

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

FACULTE DES SCIENCES ET

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Licence

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **spectroscopie moléculaire**

Par

AISSANI ASSIA

BOUANANI MELOUKA

Sur le thème

Etude de L'hamiltonien à l'ordre 0 du méthanol
Partiellement deutéré CH₂DOH

Soutenu le devant le jury composé de
03/06/2015

M. Kadda AMARA	Maître de Conférences A	Université de Saïda	Président
M. Mohammed ELKEURTI	Professeur	Université de Saïda	Rapporteur
M. Mostefa ZEMOULI	Maître de Conférences B	Université de Saïda	Examinateur
MELLE. SAADAOUI FATIHA	Maîtrise de conférence C	Université de Saïda	Examinatrice

Année Universitaire 2014- 2015

Remerciement

- **A Dieu**, pour m'avoir donné la force dans les moments difficiles d'éditer ce mémoire.
 - je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur **M.EL KEURTI MOHAMMED**. Maître de conférences à l'université de Saida, qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur. Je le remercie pour son savoir ces critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.
 - et je remercie tous mes professeurs pour leurs disponibilité et conseils.
 - nos remerciements vont également à tous les membres de jury et à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de notre mémoire.
-
- Mes remerciements vont également à M.ATIG CHEIKH, pour la gentillesse et la patience qu'il a manifestées à mon égard durant cette thèse, pour tous les conseils et les programmes qu'il a bien voulu m'envoyer.
-
- Je tiens tout d'abord à remercier Melle.saadaoui Fatiha qui m'a accordé sa confiance, son aide et sa compréhension à toutes les étapes de ce projet.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents ;

Mon père AISSANI KADDOUR qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; merci pour les valeurs nobles, l'éducation et soutien permanent venu de toi.

Ma mère, qui à ouvert pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils. Pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il. L'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mes frères et sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité : OUSSAMA-TAREK ZIAD-OMAR FAROUK-MOUNA-RADJA. Et spéciale remerciement à Khalifati Fatima Zohra, et mes très chères amies : FATMA CHOUIKHI, ZAHIRA MAHSAR, ASMAA AMEUR, MLOUKA.

ASSIA AISSANI

Dédicaces

Je dédie le fruit de cet effort aux deux bougies qui ont veillé pour mon avenir :

*A mon adorable maman « **BOUANANI** » pour tous les efforts qu'elle a fournis pour devenir ce que j'en suis. Merci pour m'avoir donné cette force de réussir et de toujours aller au bout de ce qu'on entreprend.*

*A mon chère père « **HOCINE** » qui m'a soutenu et a été toujours à mes côtés et m'a permis d'arriver où j'en suis aujourd'hui. C'est son soutien inébranlable qui me mène sur le chemin de la réussite.*

➤ *A mes chers frères : **KHALFALLAH-LAKHDAR***

➤ *A Mes chères sœurs : **leïla-hanane***

*A qui m'a beaucoup aidé durant mon cursus et qui ma partagé tous les moments difficiles, à mon adorable sœur : **Meriem***

A toutes mes proches amies.

*A mon binôme : **ASSIA** qui a partagé avec moi ce laborieux travail.*

*A toute la famille **bouanani**.*

*A tous ceux qui me sont chers spécialement les petites : **Asma-char el dîne**.*

Enfin à toute ma promotion du Spectroscopie 2014-2015

Bouanani melouka

INTRODUCTION

Dans ce mémoire, l'étude de la rotation interne ou torsion de la molécule CH_2DOH dans l'état fondamental a été étudiée. Il s'agit d'une molécule non-rigide et cette espèce nous permet d'aborder le mouvement de grande amplitude : la rotation interne.

Afin d'étudier la rotation interne du groupe méthyle CH_3 (CH_2D) dans le méthanol partiellement deutéré, nous avons utilisé une configuration d'équilibre de CH_3OH . Cette configuration nous a permis d'obtenir les composantes du tenseur d'inertie généralisé de CH_2DOH en fonction de l'angle de torsion.

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à la dérivation du hamiltonien moléculaire. On s'intéressera tout particulièrement au hamiltonien d'une molécule non-rigide, présentant un mouvement de grande amplitude. Le chapitre 2 est consacré au hamiltonien de CH_2DOH dans l'état fondamental, nous décrirons les paramètres de cet hamiltonien à partir du inverse du tenseur généralisé pour la configuration d'équilibre.

l'hamiltonien moléculaire à l'ordre 0

Les noyaux et les électrons des atomes constituant une molécule stable sont liés par des forces d'origine électromagnétique. si on néglige la vitesse des particules devant celle de la lumière, on peut utiliser l'approximation non relativiste pour l'évaluation des forces d'interaction qui, en l'absence de champ extérieur, se réduisent alors à des forces de coulomb. Dans ces conditions l'interaction entre les particules dérive d'un potentiel qui ne dépend que des positions des particules. La résolution de l'équation aux valeurs propres du hamiltonien système fournit les valeurs possibles de l'énergie de la molécule. Cependant la complexité du problème, même avec l'aide de l'approximation ci-dessus, nécessite l'utilisation d'autres méthodes simplificatrices qui permettent de se ramener à des problèmes plus faciles à résoudre. Dans ce chapitre on fera appel à de telles méthodes pour obtenir le hamiltonien moléculaire. ces résultats seront appliqués à la dérivation d'un hamiltonien simplifié correspondant à au mouvement de grande amplitude et à la rotation globale.

I.1 Le hamiltonien de vibration-rotation

En tout premier lieu, afin de simplifier la recherche de valeurs propres du hamiltonien du système, on fait appel à l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de découpler l'équation de Schrödinger en deux équations relatives aux fonctions d'onde électroniques et nucléaires. On choisit ensuite le repère dans lequel on écrit le hamiltonien de la molécule de façon à séparer l'énergie de translation globale des termes associés à la rotation et à la vibration. Pour ce faire on prend comme référentiel de travail un référentiel lié à la molécule dont l'origine coïncide avec le centre de masse de la molécule.

I.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [1,2] consiste à écrire la fonction d'onde totale de la molécule sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire. En raison de la petitesse de la masse de l'électron par rapport à celle du noyau, on peut négliger le gradient de la fonction d'onde électronique dans l'espace des coordonnées nucléaires. Ceci permet de découpler l'équation de Schrödinger en deux équations : une pour les électrons l'autre pour les noyaux. En accord avec l'approximation de Born-Oppenheimer, on suppose résolue la première équation, celle pour les électrons, qui correspond à leurs mouvements dans le champ des noyaux fixes. C'est-à-dire que l'on suppose connues les valeurs propres du hamiltonien électronique :

$$H_e = \sum (P_j^2 / 2m_e) + U(R_i, R_j) \quad (1.1)$$

Où m_e représente la masse de l'électron, les indices i et j correspondent respectivement aux noyaux et aux électrons ; $U(R_i, R_j)$ est l'énergie potentielle coulombienne contenant le potentiel de répulsion des noyaux, celui de répulsion des électrons et celui d'attraction noyaux électrons ; les quantités R_i et R_j sont respectivement les vecteurs position des noyaux et des électrons dans le repère fixe OXYZ, lié au laboratoire et la quantité P_j est le moment cinétique de l'électron j . Le hamiltonien de l'Eq.(1.1) a des états propres $\Psi_e(R_i, R_j)$ et des valeurs propres $E_e(R_i)$ qui dépendent de façon paramétrique des coordonnées nucléaires :

$$H_e \Psi_e(R_i, R_j) = E_e(R_i) \Psi_e(R_i, R_j) \quad (1.2)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de décrire le mouvement de vibration et de rotation de la molécule par un hamiltonien dit de vibration rotation, H_{vr} , dont l'énergie potentielle $V(R_i)$ est la valeur propre du hamiltonien électronique $E_e(R_i)$. Le hamiltonien du mouvement des noyaux prend la forme suivante :

$$H_{vr} = \sum (P_i^2 / 2m_i) + V(R_i) \quad (1.3)$$

Où N est le nombre de noyaux, m_i est la masse du noyau i et P_i est son moment cinétique.

I.1.2 Séparation de la translation et angles d'EULER

Afin de séparer la contribution à l'énergie cinétique provenant du mouvement de translation globale de la molécule de celle provenant de la vibration et de la rotation, on choisit un repère mobile O'xyz, lié à la molécule, dont l'origine coïncide avec le centre de masse de la molécule et dont l'orientation par rapport aux axes XYZ du laboratoire est donnée par les angles d'EULER χ , θ et ϕ . L'énergie cinétique provenant du mouvement de translation globale de la molécule ne sera pas considérée dans le cadre de ce travail. L'équation permettant de relier les coordonnées R_i dans le repère lié au laboratoire OXYZ à celles r_i dans le repère lié à la molécule est la suivantes :

$$R_i = R_0 + s^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot r_i \quad (1.4)$$

Ou $RÓ$ représente les coordonnées du centre de masse de la molécule dans le repère OXYZ et s^{-1} est une matrice unitaire 3×3 dont l'expression en fonction des angles d'Euler est la suivante :

$$S^{-1}(\chi, \theta, \varnothing) = \begin{pmatrix} +c\chi c\varnothing - s\chi s\varnothing & -s\chi c\varnothing - s\chi s\varnothing & +s\varnothing c\varnothing \\ +c\chi c\varnothing s\varnothing + s\chi c\varnothing & -s\chi c\varnothing s\varnothing + c\chi c\varnothing & +s\varnothing s\varnothing \\ -c\chi s\varnothing & +s\chi s\varnothing & +c\varnothing \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

Ou $c\chi = \cos\chi$ et $s\chi = \sin\chi$, etc. Il est important de noter que dans le cas d'une molécule isolée, l'énergie potentielle ne dépend ni de $RÓ$ ni des trois angles d'Euler mais seulement des coordonnées r_i . On l'écrira désormais $V(r_i)$.

I.2 Hamiltonien moléculaire :

Comme pour un atome, l'hamiltonien H d'une molécule est la somme d'un hamiltonien T correspondant à l'énergie cinétique de la molécule et d'un hamiltonien V correspondant à l'énergie potentielle :

$$H = T + V = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}$$

T_e : énergie cinétique des électrons.

T_n : énergie cinétique des noyaux.

V_{ee} : énergie potentielle due à la répulsion des électrons.

V_{nn} : énergie potentielle due à la répulsion des noyaux.

V_{en} : énergie potentielle due à l'attraction des électrons par des noyaux.

H peut se mettre sous la forme : $H = H_e + H_n$

Ou $H_e = T_e + V_{ee} + V_{nn}$ et $H_n = T_n + V_{nn}$

$$H_e = -\sum (\hbar^2/2m_e) \Delta_{\alpha} + V_{ee} + V_{en}, \quad H_n = -\sum (\hbar^2/2m_i) \Delta_i + V_{nn}$$

m_e : masse de l'électron

m_i : masse du noyau i

$$V_{ee} = k \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (e^2/r_{\alpha\beta}) \quad V_{nn} = k \sum_i \sum_j (z_i z_j e^2/r_{ij})$$

La détermination des énergies moléculaires nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires $H\psi = E\psi$.

La résolution de cette équation est très complexe voire impossible on a donc recours à des approximations.

I.3 le hamiltonien d'une molécule non-rigide :

Une molécule non-rigide est une molécule dont certains des atomes effectuent des mouvements dont l'amplitude n'est pas petite par rapport aux distances interatomiques. On dit qu'elle présente un ou des mouvements de grande amplitude. Dans le cas de la molécule d'acétaldéhyde partiellement déterrée, CH_3OH , on a affaire à de la rotation interne ou torsion.

Dans le cas il n'y a qu'un seul mouvement de grande amplitude. Dans ce paragraphe notre propos est d'obtenir le hamiltonien d'une molécule non-rigide ne présentant comme degré de liberté interne que celui correspondant au mouvement de grande amplitude. Il sera décrit par la coordonnée q .

Les molécules non-rigides comme celles étudiées dans ce travail ne peuvent pas être traitées théoriquement en utilisant l'approximation harmonique [3]. Ceci provient du fait que la fonction énergie potentielle associée au mouvement de grande amplitude ne peut être reproduite par un développement polynomial. On est amené à utiliser d'autres approches pour calculer leurs niveaux d'énergie. En 1970, Hougen, Bunker et Johns[4] ont développé une nouvelle approche pour les molécules triatomiques non-rigides dans laquelle le mouvement de grande amplitude est séparé de la partie vibrationnelle du hamiltonien en faisant appel à une configuration mobile, dite de référence, avec cette approche seuls les degrés de liberté correspondant aux petits mouvements, c'est-à-dire à la vibration, sont traités configuration de référence à l'aide des vecteurs $\alpha_i(q)$, avec $1 \leq i \leq N$, qui représentent le mouvement des noyaux au cours du mouvement de grande amplitude dans le repère lié à la molécule. Les coordonnées des atomes dans le repère lié au laboratoire sont alors données par une équation qui s'obtient à partir de l'Eq. (1.4) et qui prend la forme :

$$R_i = R_0 + s^{-1}(\chi, \Theta, \emptyset) \cdot [\alpha_i(q) + d_i] \quad (1.6)$$

Dans cette équation d_i représente les petits mouvements de l'atome i autour de la configuration de référence dans le repère lié à la molécule. Ceux-ci ne seront pas considérés dans le cadre de cette thèse. Afin de déterminer le lagrangien de la molécule on doit tout d'abord calculer l'énergie cinétique [5] dans le repère lié au laboratoire :

$$2T = \sum_i^n m_i R_i^2 \quad (1.7)$$

Comme le montre cette équation, il faut calculer d'abord la vitesse d'un atome dans le repère lié au laboratoire R_i à l'aide de l'Eq.(1.6). Ce calcul nécessite le calcul de la dérivée par rapport au temps de $s^{-1}(\chi, \Theta, \emptyset)$. On peut montrer que celle-ci est donnée par la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) s^{-1}(\chi, \Theta, \emptyset) = \sum s^{-1}(\chi, \Theta, \emptyset) \alpha_\gamma y^\xi y^{\delta\beta\omega\delta} \quad (1.8)$$

Où $\alpha = X, Y, Z$ correspond aux coordonnées dans le repère du laboratoire ; $\beta, \gamma, \delta = x, y, z$ correspond aux coordonnées dans le repère mobile ; $\xi_{\alpha\delta}^{\beta}$ est le tenseur antisymétrique, sa définition est donnée dans l'annexe A et ce dernier est décrit dans l'annexe A, et ω est le vecteur vitesse angulaire de rotation de la molécule. Ses coordonnées dans le repère lié à la molécule s'expriment en fonction des dérivées des angles d'Euler par rapport au temps :

$$\begin{aligned} \omega_x &= s\dot{\chi}\Theta - s\Theta\dot{\chi}\emptyset \\ \omega_y &= c\dot{\chi}\Theta + s\Theta\dot{\chi}\emptyset \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\omega = c \Theta \dot{\Theta} + \chi$$

Compte tenu du fait que

$$\alpha(\rho) = (\partial \alpha(\rho) / \partial \rho) \rho \quad (1.10)$$

L'Eq. (1.8) montre que la vitesse de l'atome i dans le repère lié au laboratoire est donnée par :

$$\dot{R}t = \dot{R}\sigma + s^{-1}(\chi, \Theta, \dot{\Theta}) \cdot [\dot{\omega} \wedge \alpha i(\rho) + \left(\frac{\partial \alpha(\rho)}{\partial \rho}\right) \rho] \quad (1.11)$$

Cette équation montre que la vitesse s'exprime en fonction de $\dot{R}\sigma$, du vecteur vitesse angulaire de rotation $\dot{\omega}$ et de ρ . Comme souligné plus haut, le premier terme de cette équation ne sera pas pris en compte, car il correspond à la translation globale de la molécule.

L'énergie cinétique correspondant à la rotation globale de la molécule et au mouvement de grande amplitude va donc s'exprimer à l'aide de $\dot{\omega}$ et de ρ seulement. En accord avec Wilson et al.[1] et bunker[6], on l'exprime à l'aide du tenseur d'inertie généralisé I de la façon suivante :

$$2T = \omega I \omega \quad (1.12)$$

Où ω et $\dot{\omega}$ sont respectivement les vecteurs colonne et ligne suivants :

$$\omega = \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \\ \rho \end{pmatrix} \quad \omega = (\omega_x, \omega_y, \omega_z, \rho) \quad (1.13)$$

Et où I est le tenseur d'inertie généralisé correspondant à la matrice 4×4 symétrique suivante

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} & I_{x\rho} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} & I_{y\rho} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} & I_{z\rho} \\ I_{\rho x} & I_{\rho y} & I_{\rho z} & I_{\rho\rho} \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

Dans cette équation, avec $\alpha = x, y, z$, représente les composantes du tenseur d'inertie habituel de la molécule, défini par :

$$I_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^n m_i [\dot{\alpha}(\rho)^2 \delta_{\alpha\beta} - \alpha i(\rho) \dot{\alpha}(\rho)] \quad (1.15)$$

Où $\delta_{\alpha\beta}$ est le symbole de Kronecker. Dans l'Eq(1.14), les trois composantes $I_{x\rho}, I_{y\rho}$ et $I_{z\rho}$ sont reliées à $L(\rho)$, le moment angulaire généré par le mouvement de grande amplitude dans le repère lié à la molécule, par la relation suivante :

$$L(\rho) = \sum_{i=1}^n m_i \alpha i(\rho) \dot{\alpha}(\rho) = \rho \quad (1.16)$$

Enfin la composant diagonale $I_{\rho\rho}$ du tenseur d'inertie généralisé de l'Eq : (1.14) s'écrit

$$L(\rho) = \sum_{i=1}^n m_i \left[\frac{\partial \alpha(\rho)}{\partial \rho} \right]^2 \quad (1.17)$$

L'équation (1.12) permet d'obtenir simplement le lagrangien [5] par :

$$L=T-V(\rho)=\frac{1}{2}\omega^\dagger I\omega-V(\rho) \quad (1.18)$$

Où $V(\rho)$ représente l'énergie potentielle de la molécule associée au mouvement de grande amplitude. Grâce à l'Eq. (1.18) on peut obtenir facilement la fonction de Hamilton ou hamiltonien [6] de la molécule. Celui-ci s'exprime à l'aide des moments conjugués. Dans le cas présent ils sont au nombre de quatre. Le vecteur colonne G contenant les quatre moments conjugués s'écrit :

$$P=\begin{pmatrix} jx \\ jy \\ jz \\ p\rho \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{\omega_x} \\ \frac{\hbar}{\omega_y} \\ \frac{\hbar}{\omega_z} \\ \frac{\hbar}{p} \end{pmatrix} = I\omega \quad (1.19)$$

Où jx, jy et jz sont les moments conjugués de ω_x, ω_y et ω_z et correspondant aux composantes du moment angulaire rotationnel dans le repère lié à la molécule et où $p\rho$ est le moment conjugué à la coordonnée ρ associée au mouvement de grande amplitude. On peut facilement montrer que le hamiltonien classique s'écrit sous la forme suivante :

$$H=\frac{1}{2}p^\dagger \mu p+V(\rho) \quad (1.20)$$

Où le tenseur μ est l'inverse du tenseur généralisé I de l'Eq (1.14). Le passage du hamiltonien classique de l'Eq (1.20). au hamiltonien quantique s'effectue en utilisant la formule de Podolsk [7]. Le hamiltonien quantique s'écrit :

$$H=\frac{1}{2}|\mu|^{1/4}p^\dagger|\mu|^{-1/2}\mu p|\mu|^{1/4}+V(\rho) \quad (1.21)$$

Où $|\mu|$ est le déterminant du μ . Dans cette équation les moments conjugués sont des opérateurs agissant sur la fonction d'onde. Le moment conjugué à la coordonnée ρ est le suivant :

$$P\rho=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \rho} \quad (1.22)$$

Où \hbar est constante de Planck h , divisée par 2π tandis que les moments conjugués à ω_x, ω_y et ω_z sont les opérateurs quantiques habituels J_x, J_y et J_z correspondant aux composantes dans le repère lié à la molécule du moment angulaire rotationnel. Leur expression est donnée aux Eqs. (7-144)-(7-146) du livre de Bunker [8]. Ils satisfont aux règles de commutation anormales :

$$[J_x, J_y]=-i\hbar J_z \quad [J_y, J_z]=-i\hbar J_x \quad [J_z, J_x]=-i\hbar J_y \quad (1.23)$$

L'utilisation du hamiltonien donné à l'Eq. (1.21). nécessite l'emploi de l'élément de volume $\sin\theta d\theta d\Phi d\chi d\rho$ lors du calcul d'intégrale mettant en jeu des fonctions d'onde. Dans la suite de cette thèse, les énergies seront exprimées en cm^{-1} , les distances en angström et les masses en unité de masse atomique. Nous n'utiliserons de plus que des coordonnées ρ de type angulaire et des moments conjugués sans dimension.

C'est-à-dire que nous écrivons la composantes du moment angulaire rotationnel J_x comme $-i\frac{\partial}{\partial \phi}$ tandis que le moment conjugué de l'Eq.(1.22). devient $-i\partial/\partial \rho$ dans ces conditions, il convient de transformer le hamiltonien de l'Eq.(1.21). En multipliant chaque composant de μ par un facteur égale à $5.055 \times 10^5 / 29979.2458$ et d'enlever le facteur $1/2$.

La molécule CH₂DOH

Dans ce chapitre, CH₂DOH dans leur état vibrationnel de base est présenté. Après avoir passé en revue les travaux concernant certaines variétés isotopiques du méthanol, la méthode utilisée et Les résultats des fréquences seront ensuite présentés. La première approche théorique visant à calculer les niveaux d'énergie d'une molécule non-rigide présentant une rotation interne top-asymétrique frame-asymétrique est développée. Elle est appliquée l'une analyse de la position des raie du spectre à haute résolution de la molécule non rigide de CH₂DOH et permet de réaliser une analyse globale d'un ensemble de données constitué de données déjà disponibles, et des transitions micro-ondes et infrarouges lointains mesurées dans ce travail. L'analyse se limite aux trois niveaux de torsion les plus bas (e_0 , e_1 , et o_1) avec $K \leq 11$ et une valeur de J de 26. Pour les 8329 raies analysées, la déviation standard sans unité est de 2,6 et 103 paramètres sont déterminés comprenant l'énergie cinétique, le potentiel gênant, et les paramètres d'effets de distorsion.

II.1.1 TRAVAUX ANTERIEURS

Comme les espèces normales CH₃OH, le méthanol monodeutééré CH₂DOH est une molécule non-rigide présentant une rotation interne de son groupe méthyle partiellement deutéré CH₂D. Ce mouvement de grande amplitude a été d'abord étudié dans le cas le plus simple des espèces de méthanol avec un groupe méthyle symétrique CH₃ ou CD₃ qui ont fait l'objet de nombreuses investigations expérimentales et théoriques,[9-15] conduisant à une satisfaisante compréhension de leur spectre à haute résolution dans le manifold torsionnel de l'état fondamental.[16, 17] La torsion dans CH₂DOH est plus compliquée que dans des espèces de méthanol ayant un groupe méthyle symétrique à cause de la nature de la rotation interne top-asymétrique frame-asymétrique, ce qui donne lieu à une dépendance du tenseur d'inertie par rapport à l'angle de rotation internes [18] en plus du couplage de Coriolis rotation globale – torsion déjà présente dans les espèces normales [19]. C'est principalement à cause de cette dépendance angulaire que des approches théoriques visant à rendre compte du spectre à haute résolution de CH₂DOH sont plus problématiques [20-25] que dans le cas des espèces normales.

Les premières mesures du spectre à haute résolution de CH₂DOH concernent les états de torsion caractérisées par des valeurs faibles de K . L'information sur l'énergie et la structure

rotationnelle de pour les sept niveaux de torsion les plus bas avec $K \leq 2$ a été obtenu Quade et collaborateurs en utilisant la spectroscopie micro-ondes et infrarouge lointain (FIR) [26-28]. Ensuite, Mukhopadhyay et al. [29] à l'aide d'un spectre d'ondes submillimétriques, et Mukhopadhyay, [30], ont pu faire des investigations sur quatre états de torsion avec K allant de 3 à 6. Au cours des cinq dernières années, transitions impliquant des états de torsion caractérisées par un domaine beaucoup plus large de valeurs de K ont pu être identifiées. A partir d'une étude ab initio des surfaces d'énergie potentielle, 35 sous-bandes de torsion ont été attribuées dans les spectres FIR et IR par Lauvergnat et al. [23] et impliquant des niveaux de torsion avec K compris entre 0 et 11. Grace à une nouvelle approche théorique représentant la rotation interne d'un groupe méthyle partiellement deutéré, El Hilali et al. [24] ont pu identifier 29 sous-bandes de torsion supplémentaires et le nombre de sous-bandes de torsion attribuées a été étendu à 76 ce qui nous permet d'obtenir des informations sur les niveaux de torsion jusqu'à $K = 12$. Très récemment, en utilisant 8356 transitions de rotation et de rotation-torsion pourraient être attribuées par Pearson et al. [25] pour les trois niveaux de torsion le plus bas correspondant à K allant de 0 à 11.

Les mesures [25-30] du spectre à haute résolution de CH_2DOH ainsi que les résultats théoriques [23 -25] révèlent que le diagramme des niveaux d'énergie de cette molécule est plus complexe que celui des espèces de méthanol avec un groupe méthyle symétrique CH_3 ou CD_3 . Les niveaux de torsion A-et E-Type résultant (provenant) pour $v_t = 0$ dans le cas de ces espèces deviennent trois niveaux de torsion non dégénérés nommés e_0 , e_1 , et o_1 dans le cas de CH_2DOH . Comme le groupe de symétrie à utiliser pour ce dernier est juste C_s , les interactions qui ont été interdites dans le cas de l'espèce du méthanol avec un groupe méthyle symétrique deviennent permises. Elles (ces interactions) permettent d'éviter des croisements entre niveaux d'énergie de torsion et conduisent à de nombreuses perturbations, même pour $K = 0$. [25] Les calculs théoriques de Coudert et al. [23,24] et l'approche empirique de Pearson et al. [25] ne nous fournissent pas encore une compréhension satisfaisante des niveaux d'énergie de torsion et de leur structure de rotation comme aucune analyse globale de la position de raie de grand nombre de données disponibles aujourd'hui n'a été effectuée.

Cet article présente une analyse globale des données disponibles pour CH_2DOH et de nouvelles données enregistrées dans ce travail. Cette analyse est basée sur une nouvelle approche théorique nous permettant d'obtenir les niveaux d'énergie de rotation-torsion d'une molécule présentant une rotation interne top-asymétrique frame-asymétrique. Basé sur des résultats théoriques antérieurs, [23,24] un hamiltonien d'analyse est construit et les opérateurs de distorsion rotation-torsion compatibles avec la symétrie C_s de la rotation interne sont introduits. La nouvelle approche nous permet de reproduire 7220 micro-ondes et 612 FIR

transitions mettant en jeu les trois premiers niveaux de torsion supérieurs à $J = 26$ et $K = 11$, avec une déviation standard sans unité de 2,6.

II.2 MODÈLE ET HAMILTONIEN

Le hamiltonien d'analyse utilisé dans ce travail est basé sur le hamiltonien exact pour la rotation interne top asymétrique et frame-asymétrique [18] écrits en utilisant la méthode FFAM (Framework fixed axis Method), comme introduite par El Hilali et al. [24]. Aucune transformation visant à réduire le couplage rotation interne-rotation globale de Coriolis est faite comme c'est le cas des approches de Liu et Quade [20], Mukhopadhyay [22] et Pickett [31]. Les opérateurs de distorsion « rotation-torsion » sont introduits afin de tenir compte des modes de vibration de petites amplitudes de la molécule. Les opérateurs de distorsion utilisés dans ce travail sont semblables à ceux utilisés dans le cas de l'espèce de méthanol avec un groupe méthyle symétrique [24, 32]. Cependant, en raison du fait que le groupe de symétrie C_{3v} de cette dernière espèce est plus grand que le groupe de symétrie à utiliser pour CH_2DOH C_s , de nouveaux opérateurs rotation-torsion doivent être introduits.

Modèle hamiltonien

a) Configuration de référence

La configuration utilisée est constituée de deux groupes de symétrie C_s rigides, les groupes méthyle et hydroxyle [18]. Les deux groupes peuvent tourner l'un par rapport à l'autre autour d'un axe fixe dans chaque groupe et se situant dans leur plan de symétrie. La rotation interne est paramétrée par l'angle α , avec $0 \leq \alpha \leq 2\pi$. Le système d'axes lié à la molécule-fixe est tel que l'axe z coïncide avec l'axe de rotation interne, le plan xz contenant le groupe hydroxyle et l'atome de carbone du groupe méthyle est pris comme origine du système d'axes. L'angle de rotation interne est tel que $\alpha = 0$ ($\alpha = \pi$) correspond à une configuration de symétrie C_s « décalée, étalée » (éclipsée) avec xz comme plan de symétrie. Ces deux configurations sont illustrées dans la Fig. 1.

Avant d'utiliser le présent modèle, les coordonnées atomiques doivent être modifiées en utilisant la transformation dépendante de α donnée dans l'équation (2) de la référence [33] qui assure que le centre de masse de la molécule se situe à l'origine du système d'axes xyz de la molécule fixe.

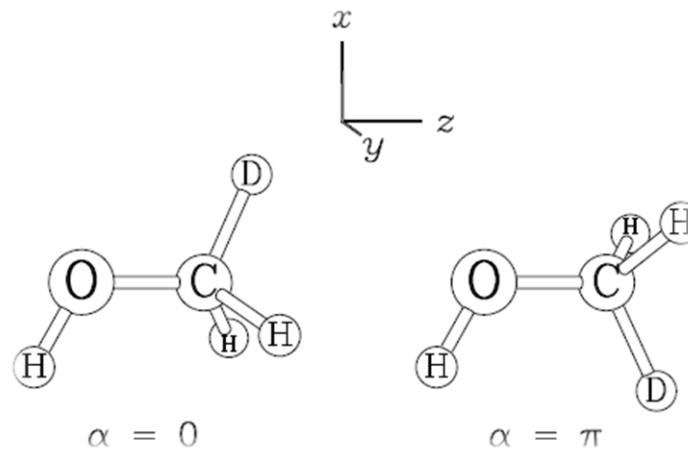


Figure II.1 : Configurations décalée $\alpha = 0$ et éclipsée $\alpha = \pi$ du méthanol monodeutééré CH₂DOH. Le système d'axes de la molécule fixe x y z est tracé dans la partie supérieure de la figure.

b) Coordonnées actives et inactives

La numérotation des atomes et la notation utilisées dans le présent document est donnée dans la figure II.2. Comme le montre cette figure, les trois atomes terminaux du groupe méthyle sont numérotés 1, 2, et 3, et sont notés X₁, X₂, et X₃. Ces trois atomes ne sont pas nécessairement identiques et peuvent être soit des atomes d'hydrogène ou de deutérium. On supposera que les deux atomes identiques sont toujours X₂ et X₃, et plus précisément, X₁, X₂, et X₃ sera DHH. Les 12 coordonnées internes choisies pour décrire la molécule de méthanol sont notées q^i , $i=1$ à 12.

Ces coordonnées sont exprimées dans la table II.1 en fonction des longueurs de liaison, angles de liaison et angles diédraux.

Table II.1: Les 12 coordonnées internes ^a utilisées pour décrire la molécule du méthanol

q^i

q^i

q^1	$\pi + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \angle X_i COH$	q^7	$X_3 - C$
q^2	$C - O$	q^8	$X_1 CO$
q^3	$O - H$	q^9	$\angle X_2 CO$
q^4	$\angle COH$	q^{10}	$\angle X_3 CO$
q^5	$X_1 - C$	q^{11}	$(\angle X_2 COH - \angle X_3 COH) / \sqrt{2}$
q^6	$X_2 - C$	q^{12}	$(2\angle X_1 COH - \angle X_2 COH - \angle X_3 COH) / \sqrt{6}$

^a Les 12 coordonnées internes sont exprimées en fonction de la longueur de liaison, les angles et les angles diédraux. q^1 est la coordonnée active [33,34] et sera notée α .

Table II.2 : Configuration initiale des atomes

$a_1^0(q)$	$a_2^0(q)$	$a_3^0(q)$	$a_4^1(q)$	$a_5^1(q)$	$a_6^1(q)$
$+q^5 \sin q^8 \cos \alpha^1$	$+q^6 \sin q^9 \cos \alpha^2$	$+q^7 \sin q^{10} \cos \alpha^3$	0	0	$+q^3 \sin q^4$
$-q^5 \sin q^8 \cos \alpha^1$	$-q^6 \sin q^9 \cos \alpha^2$	$-q^7 \sin q^{10} \cos \alpha^3$	0	0	0
$-q^3 \sin q^4$	$q^5 \cos q^8$	$+q^7 \cos q^{10}$	0	$+q^2$	$+q^2 - q^3 \cos q^4$

Coordonnées atomiques pour la configuration initiale, a_n^0 , avec $n=1$ à 6. Les expressions des angles α_1 , α_2 et α_3 sont donnée dans l'équation (II.1)

Comme l'indique la table II.1, la coordonnée q^1 correspond à l'angle de rotation interne. Cette coordonnée sera notée α et sera choisi comme coordonnée active [33-35-34]. Les 11 autres coordonnées q_i , avec $i = 2$ à 12, seront choisis comme coordonnées inactives, aussi selon ces mêmes références.

Les coordonne atomiques dans le système d'axes lié à la molécule, $a_n(q)$, avec $n = 1$ à 6, sont définis à l'aide d'une configuration initiale $a_n^0(q)$ analogue à celle utilisée dans la réf. [36]. Cette configuration est telle que l'atome de carbone se trouve à l'origine du système d'axe, la liaison CO coïncide avec l'axe z, et l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle se situe dans le plan xz. Les coordonnées atomiques pour cette configuration initiale sont données dans la table II.2.

Dans cette table les angles α^1 , α^2 , α^3 sont:

$$\begin{cases} \alpha^1 = \alpha - \pi + 2q^{12}/\sqrt{6} \\ \alpha^2 = \alpha - \pi + q^{11}/\sqrt{2} - q^{12}/\sqrt{6} \\ \alpha^3 = \alpha - \pi + q^{11}/\sqrt{2} - q^{12}/\sqrt{6}. \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

En remplaçant dans cette équation les coordonnées q^i par leurs expressions dans la table 1.1, on remarque que, comme prévu, α_1 , α_2 , α_3 sont, respectivement, les angles dièdraux $\angle X1COH$, $\angle X2COH$, et $\angle X3COH$. Les positions atomiques dans le système d'axes fixe de la molécule xyz sont ensuite obtenues à partir de la configuration initiale par:

$$\alpha_n(q) = a_n^0(q) - a_c^0(q) \quad (\text{II.2})$$

où $n = 1$ à 6 et $a_c^0(q)$ est la position du centre de masse de la configuration initiale. Cette transformation permet de s'assurer que l'origine du système d'axe fixe de molécule est située au centre de masse de la molécule.

c) La fonction énergie potentielle effective (PEF)

Le modèle utilisé pour obtenir le potentiel effectif pour le mouvement de grande amplitude de l'espèce isotopique de méthanol CH_2DOH est basé sur la séparation adiabatique de Born-Oppenheimer des coordonnées actives, les mouvements grands amplitudes, et des modes rapides de petites amplitudes inactives en incluant une correction d'énergie du point nul ZPE (Zero Point Energy) le long du chemin de torsion. Cette approche conduit à un hamiltonien effectif agissant uniquement sur les coordonnées actives où les contributions cinétiques et potentielles peuvent être calculées de façon rigoureuse [33,34,40]. Dans le présent cas, il n'existe qu'une seule coordonnées de grande amplitude (ou coordonnées active) correspondant à la rotation interne et au modèle utilisé, noté 1D-ZPE. La partie cinétique résultant de ce modèle est approximé par un modèle rigide ou flexible unidimensionnel et le potentiel effectif est approché par l'énergie potentielle électronique minimum, plus les corrections ZPE des coordonnées inactives [41].

La fonction énergie potentielle effective $V(\alpha)$ peut être donc déterminée à l'aide de calculs ab initio, qui consistent à calculer une surface d'énergie potentielle multidimensionnelle (PES) pour la molécule et qui est développée jusqu'au deuxième ordre le long de chemin d'énergie minimum et en prenant l'angle de rotation interne comme coordonnées active [33-35].

Le PEF est aussi calculée pour l'état fondamental de vibration de l'espèce partiellement deutérées CH_2DOH et CD_2HOH [33]. La figureII.2 montre les tracés correspondants. Comme le montre cette figure, pour ces deux espèces, la PEF ne présente plus la symétrie d'ordre 3 mais il est encore une fonction paire de α .

La fonction énergie potentielle est exprimée sous la forme [33] :

$$V(\alpha) = \sum_{n=1}^6 V_n (1 - \cos n\alpha) / 2 \quad (\text{II.3})$$

où V_n , avec $n=1$ à 6 sont six constantes.

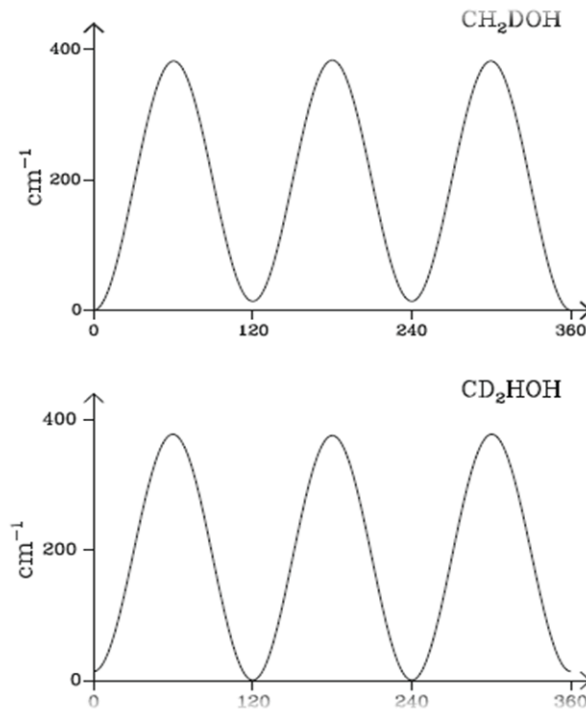


Figure II.2. Tracés de PEF, en cm^{-1} , obtenue pour CH_2DOH et CD_2HOH . On peut voir que les deux PEF sont des fonctions paires de α et ne présentent plus la symétrie d'ordre trois [33].

d) L'énergie cinétique et Tenseur d'inertie généralisé

L'énergie cinétique classique correspondant au présent modèle est bien connue. Elle peut être exprimée à l'aide du tenseur d'inertie généralisée 4×4 [42-44] $I(\alpha)$ en utilisant l'équation:

$$2T = \sum_{i,j} \omega_i I(\alpha)_{i,j} \omega_j \quad (\text{II.4})$$

où $i, j = x, y, z$, et α ; ω_x, ω_y , et ω_z sont les composants du vecteur vitesse angulaire dans le système d'axes lié à la molécule; $\omega = \dot{\alpha}$. Contrairement aux espèces isotopiques de méthanol avec un groupe symétrique CH_3 ou CD_3 traitées par Hecht et Dennison [41], les composantes du tenseur d'inertie du généralisée, mais une, dépendent de α . Leur expression analytique a été

déterminée par Quade et Lin [18] et montre que ces expressions impliquent huit paramètres structuraux: $I_x^0, I_y^0, I_z^0, I_{xz}^0, I_\alpha^0, I_x^1, I_x$ et I_α , dépendant de la géométrie de la molécule et les masses des atomes.

Le hamiltonien rotation-torsion H_0 correspondant au modèle actuel peut être écrit comme suit [16]:

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} P_i \mu(\alpha)_{ij} P_j + V(\alpha) \quad (\text{II.5})$$

où $i, j = x, y, z$, et α ; P_x, P_y et P_z sont les composantes du moment angulaire rotationnel dans le système d'axes fixe de la molécule; $P_\alpha = -i\partial/\partial\alpha$ et le moment conjugué de α ; $\mu(\alpha)_{ij}$ sont les composantes de l'inverse du tenseur d'inertie généralisé I_α ; et $V(\alpha)$ est la fonction énergie potentielle relative au mouvement de torsion. L'élément de volume utilisé pour le hamiltonien dans cette équation est $d\alpha \sin \theta d\theta d\Phi d\chi$.

Tableau II.3 : du moment d'inertie qui explique dans les équations

$I(\alpha)_{i,j}$		$I(\alpha)_{i,j}$	
$I(\alpha)_{x,x}$	$I_x^0 + I\alpha \sin^2 \alpha$	$I(\alpha)_{y,z}$	$I_x \sin \alpha$
$I(\alpha)_{y,y}$	$I_y^0 + 2I_x^1 \cos \alpha - I\alpha \sin^2 \alpha$	$I(\alpha)_{\alpha,x}$	$I_x \cos \alpha$
$I(\alpha)_{z,z}$	$I_z^0 + 2I_x^1 \cos \alpha$	$I(\alpha)_{\alpha,y}$	$I_x \sin \alpha$
$I(\alpha)_{x,y}$	$-I_x^1 \sin \alpha - I\alpha \sin \alpha \cos \alpha$	$I(\alpha)_{\alpha,z}$	$I^0 \alpha + I_x^1 \cos \alpha$
$I(\alpha)_{x,z}$	$I_{xz}^0 + I_x \cos \alpha$	$I(\alpha)_{\alpha,\alpha}$	$I^0 \alpha$

Tableau II.4 : les valeurs d'énergies dans le tableau II.3 : le paramètre est de $\text{uma } \text{Å}^2$

Paramètre ^a	valeur	paramètre ^a	Valeur
I^0_χ	21.712273	I^1_z	-0.016171
I^0_γ	23.498767	$I\alpha$	1.036081
I^0_z	4.997369	I_χ	1.111579
$I^0_{\chi z}$	-0.081864	I^0_α	4.246920

Les calculs du moment d'inertie :

Pour $\alpha = 0$, on donne les valeurs comme suite :

$$I(\alpha)_{x,x} = I^0_x + I\alpha \sin^2 \alpha \\ = 21.712273$$

$$I(\alpha)_{y,y} = I^0_\gamma + 2I_x^1 \cos \alpha - I\alpha \sin^2 \alpha \\ = 23.498767 + 2(-0.016171)$$

$$\begin{aligned}
&=23.466425 \\
I(\alpha)_{z,z} &= I^0_z + 2I^1_\chi \cos \alpha \\
&=4.997369+2(-0.016171)=4.965027 \\
I(\alpha)_{x,y} &= -I^1_\chi \sin \alpha - I\alpha \sin \alpha \cos \alpha \\
&=0 \\
I(\alpha)_{x,z} &= I^0_{xz} + I_\chi \cos \alpha \\
&=-0.081864+1.111579=1.029715 \\
I(\alpha)_{y,z} &= I_\chi \sin \alpha \\
&=0 \\
I(\alpha)_{\alpha,\chi} &= I^0_\square \cos \alpha \\
&=1.111579 \\
I(\alpha)_{\alpha,\gamma} &= I^0_\square \sin \alpha \\
&=0 \\
I(\alpha)_{\alpha,z} &= I^0_\alpha + I^1_\square \cos \alpha \\
&=4.246920+(-0.016171) \\
&=4.230749 \\
I(\alpha)_{\alpha,\alpha} &= I^0_\alpha = 4.246920
\end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} & I_{x\alpha} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} & I_{y\alpha} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} & I_{z\alpha} \\ I_{\alpha x} & I_{\alpha y} & I_{\alpha z} & I_{\alpha\alpha} \end{pmatrix}$$

$$I_g = \begin{pmatrix} 21.712273 & 0 & 1.029715 & 1.111579 \\ 0 & 23.466425 & 0 & 0 \\ 1.029715 & 0 & 4.965027 & 4.230749 \\ 1.111579 & 0 & 4.230749 & 4.246920 \end{pmatrix}$$

$$I = \frac{1}{\mu} \rightarrow \mu = I^{-1} = \left(\frac{1}{\det I} \right) * \dot{c}i$$

On calcule la matrice inverse :

$$\det(I) = 1662.014281$$

$$\dot{c}i = \begin{pmatrix} 21.712273 & 0 & 1.029715 & -1.111579 \\ 0 & 23.466425 & 0 & 0 \\ 1.029715 & 0 & 4.965027 & -4.230749 \\ -1.111579 & 0 & -4.230749 & 4.246920 \end{pmatrix}$$

$$I^{-1} =$$

$$\begin{pmatrix} 0.046700042996046 & 0 & 0.00483135971946473 & -0.0170361243905081 \\ 0 & 0.0426140752159735 & 0 & 0 \\ 0.00483135971976474 & 0 & 1.33314476120748 & -1.32933309394566 \\ -0.0170361243905081 & 0 & -1.32933309394566 & 1.56419514754019 \end{pmatrix}$$

$$= \mu$$

$$H_0 - V(\alpha) = (p_x p_y p_z p_\alpha) \begin{pmatrix} \mu_{xx} & 0 & \mu_{xz} & \mu_{x\alpha} \\ 0 & \mu_{yy} & 0 & 0 \\ \mu_{yz} & 0 & \mu_{zz} & \mu_{z\alpha} \\ \mu_{z\alpha} & 0 & \mu_{z\alpha} & \mu_{\alpha\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \\ p_\alpha \end{pmatrix}$$

$$(p_x p_y p_z p_\alpha) \begin{pmatrix} \mu_{xx} p_x^2 + \mu_{xz} p_x p_z + \mu_{x\alpha} p_x p_\alpha \\ 0 + \mu_{yy} p_y^2 + 0 \\ \mu_{yz} p_y p_z + \mu_{zz} p_z^2 + \mu_{z\alpha} p_z p_\alpha \\ \mu_{z\alpha} p_z p_\alpha + \mu_{\alpha\alpha} p_\alpha^2 \end{pmatrix}$$

$$\mu_{xx} p_x^2 + \mu_{yy} p_y^2 + \mu_{zz} p_z^2 + \mu_{\alpha\alpha} p_\alpha^2 + \mu_{xz} p_x p_z + \mu_{z\alpha} p_z p_\alpha + \mu_{yz} p_y p_z + \mu_{x\alpha} p_x p_\alpha + \mu_{z\alpha} p_z p_\alpha$$

Le hamiltonien à l'ordre 0 :

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} P_i \mu(\alpha)_{ij} P_j + V(\alpha)$$

$$H_0 = \frac{1}{2} [\mu_{xx} p_x^2 + \mu_{yy} p_y^2 + \mu_{zz} p_z^2 + \mu_{\alpha\alpha} p_\alpha^2 + V(\alpha)]$$

Conclusion

Dans ce mémoire Il s'agit en effet d'une molécule non-rigide, présentant un mouvement de grande amplitude et redevables de traitements théoriques spécifiques pour le calcul de leurs niveaux d'énergie. La molécule étudiée est la variété isotopique CH₂DOH du méthanol, Cette molécule est éminemment non-rigide, car elle présente un mouvement de grande amplitude de rotation interne du groupe méthyle, et les effets de cette torsion sont bien visibles sur les spectres microonde et infrarouge lointain. Dans le cas de cette molécule le calcul des niveaux d'énergie de rotation-torsion est complexe et requiert une prise en compte simultanée de la rotation globale et de la torsion. La première approche théorique visant à calculer les niveaux d'énergie d'une molécule non-rigide présentant une rotation interne top-asymétrique frame-asymétrique est développée. Elle est appliquée inversion rotation de la molécule de CH₂DOH A l'aide de la structure géométrique de cette molécule nous avons déterminé les paramètres de l'Hamiltonien à l'ordre 0.

Liste des figures :

Figure II.1.....	18
Figure II.2.....	21

Liste des tableaux :

Tableau II.1.....	19
Tableau II.2.....	19
Tableau II.3.....	23
Tableau II.4.....	23

Table des matière.....	5
Liste des tableaux.....	6
Liste des figures.....	7
Introduction.....	8
I Le hamiltonien moléculaire à l'ordre 0	9
I.1/ Le hamiltonien de vibration-rotation	9
I.1.1/ L'approximation de Born-Oppenheimer	10
I.1.2/ Séparation de la translation et angles d'Euler	10
I.Hamiltonien moléculaire.....	11
1.3 Le hamiltonien d'une molécule non-rigide	12
II Les molécules CH₃OH et CH₂DOH.....	17
II.1 la molécule CH ₂ DOH	15
II.1.1 Travaux antérieur	15
II.2. Modèle et hamiltonien	17
a) Configuration de référence	17
b) Coordonnées actives et inactives	17
c) La fonction énergie potentielle effective (PEF)	20
d) L'énergie cinétique et tenseur d'inertie généralisée	22
les calcule du moment d'inerties	23
Conclusion.....	28
Bibliographie.....	29

Bibliographies:

Références ch 1

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, *J. Chem. Phys.* **84**, 457–484 (1927).
- [2] A. Messiah, « Mécanique Quantique, Dunod, Paris », 1964.
- [3] E. Bright Wilson, J. C. Decius, and Paul C. Cross, “Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, McGraw-Hill, Inc, New York Toronto London”, 1955.
- [4] J. T. Hougen, P. R. Bunker, and J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 136–172 (1970).
- [5] L. Landau et E. Lifchitz, “Mécanique, Mir, Moscou”, 1973.
- [6] P. R. Bunker, “Molecular Symmetry and Spectroscopy, AP, New York San Francisco London”, 1979.
- [7] C. Cohen-Tannoudji and B. Diu et F. Laloë, Mécanique quantique, Tome II, Hermann, 1973.
- [8] B. Podolsky, *Phys. Rev.* **32**, 812–816 (1928).

Références Ch2

- [9] J. S. Koehler and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **57**, 1006 (1940).
- [10] D. G. Burkhard and D. M. Dennison, *Phys. Rev.* **84**, 408 (1951).
- [11] E. V. Ivash and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* **21** (1953).
- [12] K. T. Hecht and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* **26**, 31 (1957).
- [13] **K. T. Hecht and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* **26**, 48 (1957).**
- [14] R. M. Lees and J. G. Baker, *J. Chem. Phys.* **48**, 5299 (1968).
- [15] F. C. D. Lucia, E. Herbst, T. Anderson, and P. Helminger, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 395 (1989).
- [16] L.-H. Xu, J. Fisher, R. M. Lees, H. Y. Shi, J. T. Hougen, J. C. Pearson, B. J. Drouin, G. A. Blake, and R. Braakman, *J. Mol. Spectrosc.* **251**, 305 (2008).
- [17] M. S. Walsh, L.-H. Xu, and R. M. Lees, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 85 (1998).
- [18] C. R. Quade and C. C. Lin, *J. Chem. Phys.* **38**, 540 (1963).
- [19] C. C. Lin and J. B. Swalen, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 841 (1959).
- [20] M. Liu and C. R. Quade, *J. Mol. Spectrosc.* **146**, 238 (1991).
- [21] M. Liu and C. R. Quade, *J. Mol. Spectrosc.* **146**, 252 (1991).
- [22] I. Mukhopadhyay, *Spectrochimica Acta A* **53**, 1947 (1997).
- [23] D. Lauvergnat, L. H. Coudert, S. Klee, and M. Smirnov, *J. Mol. Spectrosc.* **256**, 204 (2009).
- [24] A. El Hilali, L. H. Coudert, I. Konov, and S. Klee, *J. Chem. Phys.* **135**, 194309 (2011).
- [25] J. C. Pearson, S. Yu, and B. J. Drouin, *J. Mol. Spectrosc.* **280**, 119 (2012).
- [26] C. R. Quade and R. D. Suenram, *J. Chem. Phys.* **73**, 1127 (1980).
- [27] C. F. Su and C. R. Quade, *J. Mol. Spectrosc.* **134**, 290 (1989).
- [28] C. R. Quade, M. Liu, I. Mukhopadhyay, and C. F. Su, *J. Mol. Spectrosc.* **192**, 378 (1998).
- [29] I. Mukhopadhyay, D. S. Perry, Y.-B. Duan, J. C. Pearson, S. Albert, R. A. H. Butler, E. Herbst, and F. C. D. Lucia, *J. Chem. Phys.* **116**, 3710 (2002).
- [30] I. Mukhopadhyay, *J. Mol. Struct.* **695–696**, 357 (2004).
- [31] H. M. Pickett, *J. Chem. Phys.* **107**, 6732 (1997).
- [32] J. Fisher, G. Paciga, L.-H. Xu, S. B. Zhao, G. Moruzzi, and R. M. Lees, *J. Mol. Spectrosc.* **245**, 7 (2007).
- [33] D. Lauvergnat, L. H. Coudert, S. Klee, and M. Smirnov, *J. Mol. Spectrosc.* **256**, 204 (2009).
- [34] Sophie Blasco, David Lauvergnat, *Chem. Phys. Lett.* **373** (2003) 344–349.

- [35] David Lauvergnat, Andre Nauts, *Chem. Phys.* **305** (2004) 105–113.
- [36] Y.G. Smeyers, M. Villa, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 4087–4093.
- [37] J.C. Light, Z. Bacic', *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 4008–4019.
- [38] J. T. Hougen, P. R. Bunker, and J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 136 (1970).
- [39] P. R. Bunker and J. M. R. Stone, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 310 (1972).
- [40] M. A. Mekhtiev, P. D. Godfrey, and V. Szalay, *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 42 (1996).
- [41] K. T. Hecht and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* **26**, 31 (1957).