

DETERMINATION DES PARAMETRES DE L'HAMILTONIEN DES MOLECULES TETRAEDRIQUES.APPLICATION A LA DYADE (V_2, V_4) DE LA MOLECULE $^{12}\text{CD}_4$

Abdelkrim KAAROUR*, Okkacha OUARDI, Halima HAMADA
Laboratoire d'études physico-chimiques, Université Dr. Tahar Moulay Saïda, Saïda, Algérie
 * E-mail : akaarour@gmail.com

RÉSUMÉ : Dans ce travail, on se propose de montrer comment les paramètres de l'opérateur hamiltonien des molécules tétraédriques peuvent être déterminés sur la base de la connaissance de quelques raies observées. Pour cela la connaissance d'un modèle d'écriture de l'opérateur est nécessaire. Le modèle tensoriel développé à l'Institut Interdisciplinaire de Bourgogne (I.C.B. Dijon France) a été utilisé. Avec la méthode des moindres carrés, on analyse les raies observées ; ensuite on détermine un ensemble de paramètres de l'hamiltonien qui nous permet de recalculer non seulement les raies observées mais aussi et surtout toutes celles qui n'ont pas été observées. A la fin de ce travail, cette méthode sera appliquée à la dyade (V_2, V_4) de la molécule $^{12}\text{CD}_4$.

MOTS-CLÉS : hamiltonien, moment dipolaire, spectre infrarouge, formalisme tensoriel tétraédrique.

1. Introduction

Les molécules de XY_4 possèdent quatre modes normaux de vibrations :

ν_1 (non dégénéré)

ν_2 (doublement dégénéré)

ν_3 et ν_4 (triplement dégénéré).

A chaque mode de vibration est associé une représentation irréductible du groupe $T_d[1]$.

On a :

La vibration ν_1 de symétrie A_1 : (q_1)

La vibration ν_2 de symétrie E : (q_{21}, q_{22})

La vibration ν_3 de symétrie F_2 : (q_{31}, q_{32}, q_{33})

La vibration ν_4 de symétrie F_2 : (q_{41}, q_{42}, q_{43})

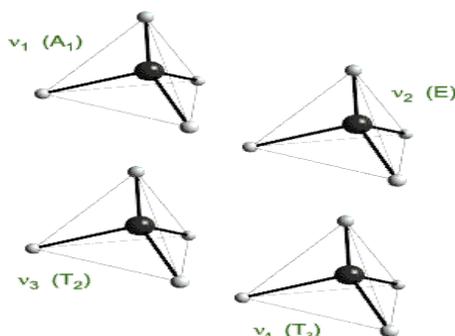


Figure 1: modes normaux de vibrations des molécules tetraedriques

A l'ordre 0, l'énergie vibrationnelle est égale à [2] :

$$E_0^{vib} = (\nu_1 + \frac{1}{2})\omega_1 + (\nu_2 + 1)\omega_2 + (\nu_3 + \frac{3}{2})\omega_3 + (\nu_4 + \frac{3}{2})\omega_4 \quad (1)$$

Les différents modes se regroupent en deux types :

- Les modes d'allongements ν_1 et ν_3 qui dépendent des variations des longueurs des liaisons X-Y, ils sont du même ordre de grandeur.
- Les modes de déformations angulaires qui dépendent des variations des angles

D-C-D ont aussi même ordre de grandeur spectroscopies.

Les niveaux vibrationnels se regroupent dans certaines régions énergétiques en polyades niveau de base exclu.

- la diade : ν_1, ν_2
- la pentade : $\nu_1, \nu_3, 2\nu_2, \nu_2 + \nu_4, 2\nu_4$
- l'octade : $\nu_1 + \nu_2, \nu_1 + \nu_4, \nu_2 + \nu_3, \nu_3 + \nu_4, 3\nu_2, 2\nu_2 + \nu_4, 2\nu_4 + \nu_2, 3\nu_4$

2. Experience

Le spectre infrarouge relatif aux différentes bandes des molécules XY_4 est généralement enregistré à l'aide du spectromètre à Transformer de Fourier. Après préparation de l'échantillon, il est soumis à une irradiation lumineuse polychromatique. Les échanges d'énergies entre les molécules de l'échantillon et le champ électromagnétique se feront non seulement en quanta mais aussi si les deux phénomènes périodiques sont en résonance. Macroscopiquement chaque raie absorbée a une fréquence et une intensité, qui se traduit, microscopiquement par une transition entre un niveau d'énergie inférieur vers un niveau d'énergie supérieure. Cette transition n'est possible que si les règles de sélection rovibrationnelles sont satisfaites.

3. Modèle théorique et méthode d'analyse

Afin d'étudier les transitions et les intensités rovibrationnelles, on utilise un modèle théorique basé sur le formalisme tensoriel [3] et sur les méthodes d'extrapolation développées à Dijon [4]. Considérons une molécule XY_4 ou les niveaux vibrationnels sont regroupés en séries de polyades désignés par P_k ($k=0, 1, 2, 3, \dots, n$).

P_0 niveau de base (GS).

L'Hamiltonien d'une telle molécule prend la forme

$$H = H_{(P_0 \equiv GS)} + H_{(P_1)} + H_{(P_2)} + \dots H_{(P_n)} \tag{2}$$

Où $H_{\{P_k\}}$ s'écrit comme une combinaison linéaire des opérateurs rovibrationnel [5] :

$$H = \sum_{\substack{\text{tous les} \\ \text{indices}}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \times T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \tag{3}$$

Dans l'équation les $t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ sont les paramètres de l'hamiltonien à déterminer et les $T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ sont les opérateurs rovibrationnels définis par

$$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = B \left(R^{\Omega(k, n\Gamma)} \times \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma} \right) \tag{4}$$

Où les opérateurs rovibrationnels sont obtenus par couplage entre les opérateurs rotationnels $R^{\Omega(k_s, n\Gamma)}$ de degré Ω et de symétrie Γ et les opérateurs vibrationnels $\varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma}$

Tandis que B est un facteur numérique égal à

$$B = \begin{cases} \sqrt{\Gamma_1} \left(\frac{-\sqrt{3}}{4} \right)^{\frac{\Omega}{2}} & \text{pour } (k, n\Gamma) = (0, n A_1) \\ 1 & \text{pour } (k, n\Gamma) \neq (0, n A_1) \end{cases} \tag{5}$$

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

$$\mu_{\alpha}^{(F_2)} = \sum_{\substack{\text{tous les} \\ \text{indices}}} \mu_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1\Gamma_1\alpha_2\Gamma_2} \otimes V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1\Gamma_1\alpha_2\Gamma_2} \quad (6)$$

Les paramètres $\mu_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1\Gamma_1\alpha_2\Gamma_2}$ s'expriment en fonction des dérivés partielles du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales [6].

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

$$\mu_{\alpha}^{*(F_2)} = \sum_{\substack{\text{tous les} \\ \text{indices}}} \mu_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1\Gamma_1\alpha_2\Gamma_2} \otimes \left[\left(R^{\Omega(k,n\Gamma)} \times (-1)^{\epsilon} V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma} \right) \right]_{\alpha}^{(F_2)} \quad (7)$$

Pour un système en équilibre thermodynamique obéissant à la statistique de Maxwell-Boltzmann, on montre que le coefficient d'absorption intégré par unité de pression S_{if}^p correspondant à une transition entre deux niveaux vibrationnels i et f s'écrit :

$$S_{if} = \frac{hN}{CQ_{RV}} \nu_{if} g_i e^{\frac{hcE_i}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{hcE_i}{kT}} \right) B_{i \rightarrow f} \quad (8)$$

4. Application de la démarche à une molécule XY_4

Pour tester tout ce que nous avons dit sur la démarche à suivre pour étudier n'importe quel molécule tétraédrique, nous sommes entrain actuellement d'analyser un spectre rovibrationnel de la molécule $^{12}\text{CD}_4$ et pour montrer que cette démarche fonctionne bien, nous allons donner les résultats préliminaires de cette étude.

Comme nous l'avons déjà mentionné, cette démarche se base sur les deux logiciels SPVIEW et XTDS [7].

Tout d'abord avec le logiciel XTDS et plus particulièrement avec le package STDS, on calcule le spectre de la dyade de la molécule $^{12}\text{CD}_4$ en prenant en considération les conditions expérimentales du spectre enregistré à savoir la température, la pression et la longueur de la cuve.

En deuxième étape, et une fois le spectre calculé, on fait une première simulation en utilisant des paramètres de départ.

En visualisant le spectre expérimental et le spectre simulé par le logiciel SPVIEW et en comparant les pics, on a fait une première attribution. En lançant l'analyse, on calculera de nouveaux paramètres qui vont être réinjectés dans le programme STDS pour recalculer de nouveau le spectre. Le but du travail est de déterminer le meilleur jeu de paramètres qui entrent dans le développement de l'Hamiltonien à un ordre donné et pour un J_{max} donné. Pour calculer et prédire le spectre complet de la dyade relatif à la molécule $^{12}\text{CD}_4$.

Dans cette étude préliminaire, on a pu déterminer 48 paramètres avec un écart quadratique moyen $4.806 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Dans la deuxième étape on analyse les intensités absolues, en calculant les paramètres du moment dipolaire qui sera développé jusqu'à l'ordre deux

On regroupe dans le tableau 1 les conditions expérimentales du spectre analysé.

Tableau 1 : Des détails sur le spectre expérimental

<i>Expérience</i>			
Température	Pression	Résolution	Nombre des raies attribuées
78 ⁰ K	9 mbar	0.0001 cm^{-1}	237

Dans le tableau 2 suivant, on regroupe les détails sur le spectre simulé

Tableau 2 : Des détails sur le spectre simulé

<i>Simulation</i>			
Ordre de développement	Nombre de paramètres	Jmax	EQM
06	72	20	$4.806.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$

Avec SPVIEW, on peut charger n'importe quel spectre simulé ou expérimental. Le spectre expérimental de la dyade de la molécule $^{12}\text{CD}_4$ et chargé avec Spview est montré sur la figure2. Notons, qu'avec SPVIEW on peut zoomer le spectre, visualiser n'importe quel région choisie et déplacer le spectre si nécessaire suivant les fréquences ou suivant les intensités. Toutes ces fonctionnalités sont nécessaires pendant toutes les étapes du travail

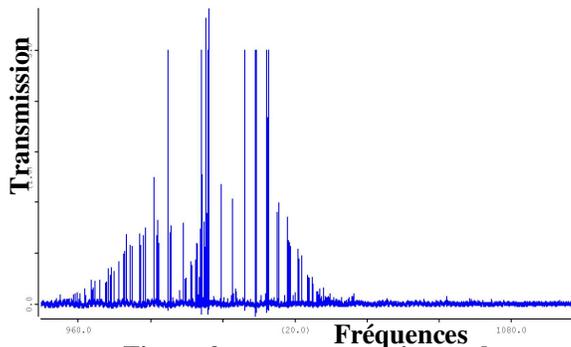


Figure 2 : spectre expérimental

A partir d'une analyse préliminaire de 237 données expérimentales, on a pu déterminer 48 paramètres de l'hamiltonien parmi les 62 paramètres avec un R.m.s = $4.806 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Ces données sont bien réparties en fonction du nombre quantique rotationnels J et par bande vibrationnelle.

Ces paramètres déterminés nous ont permis de calculer le spectre relatif à la dyade (et ceci avec XTDS). Outre toutes les informations utiles il nous fournit :
 La fréquence de la première transition est de $920.378369 \text{ cm}^{-1}$.
 La fréquence de la dernière transition est de $1185.411878 \text{ cm}^{-1}$.

Notons qu'avec XTDS, et une fois l'analyse en cours, on peut visualiser l'écart entre le nombre d'onde observé et le nombre d'onde calculé en fonction de J. La figure 3 montre comment sont visualisés ces écarts, on peut visualiser le diagramme énergétique de la bande en étude. La figure 4 illustre le diagramme énergétique propre à la dyade de $^{12}\text{CD}_4$. Notons qu'avec SPVIEW, et en plus des attributions, on peut comparer les spectres expérimentaux et calculé.

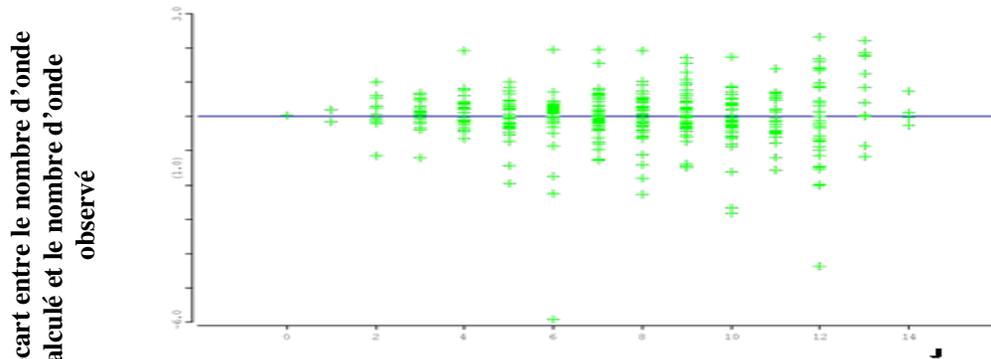


Figure 3 : L'écart entre le nombre d'onde calculé et le nombre d'onde observé

Cette figure présente l'écart entre le nombre d'onde observé et le nombre d'onde calculé en fonction du nombre quantique rotationnel J

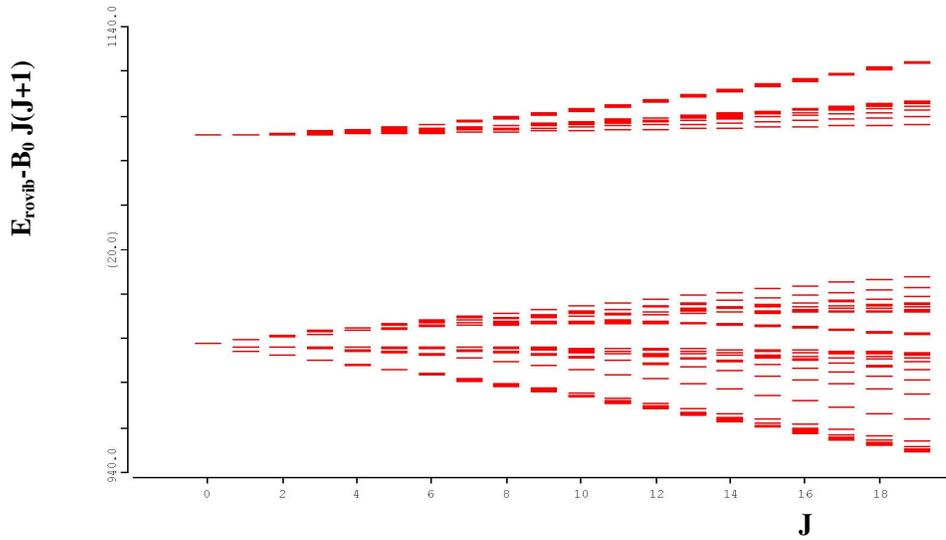


Figure4 : diagramme énergétique de la dyade de la molécule $^{12}\text{CD}_4$

Dans les figures 5, 6 et 7, on présente une comparaison entre le spectre expérimental et le spectre simulé dans trois différentes régions de la dyade de la molécule $^{12}\text{CD}_4$.

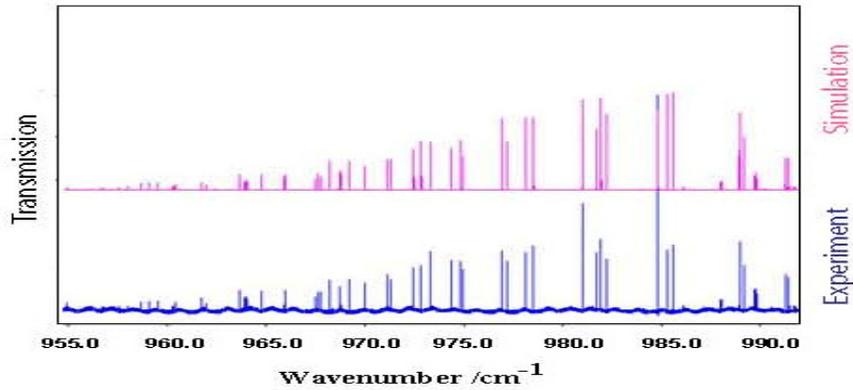


Figure 5 : Comparaison entre spectre expérimental et spectre simulé dans des régions différentes

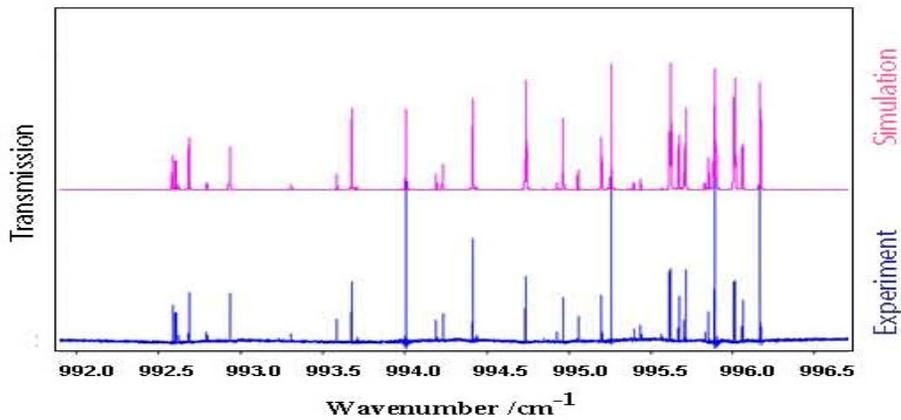


Figure 6 : Comparaison entre spectre expérimental et spectre simulé dans des régions différentes

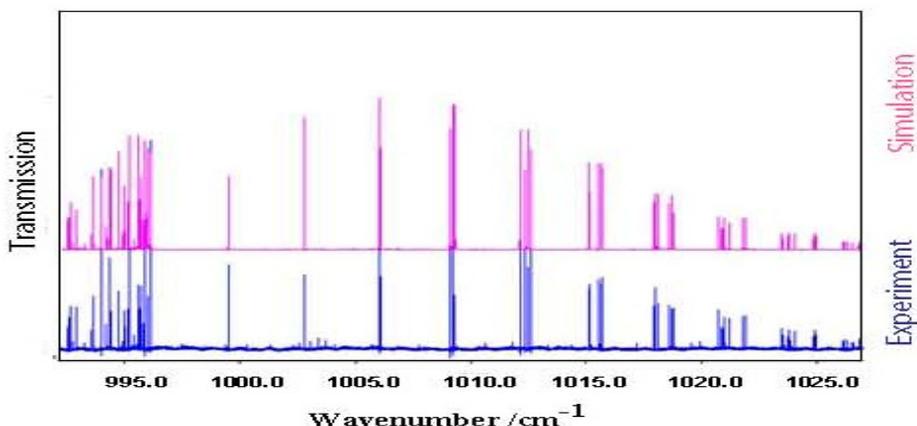


Figure 5 : Comparaison entre spectre expérimental et spectre simulé dans des régions différentes

5. Conclusion :

Le but de ce travail est d'exposer comment on étudie un spectre infrarouge d'une molécule XY_4 . L'utilisation des deux logiciels *SPVIEW* et *XTDS*, nous permet de déterminer les positions des toutes les raies d'un spectre infrarouge ainsi que les intensités rovibrationnel les à partir de certaines raies observées.

On a appliqué cette démarche sur la molécule $^{12}CD_4$ et pour la poliade : dyade. Cette étude nous permet d'améliorer la connaissance de la fonction potentielle

Références :

- [1] J- P. Champion ; Thèse d'état, Faculté de sciences MIPC de l'université de Dijon (France), Septembre 1978.
- [2] M. Loete ; Thèse d'état, Faculté de sciences MIPC de l'université de Bourgogne, Dijon (France), Juin 1984.
- [3] S. Toumi ; Thèse d'état, Laboratoire de spectroscopie moléculaire, Université de Bourgogne, Dijon (France), Décembre 1984.
- [4] O. Acef, Ch. J. Bordé, A. Clairon, G. Pierre et B. Satakov ; Journal of Molecular Spectroscopy, Vol. **199**, pp 188-204 (2000).
- [5] J.C. Hilico ; J. Phys., Vol. **19**, p328 (1965).
- [6] M. Loete ; Thèse d'état, Faculté de sciences MIPC de l'université de Bourgogne, Dijon, France, (Juin 1984).
- [7] Ch.Wenger, V.Boudon et J-P.Champion ; Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. **66**, pp 1-16, (2000).