

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des rayonnements

Par

BELGOUR Yamina

Sur le thème

**Prédiction du spectre infrarouge de la
bande $\nu_{12} - GS$ de la molécule $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$**

Soutenu le : 21/06/2018 devant le jury composé de :

BOUTALEB Habib.	M.C.B	U. Saida	Président
MESKINE Mohamed	M.C.A	U. Saida	Rapporteur
KHELFAOUI Friha	M.A.A	U. Saida	Examineur
TEMMAR Fatma	M.A.A	U. Saida	Examineur

Année Universitaire 2017 - 2018

Remerciements

*Avant tout je remercie **Allah** le tout puissant, de m'avoir guidées toutes ces années d'études et nous avoir données la volonté, la patience et le courage pour terminer notre travail.*

*Nous voudrions tout d'abord exprimer notre profonde reconnaissance à monsieur « **MESKINE Mohamed** » notre encadreur, qui à diriger notre travail ; ses conseils et ses commentaires précieux nous ont permis de surmonter nos difficultés et de se progresser dans notre mémoire de fin d'étude. Un grand remerciement à Monsieur « **Aber Abderrahim** » pour son aide, son orientation et ses efforts.*

*En suite nous tenons à remercier **les membres du jury** Qui nous ont fait l'honneur d'accepter de lire ce mémoire et de l'évaluer.*

*Nous adressons aussi nos vifs remerciements à tous nos **enseignants (es)**.*

Merci pour tous les gens qui ont contribué de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.

A nos collègues de la promotion de master : protection

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A Ceux qui m'ont donné l'aide sans rien attendre en retour

A ceux qui m'ont encouragé et soutenu aux moments les plus difficiles

*A mes **chers parents** qui ont toujours veillé à mon*

bien être, pour leur soutien et leur sacrifice,

leur patience, leurs conseils, et leurs encouragements continus.

*A toute la famille **Belgour***

*A mes frères : **Mohamed, Tedj et Mourad***

*A mes sœurs : **Soheiba, Hafidha et Hayat***

A tous mes amis

A Tous mes professeurs

A toute la promo de Physique

A tous les étudiants en Physique

Liste des tableaux

Tab I-1	Système d'axes et des plans de symétrie des groupes ponctuels	09
Tab I-2	Table de caractère d'un groupe D_2h	15
Tab I-3	Table de caractère d'un groupe D_2h	20
Tab I-4	Table de caractères (vibrations et rotations) du groupe D_2h	21
Tab I-5	Symétries des modes de vibrations des molécules du groupe D_2h	22
Tab II-1	Coefficients de Stone	35
Tab II-2	Règles de sélection pour les opérateurs moment dipolaire et polarisabilité	37
Tab III-1	Les paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande ν_{12} de la molécule $^{12}C_2H_4$	46
Tab III-2	Prédiction du spectre des transitions rovibrationnelles de la bande ν_{12} de la molécule $^{12}C_2H_4$ pour $J_{max}=39$	48

Liste des figures

Fig I-1	L'effet de rotation de l'axe C_2	04
Fig I-2	Effet de l'opération de symétrie plan	05
Fig I-3	Les plans σ_d	05
Fig I-4	Effet de l'opération d'inversion i sur la molécule de SF_6	06
Fig I-5	Rotation impropre S_4	06
Fig I-6	L'espace physique	09
Fig I-7	Représentation d'un l'espace physique	10
Fig I-8	Rotation propre autour \vec{e}_3	11
Fig I-9	Symétrie par rapport à plan contenant \vec{e}_3	11
Fig I-10	Symétrie par rapport à un plan perpendiculaire au \vec{e}_3	12
Fig I-11	Rotation impropre S_n	12
Fig I-12	Symétrie par rapporte un point i	13
Fig I-13	La molécule C_2H_4 dans le group D_{2h}	13
Fig I-14	Eléments de symétrie du groupe D_{2h}	15
Fig I-15	Valeurs relatives des diverses énergies moléculaires	23
Fig I-16	Diagramme des niveaux d'énergie	24
Fig I-17	Diagramme des niveaux d'énergie de la molécule en rotation	25
Fig III-1	L'onglet "Creat a job" dans XTDS	42
Fig III-2	Description schématique des répertoires de HTDS	43
Fig III-3	Description schématique de calcul du spectre.(pour le spectre Raman dipmod et dipmat sont remplacés par polmod et polmat respectivement)	44
Fig III-4	Spectre des transitions rovibrationnelles de la bande ν_{12} de la molécule $^{12}C_2H_4$ pour $J_{max}=39$	47
Fig III-5	Diagramme des niveaux d'énergie rovibrationnels de la bande ν_{12} de la molécule $^{12}C_2H_4$ pour la valeur de $J_{max}=39$	52

SOMMAIRE

Dédicaces	
Remerciements	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction	01
Chapitre I	Symétries moléculaires et théorie des représentations
I-1-	Introduction 03
I-2-	Elément et opérations de symétrie 03
I-2-1-	Symétrie moléculaire 03
I-2-2-	Les opérations de symétrie 04
I-2-3-	Les groupes ponctuels finis de symétrie 07
I-3-	Représentation des différentes symétries dans l'espace physique 10
I-3-1-	Le groupe D_{2h} 15
I-3-2-	Produit direct des représentations 17
I-4-	Détermination des modes normaux de vibrations des molécules XY_6 21
I-5-	Niveaux d'énergie 23
I-5-1-	Vibration moléculaire 24
I-5-2-	Rotation moléculaire 25
I-6-	Activité des fréquences fondamentales 26
I-6-1-	Spectre infrarouge 26
I-6-2-	Spectre Raman 26
Chapitre II	Formalisme tensoriel pour le groupe D_{2h}
II-1-	Hamiltonien Moléculaire 28
II-1-1-	Operateurs rovibrationnels 28
II-1-2-	Hamiltonien initial et base couplée 29
II-1-3-	Hamiltonien transformé effectif et base propre 30
II-1-4-	Eléments matriciels et règles de sélection 31
II-2-	Moments de transition 33
II-2-1-	Moments de transition initiaux 33
II-2-2-	Moments de transition transformés 34
II-2-3-	Eléments matriciels et règles de sélection 36
II-3-	Intensité des transitions 37
II-3-1-	Généralités 37
II-3-2-	Intensités dipolaires électriques et Raman 38
Chapitre III	Spectre infrarouge de la bande ν_{12} de la molécule $^{12}C_2H_4$
III-1-	Introduction 40
III-2-	Description de logiciel XTDS 40
III-3-	Description de D2hTDS 42
III-4-	Calcul des transitions rovibrationnelles de la ν_{12} de la molécule $^{12}C_2H_4$ 45
III-4-1-	Introduction 45
III-4-2-	Développement de l'Hamiltonien 46
III-5-	Les niveaux d'énergies réduits 52
Conclusion générale	53
Bibliographie	

The image features a repeating pattern of red and pink tulips and small blue flowers on a light background. A large, ornate gold oval frame is centered on the page, with decorative flourishes extending from its top and bottom. Three blue butterflies are positioned around the frame: one at the top left, one at the top right, and one at the bottom left. The word "Introduction" is written in a bold, black, serif font in the center of the oval frame.

Introduction

Introduction

La spectroscopie moléculaire joue un rôle de plus en plus important et ce rôle ne fera que progresser dans l'identification des composants minoritaires et des atmosphères planétaires.

Pour les spectroscopistes, il est nécessaire de découvrir des méthodes faciles à appliquer, et qui permettent d'interpréter les résultats expérimentaux (spectres, propriétés physiques, ...), et d'en tirer des informations sur la structure des molécules. C'est ici que la théorie des groupes joue un rôle primordial, elle fournit à l'expérimentateur un outil pour interpréter et expliquer ses résultats expérimentaux, et au théoricien un guide indispensable pour affronter le problème complexe de corrélation des résultats expérimentaux avec la structure moléculaire. [1]

Un des enjeux industriels majeurs est la réduction des rejets de substances polluantes dans le milieu naturel, et notamment de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Afin de préserver l'environnement de ces effluents, la récupération et le recyclage de ces substances peuvent être mises en œuvre grâce aux solides microporeux de type zéolithes sur lesquelles elles vont s'adsorber, En effet, leur structure cristalline comporte des cavités capables de capturer les molécules polluantes.

Le Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne travaille depuis longtemps sur la spectroscopie des molécules toupies sphériques (groupes T_d [2] et O_h [3]). Les études de spectres menées à Dijon utilisent la théorie des groupes et le calcul algébrique tensoriel. Ces méthodes ont été récemment appliquées à des molécules de symétrie différente (C_{4v} [4] C_{3v} [5] C_{2v} [6]). Des logiciels informatiques TDS (Top Data System) ont été mis au point pour étudier les spectres de molécules de symétrie T_d (STDS [7]), O_h (HTDS [8]), C_{4v} (C_{4v} TDS [9]), C_{2v} (C_{2v} TDS [10]). Ces outils informatiques sont utilisés pour le calcul des spectres à haute résolution et l'ajustement des paramètres du modèle.

L'intérêt que suscite la spectroscopie de d'éthylène n'est pas limité à l'étude des zéolithes. Des spectres de cette molécule ont été enregistrés et analysés par différents auteurs pour certains domaines de nombres d'onde ou certaines bandes vibrationnelles. On peut donner à titre d'exemple la bande ν_{12} de d'éthylène naturel [11] et celle de d'éthylène isotopique (C_2H_4) [12]. D'une manière générale, il y a un besoin d'explorer plus en détails la spectroscopie haute résolution de d'éthylène, étant donné son intérêt croissant dans diverses études : fondamentales [13], atmosphériques [14], industrielles [15,16] ou encore en astrophysique [17,18]. Par exemple, d'éthylène rentre dans la synthèse de plastiques, de fibres. C'est également un agent et un produit de la maturation des fruits [19]. Il est un polluant pour l'atmosphère terrestre [20] et se trouve dans les atmosphères des planètes géantes gazeuses [21,22], ainsi qu'au sein des nuages circumstellaires [23,24].

Des études sur l'effet Stark ont déjà été effectuées à Dijon pour les molécules toupies sphériques, de groupes T_d [25] et O_h [2]. Une méthode générale pour les toupies symétriques a été présentée par Tanaka dans la Référence [26]. La méthode la plus utilisée pour les toupies asymétriques [27] consiste dans une correction aux énergies au second ordre de la théorie des perturbations. De tels calculs ont été utilisés par Chen et Oka [28] dans l'analyse de transitions de la bande ν_7 de l'éthylène.

Des expériences et simulation (par dynamique moléculaire ou calculs *ab initio*) ont été faites sur les molécules de méthane [29] et d'éthylène [30-32] absorbées dans des zéolithes. Il existe un effet Stark très important du fait de ces structures cristallines. Les modifications affectant les spectres des molécules absorbées ont déjà fait l'objet de travaux par Cohen de Lara (pour le méthane) [33-37].

Un formalisme tensoriel adapté au cas des molécules de type X_2Y_4 a été développé [38], appartenant au groupe de symétrie D_{2h} . Sur le même principe que l'autre logiciel TDS, nous avons mis au point le logiciel D_{2h} TDS [39] qui permet, en particulier, de traiter le cas des molécules isolées de type X_2Y_4 . Une fois le modèle Stark développé, nous avons complété la suite de programmes D_{2h} TDS [40] dans le but de calculer les spectres pour toute amplitude de champ électrique.

Afin de tester notre modèle et notre logiciel D_{2h} TDS, nous avons analysé des spectres infrarouges de l'éthylène enregistrés. L'ajustement des données expérimentales a permis de déterminer des paramètres de l'Hamiltonien et des moments de transition. Le spectre de la molécule étant connu avec précision.

Ce mémoire est divisé comme suit :

- Le premier chapitre et vu l'importance des notions de base de la spectroscopie moléculaire, nous avons tenu à rappeler les notions essentielles sur la théorie des groupes, et de déterminer les symétries des modes de vibrations des molécules X_2Y_4 .
- Le Deuxième chapitre, sera consacré au développement complet de l'Hamiltonien et du moment dipolaire des molécules X_2Y_4 .
- Le Troisième chapitre présente les différents programmes infrarouge qui forment le logiciel D_{2h} TDS et permettent le calcul et l'analyse de spectres haute résolution. Nous allons aussi donner nos résultats obtenus avec discussion.
- Nous terminerons ce travail avec une conclusion et des perspectives.

The background features a repeating pattern of red and pink tulips with green leaves and small blue flowers. A large, ornate gold frame with intricate scrollwork and three blue butterflies is centered on the page. The text is placed within the white space of the frame.

**Symétries moléculaires
et théorie des
représentations**

I) Symétries moléculaires et théorie des représentations

I-1- Introduction

L'étude des symétries d'une molécule est fondée sur l'étude de son infrastructure géométrique constituée par les noyaux de ses atomes (atomes supposés occuper des positions fixe dans l'espace) la molécule peut contenir des noyaux identique et occupant, dans l'infrastructure des positions équivalentes du point de vue physique. Dans la théorie de la, nous considérerons, parmi les permutations de noyaux identiques et physiquement équivalents, la permutation obtenues par des rotations de l'infrastructure considérée comme un solide indéformable, ou par des symétries par rapport à un plan (on obtient alors l'image dans un miroir de l'infrastructure), ou encore par des combinaisons de ces deux type de transformation

Nous appellerons symétries toutes ces transformations : l'effet d'une symétrie sur une molécule est d'amener l'infrastructure moléculaire dans une position tell que l'infrastructure coïncide exactement avec sa position initiale et que ses deux positions soient physiquement indiscernables

Les *symétries* n'ont aucun effet sur les propriétés physiques de la *molécule*, toutes les applications de la théorie de la symétrie moléculaire découlent de cette remarque et de ses conséquences

Notre première tâche sera de décrire les diverses sortes de symétrie que Prut posséder une molécule, Il en existe en tout cinq sortes différentes, elles seront étudiée ci-dessous.

I-2- Eléments et opérations de symétrie

I-2-1- Symétrie moléculaire

L'élément de symétrie est l'objet par rapport à quel on effectue une opération de symétrie, cet élément peut être une droite, un plan ou un point, l'élément de symétrie par rapport auquel la rotation a été effectué est une droite perpendiculaire au plan de l'objet au point, Chaque élément de symétrie est associée une ou plusieurs opération de symétrie. [1-41]

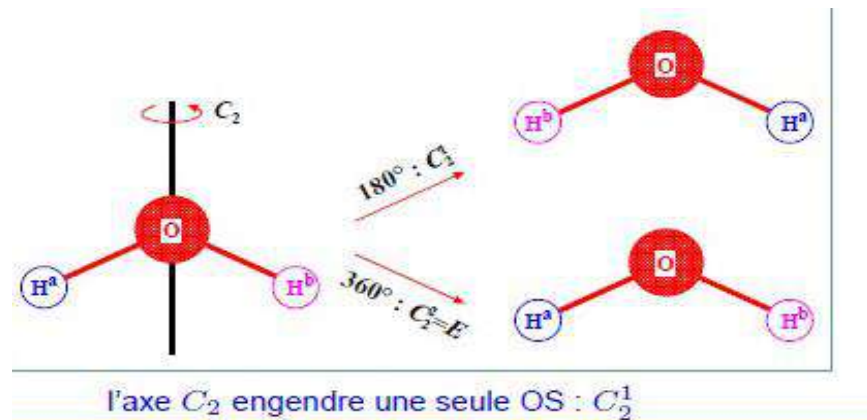
Jusqu'à maintenant on a parlé de la symétrie dans le cas général (symétrie des objets), cette rotation est aussi empotée par les chimistes et les physiciens sur les molécules. C'est ce qu'on appelle la symétrie moléculaire .cette dernière, nous fournit une méthode formelle pour la description de la géométrie des molécules et aussi pour étudier quelques propriétés chimique surtout la spectroscopie moléculaire. Les éléments et les opérations de symétrie des molécules sont classés leurs forme.

I-2-2- Les opérations de symétrie

- L'identité** : L'identité E est une opération de symétrie qui consiste à ne rien faire à la molécule. Ainsi, chaque atome reste dans sa position de symétrie
- Axe propres de rotation C_n** : Un axe propre de symétrie est une droite autour de laquelle on effectue une rotation propre de symétrie.

La molécule d'eau possède une structure plane, les deux hydrogène et l'oxygène appartiennent au même plan, une rotation propre de $\alpha=180$ autour de l'axe bissecteur de l'angle H_1-O-H_2 laisse la molécule inchangée. Cette rotation est associée à l'axe propre de rotation C_2 d'ordre $n=2\pi/2=2\pi/\pi=2$

Fig I-1 : L'effet de rotation de l'axe C_2 .

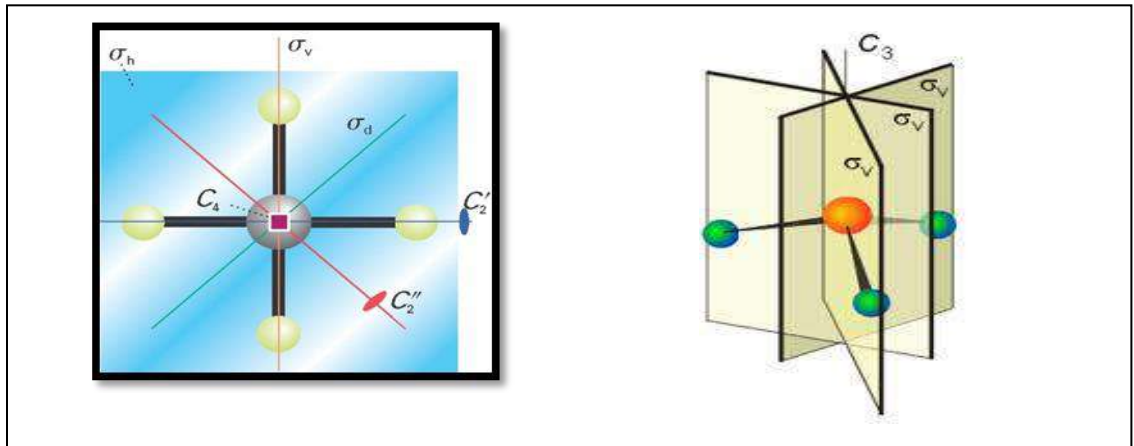


c) Plans de symétries σ :

Il existe trois types de plan de symétrie selon son positionnement par rapport à l'axe principal :

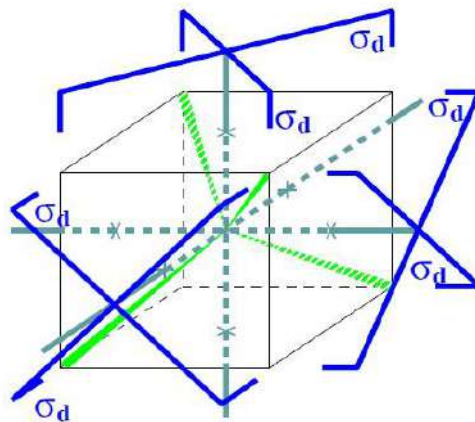
- **Plan σ_h** : Le plan de symétrie est noté σ_h s'il est perpendiculaire à l'axe principal. La lettre "h" en indice signifie horizontal
- **Plan σ_v** : Le plan de symétrie est noté σ_v s'il contient l'axe principal, la lettre "v" en indice signifie vertical.

Fig I-2 : Effet de l'opération de symétrie plan.



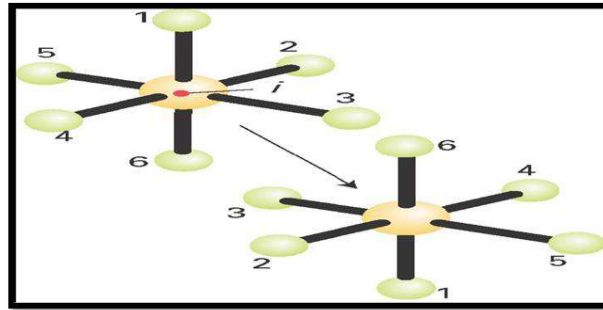
- **Plan σ_d :** Le plan de symétrie est noté σ_d s'il contient l'axe principal et au même temps il est bissecteur d'un angle formé par deux axes C_2 , la lettre "d" en indice signifie diagonal.

Figure I-3: Les plans σ_d



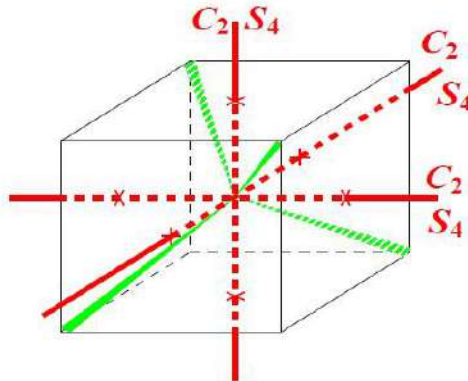
- d) **Centre d'inversion « i »:** L'opération de symétrie associée à un centre d'inversion consiste à faire une réflexion par rapport à un point, est noté par la lettre "i"

Fig I-4 : Effet de l'opération d'inversion i sur la molécule de SF_6



- e) **Axe de rotation impropre S_n** : Rotation impropre $2\pi/4$ ou $6\pi/4$ autour d'axe S_4 sont orientés dans les directions des axes X, Y, Z.

Figure1-5 : Rotation impropre S_4



I-2-3- Les groupes ponctuels finis de symétrie

Tous les axes et les plans de symétrie d'une molécule doivent avoir au moins un point commun, si toutes les transformations d'un groupe de symétrie d'une molécule conservent inchangé au moins un point, les groupe de symétrie des molécules sont appelés groupe ponctuels de symétrie.

Une molécule ne peut posséder tous les éléments de symétrie, aussi on groupe les molécules possédant les mêmes éléments de symétrie, et on les classe par rapport à ces éléments : [42]

- **Les groupes C :**

- ✓ C_1 : Contient seulement l'identité.
- ✓ C_i : Contient l'identité et un centre d'inversion.
- ✓ C_s : Contient l'identité et un plan de réflexion.
- ✓ C_n : Contient l'identité et un axe de rotation d'ordre n.
- ✓ C_{nv} : Contient l'identité, une rotation d'ordre n et n miroirs σ_v .
- ✓ C_{nh} : Contient l'identité, un axe de rotation d'ordre n et 1 miroirs σ_h .

- **Les groupes D :**

- ✓ D_n : Contient l'identité, un axe de rotation d'ordre n et n axes d'ordre 2
- ✓ D_{nh} : Comme D_n avec en plus un miroir σ_h
- ✓ D_{nd} : Comme D_n avec en plus n miroirs σ_d

- **Les groupes S_n :**

Seulement un axe impropre S_n . ces groupes n'est utilisé que pour n pair, car pour n impair ils se ramènent à d'autres groupes.

- ✓ S_2 : équivalent à i est noté C_i Ex : $Cl-Br$, $HC-CH$, $Br-Cl$
- ✓ S_4 : implique C_2
- ✓ S_6 : implique C_3 et i

Les groupe suivants sont les groupe cubiques qui contiennent plusieurs axes principaux .ils sont séparé en groupes **tétraédriques** et **octaédriques**.

- **Les groupes T :**

Ce sont les groupes tétraédriques qui font partie des groupes cubiques, les groupe tétraédrique se subdivisent en traies groupes :

- ✓ **Les groupes T :** comme T_d mais sans plans
- ✓ **Les groupes T_d :** contient tous les éléments de symétrie d'un **tétraèdre** régulier : 4 axes d'ordre 3, 3 d'ordre 2, 6 σ_d et 3 axes impropre d'ordres 4

Exemple : NH_4 , CH_4

- ✓ **Le groupe T_h :** si on ajoute à la symétrie T_d un centre d'inversion i , on obtient le groupe T_h Ex aucune molécule connue à ce jour.

- **Les groupes O :**

Ces groupes appartiennent également au groupe cubique et se subdivisent en deux groupes.

- ✓ **le groupe O :** Les éléments de symétrie sont : 3 C_4 mutuellement perpendiculaires plus 4 C_3 respectivement de même orientation que le C_2 et le C_3 du tétraèdre .En conséquence le groupe O possède aussi 6 C_2 en plus des C_2 coïncidant avec les C_4 .Ce groupe est moins symétrique que l'octaèdre régulier.
- ✓ **Le groupe O_h :** Contient tous les éléments de symétrie d'un **octaèdre** régulier : 6 axes d'ordre 4, 8 d'ordres 3, 6 d'ordres 2, 8 axes impropre d'ordres 6, 6 d'ordre 4, 3 σ_d , 6 σ_d et un centre d'inversion. [43]

C_s	Plan de symétrie
C_i	Centre de symétrie
C_n	Axe de symétrie d'ordre n
S_{2n}	Axe de symétrie impropre d'ordre 2n
C_{nh}	Axe de symétrie d'ordre n + plan horizontal
C_{nv}	Axe de symétrie d'ordre n + n plans verticaux
D_n	Axe de symétrie d'ordre n + n axes horizontaux d'ordre 2
D_{nh}	Axe de symétrie d'ordre n + n axes horizontaux d'ordre 2 + un plan horizontal + n plans verticaux contenant les axes d'ordre 2
D_{nd}	Axe de symétrie d'ordre n + n axes horizontaux d'ordre 2 + n plans verticaux bissecteurs des angles formés par les axes horizontaux d'ordre 2
T_d	Tétraèdre
O_h	Octaèdre ou cube

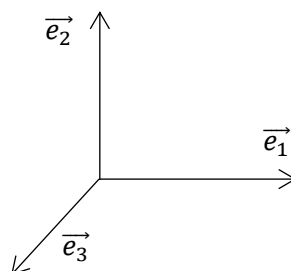
Tab I-1: Système d'axes et des plans de symétrie des groupes ponctuels.

I-3- Représentation des différentes symétries dans l'espace physique :

Soit R une symétrie de la molécule :

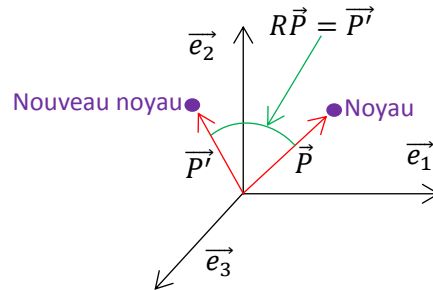
$$\begin{cases} R\vec{e}_1 = r_{11}\vec{e}_1 + r_{21}\vec{e}_2 + r_{31}\vec{e}_3 \\ R\vec{e}_2 = r_{12}\vec{e}_1 + r_{22}\vec{e}_2 + r_{32}\vec{e}_3 \\ R\vec{e}_3 = r_{13}\vec{e}_1 + r_{23}\vec{e}_2 + r_{33}\vec{e}_3 \end{cases} \quad (\text{I.1})$$

Fig I-6 : L'espace physique



$$\begin{cases} \vec{P} = x_1\vec{e}_1 + x_2\vec{e}_2 + x_3\vec{e}_3 \\ R\vec{P} = \vec{P}' = x'_1\vec{e}_1 + x'_2\vec{e}_2 + x'_3\vec{e}_3 \\ R(x_1\vec{e}_1 + x_2\vec{e}_2 + x_3\vec{e}_3) = \vec{P}' \end{cases} \quad (\text{I.2})$$

Fig I-7 : Représentation d'un l'espace physique



$$x_1R\vec{e}_1 + x_2R\vec{e}_2 + x_3R\vec{e}_3 = x'_1\vec{e}_1 + x'_2\vec{e}_2 + x'_3\vec{e}_3 \quad (\text{I.3})$$

$$\begin{aligned} x_1(r_{11}\vec{e}_1 + r_{21}\vec{e}_2 + r_{31}\vec{e}_3) + x_2(r_{12}\vec{e}_1 + r_{22}\vec{e}_2 + r_{32}\vec{e}_3) + x_3(r_{13}\vec{e}_1 + r_{23}\vec{e}_2 + r_{33}\vec{e}_3) \\ = x'_1\vec{e}_1 + x'_2\vec{e}_2 + x'_3\vec{e}_3 \end{aligned} \quad (\text{I.4})$$

$$\begin{aligned} (r_{11}x_1 + r_{12}x_2 + r_{13}x_3)\vec{e}_1 + (r_{21}x_1 + r_{22}x_2 + r_{23}x_3)\vec{e}_2 + (r_{31}x_1 + r_{32}x_2 + r_{33}x_3)\vec{e}_3 \\ = x'_1\vec{e}_1 + x'_2\vec{e}_2 + x'_3\vec{e}_3 \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

$$\begin{cases} x'_1 = r_{11}x_1 + r_{12}x_2 + r_{13}x_3 \\ x'_2 = r_{21}x_1 + r_{22}x_2 + r_{23}x_3 \\ x'_3 = r_{31}x_1 + r_{32}x_2 + r_{33}x_3 \end{cases} \rightarrow R = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{I.6})$$

✓ L'identité $R = E$:

$$E\vec{e}_1 = 1\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \quad (\text{I.7})$$

$$E\vec{e}_2 = 0\vec{e}_1 + 1\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \quad \rightarrow \quad E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.8})$$

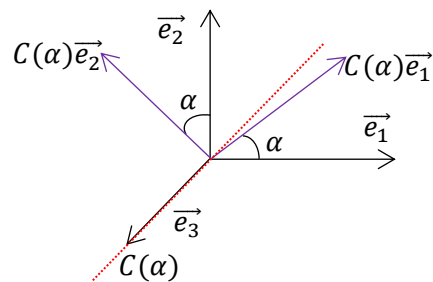
$$E\vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 1\vec{e}_3 \quad (\text{I.9})$$

✓ **Rotation propre autour de \vec{e}_3 :**

$$\begin{cases} C(\alpha)\vec{e}_1 = \cos(\alpha)\vec{e}_1 + \sin(\alpha)\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \\ C(\alpha)\vec{e}_2 = -\sin(\alpha)\vec{e}_1 + \cos(\alpha)\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \\ C(\alpha)\vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 1\vec{e}_3 \end{cases} \quad (\text{I.10})$$

$$C(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & \sin(\alpha) & 0 \\ -\sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.11})$$

Fig I-8 : Rotation propre autour \vec{e}_3

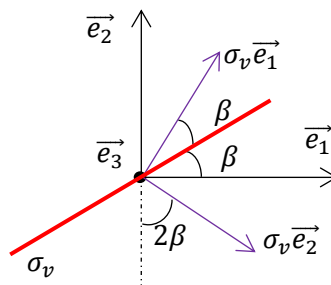


✓ **Symétrie par rapport à un plan contenant \vec{e}_3 :**

$$\begin{cases} \sigma_v\vec{e}_1 = \cos(2\beta)\vec{e}_1 + \sin(2\beta)\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \\ \sigma_v\vec{e}_2 = \sin(2\beta)\vec{e}_1 - \cos(2\beta)\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \\ \sigma_v\vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 1\vec{e}_3 \end{cases} \quad (\text{I.12})$$

$$\sigma_v(\beta) = \begin{pmatrix} \cos(2\beta) & \sin(2\beta) & 0 \\ \sin(2\beta) & -\cos(2\beta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.13})$$

Fig I-9 : Symétrie par rapport à plan contenant \vec{e}_3

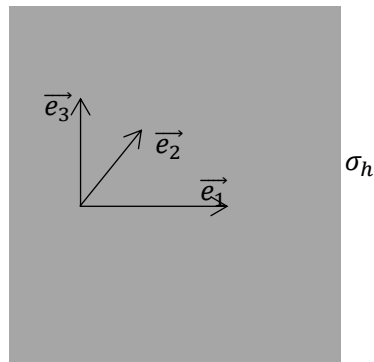


✓ Symétrie par rapport à un plan perpendiculaire au \vec{e}_3 :

$$\begin{cases} \sigma_h \vec{e}_1 = 1\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \\ \sigma_h \vec{e}_2 = 0\vec{e}_1 + 1\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \\ \sigma_h \vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 - 1\vec{e}_3 \end{cases} \quad (\text{I.14})$$

$$\sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.15})$$

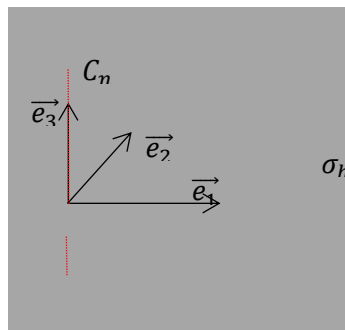
Fig I-10 : Symétrie par rapport à un plan perpendiculaire au \vec{e}_3



✓ Rotation impropre S_n :

$$S_n = \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) & 0 \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.16})$$

Fig I-11 : Rotation impropre S_n

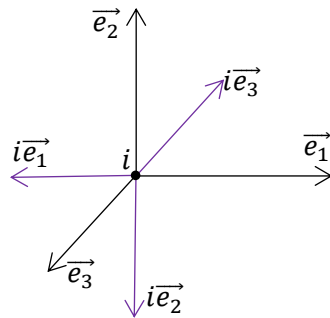


✓ Symétrie par rapport à un point i :

$$\begin{cases} i\vec{e}_1 = -1\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \\ i\vec{e}_2 = 0\vec{e}_1 - 1\vec{e}_2 + 0\vec{e}_3 \\ i\vec{e}_3 = 0\vec{e}_1 + 0\vec{e}_2 - 1\vec{e}_3 \end{cases} \quad (\text{I.17})$$

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.18})$$

Fig I-12 : Symétrie par rapporte un point i



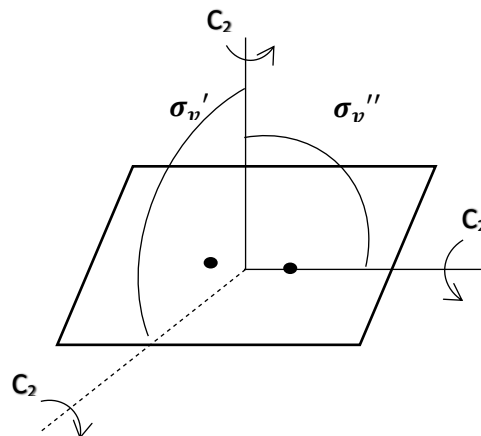
1-3-1- Le groupe D_2h

✓ Le groupe D_nh :

Si le plan passant par C'_2 est un plan de symétrie donc, on montre que les n plan verticaux passant chacun par C_n et l'un de C'_2 son plan vertical de symétrie

Ex : D_2h (C_2H_4)

Fig I-13 : La molécule C_2H_4 dans le group D_2h



✓ **Le groupe de symétrie D_2h :**

L'éthylène est une molécule plane de type X_2Y_4 et a pour groupe de symétrie le groupe D_2h . Le groupe D_nh est le groupe de symétrie de prisme régulier à base n-gonale. Ce groupe contient les groupes D_n et C_i comme sous-groupes et peut être obtenu par produit direct :

$$D_2h = D_n \otimes C_i \quad (\text{I.19})$$

où

$$D_2h = D_2 \otimes C_i \quad (\text{I.20})$$

pour le cas $n = 2$. Le groupe D_2 possède les quatre éléments de symétrie suivants:

$$E, C_2(x), C_2(y), C_2(z),$$

où E est l'identité, $C_2(i)$ ($i = x, y, z$) sont les axes de symétrie du deuxième ordre. Un axe de symétrie d'ordre n est un axe tel qu'une rotation de $2\pi/n$ ramène le milieu sur lui-même. Donc, la rotation du système de symétrie D_2 autour les axes x, y et z sur l'angle π ramène ce système à la situation initiale.

Le groupe C_i est le groupe de l'inversion :

$$\{E, I\},$$

où E est l'identité et I est l'inversion.

Nous obtenons les huit éléments de symétrie du groupe D_2h par produit des éléments de ces sous-groupes sachant que

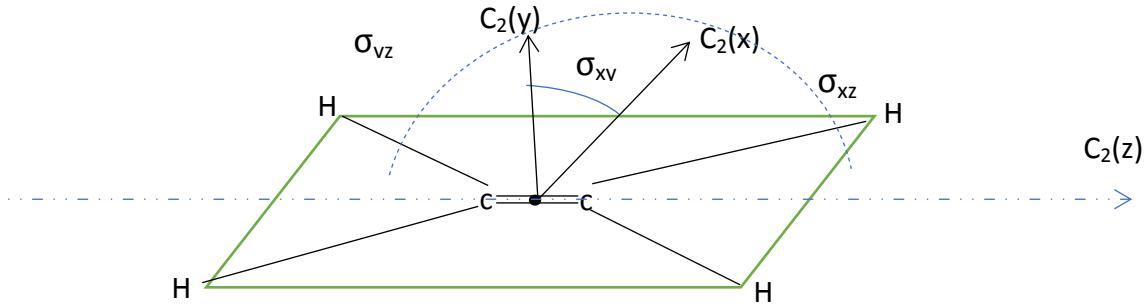
$$C_2(i) \times I = \sigma_{jk}, i, j, k = x, y, z, \quad (\text{I.21})$$

Où σ_{jk} est un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe $C_2(i)$.

Les éléments de symétrie du groupe D_{2h} sont :

$$E, C_2(x), C_2(y), C_2(z), I, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$$

Fig I-14 : Eléments de symétrie du groupe D_{2h}



I-3-2- Produit direct des représentations

En utilisant la table de caractère du groupe D_{2h} :

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
A_g	1	χ^{Γ_1}	χ^{Γ_1}	χ^{Γ_1}	χ^{Γ_1}	χ^{Γ_1}	χ^{Γ_1}	χ^{Γ_1}
B_{1g}	1	χ^{Γ_2}	χ^{Γ_2}	χ^{Γ_2}	χ^{Γ_2}	χ^{Γ_2}	χ^{Γ_2}	χ^{Γ_2}
B_{2g}	1	χ^{Γ_3}	χ^{Γ_3}	χ^{Γ_3}	χ^{Γ_3}	χ^{Γ_3}	χ^{Γ_3}	χ^{Γ_3}
B_{3g}	1	χ^{Γ_4}	χ^{Γ_4}	χ^{Γ_4}	χ^{Γ_4}	χ^{Γ_4}	χ^{Γ_4}	χ^{Γ_4}
A_u	1	χ^{Γ_5}	χ^{Γ_5}	χ^{Γ_5}	χ^{Γ_5}	χ^{Γ_5}	χ^{Γ_5}	χ^{Γ_5}
B_{1u}	1	χ^{Γ_6}	χ^{Γ_6}	χ^{Γ_6}	χ^{Γ_6}	χ^{Γ_6}	χ^{Γ_6}	χ^{Γ_6}
B_{2u}	1	χ^{Γ_7}	χ^{Γ_7}	χ^{Γ_7}	χ^{Γ_7}	χ^{Γ_7}	χ^{Γ_7}	χ^{Γ_7}
B_{3u}	1	χ^{Γ_8}	χ^{Γ_8}	χ^{Γ_8}	χ^{Γ_8}	χ^{Γ_8}	χ^{Γ_8}	χ^{Γ_8}

Tab I-2 : Table de caractère d'un groupe D_{2h}

$$\sum_{i=1}^k n_i^2 = g \quad (\text{I.22})$$

D_{2h} de $g=8$ et $K=8$

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 + n_5^2 + n_6^2 + n_7^2 + n_8^2 = 8 \quad (\text{I.23})$$

Soit un groupe a g élément et a k classe. Chaque classe a k_i élément :

$$\sum_{i=1}^k g_i \chi_R^{\Gamma_i} \chi_R^{\Gamma_j} = g \delta_{\Gamma_i, \Gamma_j} \quad (\text{I.24})$$

Avec $\delta_{\Gamma_i, \Gamma_j}$ et le symbole de coraquer

$\Gamma_1 \otimes \Gamma_1$	$\Gamma_2 \otimes \Gamma_1$	$\Gamma_3 \otimes \Gamma_1$	$\Gamma_4 \otimes \Gamma_1$	$\Gamma_5 \otimes \Gamma_1$	$\Gamma_6 \otimes \Gamma_1$	$\Gamma_7 \otimes \Gamma_1$	$\Gamma_8 \otimes \Gamma_1$
$\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$	$\Gamma_2 \otimes \Gamma_2$	$\Gamma_3 \otimes \Gamma_2$	$\Gamma_4 \otimes \Gamma_2$	$\Gamma_5 \otimes \Gamma_2$	$\Gamma_6 \otimes \Gamma_2$	$\Gamma_7 \otimes \Gamma_2$	$\Gamma_8 \otimes \Gamma_2$
$\Gamma_1 \otimes \Gamma_3$	$\Gamma_2 \otimes \Gamma_3$	$\Gamma_3 \otimes \Gamma_3$	$\Gamma_4 \otimes \Gamma_3$	$\Gamma_5 \otimes \Gamma_3$	$\Gamma_6 \otimes \Gamma_3$	$\Gamma_7 \otimes \Gamma_3$	$\Gamma_8 \otimes \Gamma_3$
$\Gamma_1 \otimes \Gamma_4$	$\Gamma_2 \otimes \Gamma_4$	$\Gamma_3 \otimes \Gamma_4$	$\Gamma_4 \otimes \Gamma_4$	$\Gamma_5 \otimes \Gamma_4$	$\Gamma_6 \otimes \Gamma_4$	$\Gamma_7 \otimes \Gamma_4$	$\Gamma_8 \otimes \Gamma_4$
$\Gamma_1 \otimes \Gamma_5$	$\Gamma_2 \otimes \Gamma_5$	$\Gamma_3 \otimes \Gamma_5$	$\Gamma_4 \otimes \Gamma_5$	$\Gamma_5 \otimes \Gamma_5$	$\Gamma_6 \otimes \Gamma_5$	$\Gamma_7 \otimes \Gamma_5$	$\Gamma_8 \otimes \Gamma_5$
$\Gamma_1 \otimes \Gamma_6$	$\Gamma_2 \otimes \Gamma_6$	$\Gamma_3 \otimes \Gamma_6$	$\Gamma_4 \otimes \Gamma_6$	$\Gamma_5 \otimes \Gamma_6$	$\Gamma_6 \otimes \Gamma_6$	$\Gamma_7 \otimes \Gamma_6$	$\Gamma_8 \otimes \Gamma_6$
$\Gamma_1 \otimes \Gamma_7$	$\Gamma_2 \otimes \Gamma_7$	$\Gamma_3 \otimes \Gamma_7$	$\Gamma_4 \otimes \Gamma_7$	$\Gamma_5 \otimes \Gamma_7$	$\Gamma_6 \otimes \Gamma_7$	$\Gamma_7 \otimes \Gamma_7$	$\Gamma_8 \otimes \Gamma_7$
$\Gamma_1 \otimes \Gamma_8$	$\Gamma_2 \otimes \Gamma_8$	$\Gamma_3 \otimes \Gamma_8$	$\Gamma_4 \otimes \Gamma_8$	$\Gamma_5 \otimes \Gamma_8$	$\Gamma_6 \otimes \Gamma_8$	$\Gamma_7 \otimes \Gamma_8$	$\Gamma_8 \otimes \Gamma_8$

$\delta_{\Gamma_i, \Gamma_j} = 0$ si $\Gamma_i \neq \Gamma_j$ ou 1 si $\Gamma_i = \Gamma_j$

1) $\Gamma_1 \otimes \Gamma_1$

$$\begin{aligned} \Gamma_1 \otimes \Gamma_1 &= (g_1)(\chi_E^{\Gamma_1})(\chi_E^{\Gamma_1}) + (g_2)(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_1}) + \\ &(g_3)(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_1}) + (g_4)(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_1}) + (g_5)(\chi_i^{\Gamma_1})(\chi_{C_i}^{\Gamma_1}) \\ &+ (g_6)(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_1}) + (g_7)(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_1})(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_1}) + (g_8)(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_1}) = 8 \end{aligned} \quad (\text{I.25})$$

$$(1)(1)^2 + (1)(\chi_{C_{2z}}^2) + (1)(\chi_{C_{2z}}^2) + (1)(\chi_{C_{2y}}^2) + (1)(\chi_{C_{2x}}^2) + (1)(\chi_i^2) + (1)(\chi_{\sigma_{xy}}^2) + (1)(\chi_{\sigma_{xz}}^2) + (1)(\chi_{\sigma_{yz}}^2) = 8 \quad (\text{I.26})$$

2) $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$

$$\begin{aligned} \Gamma_1 \otimes \Gamma_2 &= (g_1)(\chi_E^{\Gamma_1})(\chi_E^{\Gamma_2}) + (g_2)(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_2}) + \\ &(g_3)(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_2}) + (g_4)(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_2}) + (g_5)(\chi_i^{\Gamma_1})(\chi_{C_i}^{\Gamma_2}) \\ &+ (g_6)(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_2}) + (g_7)(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_1})(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_2}) + (g_8)(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_2}) = 0 \quad (\text{I.27}) \end{aligned}$$

3) $\Gamma_1 \otimes \Gamma_3$

$$\begin{aligned} \Gamma_1 \otimes \Gamma_3 &= (g_1)(\chi_E^{\Gamma_1})(\chi_E^{\Gamma_3}) + (g_2)(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_3}) + \\ &(g_3)(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_3}) + (g_4)(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_3}) + (g_5)(\chi_i^{\Gamma_1})(\chi_{C_i}^{\Gamma_3}) \\ &+ (g_6)(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_3}) + (g_7)(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_1})(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_3}) + (g_8)(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_3}) = 0 \quad (\text{I.28}) \end{aligned}$$

4) $\Gamma_1 \otimes \Gamma_4$

$$\begin{aligned} \Gamma_1 \otimes \Gamma_4 &= (g_1)(\chi_E^{\Gamma_1})(\chi_E^{\Gamma_4}) + (g_2)(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_4}) + \\ &(g_3)(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_4}) + (g_4)(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_4}) + (g_5)(\chi_i^{\Gamma_1})(\chi_{C_i}^{\Gamma_4}) \\ &+ (g_6)(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_4}) + (g_7)(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_1})(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_4}) + (g_8)(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_4}) = 0 \quad (\text{I.29}) \end{aligned}$$

5) $\Gamma_1 \otimes \Gamma_5$

$$\begin{aligned} \Gamma_1 \otimes \Gamma_5 &= (g_1)(\chi_E^{\Gamma_1})(\chi_E^{\Gamma_5}) + (g_2)(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_5}) + \\ &(g_3)(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_5}) + (g_4)(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_5}) + (g_5)(\chi_i^{\Gamma_1})(\chi_{C_i}^{\Gamma_5}) \\ &+ (g_6)(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_5}) + (g_7)(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_1})(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_5}) + (g_8)(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_5}) = 0 \quad (\text{I.30}) \end{aligned}$$

6) $\Gamma_1 \otimes \Gamma_6$

$$\begin{aligned} \Gamma_1 \otimes \Gamma_6 &= (g_1)(\chi_E^{\Gamma_1})(\chi_E^{\Gamma_6}) + (g_2)(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_6}) + \\ &(g_3)(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_6}) + (g_4)(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_6}) + (g_5)(\chi_i^{\Gamma_1})(\chi_{C_i}^{\Gamma_6}) \\ &+ (g_6)(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_6}) + (g_7)(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_1})(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_6}) + (g_8)(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_6}) = 0 \end{aligned} \quad (\text{I.31})$$

7) $\Gamma_1 \otimes \Gamma_7$

$$\begin{aligned} \Gamma_1 \otimes \Gamma_7 &= (g_1)(\chi_E^{\Gamma_1})(\chi_E^{\Gamma_7}) + (g_2)(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_7}) + \\ &(g_3)(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_7}) + (g_4)(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_7}) + (g_5)(\chi_i^{\Gamma_1})(\chi_{C_i}^{\Gamma_7}) \\ &+ (g_6)(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_7}) + (g_7)(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_1})(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_7}) + (g_8)(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_7}) = 0 \end{aligned} \quad (\text{I.32})$$

8) $\Gamma_1 \otimes \Gamma_8$

$$\begin{aligned} \Gamma_1 \otimes \Gamma_8 &= (g_1)(\chi_E^{\Gamma_1})(\chi_E^{\Gamma_8}) + (g_2)(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_8}) + \\ &(g_3)(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_8}) + (g_4)(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_8}) + (g_5)(\chi_i^{\Gamma_1})(\chi_{C_i}^{\Gamma_8}) \\ &+ (g_6)(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_8}) + (g_7)(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_1})(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_8}) + (g_8)(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_8}) = 0 \end{aligned} \quad (\text{I.33})$$

9) $\Gamma_2 \otimes \Gamma_2$

$$\begin{aligned} \Gamma_2 \otimes \Gamma_2 &= (g_1)(\chi_E^{\Gamma_2})(\chi_E^{\Gamma_2}) + (g_2)(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_2})(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_2}) + \\ &(g_3)(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_9}) + (g_4)(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_1})(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_9}) + (g_5)(\chi_i^{\Gamma_1})(\chi_{C_i}^{\Gamma_9}) \\ &+ (g_6)(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_2})(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_2}) + (g_7)(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_2})(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_2}) + (g_8)(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_2})(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_2}) = 0 \end{aligned} \quad (\text{I.34})$$

10) $\Gamma_2 \otimes \Gamma_3$

$$\Gamma_2 \otimes \Gamma_2 = (g_1)(\chi_E^{\Gamma_2})(\chi_E^{\Gamma_3}) + (g_2)(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_2})(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_3}) +$$

$$\begin{aligned}
 & (g_3) \left(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_3} \right) + (g_4) \left(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_3} \right) + (g_5) \left(\chi_i^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_i}^{\Gamma_3} \right) \\
 & + (g_6) \left(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_3} \right) + (g_7) \left(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_3} \right) + (g_8) \left(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_3} \right) = 0 \quad \text{(I.35)}
 \end{aligned}$$

11) $\Gamma_2 \otimes \Gamma_4$

$$\begin{aligned}
 \Gamma_2 \otimes \Gamma_4 &= (g_1) \left(\chi_E^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_E^{\Gamma_4} \right) + (g_2) \left(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_4} \right) + \\
 & (g_3) \left(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_4} \right) + (g_4) \left(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_4} \right) + (g_5) \left(\chi_i^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_i}^{\Gamma_4} \right) \\
 & + (g_6) \left(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_4} \right) + (g_7) \left(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_4} \right) + (g_8) \left(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_4} \right) = 0 \quad \text{(I.36)}
 \end{aligned}$$

12) $\Gamma_2 \otimes \Gamma_5$

$$\begin{aligned}
 \Gamma_2 \otimes \Gamma_5 &= (g_1) \left(\chi_E^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_E^{\Gamma_5} \right) + (g_2) \left(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_5} \right) + \\
 & (g_3) \left(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_5} \right) + (g_4) \left(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_5} \right) + (g_5) \left(\chi_i^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_i}^{\Gamma_5} \right) \\
 & + (g_6) \left(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_5} \right) + (g_7) \left(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_5} \right) + (g_8) \left(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_5} \right) = 0 \quad \text{(I.37)}
 \end{aligned}$$

13) $\Gamma_2 \otimes \Gamma_6$

$$\begin{aligned}
 \Gamma_2 \otimes \Gamma_6 &= (g_1) \left(\chi_E^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_E^{\Gamma_6} \right) + (g_2) \left(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_6} \right) + \\
 & (g_3) \left(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_6} \right) + (g_4) \left(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_6} \right) + (g_5) \left(\chi_i^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_i}^{\Gamma_6} \right) \\
 & + (g_6) \left(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_6} \right) + (g_7) \left(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_6} \right) + (g_8) \left(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_6} \right) = 0 \quad \text{(I.38)}
 \end{aligned}$$

14) $\Gamma_2 \otimes \Gamma_7$

$$\begin{aligned}
 \Gamma_2 \otimes \Gamma_7 &= (g_1) \left(\chi_E^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_E^{\Gamma_7} \right) + (g_2) \left(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_7} \right) + \\
 & (g_3) \left(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_7} \right) + (g_4) \left(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_7} \right) + (g_5) \left(\chi_i^{\Gamma_2} \right) \left(\chi_{C_i}^{\Gamma_7} \right)
 \end{aligned}$$

$$+(g_6)(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_2})(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_7}) + (g_7)(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_2})(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_7}) + (g_8)(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_2})(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_7}) = 0 \quad (\text{I.39})$$

15) $\Gamma_2 \otimes \Gamma_8$

$$\begin{aligned} \Gamma_2 \otimes \Gamma_8 = & (g_1)(\chi_E^{\Gamma_2})(\chi_E^{\Gamma_8}) + (g_2)(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_2})(\chi_{C_{2z}}^{\Gamma_8}) + \\ & (g_3)(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_2})(\chi_{C_{2y}}^{\Gamma_8}) + (g_4)(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_2})(\chi_{C_{2x}}^{\Gamma_8}) + (g_5)(\chi_i^{\Gamma_2})(\chi_{C_i}^{\Gamma_8}) \\ & + (g_6)(\chi_{\sigma_{xy}}^{\Gamma_2})(\chi_{C_{\sigma_{xy}}}^{\Gamma_8}) + (g_7)(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_2})(\chi_{\sigma_{xz}}^{\Gamma_8}) + (g_8)(\chi_{\sigma_{yz}}^{\Gamma_2})(\chi_{C_{\sigma_{yz}}}^{\Gamma_8}) = 0 \quad (\text{I.40}) \end{aligned}$$

- Le nombre important de formules (64) on a proposé de montrer comment se fait le calcul pour remplir et obtenir la table de caractère de groupe D_{2h} , an se limité dans ce travail aux 15 premières formules.

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$H, \alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z, α_{xy}
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y, α_{zx}
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x, α_{yz}
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z, μ_z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y, μ_y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x, μ_x

Tab I-3 : Table de caractère d'un groupe D_{2h}

1-4- Détermination des modes de vibration des molécules D_{2h}

D _{2h}	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	σ _{xy}	σ _{xz}	σ _{yz}
n_R	6	0	0	2	0	6	2	0
χ_R	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
χ_{vib} = Γ_{vib}	12	2	2	0	0	6	2	0

Rotation propre

Rotation impropre

$$\chi_R = 1 + 2\cos\alpha$$

$$\chi_R = -1 + 2\cos\alpha$$

$$\chi_{vib} = (n_R - 2) \chi_R$$

$$\chi_{vib} = n_R * \chi_R$$

Tab I-4 : Table de caractères (vibrations et rotations) du groupe **D_{2h}**

$$C_2 \rightarrow \alpha = \frac{2\pi}{n} = \frac{2\pi}{2} \rightarrow \alpha = \pi \tag{I.41}$$

$$i = \alpha = \pi \tag{I.42}$$

$$\sigma = \alpha = 2\pi \tag{I.43}$$

$$\cos 2\pi = 1 \tag{I.44}$$

La formule de la représentation irréductible :

$$a_u = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{x(u)} \chi_i^{vib} \tag{I.45}$$

Chapitre I : Spectroscopie moléculaires et théorie des représentations

$$a_{A_g} = \frac{1}{8} [(1)(1)(12) + (1)(1)(2) + (1)(1)(2) + (1)(1)(0) + (1)(1)(0) + (1)(1)(6) + (1)(1)(2) + (1)(1)(0)] = \frac{1}{8} [12 + 2 + 2 + 6 + 2] = \frac{24}{8} \quad (\text{I.46})$$

$$a_{A_g} = 3 \quad (\text{I.47})$$

$$a_{B_{1g}} = 2 \quad (\text{I.48})$$

$$a_{B_{2g}} = 1 \quad (\text{I.49})$$

$$a_{B_{3g}} = 0 \quad (\text{I.50})$$

$$a_{A_u} = 1 \quad (\text{I.51})$$

$$a_{B_{1u}} = 1 \quad (\text{I.52})$$

$$a_{B_{2u}} = 2 \quad (\text{I.53})$$

$$a_{B_{3u}} = 2 \quad (\text{I.54})$$

$$\Gamma_{vib} = 3A_g \oplus 2B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus A_u \oplus B_{1u} \oplus 2B_{2u} \oplus 2B_{3u} \quad (\text{I.55})$$

On trouve ainsi douze (12) fréquences fondamentales de symétrie :

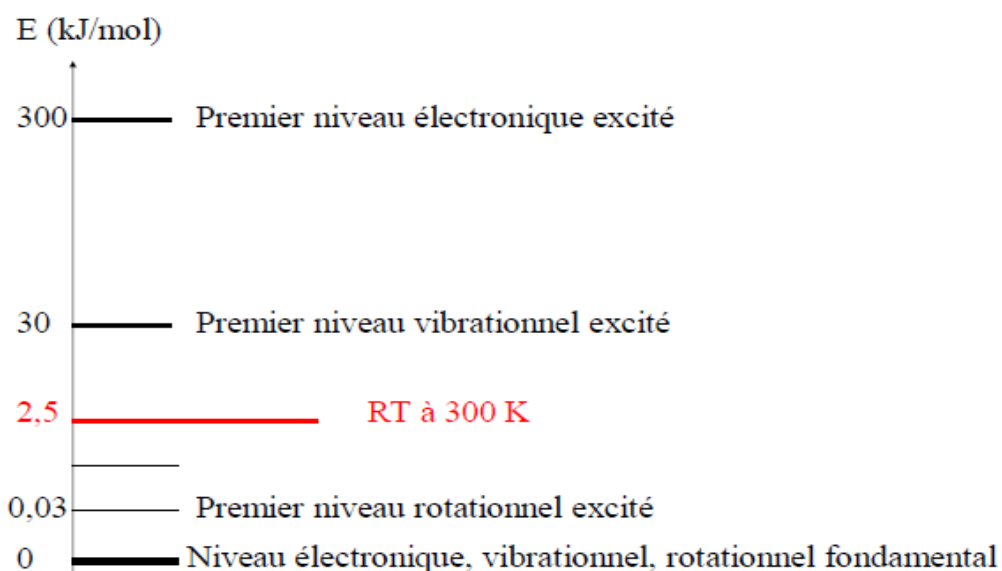
Mode	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8	ν_9	ν_{10}	ν_{11}	ν_{12}
Symétrie	A_g	A_g	A_g	B_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{2u}	B_{3u}	B_{3u}

Tab I-5 : Symétries des modes de vibrations des molécules du groupe **D_{2h}**

1-5- Niveaux d'énergie

La Figure 15 donne l'ordre de grandeur de l'énergie des premiers niveaux moléculaires excités au-dessus du niveau fondamental qui représenterait l'état énergétique des molécules à 0 K. Le premier niveau rotationnel se situe vers 0,03 kJ/mol, le premier niveau vibrationnel vers 39 kJ/mol et le premier niveau électronique vers 300 kJ/mol.

Fig I-15 : Valeurs relatives des diverses énergies moléculaires



A la température ambiante, « agitation thermique », RT vaut environ 2,5 kJ/mol. La population moléculaire, en l'absence d'autre mode d'excitation, se répartit sur ces niveaux selon la relation de Boltzmann. En général donc, à cette température, seul le niveau électronique fondamental est pratiquement peuplé ; le plus bas niveau vibrationnel est peuplé par plus de 90 % des molécules, quelques autres se plaçant sur le premier niveau excité, enfin, un certain nombre de niveaux rotationnels sont largement peuplés.

1-5-1- Vibration moléculaire

L'énergie vibrationnelle est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. A l'élongation maximale, elle se réduit à l'énergie potentielle quand le système s'approche de sa position d'équilibre, l'énergie cinétique tend vers un maximum et l'énergie potentielle décroît. La variation d'énergie entre deux niveaux de vibration consécutifs est : [42]

$$\Delta E_{vib} = h\nu = \left[\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \times \left(v + 1 + \frac{1}{2} \right) \right] - \left[\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \times \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (\text{I-56})$$

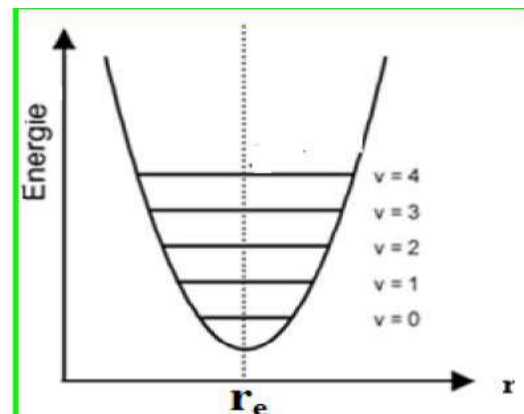
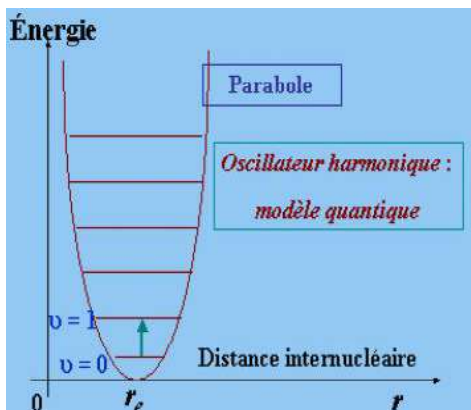
$$\Delta E_{vib} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{I-57})$$

C'est-à-dire :

$$\nu = \nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{I-58})$$

Dans le cas de l'approximation de l'oscillateur harmonique, les niveaux sont équidistants les transitions vibrationnelles génèrent une seule raie et la fréquence de la lumière émise ou absorbée est égale à la fréquence de l'oscillateur harmonique classique. La molécule vibre à une fréquence égale à celle de la radiation absorbée ou émise.

Fig I-16 : Diagramme des niveaux d'énergie



1-5-2- Rotation moléculaire

En mécanique quantique, le moment cinétique d'un système microscopique (électron atome, molécule etc....) est quantifié : [42]

$$L^2 = \hbar^2 J (J + 1) \tag{I-59}$$

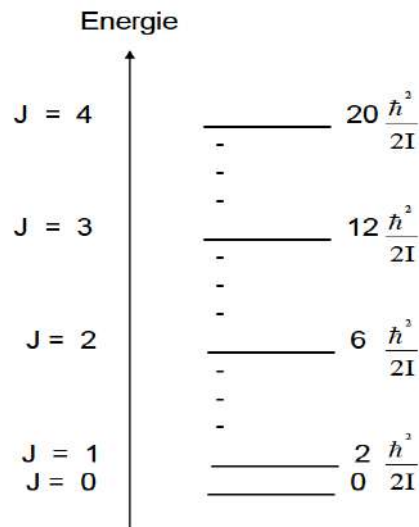
Avec : $J = 0, 1, 2,$

La combinaison de ces deux relations nous donne:

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J (J + 1) \tag{I-60}$$

Le diagramme des niveaux d'énergie de la molécule en rotation apparaît comme une série de lignes horizontales représentant les niveaux possibles (figure ci-dessous). Ces niveaux d'énergie possibles correspondent aux valeurs $J = 0, 1, 2, \dots$

Fig I-17 : Diagramme des niveaux d'énergie de la molécule en rotation



I-6- Activité des fréquences fondamentales

Il est presque impossible d'obtenir des spectres d'absorption de vibration pure et pour décrire le mouvement d'une molécule diatomique, le modèle le plus réaliste est de tenir en compte simultanément les mouvements de rotation et de vibration.

I-6-1- Spectre infrarouge

Pour interpréter les spectres de vibration-rotation, on utilise l'approximation de Born-Oppenheimer qui considère les énergies de rotation et de vibration comme séparables. L'énergie de vibration-rotation s'écrit alors :

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 + BJ(J + 1)h \quad \text{avec } B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (\text{I-61})$$

Si $\Delta v = 0$, nous avons le spectre d'une rotation pure sinon le spectre est celui d'une vibration avec des changements rotationnels superposés. Il montre deux états vibrationnels correspondant à $v = 0$ et $v = 1$. Les nombres quantiques rotationnels sont désignés par J dans l'état $v = 0$ et par J dans l'état $v = 1$.

Les règles de sélection d'un mouvement harmonique strict, dans le cas de transitions vibration-rotation, sont généralement :

$$\Delta v = \pm 1 \quad \text{et} \quad \Delta J = \pm 1 \quad (\text{I-62})$$

En d'autres termes, on ne peut avoir une transition d'un niveau vibrationnel vers le niveau voisin que lorsque dans le même temps, on a une transition entre deux niveaux rotationnels voisins.

I-6-2- Spectre Raman :

Le spectre de vibration Raman dépend de la polarisabilité qui peut varier lorsque la molécule vibre. Si la polarisabilité varie, le mouvement vibratoire est actif en Raman. C'est pourquoi les molécules diatomiques homonucléaires et hétéronucléaires donnent des spectres de vibration Raman.

La règle de sélection spécifique pour la vibration Raman est $\Delta v = \pm 1$

Chapitre I : Spectroscopie moléculaires et théorie des représentations

$\Delta v = -1$ Pour des raies situées à des fréquences supérieures à celle de la lumière incidente : les raies anti-Stokes. Elles sont généralement très faibles car très peu de molécules sont dans un état excité vibrationnellement à l'état initial

$\Delta v = +1$ Correspond aux raies de Stokes c'est-à-dire celles situées à des fréquences inférieures.

Généralement, seul le plus bas niveau de vibration est occupé et la transition $v = 0 \rightarrow v = 1$ est la plus intense des bandes de Raman.

Il existe une structure de branches superposées à ces raies du fait des mouvements de rotation des molécules. Les règles de sélection de ces transitions rotationnelles sont régies par $\Delta J = 0, \pm 2$ qui conduisent à 3 séries de raies ou branches.

Branche $Q \rightarrow \Delta J = 0$ souvent interdite correspond à la fréquence excitatrice.

Branche $Q \rightarrow \Delta J = -2$ correspond aux raies anti-Stokes du spectre avec des fréquences

$$\nu = \nu_0 + 2B(2J - 1) \quad (\text{I-63})$$

Branche $S \rightarrow \Delta J = +2$ correspond aux raies Stokes du spectre avec des fréquences

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 - 2B(2J + 3) \quad (\text{I-64})$$

The background features a repeating pattern of red and pink tulips with green leaves and small blue flowers. A large, ornate gold frame with intricate scrollwork and three blue butterflies is centered on the page. The text is placed within the white space of the frame.

**Formalisme tensoriel
pour le groupe D_{2h}**

II-1- Hamiltonien Moléculaire

Lors de ce chapitre nous allons présenter le développement de l'Hamiltonien de la molécule d'éthylène. Pour cela le modèle de l'Hamiltonien effectif va être mis en jeu. Nous allons appliquer la transformation de contact introduite par Van-Vleck afin de rendre la matrice de l'Hamiltonien rovibrationnels H diagonale par blocs vibrationnels (bandes isolées ou poliades). Enfin, les expressions pour les éléments matriciels de l'Hamiltonien à champ nul vont être obtenues.

II-1-1- Opérateurs rovibrationnels

On définit l'opérateur rotationnel $R^{\Omega(K)}$ à la construction de Moret-Bailly [44] avec $R_{\alpha}^{1(1)}$

$$R^{\Omega(K)} = \{(R^{1(1)} \times R^{1(1)})^0 \times R^{1(1)} \times R^{1(1)}\}^0 \times R^{1(1)} \times \dots \times R^{1(1)} \}^K \quad (\text{II.1})$$

$R^{\Omega(K_g, n\Gamma_r)}$ est un opérateur rotationnel quelconque orienté D_{2h}, selon la relation :

$$R^{\Omega(K_g, n\Gamma_r)} = \sum_M^{(K_g)} G_{n\Gamma_r}^M R^{\Omega(K)} \quad (\text{II.2})$$

Il est caractérisé par :

- Son ordre Ω en composantes du moment cinétique J_x, J_y, J_z .
- Son rang $K_g = \Omega, \Omega - 2, \dots, 1$ ou 0 dans $O(3)$.
- Sa symétrie Γ_r de parité g dans D_{2h} .

On définit les opérateurs élémentaires création $a_s^{+(C)}$ et annihilation $a_s^{(C)}$ correspondant à chaque mode normal de vibration en fonction des coordonnées normales q_s et des moments conjugués p_s . Ces opérateurs se transforment selon la représentation (C) du groupe D_{2h} :

$$\begin{cases} a_s^{+(C)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_s - ip_s) \\ a_s^{(C)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_s + ip_s) \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

Ou (s) est le mode de vibration associé.

Si nous considérons les douze modes normaux existants pour les molécules de symétrie D_{2h}, nous pouvons construire un opérateur $A_{(n_s)}^{(\Gamma_1)}$ tel que :

$$A_{(n_s)}^{(\Gamma_1)} = \left(a_1^{(A_1)} \right)^{n_1} \times \dots \times \left(a_{12}^{(B_{3u})} \right)^{n_{12}} \quad (\text{II.4})$$

Donc les opérateurs vibrationnels à partir de l'opérateur $A_{(n_s)}^{(\Gamma_1)}$ et de son adjoint [2] :

$$\epsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (\Gamma_v)} = \frac{1}{N} e^{i\Phi} \left[\left(A_{\{n_s\}}^{(\Gamma_1)} \times A_{\{m_s\}}^{+(\Gamma_2)} \right)^{(\Gamma_v)} + \epsilon \left(A_{\{n_s\}}^{+(\Gamma_1)} \times A_{\{m_s\}}^{(\Gamma_2)} \right)^{(\Gamma_v)} \right] \quad (\text{II.5})$$

Où $\epsilon = \pm 1$. Si $\epsilon = 1$ l'opérateur V est pair par rapport aux p_s et $e^{i\Phi} = 1$ et si $\epsilon = -1$

L'opérateur $\epsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (\Gamma_v)}$ est impair par rapport aux p_s et $e^{i\Phi} = -1$. N est un facteur de normalisation.

Tout opérateur rovibrationnel s'obtiendra par produit tensoriel d'un opérateur vibrationnel

$$\mathcal{O}_{rv}^{(\Gamma)} = \left(R^{\Omega(K_g, n\Gamma_r)} \otimes \epsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_v} \right)^{(\Gamma)} \quad (\text{II.6})$$

II-1-2- Hamiltonien initial et base couplée

L'Hamiltonien se construit dans le formalisme tensoriel [2] à partir d'une somme d'opérateurs rovibrationnels T de symétrie totale A_g :

$$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K, n\Gamma_r) \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_v} = \beta \left(R^{\Omega(K_g, n\Gamma_r)} \otimes \epsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_v} \right)^{(A_g)} \quad (\text{II.7})$$

L'Hamiltonien doit être hermétique et rester invariant dans un renversement du temps, ce qui implique que ϵ est égal à +1 si Ω est pair et à -1 sinon. B est un coefficient numérique égal à si $(K_g, n\Gamma_r) = (0, 0A_g)$ et à 1 sinon.

L'Hamiltonien initial a champ nul s'écrit donc :

$$H_0 = \sum_{indices} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K, n\Gamma_r) \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_v} \otimes T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K, n\Gamma_r) \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_v} \quad (\text{II.8})$$

Où les coefficients t sont les paramètres de notre hamiltonien.

Les vecteurs de base rotationnels sont simplement les fonctions de base du rotateur rigide, $|J, M\rangle$, orientées dans le groupe D_{2h} de la même manière que les opérateurs rotationnels définis précédemment :

$$|J n_r C_r\rangle = \sum_M {}^{(J)}G_{n_r G_r}^M |J, M\rangle \quad (\text{II.9})$$

Nous poserons comme convention que les vecteurs rotationnels sont de parité g . Les vecteurs de base vibrationnels sont construits en couplant les vecteurs de base des oscillateurs harmoniques et s'écrivent :

$$|\psi^{\{v\}C_v}\rangle = |(\psi^{v_1(\Gamma_1),C_{v_1}} \times \dots \times \psi^{v_{12}(\Gamma_{12}),C_{v_{12}}})^{(C_v)}\rangle \quad (\text{II.10})$$

C_v La symétrie de l'état vibrationnel

v et $\{v\}$ L'ensemble des nombres quantiques vibrationnels $\{v\} = \{v_1\} \dots \{v_{12}\}$.

C_{v_i} est égal à Γ_i pour v_i **impair** ou A_g pour v_i **pair**.

Les vecteurs de base rovibrationnels sont construits par produit tensoriel des vecteurs de base précédents suivant le même couplage de tout opérateur tensoriel (tel l'Hamiltonien) :

$$|\{v\}C_v, Jn_r C_r; C\rangle = |(\psi^{Jn_r C_r} \times \psi^{\{v\}C_v})^{(C)}\rangle \quad (\text{II.11})$$

Avec

$$C = C_r \otimes C_v \quad (\text{II.12})$$

II-1-3- Hamiltonien transformé effectif et base propre

La matrice Hamiltonien rovibrationnel effective étant infinie, nous sommes amenés à appliquer des transformations de contact sur H . Cela nous permettra de revenir à des dimensions finies en ne considérant que certains états ou groupes d'états (dits polyades) vibrationnels. Une transformation T unitaire est appliquée à l'Hamiltonien rovibrationnel H et nous obtenons l'hamiltonien transformé : [45]

$$\tilde{H} = T^{-1}HT \quad (\text{II.13})$$

Après la transformation unitaire T , les valeurs propres de l'hamiltonien restent inchangées et l'équation de Schrödinger devient :

$$\tilde{H}\tilde{\phi} = E\tilde{\phi} \quad (\text{II.14})$$

Ou les nouvelles fonctions d'onde sont

$$\tilde{\phi} = T\phi \quad (\text{II.15})$$

La transformation unitaire est choisie telle que

$$T = e^{i\lambda S} \quad (\text{II.16})$$

L'opérateur S est donc hermétique et T peut s'écrire comme un développement limité :

$$T = 1 + i\lambda S - \frac{1}{2}\lambda^2 S^2 + \dots \quad (\text{II.17})$$

Ainsi que T^{-1} :

$$T^{-1} = 1 - i\lambda S - \frac{1}{2}\lambda^2 S^2 + \dots \quad (\text{II.18})$$

En remplaçant ces expressions dans l'Equation (II.10),

$$\tilde{H} = H - i\lambda[S, H] - \frac{1}{2}\lambda^2[S, [S, H]] + \dots \quad (\text{II.19})$$

En posant

$$\tilde{H}_n = H_n + i[S, H_{n-1}] - \frac{1}{2}[S, [S, H_{n-2}]] + \dots + \frac{i^n}{n}[S, [S, \dots [S, H_0] \dots]]. \quad (\text{II.20})$$

L'opérateur S est choisi tel que la matrice du terme \tilde{H}_1 de l'Hamiltonien transformé soit complètement diagonale ou diagonale par blocs. Le nouvel Hamiltonien transformé s'écrit :

$$\tilde{H} = T'^{-1}T^{-1}HTT' \quad (\text{II.21})$$

Dans le formalisme tensoriel, l'opérateur S de transformation de contact s'écrit :

$$S = \sum_{indices} S_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K, n\Gamma_r)\Gamma_1\Gamma_2 A_g} \otimes S_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K, n\Gamma_r)\Gamma_1\Gamma_2 A_g} \quad (\text{II.22})$$

S est un opérateur rovibrationnel formellement semblable à ceux de l'Hamiltonien initial H , de symétrie A_g , tel que $\Omega \geq 2$. Les s sont les paramètres de cet opérateur. Ainsi, nous pouvons écrire l'Hamiltonien transformé sous la forme :

$$H = \sum_{indices} \tilde{t}_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K, n\Gamma_r)\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_v} \otimes T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K, n\Gamma_r)\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_v} \quad (\text{II.23})$$

La matrice de l'Hamiltonien effectif à champ nul \tilde{H}_0 , Si la matrice $D_{\tilde{H}_0}$ diagonalise \tilde{H}_0 , c'est-à-dire :

$$D_{\tilde{H}_0} = D_{\tilde{H}_0}^{-1}\tilde{H}_0 D_{\tilde{H}_0} \quad (\text{II.24})$$

Alors les vecteurs propres de \tilde{H}_0 sont combinaisons linéaires des vecteurs de base $\{|J n_r C_r, \{v\} C_v; C\rangle\}$ et sont obtenues suivant la transformation :

$$|J, C_\alpha\rangle = \sum_{J, n_r C_r, \{v\} C_v} [D_{\tilde{H}_0}]_{(J n_r C_r, \{v\} C_v)}^{(J, C_\alpha)} |J n_r C_r, \{v\} C_v; C\rangle \quad (\text{II.25})$$

Ou les $[D_{\tilde{H}_0}]_{(J n_r C_r, \{v\} C_v)}^{(J, C_\alpha)}$ sont les éléments de la matrice de passage d'une base à l'autre, $D_{\tilde{H}_0}$

II-1-4- Eléments matriciels et règles de sélection

Pour connaître les éléments matriciels de l'Hamiltonien, il suffit de calculer ceux des opérateurs rovibrationnels $(R^{\Omega(K, n\Gamma)} \otimes \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma})^{(A_g)}$, dont l'Hamiltonien effectif (II.23) est une combinaison linéaire.

Nous découplons les opérateurs rotationnels et vibrationnels sur leurs espaces respectifs:

$$\langle J'n_r C'_r, \{v'\}C'_v; C' \parallel (R^{\Omega(K,n\Gamma)} \otimes \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma)})^{(Ag)} \parallel Jn_r C_r, \{v\}C_v; C \rangle = \left\{ \begin{matrix} \Gamma & C_r & C'_r \\ \Gamma & C_v & C'_v \\ A & C & C' \end{matrix} \right\} \langle J'n_r C'_r \parallel R^{\Omega(K,n\Gamma)} \parallel Jn_r C_r \rangle \langle \{v'_s\}C'_v \parallel \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma)} \parallel \{v_s\}C_v \rangle. \quad (\text{II.26})$$

Connaissant les conditions d'existence du symbole 9C, nous pouvons l'écrire simplement comme

$$\left\{ \begin{matrix} \Gamma & C_r & C'_r \\ \Gamma & C_v & C'_v \\ A & C & C' \end{matrix} \right\} = \delta_{\Gamma \times C_r, C'_r} \delta_{\Gamma \times C_v, C'_v} \delta_{C_r \times C_v, C} \delta_{C, C'} \quad (\text{II.27})$$

Sachant que :

$$C_r \times C_v = C \quad (\text{II.28})$$

La matrice d'un opérateur $R^{\Omega(K)}$ dans la base rotationnelle est toujours diagonale en J, ce qui donne, après application de la relation de Wigner-Eckart :

$$\langle J'n'_r C'_r \parallel R^{\Omega(K,n\Gamma)} \parallel Jn_r C_r \rangle = \delta_{J,J'} \Xi_{C_r} F \left(\begin{matrix} K & J & J \\ n\Gamma_r & n_r C_r & n'_r C'_r \end{matrix} \right) \langle J \parallel R^{\Omega(K)} \parallel J \rangle, \quad (\text{II.29})$$

Sachant que, dans notre formalisme, nous avons :

$$F \left(\begin{matrix} K & J & J \\ n\Gamma_r & n_r C_r & n'_r C'_r \end{matrix} \right) = K \left(\begin{matrix} K & J & J \\ n\Gamma_r & n_r C_r & n'_r C'_r \end{matrix} \right) \quad (\text{II.30})$$

$$\langle C' \parallel T^{(C_0)} \parallel C \rangle = \langle C' \parallel T^{(C_0)} \parallel C \rangle \quad (\text{II.31})$$

Les éléments matriciels réduits de ces opérateurs dans O(3) se calculent comme suit :

Et $(2K - 1)!! = (2K - 1)(2K - 3) \times \dots \times 2$ ou 1 si $K > 0$ ou $= 1$ sinon.

Les éléments matriciels de l'Hamiltonien à champ nul sont combinaisons linéaires de ceux des opérateurs rovibrationnels $T^{(i)}$:

$$\langle \{v'_s\}C'_v, J'n'_r C'_r, ; C' \parallel (R^{\Omega(K,n\Gamma)} \otimes \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma)})^{(Ag)} \parallel \{v_s\}C_v, Jn_r C_r, ; C \rangle = \delta_{J,J'} \delta_{\Gamma \times C_r, C'_r} \delta_{\Gamma \times C_v, C'_v} \delta_{C_r \times C_v, C} \delta_{C, C'} \Xi_{C_r} F \left(\begin{matrix} K & J & J \\ n\Gamma_r & n_r C_r & n'_r C'_r \end{matrix} \right) \times \langle J \parallel R^{\Omega(K)} \parallel J \rangle \langle \{v'_s\}C'_v \parallel \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma)} \parallel \{v_s\}C_v \rangle. \quad (\text{II.32})$$

Les règles de sélection sont directement déduites des éléments matriciels réduits de l'Hamiltonien donnés ci-dessus :

$$\Delta J = 0, \Delta M = 0, C' = C. \quad (\text{II.33})$$

II-2- Moments de transition

Afin de pouvoir calculer les intensités des transitions rovibrationnelles, nous avons besoin de définir deux grandeurs : le moment dipolaire et la polarisabilité. De plus, l'opérateur moment dipolaire va être utilisé pour le calcul de l'intensité de transition Stark. Il est alors nécessaire de construire un modèle pour ces moments de transition adapté à notre groupe de symétrie en utilisant la chaîne de groupe D_{2h}.

II-2-1- Moments de transition initiaux

Les composantes du moment dipolaire dans le repère du laboratoire μ_Θ ($\Theta = X, Y, Z$) peuvent être exprimées comme une combinaison linéaire des composantes du moment dipolaire dans le repère moléculaire μ_θ ($\theta = x, y, z$) :

$$\mu_\Theta = \sum_\theta \lambda_{\Theta\theta} \mu_\theta. \quad (\text{II.34})$$

Les coefficients $\lambda_{\Theta\theta}$ du développement sont les cosinus directeurs entre les axes (O Θ) et (O θ). Si l'on se place dans la limite des faibles oscillations, chaque composante μ_θ peut être développée en série des coordonnées normales sans dimension :

$$\mu_\theta = \mu_{\theta_e} + \sum_s \left(\frac{\partial \mu_\theta}{\partial \mu_s} \right)_e q_s + \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \left(\frac{\partial^2 \mu_\theta}{\partial q_s \partial q_{s'}} \right)_e q_s q_{s'} + \dots \quad (\text{II.35})$$

Le terme, μ_{θ_e} est le moment dipolaire permanent de la molécule ;

Les composantes de la polarisabilité dans le repère du laboratoire $\alpha_{\Theta_1\Theta_2}$ ($\Theta_1, \Theta_2 = X, Y, Z$) peuvent être exprimées comme une combinaison linéaire des composantes de la polarisabilité dans le repère moléculaire $\alpha_{\theta_1\theta_2}$ ($\theta_1, \theta_2 = x, y, z$):

$$\alpha_{\Theta_1\Theta_2} = \sum_{\theta_1\theta_2} \lambda_{\Theta_1\theta_1} \lambda_{\Theta_2\theta_2} \alpha_{\theta_1\theta_2} \quad (\text{II.36})$$

Dans l'approximation de mouvements de faible amplitude, la polarisabilité dans le repère moléculaire peut être développée en série des coordonnées normales :

$$\alpha_{\theta_1\theta_2} = (\alpha_{\theta_1\theta_2})_e + \sum_s \left(\frac{\partial \alpha_{\theta_1\theta_2}}{\partial q_s} \right)_e q_s + \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\theta_1\theta_2}}{\partial q_s \partial q_{s'}} \right)_e q_s q_{s'} + \dots \quad (\text{II.37})$$

On appelle $(\alpha_{\theta_1\theta_2})_e$ la polarisabilité permanente. Les autres termes non-nuls définissent alors la polarisabilité induite par les vibrations de la molécule.

II-2-2- Moments de transition transformés

Les fonctions propres de Hamiltonien transformé (effectif) \tilde{H} s'expriment par :

$$\tilde{\phi} = T\phi \quad (\text{II.38})$$

Nous avons donc les relations :

$$\langle \tilde{\phi}' | \tilde{\mu} | \tilde{\phi} \rangle = \langle \phi' | \mu | \phi \rangle \quad (\text{II.39})$$

Avec l'opérateur transformé

$$\tilde{\mu} T^{-1} \mu T \quad (\text{II.40})$$

$$\langle \tilde{\phi}' | \tilde{\alpha} | \tilde{\phi} \rangle = \langle \phi' | \alpha | \phi \rangle \quad (\text{II.41})$$

$$\tilde{\alpha} = T^{-1} \alpha T \quad (\text{II.42})$$

La transformation unitaire considérée est la même que celle appliquée à l'Hamiltonien H . L'opérateur T étant rovibrationnels, les composantes des opérateurs transformés $\tilde{\mu}$ et $\tilde{\alpha}$ sont également de type rovibrationnels.

De même que pour l'Hamiltonien initial, nous appliquons les transformations successives S , S' , etc. Le moment dipolaire effectif $\tilde{\mu}^{(\text{Au})}$ est un tenseur de type rovibrationnel. Ses composantes dans le repère fixe s'écrivent à l'aide d'un produit symétrisé :

$$\tilde{\mu}_{\Theta} = \frac{1}{2} \sum_{\theta} (\lambda_{\Theta\theta} \tilde{\mu}_{\theta} + \tilde{\mu}_{\theta} \lambda_{\Theta\theta}) \quad (\text{II.43})$$

Pour relier les composantes sphériques exprimées dans le repère du laboratoire à celles relatives au repère de la molécule, on utilise les fonctions harmoniques de Wigner :

$$\tilde{\mu}_m^{(1u)} = \sum_k \mathcal{D}_{km}^{(1g)} \tilde{\mu}_k^{(1u)} \quad (\text{II.44})$$

où $k, m = -1, 0, 1$ et $\tilde{\mu}_m^{(-1u)}$ sont les composantes sphériques dans le repère du laboratoire.

Les $\tilde{\mu}_k^{(-1u)}$ sont les composantes sphériques dans le repère lié à la molécule. Par la suite, nous utiliserons l'opérateur cosinus directeur C défini comme :

$$\mathcal{D}_{km}^{(1g)} = (-1)^k C_{-k}^{(1g)} \quad (\text{II.45})$$

Où m est ignoré pour simplifier la notation.

Nous en déduisons que :

$$\tilde{\mu}_m^{(1u)} = \sum_k (-1)^k C_{-k}^{(1g)} \mu_k^{(1u)} = -\sqrt{3} [C^{(1g)} \times \tilde{\mu}^{(1u)}]^{(0g)} \quad (\text{II.44})$$

ou intervient, comme dans (3.7), le produit symétrisé (entre crochets) :

$$[A^{(C_1)} \otimes B^{(C_2)}]^{(C_0)} = \frac{1}{2} \left((A^{(C_1)} \otimes B^{(C_2)})^{(C_0)} + (B^{(C_2)} \otimes A^{(C_1)})^{(C_0)} \right) \quad (\text{II.45})$$

Les composantes cartésiennes peuvent être reliées aux composantes sphériques à l'aide des coefficients de Stone :

$$\tilde{\mu}_\Theta = \sum_m \langle 1; m | \Theta \rangle \tilde{\mu}_m^{(1_u)} \quad (\text{II.46})$$

Finalement, on montre que :

$$\tilde{\mu}_\Theta^{(0_u, A_u)} = \sqrt{3} \sum_m \langle 1; m | \Theta \rangle \sum_\Gamma [C^{(1_g, 0\Gamma_g)} \otimes \tilde{\mu}^{(1_u \Gamma_u)}]^{(0_u, A_u)} \quad (\text{II.47})$$

Nous pouvons exprimer le terme $\tilde{\mu}^{(1_u \Gamma_u)}$ comme une somme.

$$\tilde{\mu}_\Theta^{(A_u)} = \sum_m \langle 1; m | \Theta \rangle \sum_\Gamma \sum_{\{i\}} \tilde{\mu}^{(1_g, 0\Gamma_u), \{i\}} [C^{(1_g, 0\Gamma_g)} \otimes M^{\{\{i\}, \Gamma_u\}}]^{(A_u)} \quad (\text{II.48})$$

Avec

$$M^{\{\{i\}, \Gamma_u\}} = \left(R^{\Omega(K, n\Gamma)} \otimes^{(-1)^k} V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (\Gamma_u)} \right)^{(\Gamma_u)} \quad (\text{II.49})$$

Γ_u est un opérateur rovibrationnels de symétrie, $\{i\}$ d'indices rotationnels et vibrationnels, $\tilde{\mu}^{(1_g, 0\Gamma_u), \{i\}}$ sont les paramètre transformés :

		$\langle 1; m \Theta \rangle$			$\langle L; m \Theta_1 \Theta_2 \rangle$							
1	m	X	Y	Z	L	m	XX	YY	ZZ	XY	XZ	YZ
1	1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{i}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0
1	0	0	0	1	2	-2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{i}{2}$	0	0
1	-1	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	2	-1	0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{i}{2}$
					2	0	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	0	0
					2	1	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{i}{2}$
					2	2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{i}{2}$	0	0

Tab II.1: Coefficients de Stone

Par le même raisonnement que pour le moment dipolaire, nous avons pour la polarisabilité transformée :

$$\tilde{\alpha}_{\Theta_1 \Theta_2} = \frac{1}{2} \sum_{\theta_1 \theta_2} (\lambda_{\Theta_1 \theta_1} \lambda_{\Theta_2 \theta_2} \tilde{\alpha}_{\theta_1 \theta_2} + \tilde{\alpha}_{\theta_1 \theta_2} \lambda_{\Theta_1 \theta_1} \lambda_{\Theta_2 \theta_2}) \quad (\text{II.50})$$

Dans O(3), la polarisabilité est un tenseur d'ordre $L_g = 0$ (partie isostrope) ou $L_g = 2$ (partie anisostrope). Les composantes sphériques $\tilde{\alpha}_m^{(L_g)}$ de ce tenseur dans le repère du laboratoire sont reliées aux composantes sphériques $\tilde{\alpha}_k^{(L_g)}$ dans le repère moléculaire comme suit :

$$\tilde{\alpha}_m^{(L_g)} = \sum_k D_{km}^{(L_g)} \tilde{\alpha}_k^{(L_g)} \quad (\text{II.51})$$

Où $|k| \leq L_g$. Si posant

$$D_{km}^{(L_g)} = (-1)^k C_{-k}^{(L_g)} \quad (\text{II.52})$$

à écrire :

$$\tilde{\alpha}_m^{(L_g)} = \sum_k (-1)^k C_{-k}^{(L_g)} \tilde{\alpha}_k^{(L_g)} = (-1)^{(L_g)} \sqrt{2L_g + 1} (C^{(L_g)} \times \tilde{\alpha}^{(L_g)})^{(0_g)} \quad (\text{II.53})$$

Le lien entre les composantes cartésiennes et sphériques s'exprime par :

$$\tilde{\alpha}_{\Theta_1 \Theta_2} = \sum_{L=0,2} \sum_m \langle L, m | \Theta_1 \Theta_2 \rangle \tilde{\alpha}_m^{(L_g)} \quad (\text{II.54})$$

soit

$$\tilde{\alpha}_{\Theta_1 \Theta_2}^{(0_g, A_g)} = \sum_{L=0,2} \sum_m \langle L, m | \Theta_1 \Theta_2 \rangle \sum_{n\Gamma} [C^{(L_g, n\Gamma_g)} \otimes \tilde{\alpha}^{(L_g, n\Gamma_g)}]^{(0_g, A_g)} \quad (\text{II.55})$$

Par la suite,

$$\tilde{\alpha}_{\Theta_1 \Theta_2}^{(A_g)} = \sum_{L=0,2} \sqrt{2L_g + 1} \sum_m \langle L, m | \Theta_1 \Theta_2 \rangle \quad (\text{II.56})$$

$$\sum_{n\Gamma} \sum_{\{i\}} \tilde{\alpha}^{(L_g, n\Gamma_g), \{i\}} [C^{(L_g, n\Gamma_g)} \otimes P^{\{i, \Gamma_g\}}]^{(A_g)} \quad (\text{II.57})$$

Avec

$$P^{\{i, \Gamma_g\}} = \left(R^{\Omega(K, n_r, \Gamma_r)} \otimes (-1)^k V_{\{n_s\} \{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (\Gamma_v)} \right)^{(\Gamma_g)} \quad (\text{II.58})$$

Est un opérateur rovibrationnels de symétrie Γ_g dans D_{2h} et d'indices rovibrationnels $\{i\}$.

Les $\tilde{\alpha}^{\{i\}}$ sont des paramètres du développement.

II-2-3- Éléments matriciels et règles de sélection

Nous donnerons simplement les expressions des éléments matriciels des opérateurs de base dont le moment dipolaire et la polarisabilité sont respectivement combinaisons linéaires.

$$[C^{(1_g, \Gamma_g)} \otimes M^{\{i, \Gamma_u\}}]^{(A_u)} \text{ et } [C^{(L_g, n\Gamma_g)} \otimes P^{\{i, \Gamma_g\}}]^{(A_g)} \quad (\text{II.59})$$

Comme pour le moment dipolaire, l'expression pour les éléments matriciels de la polarisabilité s'obtient en utilisant les expressions obtenues avec le théorème de Wigner-Eckart :

$$\langle \{v'_s\} C'_{v'}, J' n'_r C'_{r'} ; C' [C^{(L_g, n\Gamma_g)} \otimes P^{\{i, \Gamma_g\}}]^{(A_g)} \| \{v_s\} C_v, J n_r C_r ; C \rangle \frac{1}{2} \delta_{C, C'} \langle J' \| C^{(L)} \| J \rangle$$

$$\begin{aligned}
 & \langle \{v'_s\}C'_v \parallel \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (\Gamma_v)} \parallel \{v_s\}C_v \rangle \Xi_{C_r} \sum_{n''_r C''_r} \left[\Xi_{C''_r} \delta_{\Gamma_r \times C_r, C''_r} \delta_{\Gamma_r \times C_v, C'_v} \times \right. \\
 & \quad F \left(\begin{matrix} L & J & J' \\ n\Gamma & n''_r C''_r & n'_r C'_r \end{matrix} \right) F \left(\begin{matrix} K & J & J \\ n\Gamma_r & n_r C_r & n''_r C''_r \end{matrix} \right) \langle J \parallel R^{\Omega(K)} \parallel J \rangle + \\
 & \quad \Xi_{C''_r} \delta_{\Gamma_r \times C''_r, C'_r} \delta_{\Gamma_r \times C_v, C'_v} \times \\
 & \left. F \left(\begin{matrix} L & J & J' \\ n\Gamma & n_r C_r & n''_r C''_r \end{matrix} \right) F \left(\begin{matrix} K & J & J \\ n\Gamma_r & n''_r C''_r & n'_r C'_r \end{matrix} \right) \langle J' \parallel R^{\Omega(K)} \parallel J' \rangle \right] \quad (\text{II.60})
 \end{aligned}$$

Les règles de sélection s'obtiennent facilement à partir des équations (II.57). Nous les donnons dans le Tableau (II.2).

	μ	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(0)}$
ΔJ	$0, \pm 1$	0	$0, \pm 1, \pm 2$
ΔJ	$0, \pm 1$	0	$0, \pm 1, \pm 2$
C'	$C \otimes A_u$	C	C

Tab II-2: Règles de sélection pour les opérateurs moment dipolaire et polarisabilité

II-3- Intensité des transitions

II-3-1- Généralités

Un rayonnement électromagnétique est absorbé dans un milieu gazeux par la loi de Beer-Lambert :

$$I_t(\sigma) = I_0(\sigma) e^{-lk(\sigma,p)} \quad (\text{II.61})$$

Avec $I_0(\sigma)$ est l'intensité du faisceau incident au nombre d'onde, et $I_t(\sigma)$ est l'intensité transmise après une distance l traversée dans le gaz, $k(\sigma,p)$ est le coefficient d'absorption spectrale linéique à la pression p .

On définit:

$$A(\sigma) = \frac{I_0(\sigma) - I_t(\sigma)}{I_0(\sigma)} = 1 - e^{-lk(\sigma,p)} \quad (\text{II.62})$$

Pour une transition donnée s'écrit :

$$S_{if}(p) = \int_0^{+\infty} k(\sigma,p) d\sigma \quad (\text{II.63})$$

Avec $|i\rangle \equiv |J, C, \alpha\rangle$ et $|f\rangle \equiv |J', C', \alpha'\rangle$ les états initial et final respectivement, pour des pressions faibles en définit un coefficient d'absorption par unité de pression exprimé en $\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$:

$$S_{if}^p = \frac{S_{if}(p)}{p} \quad (\text{II.64})$$

On peut réécrire

$$S_{if}^p = \frac{LT_0}{TN_V} S_{if}(p) \quad (\text{II.65})$$

Avec

Le nombre de Loschmidt $L=2,686754 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$, la température de référence $T_0=273.15 \text{K}$, la température du gaz T en K, et le nombre volumique de molécules absorbantes N_V .

II-3-2- Intensités dipolaires électriques et Raman

Le coefficient intégré par unité de pression est l'intensité de la transition $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ au nombre d'onde. Pour le moment dipolaire en absorption, cette dernière est fonction du carré de l'élément matriciel d'une composante du moment de transition transformé dans le repère du laboratoire :

$$S_{if}^p = \frac{8\pi^3}{hcQ(T)} \frac{LT_0}{T} \sigma_{if} e^{-\frac{hcE_i}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{hc\sigma_{if}}{kT}}\right) g_i \sum_{M_i, M_f} |\langle \tilde{\Phi}_f | \tilde{\mu}_Z | \tilde{\Phi}_i \rangle|^2 \quad (\text{II.66})$$

Dans le cas du groupe de symétrie D_{2h}, il dépend de la symétrie totale de l'état $|i\rangle$:

$$g_i = \begin{cases} 7 & si & C_i = A_r, \\ 3 & si & C_i = B_{1r}, \\ 3 & si & C_i = B_{2r}, \\ 3 & si & C_i = B_{3r}, \end{cases} \quad (\text{II.67})$$

Ou r peut être la parité g ou u .

$Q(T)$ est la fonction de partition totale du système, produit d'une fonction vibrationnelle Q_v et d'une fonction rotationnelle Q_r : $Q(T) = Q_v \times Q_r$. La fonction vibrationnelle s'exprime en fonction des énergies des 12 modes fondamentaux de la molécule :

$$Q_v = \prod_{n=1}^{12} \left(1 - e^{-\frac{hcn}{kT}}\right)^{-g_{vn}} \quad (\text{II.68})$$

Et Q_r la fonction rotationnelle est égale :

$$Q_r = \sum_n (2J + 1) e^{-\frac{hcE_n}{kT}} \quad (\text{II.69})$$

la fréquence harmonique et la dégénérescence du mode vibrationnel n respectivement par v_n et g_{vn} .

L'intensité dipolaire électrique est égale à :

$$S_{if} = K_{if} g_i e^{-\frac{hcE_i}{kT}} \sum_{M_i, M_f} |\langle \tilde{\Phi}_f | \tilde{\mu}_Z | \tilde{\Phi}_i \rangle|^2 \quad (\text{II.70})$$

Avec

$$K_{if} = \frac{8\pi^3}{hcQ(T)} \frac{LT_0}{T} \sigma_{if} \left(1 - e^{-\frac{hc\sigma_{if}}{kT}} \right) \quad (\text{II.71})$$

De plus, en l'absence de champ électrique, il y a dégénérescence des états en fonction du nombre quantique M. Cela entrante une sommation des éléments matriciels du moment dipolaire sur M_i et M_f .

L'intensité Raman est égale à :

$$I_{if} = K'_{if} g_i e^{-\frac{hcE_i}{kT}} \sum_{\Theta_1, \Theta_2} \sum_{M_i, M_f} |\langle \tilde{\Phi}_f | \tilde{\alpha}_{\Theta_1, \Theta_2} | \tilde{\Phi}_i \rangle|^2 \quad (\text{II.72})$$

K'_{if} est une constante.

A partir de l'équation (2.38) , on montre pour les molécule tétraédrique :

$$\sum_{M_i, M_f} |\langle \tilde{\Phi}_f | \tilde{\alpha}_{\Theta_1, \Theta_2} | \tilde{\Phi}_i \rangle|^2 = (2J_i + 1)(2J_f + 1) \times (S_0 |U_0(\alpha_i, \alpha_f)|^2 + S_2 |U_2(\alpha_i, \alpha_f)|^2) \quad (\text{II.73})$$

Avec

$$S_0 = \sum_{\Theta_1, \Theta_2} |\langle 0, 0 | \Theta_1 \Theta_2 \rangle|^2 \quad \text{et} \quad S_5 = \frac{1}{5} \sum_{\Theta_1, \Theta_2, m} |\langle 2, m | \Theta_1 \Theta_2 \rangle|^2 \quad (\text{II.74})$$

Par d'exemples :

- si les champs laser sonde \vec{E}_s et pompe \vec{E}_p sont polarisés parallèlement (Raman stimulé) et suivant l'axe OZ, nous avons :

$$\Theta_1 \Theta_2 = ZZ \quad S_0 = \frac{1}{3} \quad S_2 = \frac{2}{15} \quad \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \quad (\text{II.75})$$

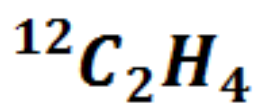
- si les champs laser sonde \vec{E}_s et pompe \vec{E}_p sont polarisés perpendiculairement et sont tels que $\vec{E}_p \parallel OZ$ et $\vec{E}_s \parallel O$, nous avons

$$\Theta_1 \Theta_2 = XZ \quad S_0 = 0 \quad S_2 = \frac{1}{10} \quad \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2, \quad (\text{II.76})$$

Les formules d'intensités ci-dessus ne sont valables qu'en l'absence de champ électrique. Le calcul des intensités dipolaires et Raman pour les transitions rovibrationnels Stark est donné dans la Deuxième Partie.



**Spectre infrarouge de la
bande ν_{12} de la molécule**



III.1) INTRODUCTION :

Généralement dans le domaine de la spectroscopie moléculaire, on utilise une méthode itérative d'analyse numérique dérivée de la méthode des moindres carrées, pour déterminer les paramètres de l'Hamiltonien, et pour rapprocher le plus possible les grandeurs observées aux grandeurs calculées.

Les spectroscopistes ont toujours œuvré pour rendre leurs résultats disponibles à tous les chercheurs. Ainsi, beaucoup de logiciels ont été mis au point et sont généralement disponibles gratuitement via le web. Parmi ces logiciels. Le logiciel SPFIT et SPCAT développés par Pickett au JPL (Jet propulsion Laboratory, California [46], et il existe d'autres logiciels à interface graphique. Par exemple, le PGOPHER. [47] Le groupe de Dijon a commencé à développer ses propres logiciels de simulation et d'analyse des spectres des molécules de haute symétrie (toupie sphérique) [48]. Ce type de molécules nécessite des outils mathématiques spéciaux [49]. Pouvant être également utilisés pour les autres molécules à faible symétrie [50-52]. Ils ont, donc, réalisé des programmes à interface Java permettant d'analyser et de simuler les spectres rovibrationnels.

Ils ont ainsi regroupé tous ces programmes, pour les différents types de molécules, dans un logiciel à interface graphique nommé "XTDS", en se basant sur les outils mathématiques développés à Dijon (formalisme tensoriel). Pour la même raison, ils ont développé le logiciel "SPVIEW" qui permet de faire des attributions automatiques. Ces deux logiciels sont à interface Java, et qui s'exécutent sur la plus part des systèmes d'exploitation.

Dans ce chapitre, nous donnons un aperçu sur le logiciel XTDS qu'on a utilisée pour calculer et prédire de spectre des transitions rovibrationnelles du bond ν_{12} de la molécule $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$.

III.2) Description de logiciel XTDS :

Les programmes de logiciel "XTDS" se basent sur l'écriture tensorielle de tous les opérateurs, pour calculer et prédire les spectres à haute résolution des molécules à haute symétrie. Jusqu'à présent, il contient des programmes permettant de traiter les spectres des molécules appartenant aux cinq groupes ponctuels, et que chaque groupe possède son propre programme, comme suivant : [46]

1. **STDS** : Pour les molécules XY_4 (groupe T_d).
2. **HTDS** : Pour les molécules XY_6 (groupe O_h).
3. **D_{2h} TDS** : Pour les molécules X_2Y_4 (groupe D_{2h}).
4. **C_{4v} TDS** : Pour les molécules XY_5Z (groupe C_{4v}).
5. **C_{2v} TDS** : Pour les molécules XY_2Z_2 (groupe C_{2v}).

L'interface graphique de ce logiciel, nous permet une utilisation facile, grâce aux différents onglets. Chaque onglet nous permet de faire :

Création des jobs : L'onglet "Créat a job", nous permet de choisir le type de job à créer.

-**Paramétrer File Création Job** : Pour commencer un nouveau projet, il est nécessaire de créer un nouveau fichier de paramètres contenant les caractéristiques de ces paramètres selon le schéma tensoriel décrit dans le deuxième chapitre, avec des valeurs initialement nulles.

- **Level Job** : Permet de calculer les niveaux d'énergie d'une polyade donnée.

- **Spectrum Job** : Permet de calculer les spectres de transitions (absorption ou Raman).

- **Simulation Job** : Permet de calculer des spectres simulés sous les conditions de l'expérience.

- **Fit Job** : Permet d'analyser les fréquences ou les intensités des données observées.

Calcul des niveaux d'énergie et des spectres : Pour calculer les niveaux d'énergie d'une polyade, il faut créer à l'aide de "XTDS" le Job correspondant et qui est "Level Job". Tandis que, pour obtenir des spectres, on utilise "Spectrum Job". La différence entre les deux Jobs, c'est que le premier nécessite la définition de deux polyades (un inférieur et l'autre supérieur).

Tout d'abord, il faut choisir la molécule en question et une valeur maximale de nombre quantique rotationnel principal (J_{max}), puis on introduit le fichier de paramètres de bande à étudier, selon le schéma : $[P]n=(I_1, I_2, \dots, I_N)$, N étant le mode normal de vibration, en tenant compte l'ordre de développement de l'Hamiltonien pour les deux polyades (inférieur et supérieur). Après, en précisant le type de transition dip ou pol (pour les spectres d'absorption ou Raman respectivement), la fenêtre de fréquence (F_{min} et F_{max}), la température (T_{vib} et T_{rot}), l'intensité minimale (R_{min}) et enfin, on donne l'ordre de développement de moment de transition (moment dipolaire ou la polarisabilité).

Calcul des spectres simulés : Une fois le spectre des transition est calculé, on peut faire une simulation, en précisant les conditions de l'expérience (température, pression, résolution, fenêtre de fréquences, masse molaire, ...) et les résultats du spectre calculé (spectr.xy).

Analyse des données expérimentales : L'analyse des données observées, nous permet d'obtenir un bon jeu de paramètres, en utilisant la méthode des moindres carrée pondérée itérative. Ce jeu de paramètres entre dans le développement de l'Hamiltonien. On utilise "Fit Job", et le logiciel "SPVIEW".

En choisissant, tout d'abord le type de fichier à analyser (fréquences ou intensités) pour des valeurs des paramètres utilisées dans le calcul (en précisant l'emplacement de fichier de paramètres), et à l'aide de fichier des attributions obtenu par "SPVIEW", on peut obtenir un nouveau jeu de paramètres utilisé à nouveau dans le calcul et la simulation.

Visualisation des résultats : On peut visualiser nos résultats obtenus numériquement sur l'interface graphique de "XTDS", en choisissant l'onglet "Visualize Results", par exemple :

- Les niveaux d'énergie : En utilisant les fichiers "Jener. xy", "Ener[-assign]-Pn" ou "Jener.t", "Starkl.t".

- Les spectres : En utilisant le fichier "Spectr.xy" ou "Simul.xy".

- L'écart quadratique moyen : En utilisant le fichier "Perd-mix" crée par "Fit Job".

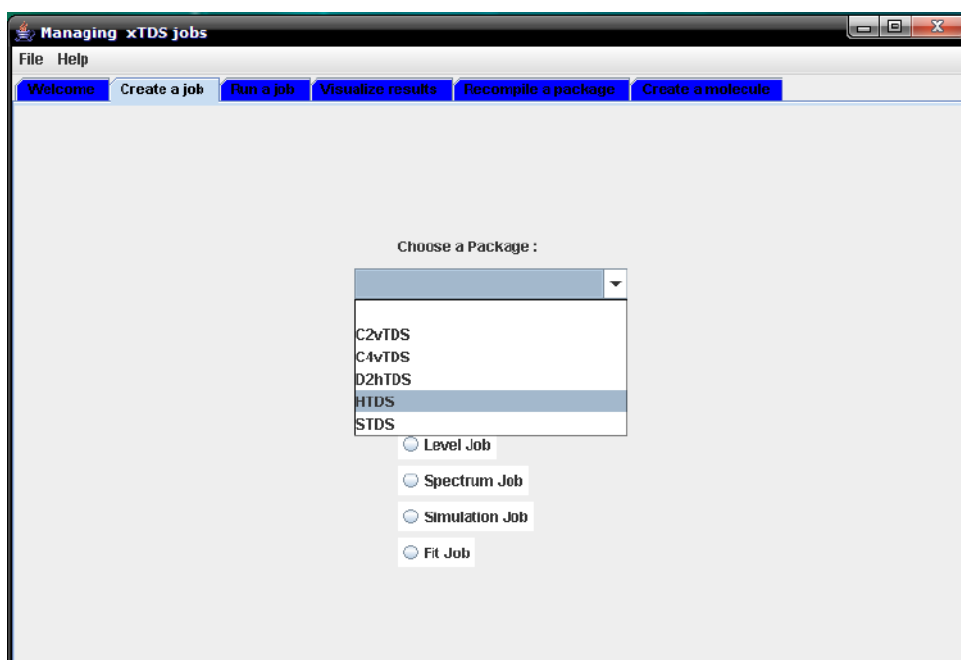


Fig III-1- L'onglet "Creat a job" dans XTDS

III.3) Description de D2hTDS :

Dans notre travail, on s'intéresse à la molécule $^{12}C_2H_4$ appartenant au groupe D_{2h} , et dans le but de calculer les fréquences des transitions rovibrationnelles, on choisit parmi les programmes de "XTDS" le "D2hTDS". Ce programme contient sept répertoires, présentés par le schéma de la **figure (III.1)**. [39]

L'organigramme de la **figure (III.2)**, explique comment on peut calculer un spectre avec "HTDS". Le premier programme "hmdel" permet de déterminer les opérateurs utilisés dans le développement de l'Hamiltonien à un ordre choisi, selon le schéma tensoriel décrit dans le deuxième chapitre. puis, on définit la base rovibrationnelle par le programme "Rovbas". "Hmatri". Nous permet de calculer les éléments matriciels de l'Hamiltonien et l'utilisation des paramètres dans la formule de l'Hamiltonien et par le programme "Hdi", on peut calculer les fréquences des transitions rovibrationnelles. La suite de ces programmes est faite pour les deux polyades inférieur et supérieur. Puis, on utilise "dipmod" et (respectivement "polmod") et "dipmat" (respectivement "polmod") pour calculer les éléments matriciels de l'opérateur de moment dipolaire (respectivement la polarizabilité). Les deux programmes "trm" et "tra" permis de calculer le moment de transition.

Finalement le programme "spectr" permet de calculer le spectre (fréquences et intensités des raies), en tenant compte les conditions expérimentales.

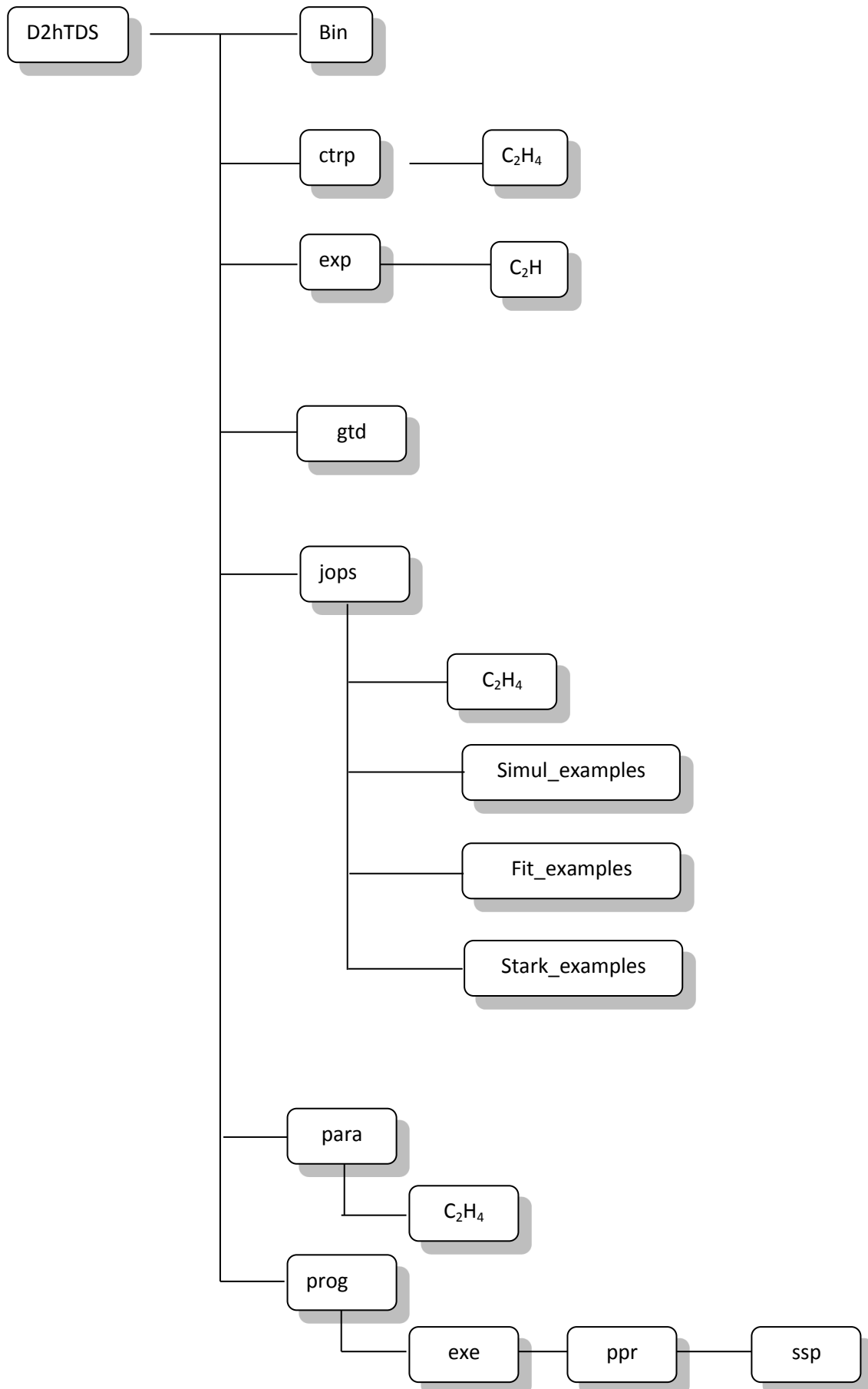


Fig III-1- Description schématique des répertoires de HTDS.

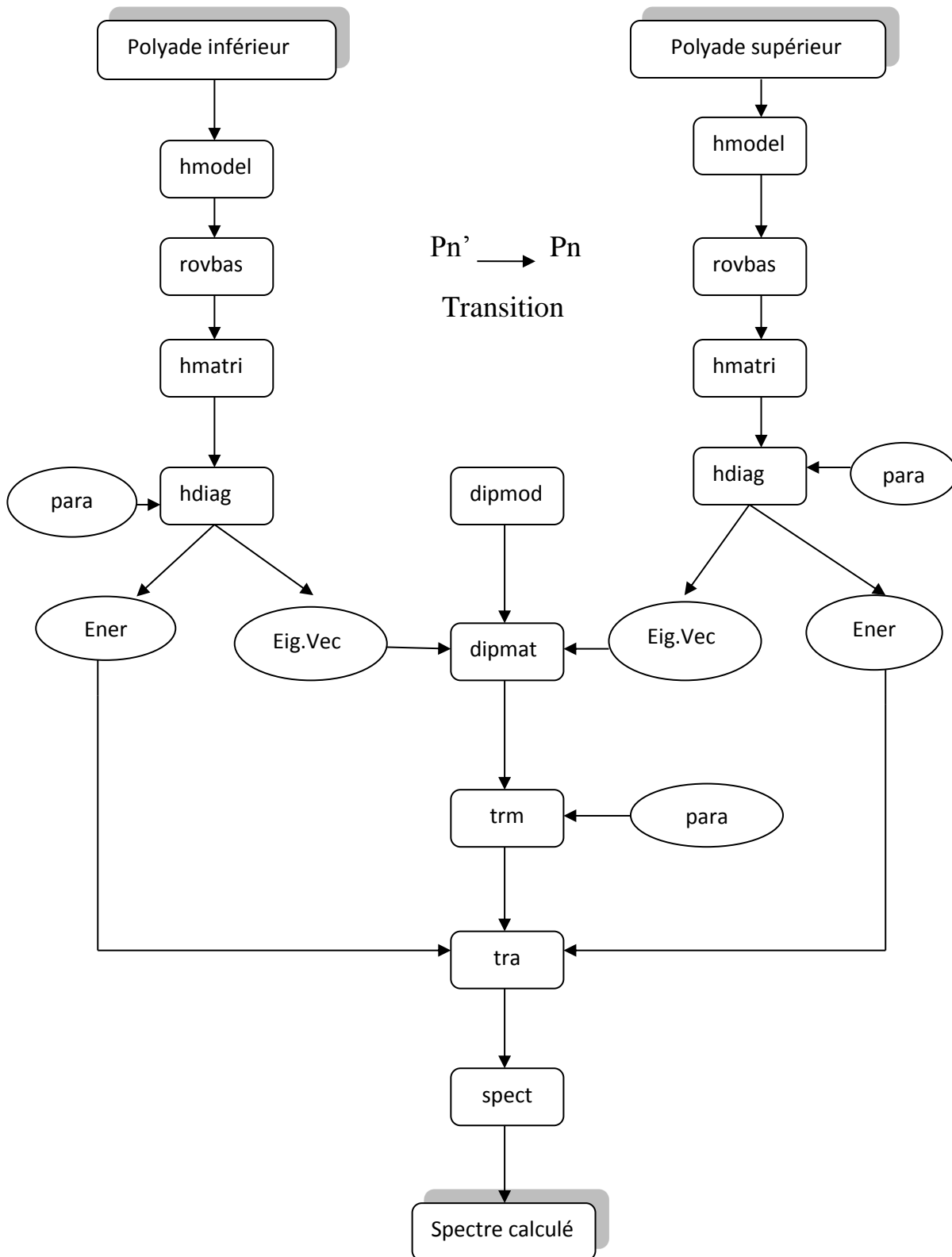


Fig III-2- Description schématique de calcul du spectre.(pour le spectre Raman dipmod et dipmat sont remplacés par polmod et polmat respectivement).

III-4- Calcul des transitions rovibrationnelles de la ν_{12} de la molécule $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$:

III-4-1- Introduction

Les vibrations des atomes et les rotations possibles de la molécule, ainsi que les interactions entre les vibrations et les rotations correspondent à des énergies. [43]

Ces énergies sont propres à chaque molécule appartenant au groupe D_{2h} . Ce qui veut dire que deux molécule de groupe D_{2h} ayant des atomes X (ou Y) différents n'ont pas le même ensemble de niveau d'énergie (chaque molécule à un spectre propre).

Ces molécules ont douze modes de vibrations normaux : [45]

- La vibration non dégénérée ν_1 de symétrie A_g , actif en Raman.
- La vibration doublement dégénérée ν_2 de symétrie A_g , actif en Raman.
- La vibration triplement dégénérée ν_3 de symétrie A_g , actif en Raman.
- La vibration triplement dégénérée ν_4 de symétrie A_u , inactif.
- La vibration triplement dégénérée ν_5 de symétrie B_{1g} , actif en IR.
- La vibration triplement dégénérée ν_6 de symétrie B_{1g} , actif en IR.
- La vibration non dégénérée ν_7 de symétrie B_{1u} , actif en Raman.
- La vibration doublement dégénérée ν_8 de symétrie B_{2g} , actif en IR.
- La vibration triplement dégénérée ν_9 de symétrie B_{2u} , actif en IR.
- La vibration triplement dégénérée ν_{10} de symétrie B_{2u} , actif en Raman.
- La vibration triplement dégénérée ν_{11} de symétrie B_{3u} , actif en Raman.
- La vibration triplement dégénérée ν_{12} de symétrie B_{3u} , actif en IR.

Comme nous le savons, il existe quatre types des niveaux d'énergie rovibrationnels ν_s qui sont :

- Le niveau de base ou tous les ν_s sont nuls.
- Les niveaux fondamentaux ou un seul ν_s et non nul et égal 1.
- Les niveaux harmoniques ou un seul ν_s et non nul et différent de 1.
- Les niveaux de combinaisons ou plusieurs ν_s sont non nuls.

Dans ce travail, nous allons donc analyser et calculer le spectre des transitions rovibrationnelles entre le niveau ν_{12} et le niveau de base de la molécule $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$.

La bande ν_{12} est l'ensemble des transitions rovibrationnelles entre les niveaux rovibrationnelles ayant le nombre quantique $\nu_{12} = 1$ et les niveaux de base.

La variation de nombre quantique rotationnel J peut nous donner l'ensemble des niveaux rovibrationnelles possibles.

Le niveau vibrationnel ν_{12} se décompose en sous niveaux vibrationnels caractérisés par des nombres quantiques secondaires (l_s) et par leurs symétries dans le groupe O_h .

On peut obtenir des niveaux rovibrationnelles appartenant au même niveau vibrationnel par la variation des nombres quantiques rotationnels J.

III-4-2- Développement de l'Hamiltonien

Le développement de l'Hamiltonien relatif à la bande ν_{12} des molécules X_2Y_4 comporte, et suivant le modèle octaédrique, 54 opérateurs à l'ordre 8, dont 19 relatif au niveau de base GS.

i	$\Omega(K, n \Gamma)$	n_s	Γ	m_s	Γ'	Γ Hmn	Frdm	Value/cm-1	St.Dev./cm-1
1	2(0,0A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 02	0	0.22312466580E+01	0.0000000E+00
2	2(2,0A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 02	0	0.80631706000E+00	0.0000000E+00
3	2(2,1A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 02	0	0.30579095560E-01	0.0000000E+00
4	4(0,0A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 04	242	-0.22179124410E-04	0.9029370E-08
5	4(2,0A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 04	125	0.74575169450E-05	0.4329492E-08
6	4(2,1A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 04	0	0.52999103030E-06	0.0000000E+00
7	4(4,0A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 04	191	-0.25848827400E-05	0.4150084E-08
8	4(4,1A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 04	211	-0.67801866780E-06	0.4775317E-08
9	4(4,2A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 04	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
10	6(0,0A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 06	42	0.86797922380E-09	0.1150339E-10
11	6(2,0A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 06	20	0.16317831980E-09	0.2320230E-11
12	6(2,1A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 06	0	0.25959310210E-10	0.0000000E+00
13	6(4,0A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 06	34	-0.10428532250E-09	0.1893530E-11
14	6(4,1A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 06	57	-0.62472851660E-10	0.1891543E-11
15	6(4,2A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 06	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
16	6(6,0A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 06	0	0.25691039830E-10	0.0000000E+00
17	6(6,1A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 06	0	0.29839406280E-10	0.0000000E+00
18	6(6,2A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 06	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
19	6(6,3A g)	000000000000A	g	000000000000A	g	A g 06	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
20	0(0,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 20	291	0.14424425301E+04	0.1416896E-04
21	2(0,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 22	37	0.21737760135E-01	0.3864250E-06
22	2(2,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 22	47	0.11796475865E-01	0.2141838E-06
23	2(2,1A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 22	168	0.14191118063E-02	0.6951339E-07
24	4(0,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 24	6	-0.47825506983E-05	0.4370409E-08
25	4(2,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 24	5	0.18409569929E-05	0.1592759E-08
26	4(2,1A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 24	19	0.14621921957E-06	0.3634140E-09
27	4(4,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 24	18	-0.77831629518E-06	0.5986665E-09
28	4(4,1A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 24	20	-0.20534234498E-06	0.5430697E-09
29	4(4,2A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 24	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
30	6(0,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 26	2	0.11117155197E-08	0.1573523E-10
31	6(2,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 26	1	0.21474273753E-09	0.2937493E-11
32	6(2,1A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 26	100	0.10440417773E-12	0.3362953E-13
33	6(4,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 26	3	-0.14143487355E-09	0.1829559E-11
34	6(4,1A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 26	5	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
35	6(4,2A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
36	6(6,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 26	17	0.33605556282E-10	0.4305506E-12
37	6(6,1A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
38	6(6,2A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 26	1	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
39	6(6,3A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 26	29	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
40	8(0,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
41	8(2,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
42	8(2,1A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
43	8(4,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
44	8(4,1A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
45	8(4,2A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
46	8(6,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
47	8(6,1A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
48	8(6,2A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
49	8(6,3A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
50	8(8,0A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
51	8(8,1A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
52	8(8,2A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
53	8(8,3A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
54	8(8,4A g)	000000000001B1u	g	000000000001B1u	A	A g 28	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00

Tab III-1- Les paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande ν_{12} de la molécule $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$

Où les différents termes de ce tableau représentent :

- i : Indice permettant de numérotter les différents paramètres.
- $\Omega(K, n \Gamma)$: Les caractéristiques de l'opérateur relatif au paramètre i.
- n_s : Le nombre de fois que \hat{a}^+ a été couple pour former un tenseur de symétrie Γ_1 .
- Γ_1 : la symétrie de l'opérateur résultant de couplage des \hat{a}^+ .
- m_s : Le nombre de fois que \hat{a} a été couplé pour former un tenseur de symétrie Γ_2 .
- Γ_2 : la symétrie de l'opérateur résultant de couplage des \hat{a} .
- Γ : la symétrie de l'opérateur rovibrationnel.
- Les deux dernières colonnes représentent la valeur du paramètre i et sa précision respectivement.

L'ensemble des paramètres reporté au tableau 4.1, nous a permis ensuite de calculer et de prédire le spectre complet de la bande ν_{12} de la molécule $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ dans la région $1380\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$. Ce spectre contient 5400 raies de transitions rovibrationnelles.

La figure ci-dessous illustre l'ensemble des raies calculées avec les paramètres du tableau 4.1, pour une valeur de $J_{\text{max}}=39$ et avec un $\text{EQM}= 3,334 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$.

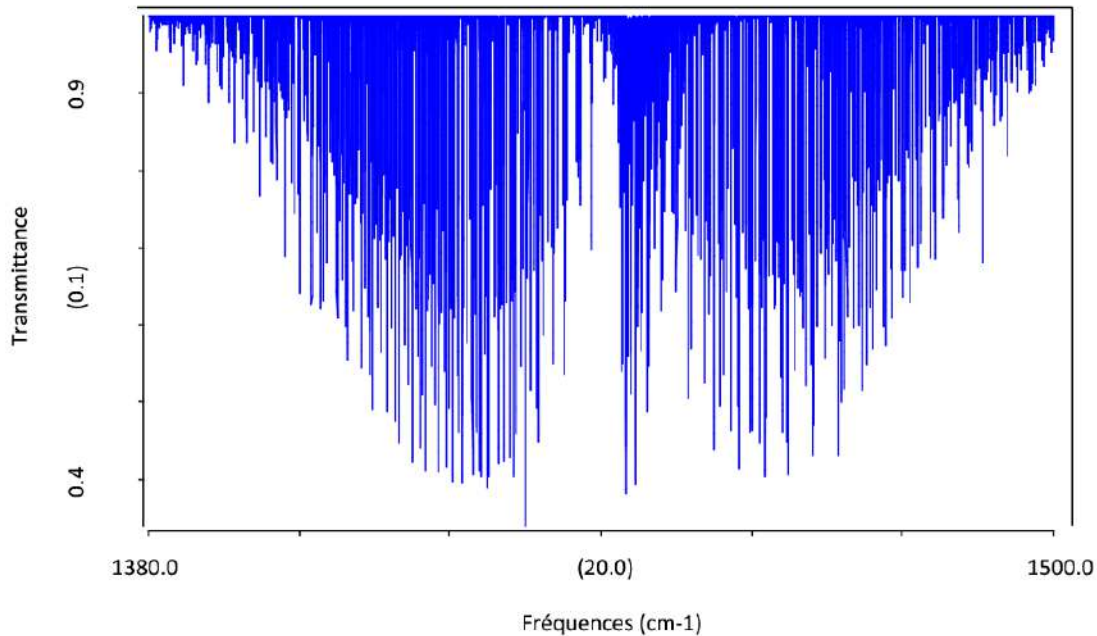


Fig III-4- Spectre des transitions rovibrationnelles de la bande ν_{12} de la molécule $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ pour $J_{\text{max}}=39$

Dans le tableau ci-dessous nous reportons un extrait de fichier spect.t obtenu par le logiciel XTDS ; où les différentes colonnes de ce tableau représentent :

1^{ère} colonne : La fréquence de transition rovibrationnelles en cm^{-1} .

2^{ème} colonne : L'intensité calculée pour chaque transition en $\text{atm}^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$.

3^{ème} colonne : La branche de raie spécifique à chaque transition.

4^{ème} colonne et 8^{ème} colonne : Le nombre quantique rotationnel de niveau vibrationnel inférieur et supérieur respectivement.

5^{ème} colonne et 9^{ème} colonne : La symétrie de niveau vibrationnel inférieur et supérieur respectivement.

6^{ème} colonne et 10^{ème} colonne : pourcentage de vibration de niveau inférieur et supérieur respectivement.

11^{ème} colonne : L'énergie de niveau inférieur.

Fréquences	Inten	J''	C''	n''	#vib''	J	C	n	#vib	énergie inférieur			
1440.613434	1.12E-02	P	1	B1g	1	1	100%	0	B1u	1	1	100%	1.829097
1444.276584	2.58E-02	R	0	A g	1	1	100%	1	A u	1	1	100%	0.000000
1438.795005	5.21E-02	P	2	A g	1	1	100%	1	A u	1	1	100%	5.481578
1422.985006	3.87E-05	P	2	A g	2	1	100%	1	A u	1	1	100%	21.291577
1442.328257	1.65E-02	Q	1	B2g	1	1	100%	1	B2u	1	1	100%	5.865542
1439.016068	1.63E-02	P	2	B2g	1	1	100%	1	B2u	1	1	100%	9.177731
1442.682216	1.62E-02	Q	1	B3g	1	1	100%	1	B3u	1	1	100%	5.692575
1438.678170	1.66E-02	P	2	B3g	1	1	100%	1	B3u	1	1	100%	9.696620
1458.492431	7.39E-06	Q	2	A g	1	1	100%	2	A u	1	1	100%	5.481578
1442.682432	7.84E-02	Q	2	A g	2	1	100%	2	A u	1	1	100%	21.291577
1437.201205	3.95E-02	P	3	A g	1	1	100%	2	A u	1	1	100%	26.772804
1446.109433	2.17E-02	R	1	B1g	1	1	100%	2	B1u	1	1	100%	1.829097
1462.151037	2.09E-06	R	1	B1g	1	1	100%	2	B1u	2	1	100%	9.177731
1426.652628	2.83E-05	Q	2	B1g	1	1	100%	2	B1u	1	1	100%	21.285901
1442.694232	3.36E-02	Q	2	B1g	1	1	100%	2	B1u	2	1	100%	21.285901
1436.992464	3.29E-02	P	3	B1g	1	1	100%	2	B1u	1	1	100%	10.946065
1421.137387	5.28E-05	P	3	B1g	2	1	100%	2	B1u	1	1	100%	26.801142
1453.034068	1.07E-06	P	3	B1g	1	1	100%	2	B1u	2	1	100%	10.946065
1437.178991	1.70E-02	P	3	B1g	2	1	100%	2	B1u	2	1	100%	26.801142
1446.358267	1.58E-02	R	1	B2g	1	1	100%	2	B2u	1	1	100%	5.865542
1443.046079	8.63E-03	Q	2	B2g	1	1	100%	2	B2u	1	1	100%	9.177731
1436.784280	2.91E-02	P	3	B2g	1	1	100%	2	B2u	1	1	100%	15.439529
1405.703289	1.11E-05	P	3	B2g	2	1	100%	2	B2u	1	1	100%	46.520520
1445.988276	1.61E-02	R	1	B3g	1	1	100%	2	B3u	1	1	100%	5.692575
1441.984230	9.20E-03	Q	2	B3g	1	1	100%	2	B3u	1	1	100%	9.696620
1437.278943	2.83E-02	P	3	B3g	1	1	100%	2	B3u	1	1	100%	14.401907
1405.160446	1.06E-05	P	3	B3g	2	1	100%	2	B3u	1	1	100%	46.520404
1447.934514	7.37E-02	R	2	A g	1	1	100%	3	A u	1	1	100%	5.481578
1432.124515	2.72E-05	R	2	A g	2	1	100%	3	A u	1	1	100%	21.291577
1464.024808	1.64E-05	R	2	A g	1	1	100%	3	A u	2	1	100%	5.481578
1448.214809	3.78E-02	R	2	A g	2	1	100%	3	A u	2	1	100%	21.291577
1426.643288	2.25E-04	Q	3	A g	1	1	100%	3	A u	1	1	100%	26.772804
1442.733582	5.33E-02	Q	3	A g	1	1	100%	3	A u	2	1	100%	26.772804
1435.210379	9.97E-02	P	4	A g	1	1	100%	3	A u	1	1	100%	18.205714
1419.247261	2.60E-04	P	4	A g	2	1	100%	3	A u	1	1	100%	34.168831
1451.300672	8.33E-06	P	4	A g	1	1	100%	3	A u	2	1	100%	18.205714
1435.337555	6.97E-02	P	4	A g	2	1	100%	3	A u	2	1	100%	34.168831
1388.035834	3.08E-05	P	4	A g	3	1	100%	3	A u	2	1	100%	81.470552
1448.189911	1.62E-02	R	2	B1g	1	1	100%	3	B1u	1	1	100%	21.285901
1458.529747	1.07E-05	Q	3	B1g	1	1	100%	3	B1u	1	1	100%	10.946065
1442.674669	2.29E-02	Q	3	B1g	2	1	100%	3	B1u	1	1	100%	26.801142
1435.391701	2.98E-02	P	4	B1g	1	1	100%	3	B1u	1	1	100%	34.084110
1388.005262	1.32E-05	P	4	B1g	2	1	100%	3	B1u	1	1	100%	81.470550
1447.729864	2.80E-02	R	2	B2g	1	1	100%	3	B2u	1	1	100%	9.177731
1480.333217	9.07E-10	R	2	B2g	1	1	100%	3	B2u	2	1	100%	9.177731
1441.468066	6.47E-03	Q	3	B2g	1	1	100%	3	B2u	1	1	100%	15.439529
1410.387075	9.25E-06	Q	3	B2g	2	1	100%	3	B2u	1	1	100%	46.520520
1474.071418	1.25E-09	Q	3	B2g	1	1	100%	3	B2u	2	1	100%	15.439529
1442.990427	4.67E-02	Q	3	B2g	2	1	100%	3	B2u	2	1	100%	46.520520
1435.546598	3.88E-02	P	4	B2g	1	1	100%	3	B2u	1	1	100%	21.360997
1403.060900	2.58E-05	P	4	B2g	2	1	100%	3	B2u	1	1	100%	53.846696
1468.149951	7.41E-09	P	4	B2g	1	1	100%	3	B2u	2	1	100%	21.360997
1435.664252	1.58E-02	P	4	B2g	2	1	100%	3	B2u	2	1	100%	53.846696
1448.296718	2.70E-02	R	2	B3g	1	1	100%	3	B3u	1	1	100%	9.696620
1479.814457	4.95E-13	R	2	B3g	1	1	100%	3	B3u	2	1	100%	9.696620
1443.591431	5.70E-03	Q	3	B3g	1	1	100%	3	B3u	1	1	100%	14.401907
1411.472934	1.02E-05	Q	3	B3g	2	1	100%	3	B3u	1	1	100%	46.520404
1475.109170	7.96E-09	Q	3	B3g	1	1	100%	3	B3u	2	1	100%	14.401907
1442.990673	4.67E-02	Q	3	B3g	2	1	100%	3	B3u	2	1	100%	46.520404
1434.903682	4.01E-02	P	4	B3g	1	1	100%	3	B3u	1	1	100%	23.089656
1404.145828	2.85E-05	P	4	B3g	2	1	100%	3	B3u	1	1	100%	53.847510
1466.421421	2.03E-09	P	4	B3g	1	1	100%	3	B3u	2	1	100%	23.089656
1435.663567	1.58E-02	P	4	B3g	2	1	100%	3	B3u	2	1	100%	53.847510
1450.033828	6.55E-02	R	3	A g	1	1	100%	4	A u	1	1	100%	26.772804
1498.108364	1.84E-06	R	3	A g	1	1	100%	4	A u	2	1	100%	26.772804
1458.600918	5.49E-05	Q	4	A g	1	1	100%	4	A u	1	1	100%	18.205714
1442.637801	3.98E-02	Q	4	A g	2	1	100%	4	A u	1	1	100%	34.168831
1395.336080	1.90E-05	Q	4	A g	3	1	100%	4	A u	1	1	100%	81.470552
1506.675454	6.47E-09	Q	4	A g	1	1	100%	4	A u	2	1	100%	18.205714

Tab III-2- Prédiction du spectre des transitions rovibrationnelles de la ν_{12} de la molécule $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ pour $J_{\text{max}}=39$.

Fréquences	Inten	J" C" n" #vib"	J C n #vib	énergie inférieure
1490.712337	1.22E-06	Q 4 A g 2 1 100%	4 A u 2 1 100%	34.168831
1443.410616	1.26E-01	Q 4 A g 3 1 100%	4 A u 2 1 100%	81.470552
1433.590719	9.40E-02	P 5 A g 1 1 100%	4 A u 1 1 100%	43.215913
1386.180376	7.01E-05	P 5 A g 2 1 100%	4 A u 1 1 100%	90.626257
1481.665255	2.69E-07	P 5 A g 1 1 100%	4 A u 2 1 100%	43.215913
1434.254911	3.19E-02	P 5 A g 2 1 100%	4 A u 2 1 100%	90.626257
1449.745058	4.06E-02	R 3 B1g 1 1 100%	4 B1u 1 1 100%	10.946065
1433.889980	4.22E-05	R 3 B1g 2 1 100%	4 B1u 1 1 100%	26.801142
1465.951953	1.55E-05	R 3 B1g 1 1 100%	4 B1u 2 1 100%	10.946065
1450.096875	2.80E-02	R 3 B1g 2 1 100%	4 B1u 2 1 100%	26.801142
1498.080028	7.88E-07	R 3 B1g 2 1 100%	4 B1u 3 1 100%	26.801142
1426.607012	2.13E-04	Q 4 B1g 1 1 100%	4 B1u 1 1 100%	34.084110
1442.813907	1.69E-02	Q 4 B1g 1 1 100%	4 B1u 2 1 100%	34.084110
1395.427468	8.14E-06	Q 4 B1g 2 1 100%	4 B1u 2 1 100%	81.470550
1490.797060	5.28E-07	Q 4 B1g 1 1 100%	4 B1u 3 1 100%	34.084110
1443.410620	5.39E-02	Q 4 B1g 2 1 100%	4 B1u 3 1 100%	81.470550
1433.452310	5.15E-02	P 5 B1g 1 1 100%	4 B1u 1 1 100%	27.238813
1417.278827	1.91E-04	P 5 B1g 2 1 100%	4 B1u 1 1 100%	43.412296
1449.659204	7.28E-06	P 5 B1g 1 1 100%	4 B1u 2 1 100%	27.238813
1433.485722	4.05E-02	P 5 B1g 2 1 100%	4 B1u 2 1 100%	43.412296
1386.271743	3.00E-05	P 5 B1g 3 1 100%	4 B1u 2 1 100%	90.626274
1497.642357	1.27E-09	P 5 B1g 1 1 100%	4 B1u 3 1 100%	27.238813
1481.468875	1.13E-07	P 5 B1g 2 1 100%	4 B1u 3 1 100%	43.412296
1434.254896	1.37E-02	P 5 B1g 3 1 100%	4 B1u 3 1 100%	90.626274
1450.238865	3.63E-02	R 3 B2g 1 1 100%	4 B2u 1 1 100%	15.439529
1419.157874	2.81E-06	R 3 B2g 2 1 100%	4 B2u 1 1 100%	46.520520
1481.419387	2.85E-09	R 3 B2g 1 1 100%	4 B2u 2 1 100%	15.439529
1450.338395	1.48E-02	R 3 B2g 2 1 100%	4 B2u 2 1 100%	46.520520
1444.317397	4.06E-03	Q 4 B2g 1 1 100%	4 B2u 1 1 100%	21.360997
1411.831699	3.30E-05	Q 4 B2g 2 1 100%	4 B2u 1 1 100%	53.846696
1475.497919	3.56E-08	Q 4 B2g 1 1 100%	4 B2u 2 1 100%	21.360997
1443.012220	3.48E-02	Q 4 B2g 2 1 100%	4 B2u 2 1 100%	53.846696
1433.037818	4.98E-02	P 5 B2g 1 1 100%	4 B2u 1 1 100%	32.640577
1402.666278	5.35E-05	P 5 B2g 2 1 100%	4 B2u 1 1 100%	63.012117
1464.218339	6.99E-09	P 5 B2g 1 1 100%	4 B2u 2 1 100%	32.640577
1433.846799	2.79E-02	P 5 B2g 2 1 100%	4 B2u 2 1 100%	63.012117
1449.467708	3.82E-02	R 3 B3g 1 1 100%	4 B3u 1 1 100%	14.401907
1417.349211	2.37E-06	R 3 B3g 2 1 100%	4 B3u 1 1 100%	46.520404
1482.456103	2.18E-09	R 3 B3g 1 1 100%	4 B3u 2 1 100%	14.401907
1450.337606	1.48E-02	R 3 B3g 2 1 100%	4 B3u 2 1 100%	46.520404
1440.779959	5.02E-03	Q 4 B3g 1 1 100%	4 B3u 1 1 100%	23.089656
1410.022105	2.79E-05	Q 4 B3g 2 1 100%	4 B3u 1 1 100%	53.847510
1473.768354	9.26E-10	Q 4 B3g 1 1 100%	4 B3u 2 1 100%	23.089656
1443.010500	3.48E-02	Q 4 B3g 2 1 100%	4 B3u 2 1 100%	53.847510
1433.819827	4.78E-02	P 5 B3g 1 1 100%	4 B3u 1 1 100%	30.049788
1400.860751	4.54E-05	P 5 B3g 2 1 100%	4 B3u 1 1 100%	63.008864
1466.808222	3.87E-08	P 5 B3g 1 1 100%	4 B3u 2 1 100%	30.049788
1433.849146	2.79E-02	P 5 B3g 2 1 100%	4 B3u 2 1 100%	63.008864
1451.534560	1.13E-01	R 4 A g 1 1 100%	5 A u 1 1 100%	18.205714
1435.571443	2.22E-04	R 4 A g 2 1 100%	5 A u 1 1 100%	34.168831
1388.269722	1.74E-08	R 4 A g 3 1 100%	5 A u 1 1 100%	81.470552
1467.968293	6.38E-05	R 4 A g 1 1 100%	5 A u 2 1 100%	18.205714
1452.005176	8.68E-02	R 4 A g 2 1 100%	5 A u 2 1 100%	34.168831
1404.703455	3.73E-06	R 4 A g 3 1 100%	5 A u 2 1 100%	81.470552
1499.894032	4.09E-06	R 4 A g 2 1 100%	5 A u 3 1 100%	34.168831
1452.592312	2.96E-02	R 4 A g 3 1 100%	5 A u 3 1 100%	81.470552
1426.524361	8.90E-04	Q 5 A g 1 1 100%	5 A u 1 1 100%	43.215913
1442.958094	3.02E-02	Q 5 A g 1 1 100%	5 A u 2 1 100%	43.215913
1395.547750	5.70E-05	Q 5 A g 2 1 100%	5 A u 2 1 100%	90.626257
1490.846951	3.71E-06	Q 5 A g 1 1 100%	5 A u 3 1 100%	43.215913
1443.436607	9.80E-02	Q 5 A g 2 1 100%	5 A u 3 1 100%	90.626257
1431.720256	1.37E-01	P 6 A g 1 1 100%	5 A u 1 1 100%	38.020018
1415.188480	6.58E-04	P 6 A g 2 1 100%	5 A u 1 1 100%	54.551794
1448.153989	2.63E-05	P 6 A g 1 1 100%	5 A u 2 1 100%	38.020018
1431.622213	1.16E-01	P 6 A g 2 1 100%	5 A u 2 1 100%	54.551794
1384.557036	1.18E-04	P 6 A g 3 1 100%	5 A u 2 1 100%	101.616970
1496.042845	2.07E-08	P 6 A g 1 1 100%	5 A u 3 1 100%	38.020018
1479.511069	9.63E-07	P 6 A g 2 1 100%	5 A u 3 1 100%	54.551794
1432.445893	5.66E-02	P 6 A g 3 1 100%	5 A u 3 1 100%	101.616970
1451.878152	3.75E-02	R 4 B1g 1 1 100%	5 B1u 1 1 100%	34.084110
1404.491713	1.60E-06	R 4 B1g 2 1 100%	5 B1u 1 1 100%	81.470550
1499.978733	1.77E-06	R 4 B1g 1 1 100%	5 B1u 2 1 100%	34.084110

Suite Tab III-2-

Fréquences	Inten	J" C" n" #vib"	J C n #vib	énergie inférieure
1452.592293	1.27E-02	R 4 B1g 2 1 100%	5 B1u 2 1 100%	81.470550
1458.723450	4.14E-05	Q 5 B1g 1 1 100%	5 B1u 1 1 100%	27.238813
1442.549967	1.33E-02	Q 5 B1g 2 1 100%	5 B1u 1 1 100%	43.412296
1395.335989	2.44E-05	Q 5 B1g 3 1 100%	5 B1u 1 1 100%	90.626274
1506.824030	1.90E-08	Q 5 B1g 1 1 100%	5 B1u 2 1 100%	27.238813
1490.650547	1.56E-06	Q 5 B1g 2 1 100%	5 B1u 2 1 100%	43.412296
1443.436569	4.20E-02	Q 5 B1g 3 1 100%	5 B1u 2 1 100%	90.626274
1431.798921	4.90E-02	P 6 B1g 1 1 100%	5 B1u 1 1 100%	54.163342
1384.345381	5.04E-05	P 6 B1g 2 1 100%	5 B1u 1 1 100%	101.616882
1479.899501	4.25E-07	P 6 B1g 1 1 100%	5 B1u 2 1 100%	54.163342
1432.445961	2.43E-02	P 6 B1g 2 1 100%	5 B1u 2 1 100%	101.616882
1451.200316	4.70E-02	R 4 B2g 1 1 100%	5 B2u 1 1 100%	21.360997
1418.714618	8.25E-06	R 4 B2g 2 1 100%	5 B2u 1 1 100%	53.846696
1484.685473	5.57E-09	R 4 B2g 1 1 100%	5 B2u 2 1 100%	21.360997
1452.199774	2.59E-02	R 4 B2g 2 1 100%	5 B2u 2 1 100%	53.846696
1439.920737	4.13E-03	Q 5 B2g 1 1 100%	5 B2u 1 1 100%	32.640577
1409.549197	5.55E-05	Q 5 B2g 2 1 100%	5 B2u 1 1 100%	63.012117
1473.405893	2.04E-10	Q 5 B2g 1 1 100%	5 B2u 2 1 100%	32.640577
1443.034353	2.71E-02	Q 5 B2g 2 1 100%	5 B2u 2 1 100%	63.012117
1507.064986	1.28E-06	Q 5 B2g 2 1 100%	5 B2u 3 1 100%	63.012117
1443.946511	5.50E-02	Q 5 B2g 3 1 100%	5 B2u 3 1 100%	126.130592
1432.099136	5.55E-02	P 6 B2g 1 1 100%	5 B2u 1 1 100%	40.462177
1398.552144	6.80E-05	P 6 B2g 2 1 100%	5 B2u 1 1 100%	74.009169
1465.584292	1.23E-07	P 6 B2g 1 1 100%	5 B2u 2 1 100%	40.462177
1432.037300	3.76E-02	P 6 B2g 2 1 100%	5 B2u 2 1 100%	74.009169
1496.067933	2.06E-07	P 6 B2g 2 1 100%	5 B2u 3 1 100%	74.009169
1432.962133	1.12E-02	P 6 B2g 3 1 100%	5 B2u 3 1 100%	137.114969
1452.182374	4.40E-02	R 4 B3g 1 1 100%	5 B3u 1 1 100%	23.089656
1421.424521	1.06E-05	R 4 B3g 2 1 100%	5 B3u 1 1 100%	53.847510
1482.960431	2.41E-08	R 4 B3g 1 1 100%	5 B3u 2 1 100%	23.089656
1452.202578	2.59E-02	R 4 B3g 2 1 100%	5 B3u 2 1 100%	53.847510
1445.222243	3.00E-03	Q 5 B3g 1 1 100%	5 B3u 1 1 100%	30.049788
1412.263167	7.12E-05	Q 5 B3g 2 1 100%	5 B3u 1 1 100%	63.008864
1476.000300	1.07E-07	Q 5 B3g 1 1 100%	5 B3u 2 1 100%	30.049788
1443.041224	2.71E-02	Q 5 B3g 2 1 100%	5 B3u 2 1 100%	63.008864
1507.068239	1.28E-06	Q 5 B3g 2 1 100%	5 B3u 3 1 100%	63.008864
1443.946511	5.50E-02	Q 5 B3g 3 1 100%	5 B3u 3 1 100%	126.130592
1431.188216	5.81E-02	P 6 B3g 1 1 100%	5 B3u 1 1 100%	44.083814
1401.253124	8.69E-05	P 6 B3g 2 1 100%	5 B3u 1 1 100%	74.018906
1461.966273	1.42E-08	P 6 B3g 1 1 100%	5 B3u 2 1 100%	44.083814
1432.031181	3.76E-02	P 6 B3g 2 1 100%	5 B3u 2 1 100%	74.018906
1496.058196	2.06E-07	P 6 B3g 2 1 100%	5 B3u 3 1 100%	74.018906
1432.962133	1.12E-02	P 6 B3g 3 1 100%	5 B3u 3 1 100%	137.114970
1453.721548	1.05E-01	R 5 A g 1 1 100%	6 A u 1 1 100%	43.215913
1406.311204	1.34E-05	R 5 A g 2 1 100%	6 A u 1 1 100%	90.626257
1501.869032	6.82E-06	R 5 A g 1 1 100%	6 A u 2 1 100%	43.215913
1454.458688	5.18E-02	R 5 A g 2 1 100%	6 A u 2 1 100%	90.626257
1458.917443	1.47E-04	Q 6 A g 1 1 100%	6 A u 1 1 100%	38.020018
1442.385667	2.48E-02	Q 6 A g 2 1 100%	6 A u 1 1 100%	54.551794
1395.320491	1.14E-04	Q 6 A g 3 1 100%	6 A u 1 1 100%	101.616970
1507.064927	1.71E-07	Q 6 A g 1 1 100%	6 A u 2 1 100%	38.020018
1490.533151	7.18E-06	Q 6 A g 2 1 100%	6 A u 2 1 100%	54.551794
1443.467974	7.84E-02	Q 6 A g 3 1 100%	6 A u 2 1 100%	101.616970
1444.595665	1.19E-01	Q 6 A g 4 1 100%	6 A u 3 1 100%	180.489944
1430.016877	1.31E-01	P 7 A g 1 1 100%	6 A u 1 1 100%	66.920584
1382.493013	1.72E-04	P 7 A g 2 1 100%	6 A u 1 1 100%	114.444448
1478.164361	2.30E-06	P 7 A g 1 1 100%	6 A u 2 1 100%	66.920584
1430.640497	7.62E-02	P 7 A g 2 1 100%	6 A u 2 1 100%	114.444448
1431.783388	2.03E-02	P 7 A g 3 1 100%	6 A u 3 1 100%	193.302220
1453.297595	5.53E-02	R 5 B1g 1 1 100%	6 B1u 1 1 100%	27.238813
1437.124113	1.68E-04	R 5 B1g 2 1 100%	6 B1u 1 1 100%	43.412296
1389.910134	5.11E-08	R 5 B1g 3 1 100%	6 B1u 1 1 100%	90.626274
1470.117202	4.07E-05	R 5 B1g 1 1 100%	6 B1u 2 1 100%	27.238813
1453.943719	4.44E-02	R 5 B1g 2 1 100%	6 B1u 2 1 100%	43.412296
1406.729741	5.76E-06	R 5 B1g 3 1 100%	6 B1u 2 1 100%	90.626274
1501.672751	2.86E-06	R 5 B1g 2 1 100%	6 B1u 3 1 100%	43.412296
1454.458772	2.22E-02	R 5 B1g 3 1 100%	6 B1u 3 1 100%	90.626274
1426.373066	5.94E-04	Q 6 B1g 1 1 100%	6 B1u 1 1 100%	54.163342
1443.192673	1.01E-02	Q 6 B1g 1 1 100%	6 B1u 2 1 100%	54.163342
1395.739133	4.88E-05	Q 6 B1g 2 1 100%	6 B1u 2 1 100%	101.616882
1490.921705	3.18E-06	Q 6 B1g 1 1 100%	6 B1u 3 1 100%	54.163342
1443.468165	3.36E-02	Q 6 B1g 2 1 100%	6 B1u 3 1 100%	101.616882
1444.595665	5.11E-02	Q 6 B1g 3 1 100%	6 B1u 4 1 100%	180.489944
1430.014055	6.49E-02	P 7 B1g 1 1 100%	6 B1u 1 1 100%	50.522353

Suite Tab III-2-

Fréquences	Inten	J" C" n" #vib"	J C n #vib	énergie inférieure
1412.928244	3.70E-04	P 7 B1g 2 1 100%	6 B1u 1 1 100%	67.608164
1446.833662	1.41E-05	P 7 B1g 1 1 100%	6 B1u 2 1 100%	50.522353
1429.747851	5.70E-02	P 7 B1g 2 1 100%	6 B1u 2 1 100%	67.608164
1382.911242	7.38E-05	P 7 B1g 3 1 100%	6 B1u 2 1 100%	114.444773
1494.562693	3.44E-08	P 7 B1g 1 1 100%	6 B1u 3 1 100%	50.522353
1477.476883	9.38E-07	P 7 B1g 2 1 100%	6 B1u 3 1 100%	67.608164
1430.640273	3.26E-02	P 7 B1g 3 1 100%	6 B1u 3 1 100%	114.444773
1431.783388	8.68E-03	P 7 B1g 4 1 100%	6 B1u 4 1 100%	193.302220
1454.124491	5.02E-02	R 5 B2g 1 1 100%	6 B2u 1 1 100%	32.640577
1423.752951	2.54E-05	R 5 B2g 2 1 100%	6 B2u 1 1 100%	63.012117
1484.448990	9.92E-08	R 5 B2g 1 1 100%	6 B2u 2 1 100%	32.640577
1454.077450	3.43E-02	R 5 B2g 2 1 100%	6 B2u 2 1 100%	63.012117
1390.958974	1.07E-06	R 5 B2g 3 1 100%	6 B2u 2 1 100%	126.130592
1454.962103	1.02E-02	R 5 B2g 3 1 100%	6 B2u 3 1 100%	126.130592
1446.302891	2.25E-03	Q 6 B2g 1 1 100%	6 B2u 1 1 100%	40.462177
1412.755899	1.27E-04	Q 6 B2g 2 1 100%	6 B2u 1 1 100%	74.009169
1476.627389	2.62E-07	Q 6 B2g 1 1 100%	6 B2u 2 1 100%	40.462177
1443.080397	2.16E-02	Q 6 B2g 2 1 100%	6 B2u 2 1 100%	74.009169
1507.083526	3.75E-06	Q 6 B2g 2 1 100%	6 B2u 3 1 100%	74.009169
1443.977726	4.40E-02	Q 6 B2g 3 1 100%	6 B2u 3 1 100%	137.114969
1429.356519	6.49E-02	P 7 B2g 1 1 100%	6 B2u 1 1 100%	57.408550
1399.891060	1.29E-04	P 7 B2g 2 1 100%	6 B2u 1 1 100%	86.874008
1459.681017	2.18E-08	P 7 B2g 1 1 100%	6 B2u 2 1 100%	57.408550
1430.215558	4.54E-02	P 7 B2g 2 1 100%	6 B2u 2 1 100%	86.874008
1494.218687	7.43E-07	P 7 B2g 2 1 100%	6 B2u 3 1 100%	86.874008
1431.159530	1.99E-02	P 7 B2g 3 1 100%	6 B2u 3 1 100%	149.933165
1452.926363	5.45E-02	R 5 B3g 1 1 100%	6 B3u 1 1 100%	30.049788
1419.967287	1.79E-05	R 5 B3g 2 1 100%	6 B3u 1 1 100%	63.008864
1487.028950	1.55E-08	R 5 B3g 1 1 100%	6 B3u 2 1 100%	30.049788
1454.069874	3.43E-02	R 5 B3g 2 1 100%	6 B3u 2 1 100%	63.008864
1390.948145	1.07E-06	R 5 B3g 3 1 100%	6 B3u 2 1 100%	126.130592
1454.962103	1.02E-02	R 5 B3g 3 1 100%	6 B3u 3 1 100%	126.130592
1438.892336	3.52E-03	Q 6 B3g 1 1 100%	6 B3u 1 1 100%	44.083814
1408.957244	8.99E-05	Q 6 B3g 2 1 100%	6 B3u 1 1 100%	74.018906
1472.994923	1.21E-08	Q 6 B3g 1 1 100%	6 B3u 2 1 100%	44.083814
1443.059831	2.16E-02	Q 6 B3g 2 1 100%	6 B3u 2 1 100%	74.018906
1507.073789	3.75E-06	Q 6 B3g 2 1 100%	6 B3u 3 1 100%	74.018906
1443.977725	4.40E-02	Q 6 B3g 3 1 100%	6 B3u 3 1 100%	137.114970
1430.384732	6.17E-02	P 7 B3g 1 1 100%	6 B3u 1 1 100%	52.591418
1396.126401	9.19E-05	P 7 B3g 2 1 100%	6 B3u 1 1 100%	86.849750
1464.487319	3.00E-07	P 7 B3g 1 1 100%	6 B3u 2 1 100%	52.591418
1430.228988	4.54E-02	P 7 B3g 2 1 100%	6 B3u 2 1 100%	86.849750
1494.242945	7.44E-07	P 7 B3g 2 1 100%	6 B3u 3 1 100%	86.849750
1431.159532	1.99E-02	P 7 B3g 3 1 100%	6 B3u 3 1 100%	149.933163
1455.030837	1.42E-01	R 6 A g 1 1 100%	7 A u 1 1 100%	38.020018
1438.499061	5.83E-04	R 6 A g 2 1 100%	7 A u 1 1 100%	54.551794
1391.433884	4.53E-07	R 6 A g 3 1 100%	7 A u 1 1 100%	101.616970
1472.446088	1.22E-04	R 6 A g 1 1 100%	7 A u 2 1 100%	38.020018
1455.914312	1.16E-01	R 6 A g 2 1 100%	7 A u 2 1 100%	54.551794
1408.849136	3.05E-05	R 6 A g 3 1 100%	7 A u 2 1 100%	101.616970
1503.398242	9.45E-06	R 6 A g 2 1 100%	7 A u 3 1 100%	54.551794
1456.333065	6.85E-02	R 6 A g 3 1 100%	7 A u 3 1 100%	101.616970
1457.444486	1.82E-02	R 6 A g 4 1 100%	7 A u 4 1 100%	180.489944
1426.130271	1.95E-03	Q 7 A g 1 1 100%	7 A u 1 1 100%	66.920584
1443.545522	1.85E-02	Q 7 A g 1 1 100%	7 A u 2 1 100%	66.920584
1396.021658	1.89E-04	Q 7 A g 2 1 100%	7 A u 2 1 100%	114.444448
1491.029452	1.23E-05	Q 7 A g 1 1 100%	7 A u 3 1 100%	66.920584
1443.505588	6.37E-02	Q 7 A g 2 1 100%	7 A u 3 1 100%	114.444448
1444.632210	9.69E-02	Q 7 A g 3 1 100%	7 A u 4 1 100%	193.302220
1428.331052	1.62E-01	P 8 A g 1 1 100%	7 A u 1 1 100%	64.719803
1410.450656	1.03E-03	P 8 A g 2 1 100%	7 A u 1 1 100%	82.600199
1445.746303	3.39E-05	P 8 A g 1 1 100%	7 A u 2 1 100%	64.719803
1427.865907	1.47E-01	P 8 A g 2 1 100%	7 A u 2 1 100%	82.600199
1381.353868	2.32E-04	P 8 A g 3 1 100%	7 A u 2 1 100%	129.112238
1493.230233	2.26E-07	P 8 A g 1 1 100%	7 A u 3 1 100%	64.719803
1475.349837	3.96E-06	P 8 A g 2 1 100%	7 A u 3 1 100%	82.600199
1428.837798	9.13E-02	P 8 A g 3 1 100%	7 A u 3 1 100%	129.112238
1508.822191	2.03E-06	P 8 A g 3 1 100%	7 A u 4 1 100%	129.112238
1429.987025	3.60E-02	P 8 A g 4 1 100%	7 A u 4 1 100%	207.947405
1455.562626	5.09E-02	R 6 B1g 1 1 100%	7 B1u 1 1 100%	54.163342
1408.109087	1.30E-05	R 6 B1g 2 1 100%	7 B1u 1 1 100%	101.616882
1503.786321	4.22E-06	R 6 B1g 1 1 100%	7 B1u 2 1 100%	54.163342
1456.332781	2.94E-02	R 6 B1g 2 1 100%	7 B1u 2 1 100%	101.616882

Suite Tab III-2-

Nous donnons -ci-dessous- des détails sur le spectre calculé :

- Nombre des transitions calculées 5400
- Première transition -> 1380.023905 3.94E-05 Q 7 B2g
- Transition la plus intense -> 1425.013934 1.72E-01 P 10 A g
- Dernière transition -> 1509.981903 5.09E-07 P 13 B2g
- Nombre quantique rotationnel -> 0 - 40
- Intensité sommée -> 0.38E+02

III-5- Les niveaux d'énergies réduits

Les niveaux d'énergies réduits sont obtenus en utilisant la formule.

$$E_{\text{red}} = E - B_0 J (J + 1) + \dots \quad (\text{III.1})$$

Avec : [21]

$$B_0 = 0.22312466580\text{E}+01 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{III.2})$$

La figure, ci-dessous, illustre le diagramme des niveaux d'énergie rovibrationnels de la bande ν_{12} de la molécule $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ pour la valeur de $J_{\text{max}}=39$.

Ces niveaux sont réparties suivant trois branches P, Q, R, selon les règles de selection rovibrationnelles $\Delta J = -1, 0, +1$ respectivement.

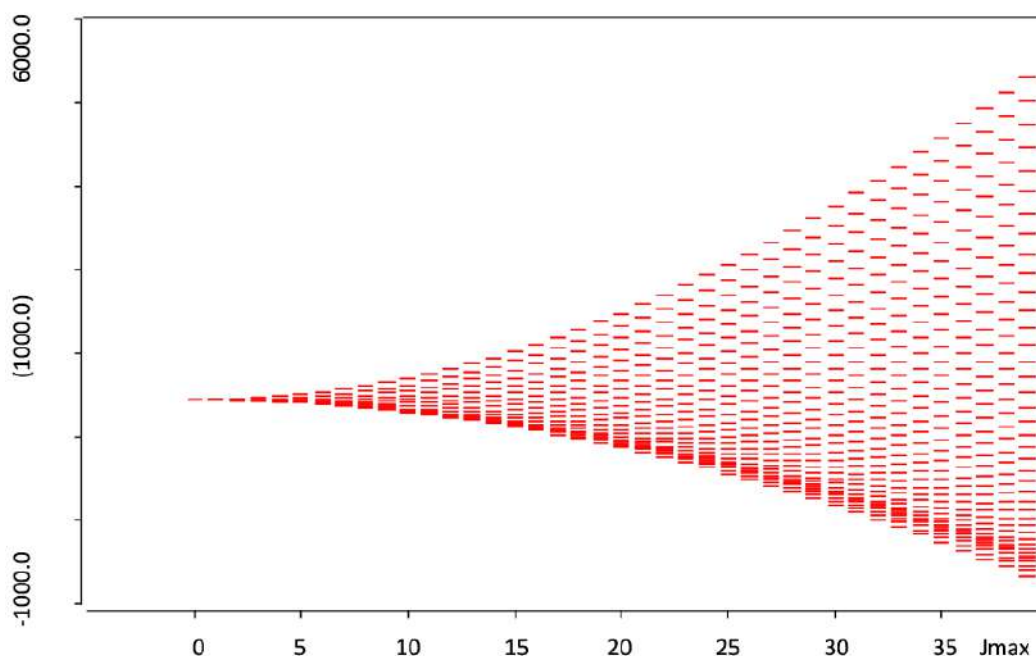
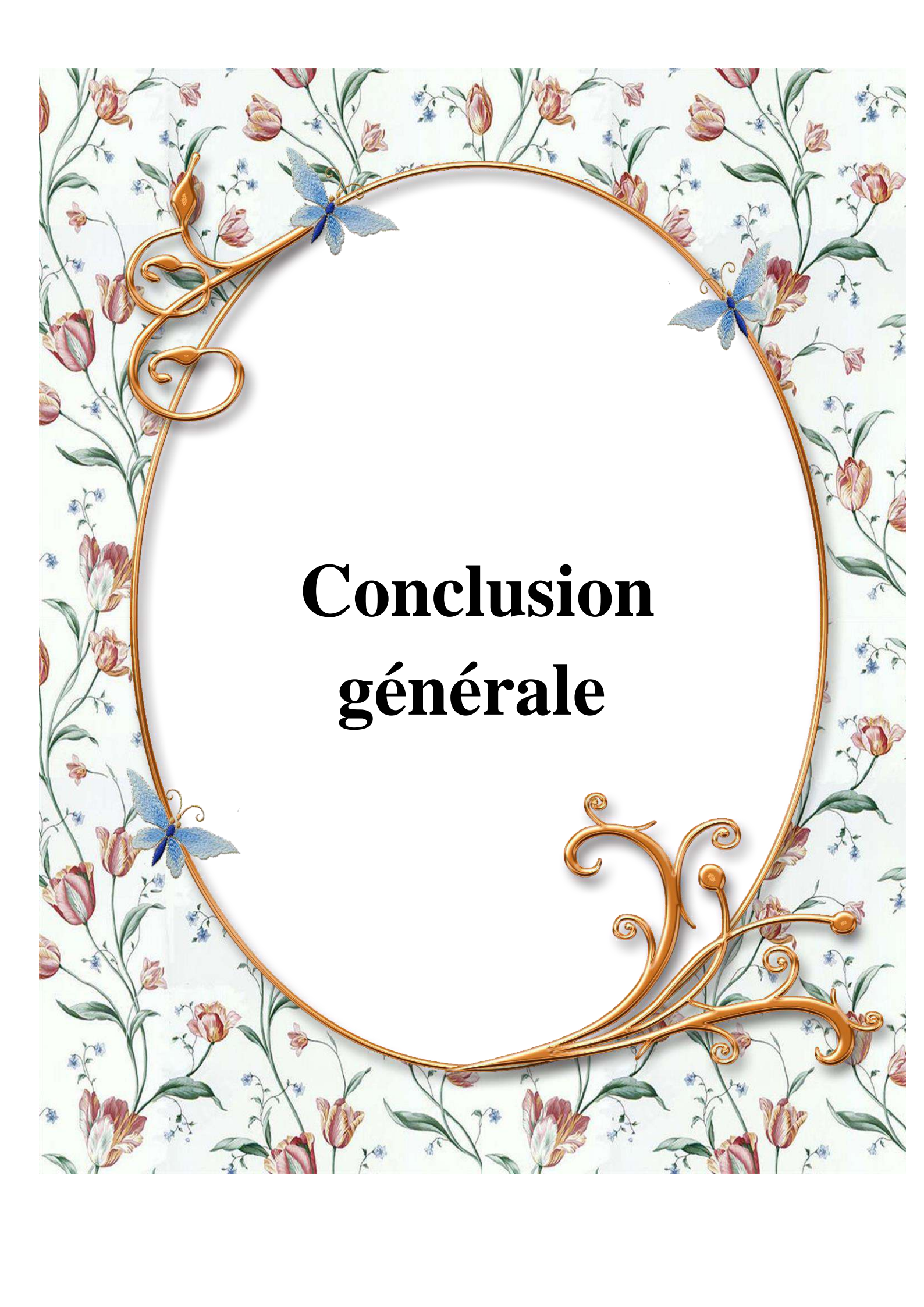


Fig III-5- Diagramme des niveaux d'énergie rovibrationnels de la bande ν_{12} de la molécule $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ pour la valeur de $J_{\text{max}}=39$

The image features a decorative background with a repeating pattern of pink and red tulips and small blue flowers on green stems. A large, ornate gold oval frame is centered on the page, with intricate scrollwork and three blue butterflies perched on its border. The text "Conclusion générale" is centered within the frame in a bold, black, serif font.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de montrer comment on analyse n'importe quel spectre rovibrationnel d'une molécule X_2Y_4 . Nous avons donné tout d'abord un aperçu général sur la notion de symétrie des molécules en question, puis le modèle théorique utilisé dans le développement de l'Hamiltonien. Pour bien montrer que tout ce qui a été présenté marche parfaitement, et comme application, nous donnerons les résultats préliminaires que nous avons obtenus lors d'une étude en cours d'une molécule importante dans l'effet de serre et qui est $^{12}C_2H_4$.

Dans ce travail, nous avons calculé et analysé les fréquences des raies rovibrationnelles de la bande ν_{12} de la molécule $^{12}C_2H_4$, se trouvant dans la fenêtre 1380.023905 et 1509.981903 cm^{-1} .

Le calcul et la prédiction de ce spectre pour une valeur de $J_{max}=39$ et une intensité minimale $0.001 cm^{-2} \cdot atm^{-1}$ a été faite grâce :

- au développement de l'Hamiltonien des molécules X_2Y_4 à l'ordre choisi.
- A l'écriture de cette Hamiltonien comme une combinaison linéaire d'opérateur rovibrationnels $T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_r\Gamma_v}$:

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

- A l'utilisation de l'ensemble de paramètres $t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_r\Gamma_v}$.

Ces outils nous ont permis de calculer non seulement les raies observées mais aussi toutes les raies possibles avec un écart quadratique moyen de $3,334 \cdot 10^{-3} cm^{-1}$.

Nous pouvons faire le calcul jusqu'à $J_{max}=199$ et ceci grâce au fichier des G qui a été calculé au L.P.U.B (Dijon).

Comme perspectives, nous pouvons déterminer les valeurs des autres paramètres de l'Hamiltonien et les paramètres du moment dipolaire, si nous avons un spectre expérimental de la bande en question. Nous pouvons faire aussi une étude des ambiguïtés des paramètres de l'Hamiltonien.



Bibliographie

Bibliographies

- [1] D. S. Scholland, «La symétrie moléculaire » ; collection "Enseignement de Chimie"
GOULLIER VILARS.
- [2] J.-P. Champion, M. Loête et G. Pierre, "Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium" (K. N. Rao and A. Weber, Eds.), 339-422, Academic Press, San Diego, CA (1992).
- [3] N. Cheblal, M. Loête et V. Boudon, "Development of the Dipole Moment and Polarizability Operators of Octahedral Molecules", Journal of Molecular Spectroscopy 197, 222-231 (1999).
- [4] M. Rotger, V. Boudon and M. Loête, "Spectroscopy of XY₅Z (C_{4v}) Molecules: A Tensorial Formalism Adapted to the O(3) ⊃ O_h ⊃ C_{4v} Chain", Journal of Molecular Spectroscopy 200, 123-130 (2000).
- [5] A. El Hilali, V. Boudon and M. Loête, "Spectroscopy of XY₃Z (C_{3v}) Molecules: A Tensorial Formalism Adapted to the O(3) ⊃ C_{∞v} ⊃ C_{3v} Group Chain", J. Mol. Spectrosc. Article accepté (2005).
- [6] M. Rotger, V. Boudon et M. Loête, "Spectroscopy of XY₂Z₂ (C_{2v}) Molecules: A Tensorial Formalism Adapted to the O(3) ⊃ T_d ⊃ C_{2v} Chain. Application to the Ground State of SO₂F₂", J. Mol. Spectrosc. 216, 297-307, (2002).
- [7] Ch. Wenger et J.-P. Champion, "Spherical top data system (STDS) software for the simulation of spherical top spectra", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 59, 471-480 (1998).
- [8] Ch. Wenger, V. Boudon, J.-P. Champion and G. Pierre, "Highly-spherical Top Data System (HTDS) software for spectrum simulation of octahedral XY₆ molecules", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 66, 1-16 (2000).
- [9] Ch. Wenger, M. Rotger et V. Boudon, "C_{4v} Top Data System (C_{4v} TDS) software for infrared spectrum simulation of XY₅Z symmetric molecules", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 74, 621-636 (2002).
- [10] Ch. Wenger, M. Rotger et V. Boudon, "C_{2v} Top Data System (C_{2v} TDS) software for infrared spectrum simulation of XY₂Z₂ asymmetric molecules: some improvements to the TDS packages", J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 93, 429-446 (2004).

- [11] T. L. Tan, S. Y. Lau, P. P. Ong, K. L. Goh et H. H. Teo, "High-Resolution Fourier Transform Infrared Spectrum of the ν_{12} Fundamental Band of Ethylene (C_2H_4)", *J. Mol. Spectrosc.* 203,310-313 (2000).
- [12] T. L. Tan, K. L. Goh, P. P. Ong et H. H. Teo, "Analysis of the ν_{12} Band of Ethylene-12 C_2 by High-Resolution FTIR Spectroscopy", *J. Mol. Spectrosc.* 207, 189-192 (2001).
- [13] J.-P. Bouanich, G. Blanquet, J. Walrand et M. Lep`ere, "H₂ -broadening in the ν_7 band of ethylene by diode-laser spectroscopy", *J. Mol. Spectrosc.* 218, 22-27. (2003).
- [14] J. Walrand, M. Lengel`e, G. Blanquet et M. Lep`ere, "Absolute line intensities determination in the ν_7 band of C_2H_4 ", *Spectrochimica Acta Part A* 59, 421-426 (2003).
- [15] M. Makri et C. G. Vayenas, "Successful scale up of gas recycle reactor-separators for the production of C_2H_4 from CH_4 ", *Applied Catalysis A* 244, Issue 2, 301-310 (2003).
- [16] M. de Joannon, A. Ciajolo, R. Ragucci, A. Tregrossi et A. Cavaliere, "Spectroscopic behavior of oxygenated combustion by-products", *Chemosphere* 51, Volume 10, 1071-1077 (2003).
- [17] H. G. Roe, I. de Pater et C. P. McKay, "Seasonal variation of Titan's stratospheric ethylene (C_2H_4) observed", *Icarus* 169, 440-461 (2004).
- [18] R. J. Vervack Jr., B. R. Sandel et D. F. Strobel, "New perspectives on Titan's upper atmosphere from a reanalysis of the Voyager 1 UVS solar occultations", *Icarus* 170,91-112(2004).
- [19] F. B. Abeles, "Ethylene in plant biology", Academic Press, New-York, (1973).
- [20] F. B. Abeles et H. E. Heggstad, "Ethylene: an urban air pollutant", *J. Air Pollut. Control. Assoc.* 23, 517-521 (1973).
- [21] T. Kostiuk, F. Espenak et M. J. Mumma, "Infrared studies of hydrocarbons on Jupiter", *Infrared Phys.* 29, 199-204 (1989).
- [22] T. Encrenaz, M. Combes, Y. Zeau, L. Vappillon et J. Berenze, "A tentative identification of C_2H_4 . In the spectrum of Saturn", *Astron. Astrophys.* 42, 355-356 (1975).
- [23] L. Betz, "Ethylene in IRC+10216", *Astrophys. J.* 244, L103-L105 (1981).
- [24] J. Cernicharo, A. M. Heras, J. R. Pardo, A. G. G. M. Tielens, M. Gu`elin, E. Dartois, R. Neri et L. B. F. M. Waters, "Methylpolyynes and small hydrocarbons in CRL618", *Astrophys. J.* 546, L127-L130 (2001).
- [25] M.-P. Coquard, Th`ese de Physique, Dijon (1994).
- [26] T. Tanaka, "Hamiltonian for a symmetric-top molecule in an electric field", *J. Mol. Spectrosc.* 125, 258-273, (1987).

- [27] L. N. Gunderova et N. M. Posdeev, "The Stark effect in microwave spectra", *Optika i Spektroscopiya* 29 (2), 250-258, (1970). [*Opt. and Spectrosc.* 29 (2), 132-135, (1970)].
- [28] Y. T. Chen et T. Oka, "Stark and Zeeman effects in ethylene observed by sub-Doppler infrared spectroscopy", *J. Chem. Phys.* 88 (9), 5282-5290 (1989).
- [29] A. V. nil Kumar, S. Yashonath, M. Sluiter et Y. Kawazoe, "Rotational motion of methane within the confines of zeolite NaCaA: Molecular dynamics and ab initio calculations", *Phys. Rev. E* 65,01120(2001).
- [30] J. Limtrakul, T. Nanok, S. Jungstittiwong, P. Khongpracha et T. N. Truong, "Adsorption of unsaturated Hydrocarbons on zeolites; the effects of the zeolite framework on adsorption properties of ethylene", *Chem. Phys. Lett.* 349, 161-166 (2001).
- [31] G. Hu"bner, G. Rauhut, H. Stoll ET E. Roduner, "FTIR measurements and quantum chemical calculations of ethylene adsorbed on CuNaY", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 3112-3121 (2002).
- [32] V. Bernardet, A. Decrette, J. M. Simon, O. Bertrand, G. Weber ET J.-P. Bellat, "Experimental and simulated infrared spectroscopic studies of the interaction of ethylene on a MFI zeolite", *Mol. Phys.* 102, 1859-1870 (2004).
- [33] E. Cohen de Lara, R. Kahn ET R. Seloudoux, "Effect of an electric field on a methane molecule. I. Infrared analysis of methane (CH₄CD₄) adsorbed in NaA zeolite in the temperature range 150-200 K", *J. Chem. Phys.* 83, 2646-2652 (1985).
- [34] R. Kahn, E. Cohen de Lara et K. D. Mo"ller, "Effect of an electric field on a methane molecule. II. Calculation of the degeneracy splitting of the ν_3 band. Expression of the second derivatives of the CH₄ dipole moment and evaluation of the second derivative of the CH bond polarizability", *J. Chem. Phys.* 83, 2653-2660 (1985).
- [35] J. Soussen-Jacob, A. M. Goulay et E. Cohen de Lara, "Effect of an electric field on a methane molecule. I. Infrared analysis of methane adsorbed in CaA zeolite", *Mol. Phys.* 76,1037-1047
- [36] E. Cohen de Lara, A. M. Goulay, J. Soussen-Jacob ET R. Kahn, "Effect of an electric field on a methane molecule. II. Infrared intensity of the components of the splitting of the ν_3 vibrational mode", *Mol. Phys.* 76, 1049-1059 (1992).
- [37] E. Cohen de Lara, "Electric field effect on molecules: Relation between the orientation of the molecule with respect to the field and the vibrational frequency shift observed in IR spectra of molecules adsorbed in zeolites", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 501-505 (1999).

- [38] W. Raballand, M. Rotger, V. Boudon et M. Loëte, "Spectroscopy of X₂Y₄ (D_{2h}) molecules: tensorial formalism adapted to the O(3) \supset D_{2h} chain, Hamiltonian and transition moment operators", *J. Mol. Spectrosc.* 217, 239-248, (2003).
- [39] Ch. Wenger, W. Raballand, M. Rotger et V. Boudon, "D_{2h} top data system (D_{2h} TDS) software for spectrum simulation of X₂Y₄ asymmetric molecules", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 95, 521-538 (2005).
- [40] Ch. Wenger, W. Raballand, M. Rotger et V. Boudon, "D_{2h} top data system (D_{2h} TDS) software: application to the Stark effect in X₂Y₄ molecules", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, article en préparation (2005).
- [41] P. Barchwitz, « Spectroscopie atomique et moléculaire ». Edition Masson (1971)
- [42] M.MESKINE, thèse de magistère, Centre universitaire de Saida, (2006).
- [43] M.MESKINE, thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel-abbés, (2015).
- [44] J.Moret-Bailly, "Interpretation of rotation-vibration spectra of molecules with tetrahedral or octahedral symmetry", *cahiers de physique* 15,237(1961).
- [45] Wilfried.Ralland. Spectroscopie Rovibrationnelle et stark des molecules X₂Y₄ Application A'L'Ethylene atomique.physics. Universit de Bour-genger 2005 French
- [46] Ch. Wenger, V. Boudon, J-P. Champion and G. Pierre. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 66:1–16, (2000).
- [47] C. M. Western and PGOPHER. A program for simulating rotational structure. *University of Bristol. Http://pgopher.chm.bris.ac.uk.*
- [48] C. Wenger and J-P. Champion. *J. Mol. Spectrosc.* 59:471–480, (1998).
- [49] J-P. Champion, M. Loëte, and G. Pierre. *Spherical top spectra*. Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium, Academic Press, San Diego, pp. 339-422, (1992).
- [50] V. Boudon, J-P. Champion, T. Gabard, M. Loëte, F. Michelot, G.Pierre, M. Rotger, C. Wenger, and M. Rey. *J. Mol. Spectrosc.* 228:620–634, (2004).
- [51] A. Nikitin, J-P. Champion and V.G. Tyuterev. *J. Mol. Spectrosc.* 182:72–84, (1997).
- [52] A. Nikitin, J-P. Champion and V.G. Tyuterev. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 82 :239–249, (2003).

Résumé

Dans ce travail, le formalisme tensoriel basé sur les notions de symétrie moléculaire est utilisé dans le calcul des transitions rovibrationnelles de la bande ν_{12} de $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$; nous avons utilisé un ensemble de paramètres déterminés dans ICB Dijon à l'ordre 8, pour $J_{\text{max}} = 39$ et avec un R.M.S = $3.334 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Ce spectre a été analysé à l'aide du logiciel DZhTDS, développé à Dijon, en France. Librement accessible à l'URL: <http://www.u-bourgogne.fr/LPUB/shTDS.html>.

Mots clés: Spectroscopie infrarouge, symétrie moléculaire, formalisme tensoriel, Hamiltonien, E.Q.M, DZhTDS, XTDS.

Abstract

In this work, The Tensoriel formalism based on the notions of molecular symmetry is used in the calculation of the position lines of the ν_{12} band of $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$; we used a set of parameters determined in ICB Dijon at the order 8, for $J_{\text{max}} = 39$ and with an R.M.S = $3.334 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

This spectrum was analysed using DZhTDS software, developed in Dijon, French. Freely accessible at the URL: <http://www.u-bourgogne.fr/LPUB/shTDS.html>.

Key words: Infrared spectroscopy, molecular symmetry, tensoriel formalism, Hamiltonian, RMS, DZhTDS, XTDS.

ملخص

باستعمال نظرية الزمر التي تعتمد أساسا على خواص التناظر الجزيئي يمكننا أن نكون الشكل الممتد لمؤثر هاميلتون المتناظر كليا في الزمرة التي ينتمي إليها الجزيء وذلك بواسطة التجميع في نفس الزمرة. بإدخال جميع التأثيرات الممكنة إلى أي درجة تقريبية و من أجل أي عدد كمي دوراني ممكن $J=39$ وعلى أساس المعطيات التجريبية يمكن أن نحدد مجموعة معاملات مؤثر هاميلتون أين يكمن دور الطريقة الرياضية التحليلية المناسبة ثم بواسطة تقطير مصفوفة هاميلتون نستطيع حساب و تنبؤ

كل ترددات طيف الجزيئات X_2Y_4 باستعمال البرنامج DZhTDS

الكلمات المفتاحية: طيف الأشعة تحت الحمراء - التناظر الجزيئي - مؤثر هاميلتون - RMS, DZhTDS, XTDS