysés et les paramètres relatifs à ces poliades sont très bien déterminés.

Un calcul des spectres avec ces paramètres que nous avons déterminés, permet de tracer les simulations des spectres calculés et expérimentaux et de pouvoir les comparer. Dans les figures 3 et 4 nous donnons quelques exemples de comparaison. Avec cette comparaison nous avons précisément constaté que nos paramètres de la diade et de la pentade sont très bien déterminés.

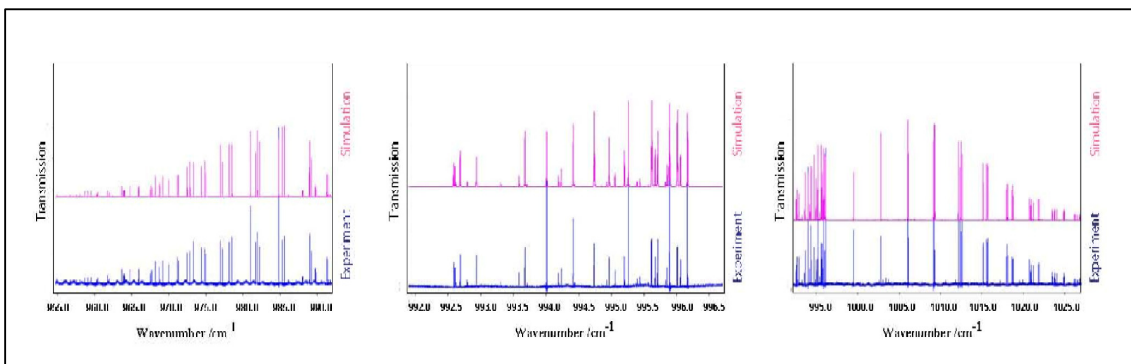


Figure 3 : Exemples de Comparaison entre spectre expérimental et spectre simulé dans la région Diade

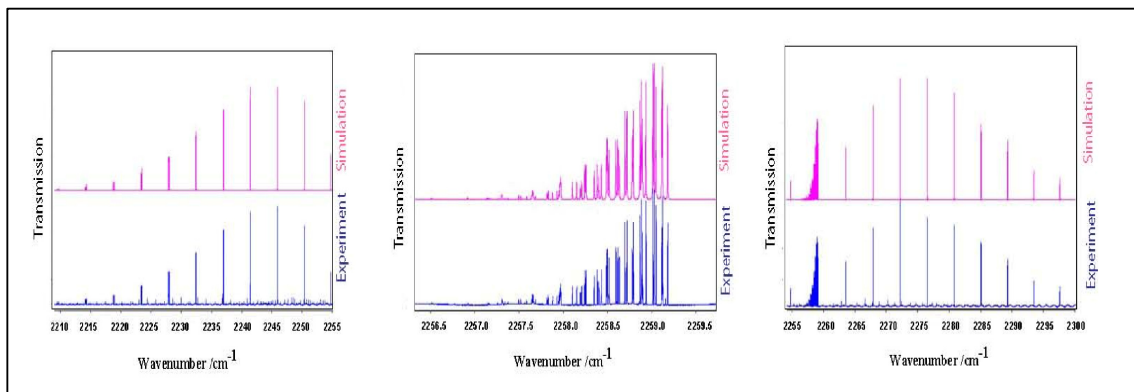


Figure 4 : Exemples de Comparaison entre spectre expérimental et spectre simulé dans la région Pentade

6. Conclusion

Le formalisme tensoriel irréductible développé à l'I.C.B de Dijon, permettant de construire l'opérateur hamiltonien et qui s'écrit comme une combinaison linéaire d'opérateurs rovibrationnels [4] :

$$H = \sum_{\substack{\text{tous les} \\ \text{indices}}} t \frac{\Omega(k, n \Gamma)}{\{n_s\}\{m_s\}} \Gamma_r \Gamma_v \times T \frac{\Omega(k, n \Gamma)}{\{n_s\}\{m_s\}} \Gamma_r \Gamma_v .$$

est utilisé comme base de calcul dans notre travail.

Deux régions spectrales de ¹²CD₄ ont été enregistrés à 80 K à Zürich à l'aide du spectromètre à Transformée de Fourier Zurich Bruker 2001 prototype [1] et d'une cuve de White à refroidissement collisionnel [2,3] :

- La diade s'étendant de 920 cm⁻¹ à 1270 cm⁻¹.
- La pentade s'étendant de 1849 cm⁻¹ à 2330 cm⁻¹.

L'analyse et tous les calculs ont été exécutés avec SPVIEW et XTDS [5] mettant en oeuvre le formalisme tensoriel développé à l'I.C.B (Dijon).

Après avoir très bien analysé la diade et la pentade, une analyse de l'octade de $^{12}\text{CD}_4$ pourra être faite. Dans cette analyse, les paramètres relatifs à la diade et à la pentade que nous avons déterminé dans l'analyse de la diade et de la pentade devront être fixés

Nous avons choisi de déterminer les paramètres de la diade (72 paramètres) et de la pentade (206 paramètres), ce qui nous a permis de faire un ajustement global de l'ensemble des données disponibles.

Les paramètres obtenus dans cette étude contribueront pour améliorer la connaissance de la fonction potentielle de méthane.

Références

- [1] S. Albert, K.K. Albert et M. Quack ; Trends in Optics and Photonics, **84**, 177 (2003).
- [2] S. Albert, S. Bauerecker, M. Quack et A. Steinlin ; Mol. Phys., **105**, 541 (2007).
- [3] S. Bauerecker, M. Taraschewski, C. Weitkamp et H.K. Cammenga ; Rev. Sci. Instruments, **72**, 3946 (2001).
- [4] V. Boudon, J.-P. Champion, T. Gabard, M. Loëte, F. Michelot, G. Pierre, M. Rotger, Ch. Wenger et M. Rey ; J. Mol. Spectrosc., **228**, 620 (2004).
- [5] <http://icb.u-bourgogne.fr/OMR/SMA/SHTDS/>
- [6] V. Boudon, J.-P. Champion, T. Gabard, M. Loëte, F. Michelot, G. Pierre, M. Rotger, Ch. Wenger et M. Rey ; J. Mol. Spectrosc, **228**, 620 (2004).
- [7] V. Boudon, G. Pierre, et H. Bürger ; Journal of Molecular Spectroscopy, **205**, 304-311 (2001).
- [8] Ch. Wenger, V. Boudon et J-P. Champion ; Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **66**, pp. 1-16, (2000).
- [9] J-P. Champion ; Thèse d'état, Faculté de sciences MIPC de l'université de Dijon, Septembre 1978.
- [10] D. Bermejo, R. Z. Martinez, E. Loubignac, V. Boudon et G. Pierre ; Journal of Molecular spectroscopy, **201**, pp. 164-171 (2000)
- [11] J. Moret-Bailly ; Cah. Phys., **15**, 237 (1961)
- [12] M. Loete ; Thèse d'état, Faculté de sciences MIPC de l'université de Bourgogne, Dijon (France), Juin 1984.