

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des rayonnements

Par

AMRANI Ismahan

Sur le thème

*Prédiction de l'Octade à partir de la pentade de la
molécule $^{12}\text{CD}_4$*

Soutenu le : .../09/2020 devant le jury composé de :

Mr. ELKEURTI Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. KAAROUR Abdelkrim	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. MESKINE Mohamed	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Mlle. SAADAOUI Fatiha	MAB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2019 - 2020

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

- *Mes très chers parents qui ont sacrifié leurs vies pour donner sens à la mienne*
- *Mes sœurs, et mes deux frères*
- *à tous mes collègues et amis pour leurs encouragements A Tous ceux qui me sont chers.*
- *A tous les professeurs de l'université de Saida.*
- *A celui qui était avec moi par son encouragement et m'a aidé à*

la réalisation de ce travail :

Dr.kaarour abdelkrim

Remerciements

Je remercie Dieu le tout puissant, pour m'avoir mis dans la voie de ceux qui demandent la science du berceau jusqu'au tombeau, pour m'avoir donné de la force et la persévérance pour réaliser ce modeste travail

Je tiens à remercier mon encadreur Monsieur Kaarour Abdelkrim pour tous ses conseils, et ses remarques constructives, ses observations pertinentes, pour ses précieux temps qu'il a mis à ma disposition, pour ces orientations, et pour sa patience avec moi durant la réalisation du travail .

Nos remerciements les plus sincères et les plus profonds sont adressés aussi aux membres de jury, pour l'honneur qu'ils nous ont accordé, en évaluant ce travail.

*Je remercie tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près pour mettre en œuvre cet humble travail de recherche.
Nous espérons qu'il sera d'un apport profitable, pour les futurs étudiants.*

Dédicaces.....	1
Remerciements.....	2
Introduction générale.....	8
chapitre1:Symétrie moléculaire et Théorie des groupes.	
1-1-Introduction :	13
1-2-symétrie moléculaire :	13
1-2-1 .Symétrie et opèration de symétrie :	13
1-2-2-`éléments de symétrie:.....	13
1-3-l'étude de la molécule $^{12}\text{CD}_4$:	14
1-3-1- la symétrie de la molécule $^{12}\text{CD}_4$:	14
1-3-2-Les éléments symétrie de $^{12}\text{CD}_4$:.....	14
1-3-3-Les opérations de $^{12}\text{CD}_4$:.....	16
1-4- théorie des groupes :	16
1-4-1 Définition d'un groupe.....	17
1-4-2-Groupe T_d :	18
1-5-Représentation Matriciel des opérations de symétrie dans l'espace physique :	18
1-6-Détermination des caractères :	22
1-7- Les modes normaux de vibration des molécules Tétraédriques :	24
1-8-table de caractère :	25
1-9-Énergie de vibration :	28
chapitre 2: Formalisme tensoriel tétraédrique XY_4	
1-Introduction.....	31
2-Hamiltonien de vibration –rotation d'une molécule :	31
2-1-Hamiltonien d'une molécule isolé :	31
2-2 -Approximation de Born-Oppenheimer :	32
2-3-Propriété générale de L'Hamiltonien:	33
2-4- L'énergie à l'approximation zéro :	33
2-4-1 Hamiltonien vibrationnel :	33
2-4-2 Hamiltonien rotationnel :	34

3- Développement complet de l'Hamiltoniens des molécules tétraédrique.....	35
3-1- Opérateurs rotationnels :	35
3-2- Opérateurs vibrationnels :	35
3-2-1.le schéma de couplage des opérateurs vibrationnels :	36
3-3-l'Opérateur rovibrationnel :	37
3-4-Ecriture tensoriel del'hamiltonien :	37
chapitre 3: méthodes d'analyses et programmes utilisés.	
3-Méthodes numériques utilisées dans les analyses des données Expérimentales:.....	41
3-1- Ajustement des paramètres de l'Hamiltonien par la méthode des moindres carrés itératives:	41
3-2- Programmes intervenant dans STDS de XTDS:.....	44
3-2-1- Fichier de paramètres :	45
3-2-2-La génération du spectre :	46
3-2-3- Simulation du spectre :	47
3-2-4-Run a jobs :	48
3-2-5-Visualize results :	49
3-2-6- Comparaison et attribution :	49
3-3-Programmes utilisés :	50
3-3-1-Programme de codage des opérateurs rovibrationnel de l'hamiltonien effectif :	50
3-3-2-Programme de codage des fonctions de base :	51
3-3-3-Programme de calcul et stockage des éléments matriciels non nuls de l'hamiltonien rovibrationnel effectif :	52
3-3-4-Programme qui calcule les valeurs et vecteurs propres d'un hamiltonien	53
3-3-5-Programme de calcul du spectre (fréquences et moment de transition).....	54
3-3-6-Programme qui calcule le spectre de transition.....	54
Chapitre4 : Prédiction de l'octade à partir de la pentade :	
Introduction :.....	57
Modèle tensoriel de l'Hamiltonien propre à l'Octade :	57
Conclusion	74

Liste de tableau:

Tab.1.1-ensemble des éléments de symétrie et opération de symétrie correspondantes	14
Tab.1.2.groupe ponctuel moléculaire^[4]	18
Tab.1.3.les relations permettant le calcul deχ_R.....	23
TAP.1.4 .table de caractère de la molécule $^{12}\text{CD}_4$	25
Tap.1.5.les caractères χ_{vib} pour les symétries du groupe tétraédrique.....	26
Tab1.6. les modes de vibrations.....	27
Tap Les paramètres de la pentade	58
Tab4.1 .Caractéristique des opérateurs de l'Hamiltonien pour l'Octade	71
Tap Le spectre calculée.....	70

Liste de figure

Fig.1.1.la molécule tétraédrique.....	14
Fig1.2. axes de rotation propre C_3	15
Fig.1.3.plan σ_d	15
Fig.1.4.axe impropre S_4	16
fig1.5. la table de caractère.	25
Fig1-6- Les modes normaux de vibrations de molécule.....	28
première fenêtre de l'exécution de XTDS.	44
fig 3-2-La fenêtre de création paramètres.....	46
Fig 3-3-la fenêtre de création de spectre	47
Fig 3-4- la fenêtre de Simulation du spectre	48
Fig 3-5- la quatrième fenêtre de l'exécution de XTDS.	49
Fig 3-6 la fenêtre de spview.....	50
Figure : Diagramme énergétique del'octade de la molécule $^{12}CD_4$	72
Figure :Spectre complet des transitions rovibrationnelles de l'octade de la molécule $^{12}CD_4$	73

Introduction générale

La spectroscopie joue un rôle de plus en plus important Pour comprendre les propriétés d'un système moléculaire qui composent les atmosphères terrestres et planétaires.

L'étude des spectroscopies

L'étude théorique d'un type de spectroscopie (rotation, vibration etc.) comportera, d'après ce qui précède, les étapes suivantes :

- détermination des niveaux d'énergie impliqués, par la résolution de l'équation de Schrödinger appropriée ; on connaît alors les fréquences satisfaisant à la condition :

$$E_f - E_i = h\nu \quad (\text{résonance}) \quad \dots\dots\dots(1)$$

- étude des conditions de transition, par absorption ou émission d'ondes électromagnétique, entre ces niveaux. Ceci conduit à établir des règles de sélections qui précisent, parmi toutes les transitions satisfaisant (1) celles qui donnent lieu à une absorption (ou une émission), les transitions permises, et celles qui n'y donnent pas lieu, les transitions interdites. En réalité, une transition « interdite » n'est pas toujours totalement improbable et une transition « permise » peut présenter une probabilité variable.^[1]

Les spectroscopistes trouvent que la théorie des groupes joue un rôle primordial pour interpréter les résultats expérimentaux (spectres, propriétés physiques, ...), et d'en tirer des informations sur la structure des molécules.^[2]

Le Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne travaille depuis longtemps sur la spectroscopie des molécules toupies sphériques (groupes T_d ^[3] et O_h ^[4]). On utilise des méthodes particulières et spéciales à ces molécules à cause de l'existence de vibrations triplement dégénérées pour ce type de molécules. Ainsi, les travaux les plus importants marquant les étapes de calcul des niveaux d'énergie sont :

- H.A.Jahn et W.H.Childs^[5] ont résolu le problème de couplage des moments angulaires vibrationnels et rotationnels. Ils ont déterminés jusqu'à la valeur $R=10$ du nombre quantique lié au moment angulaire total, les fonctions de base nécessaires au calcul du spectre, et ont fait une première étude sur la bande 4 du méthane.

- W.H.Saffer, H.H.Neilsen et L.H.Thomas^[6] ont données une expression complète de l'Hamiltonien, sans négliger dans les calculs les termes que H.A.Jahnet W.H .Childsn'ont pas pris en considération. malheureusement ce formalisme conduit à des équations séculaires très difficiles à résoudre.
- Les progrès effectués dans l'utilisation de la théorie du groupe de rotations O(3) en spectroscopie atomique est en physique nucléaire, ont conduit J.D.Louck à utiliser des tenseurs irréductibles du groupe de rotations pour écrire l'Hamiltonien sous une forme facilitant le calcul des éléments matriciels.
- En utilisant ces résultats , K.T.Hecht^[7] a calculé la matrice Hamiltonienne dans le cas où une vibration triplement dégénérée est une fois excitée. Apres avoir pour suivi, et jusqu'à $R=13$, le calcul des fonctions d'ondes déjà entamé par H.A.Jahn, il arésolu les équations séculaires pour la band ν_3 du méthane, et a énoncé les règles de sélection en infrarouge.
- *Moret Bailly*^[8], et grâce à sa théorie des tenseurs sphériques adaptée à la symétrie cubique, développe un Hamiltonien transformé formel et quasi diagonal au à 4^{ième} ordre du développement et donne l'expression des fréquences de transitions des bandes fondamentales ν_3 et ν_4
- Cette formulation, très efficace lorsque les interactions entre niveaux vibrationnels ne sont pas importantes, s'avère mal adaptée dans le cas où les interactionsnedoivent pas être négligées.Or, à quelques exception près, les formalismes précédents,et spécialement ceux qui dérivent de la théorie de *Moret Bailly*, excluent a priori la possibilité d'introduire dans l'Hamiltonien des termes d'interactions entre niveaux vibrationnels. Ces interactions sont prises en compte par l'utilisation de transformations de contact, remettant ainsi en cause la convergence du développement de l'Hamiltonien transformé.
- L' Hamiltonien effectif pour le niveaux de base a été considéré par *Dorney et Watson*^[9] *Ozier*^[10] ,*Michelot*, *Moret Bailly* ,*Fox*^[11] *Hilico*, *Champion* et *Pierre*^[12] développent ensuite des formalismes s'appliquant aux états excites.

- Plusieurs travaux ont été consacrés aux fondamentaux triplements dégénérés. *Pascaud*^[13] à préciser les conditions que doivent satisfaire les opérateurs tensoriels de l'Hamiltonien de Moret Bailly. Les bande ν_3 et ν_4 ont été étudiées successivement par Husson et Dang Nhu^[14], Susskind, Michelot, Moret Bailly et Fax^[11] et Robiette, Gray et *Bris*^[15].
- J.P.Champion^[16] propose un formalisme (formalisme tensoriel tétraédrique) permettant d'effectuer un développement complet, et à tout ordre de l'Hamiltonien non transformé et incluant toutes les interactions possibles. Ce développement comprend tous les opérateurs satisfaisants à la condition d'invariance dans le renversement du temps : c'est ce modèle, qui sera utilisé dans notre travail.

Ce mémoire est divisé comme suit :

- Le premier chapitre nous avons tenu à rappeler les notions essentielles sur la théorie des groupes, et de déterminer les symétries des modes de vibrations des molécules XY_4 .
- Dans le deuxième chapitre nous allons expliciter toutes les formules permettant de Construire l'Hamiltonien des molécules tétraédriques XY_4
- dans le chapitre 3 on développe la méthode d'analyse et le logiciel et les programmes utiliser pour calculer et prédire le spectre des transitions rovibrationnelles de la molécule $^{12}CD_4$.
- Nous terminerons ce travail avec une conclusion et des perspectives.

Les références :

- [1] P. Chaquin LCT-UPMC spectroscopie moléculaire.
(2 in)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] c.wenger.v boudon. J.-P. Champion, et G. Pierre spectosc .radiat.transfer 66,1-16
- [5] Childs, W.H et Jahn,H.A. *pro.Soc* 169 . 451 (1939)
- [6] Shaffer.W.H, Nielsen .H.H et Thomas.L.H. *phys.Rev.*57.128 (1939)
- [7] Hecht.K.T. *J.MOL.spectrosc.* 5. 335, 390 (1960)
- [8] *Moret BAILLY*. J. *can. phys.* 15.237(1961)
- [9] Dorney.A.J et Watson.J.K.G. *J.Mol.specrosc.* 47. 347(1973)
- [10] Ozier.I.J.*Mol.spectrosc.*53.336 (1974)
- [11] Michelot,Moret Bailly et Fox.k. *J.Chem.phys.*60.2606,2610(1974)
- [12] Hilico.J.C, Champion .J.P et Pierre. G. *J. Mol. Spectrosc.* 60.422 (1976)
- [13] Pascaud.E. *J. Phys.* 30. 539(1969)
- [14] Husson.N. et Dang Nhu.M. *J.phys.*32.627(1971)
- [15] Robiette.A.G ,Gray.D.Let Briss .F.W.*Mol.phys.*6.1591 (1976).
- [16] Jean paul champion ;*can.J. phys.*55. 1802,1828(1977).

CHAPITRE 1

**Symétrie moléculaire
Et
Théorie des groupes**

1-1-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 fixes dans l'espace). La molécule peut contenir des noyaux identiques et occupant, dans l'infrastructure, des positions équivalentes du point de vue physique. Dans la théorie de la symétrie moléculaire, Nous considérerons, parmi les permutations de noyaux identiques et physiquement équivalents, les permutations obtenues par des rotations de l'infrastructure considérée comme un solide indéformable, on parle des symétries par rapport à un plan (on obtient alors l'image dans un miroir de l'infrastructure), on en parle encore par des combinaisons de ces deux types de transformation.

1-2-symétrie moléculaire

1-2-1 .Symétrie et opération de symétrie

La symétrie d'une molécule est déterminée par l'ensemble des déplacements qui sont appelés des transformations de symétrie ou des opérateurs de symétrie.

Un opérateur de symétrie est un déplacement d'un point ou d'un ensemble des points par rapport à un élément géométrique soit un droit (axe), plan ou un point (centre) à partir des règles bien définies. donc on peut dire que l'opération est toujours liée logiquement à l'élément ^[1]

1-2-2-`éléments de symétrie

Un élément de symétrie est une entité géométrique telle qu'une droite, un plan, un point, par rapport à laquelle peut s'effectuer une ou plusieurs opérations de symétrie. On définit quatre types d'éléments et leurs opérations dans le tableau suivant ^[2].

Elément de symétrie	Symbole	Opération de symétrie
-Axe propre	C_n	Rotation d'un angle de $2\pi/n$
-plan	Σ	Réflexion dans le plan
-Axe impropre	S_n	Rotation de $2\pi/n$ puis réflexion par rapport au plan perpendiculaire à l'axe C_n
-Centre d'inversion	I	Inversion de tous les points par rapport à i
-Identité	E	Ne rien faire à la molécule

Tab.1.1-ensemble des éléments de symétrie et opération de symétrie correspondantes .

1-3-l'étude de la molécule $^{12}\text{CD}_4$

1-3-1- la symétrie de la molécule $^{12}\text{CD}_4$

La molécule $^{12}\text{CD}_4$ est une molécule tétraédrique (XY_4) qui est constituée d'un atome central C, et d'un groupe de 4 atomes de D (voir figure1). Chaque molécule de type XY_4 à 15 degré de liberté .Elle possède 24 éléments de symétrie groupés en $k=5$ classes .elle possède donc 5 représentation irréductibles A_1, A_2, E, F_1, F_2 .

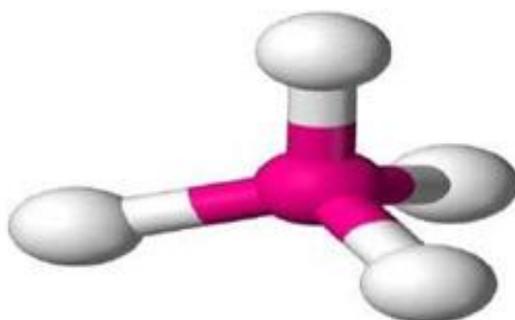


Fig.1.1.la molécule tétraédrique.

1-3-2-Les éléments symétrie de $^{12}\text{CD}_4$

L'identité E :

Ne rien applique à la molécule $^{12}\text{CD}_4$. Ainsi, chaque atome reste dans sa position de symétrie.

La rotation propre C_n :

Il définit une opération de rotation propre de $\frac{2\pi}{n}$ autour de cet axe.La molécule $^{12}\text{CD}_4$ est appartient deux rotation propre sont :

.Rotation propre de $\frac{2\pi}{3}$ autour d'un axe il existe 8 axes C_3 qui correspondent aux diagonales du cube représenté.

-Rotation propre de $\frac{2\pi}{2}$ autour d'un axe ; ces 3 axes C_2 correspondent aux du Repère cartésien X, Y, Z.

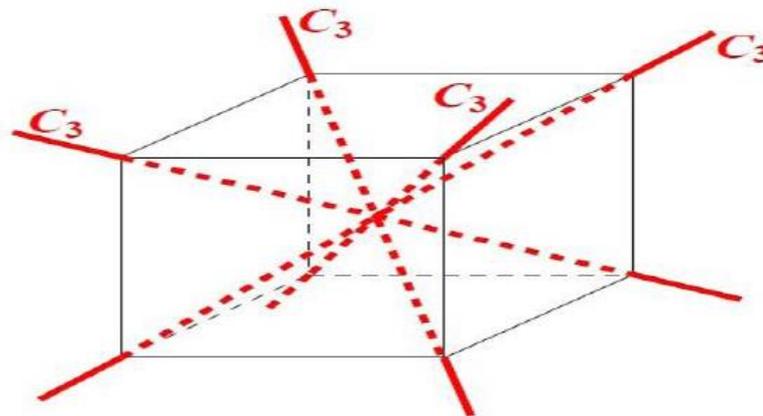


Fig1.2. axes de rotation propre C_3 .

Le plan σ_d :

6 plan σ_d perpendiculaire aux faces du cube et les coupant en diagonale.

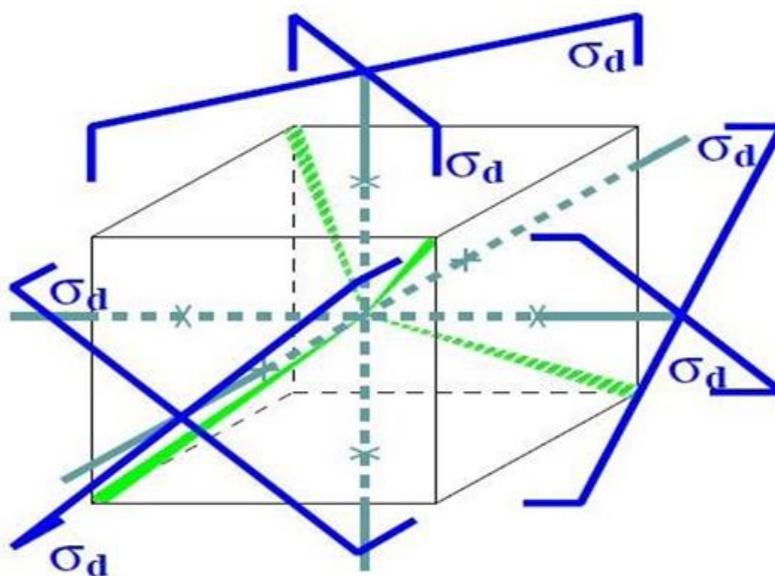


Fig.1.3.plan σ_d .

La rotation impropre S_n :

Une rotation impropre s'effectue en 2 temps. D'abord une rotation propre C_n et ensuite une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe de rotation σ . La molécule $^{12}\text{CD}_4$ fait :

- Rotation impropre $\frac{2\pi}{4}$ autour d'axe S_4 sont orientés dans les directions Des axes X, Y, Z.

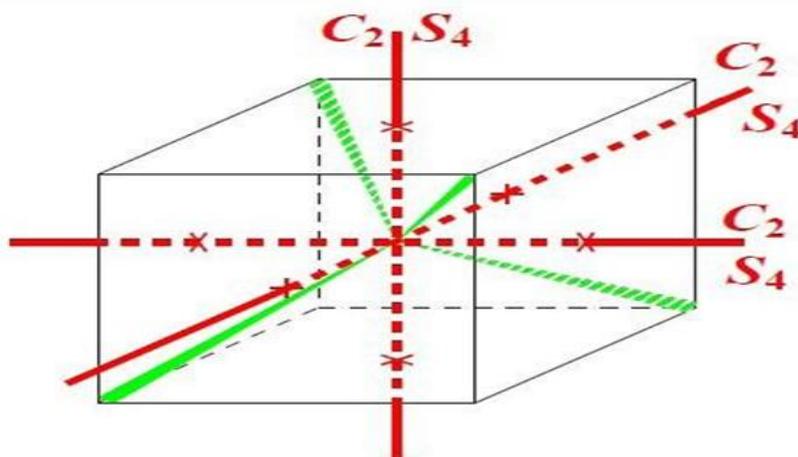


Fig.1.4. axe impropre S_4 .

1-3-3-Les opérations de $^{12}\text{CD}_4$

- Il y a 4 axes C_3 passant par chaque liaison C-D, d'où 8 opérations.
- Il y a 3 axes C_2 passant par l'atome C et les centres de deux faces contenant les atomes H
- -Il y a 6 plans de symétrie (σ_d) en effet chaque plan DCD est un plan de symétrie, et il y a 6 façons de choisir 2D parmi 4D : 1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4, 3-4. En fin chaque Bissectrice commune de deux angles DCD est un axe S_4 ; il y en a 3 avec 2 opérations S_4 et S_4 par élément

$$C_3 \rightarrow C_3^1, C_3^2, C_3^3 \equiv E \rightarrow 8 \text{ opérations symétries } C_3 .$$

$$S_4 \rightarrow S_4^1, S_4^2, S_4^3, S_4^4 \equiv E \rightarrow 6 \text{ opérations symétries } S_4 .$$

$$C_2 \rightarrow C_2^1, C_2^2 \equiv E \rightarrow 3 \text{ opérations symétries } C_2 .$$

$$\sigma_d \rightarrow 6 \text{ opérations symétries } \sigma_d .$$

1-4- théorie des groupes

La théorie des groupes nous donne une méthode systématique pour décrire la symétrie moléculaire et pour analyser ses conséquences. Elle fournit à l'expérimentateur un outil pour interpréter et expliquer ses résultats. ^[3]

1-4-1-Définition d'un groupe

L'ensemble des g opérations correspondant aux éléments de symétrie d'une molécule constitue un groupe de symétrie d'ordre g . De manière générale, un groupe est un ensemble dont les éléments satisfont aux axiomes de structure suivants.

- ✓ Il existe une loi de composition interne (ici le produit des opérations) qui associe à deux éléments A et B un troisième élément $C = A.B$ appartenant au groupe. Cette loi est associative :

$$A. B. C = A.(B.C) = (A.B.).C$$

- ✓ Il existe un élément neutre E appartenant au groupe tel que, quel que soit A :

$$E.A = A.E = A$$

- ✓ Tout élément A possède un symétrique ou inverse A^{-1} appartenant au groupe tel que :

$$A.A^{-1} = A^{-1}.A = E$$

- ✓ Un groupe peut être (ou non) commutatif (on dit aussi abélien) si :

$$A.B = B.A.$$

Groupe	Axe et plan de symétrie
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 $2n$
S_{2n}	-Axe de symétrie d'ordre n + plan horizontal
C_{nh}	-Axe de symétrie d'ordre n + n plans verticaux

C_{nv}	-Axe de symétrie d'ordre n + n axes horizontaux d'ordre 2
D_n	-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_{nh}	-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.1.2.groupe ponctuel moléculaire^[4]

1-4-2-Groupe T_d

C'est le groupe ponctuel qui appartiennent toutes les molécules tétraédriques régulières, comme la molécule $^{12}CD_4$, le silane SiH_4 et méthane.

Le groupe ponctuel T_d contient quatre axes C_3 , trois axes C_2 et six plan σ_d . Il contient aussi les éléments engendrés par ceux-ci.^[5]

1-5-Représentation Matriciel des opérations de symétrie dans l'espace physique

Il s'agit d'établir les matrices correspondantes aux différentes opérations des groupes ponctuels de symétrie. Ces matrices et les coordonnées de point M on peut trouver les coordonnées de point M' qui se transforme par une opération de symétrie. .

On choisit une base (o.e₁, e₂, e₃) ou l'origine o est choisi invariant pour toutes les symétries de la molécule.^[6]

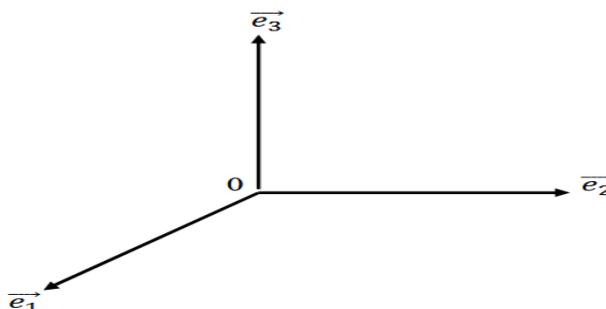
Si :

$$Re_1=r_{11}e_1+r_{21}e_2+r_{31}e_3$$

La symétrie R est représentée par la matrice

$$R = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{21} & r_{31} \\ r_{12} & r_{22} & r_{32} \\ r_{13} & r_{23} & r_{33} \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

a) Matrice associée à l'opération identité E :



$$e_1(\mathbf{E}) \rightarrow R e_1 = e_1 = 1e_1 + 0e_2 + 0e_3$$

$$e_2(\mathbf{E}) \rightarrow R e_2 = e_2 = 0e_1 + 1e_2 + 0e_3$$

$$e_3(\mathbf{E}) \rightarrow R e_3 = e_3 = 0e_1 + 0e_2 + 1e_3$$

$$(R e_1, R e_2, R e_3) = (e_1, e_2, e_3) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

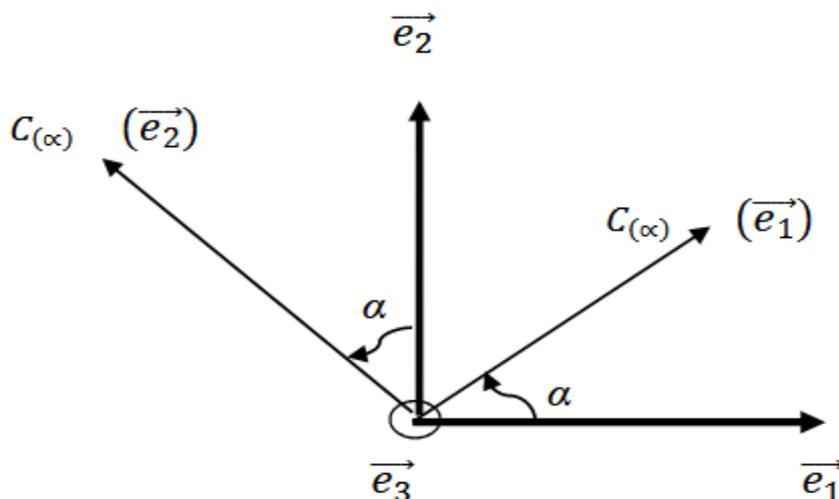
$$(\mathbf{E}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

La matrice (E) est la matrice identité de \mathbb{R}^3 . Elle est liée à la base choisie.

NB : la somme des éléments diagonaux est égale à la dimension de la matrice :

Σ **Éléments diagonaux = dimension de la matrice..**

b) Rotation d'un angle α autour d'un axe e_3 : $C(\alpha)$



Tous les vecteurs de vecteurs déplacés se décomposent comme suit :

$$C(\alpha)(e_1) = \cos \alpha (e_1) + \sin \alpha (e_2) + 0 (e_3)$$

$$C(\alpha)(e_2) = -\sin \alpha (e_1) + \cos \alpha (e_2) + 0 (e_3)$$

$$C(\alpha)(e_3) = 0(e_1) + 0 (e_2) + 1 (e_3)$$

D'où la matrice suivante :

$$(C(\alpha)(e_1), C(\alpha)(e_2), C(\alpha)(e_3)) = (e_1, e_2, e_3) \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

$$C(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

$$\sum \text{Éléments diagonaux} = \chi = 2 \cos \alpha + 1.$$

Application :

$$C(\pi) = C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi = -1$$

c)Rotation impropre S(alpha): S(alpha) = sigma_h C(alpha)

La réflexion qui suit la rotation C(alpha) conduit à la matrice :

$$S(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

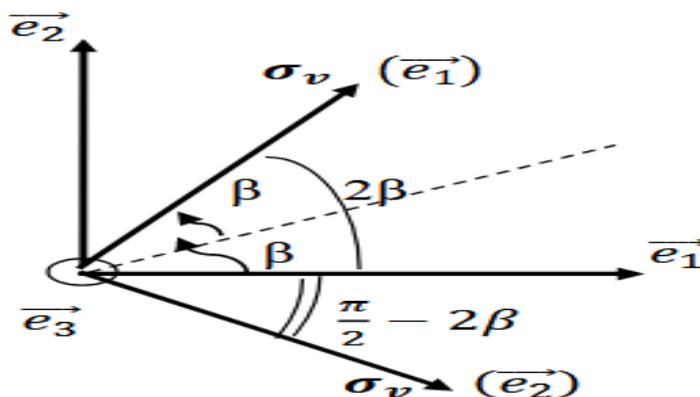
Application:

$$S_2 = i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow \chi = -3.$$

d) Matrice associée à une symétrie par rapport à un plan

Le plan choisit est σ_v qui contient e_3 . Par la suite σ_v fait un angle β avec e_3 .

$$(\sigma, e_3) = \beta$$



$$\sigma_v(e_1) = \cos 2\beta (e_1) + \sin 2\beta (e_2) + 0 (e_3)$$

$$\sigma_v(e_2) = \sin 2\beta (e_1) - \cos 2\beta (e_2) + 0 (e_3)$$

$$\sigma_v(e_3) = 0 (e_1) + 0 (e_2) + 1 (e_3)$$

$$\sigma_v = \begin{pmatrix} \cos 2\beta & \sin 2\beta & 0 \\ \sin 2\beta & -\cos 2\beta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.5)$$

e) Symétrie par rapport à σ_h :

Si le plan contient e_1 et e_2 telle que σ_h est identifié à ce plan, les vecteurs e_1 et e_2 demeurent inchangés alors que e_3 change de sens

$$\sigma_h = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.6)$$

1-6-Détermination des caractères

La somme des éléments diagonaux de la matrice représentant l'élément g du groupe est son caractère Noté $\chi(g)$ ils sont très importantes pour calculer la contribution au caractère.

Le caractère d'une symétrie R vérifie :

$$\chi_0(R) = n_r \chi_R \quad (1.7)$$

n_r : Le nombre des noyaux que R laisse dans leurs positions initiales.

Le caractère de R dans Γ_r est

$$\begin{aligned} \chi(R) &= 1 + 2\cos(\sigma) \quad \text{pour } R=C(\sigma). \\ \chi(R) &= -1 + 2\cos(\sigma) \quad \text{pour } R=S(\sigma). \end{aligned} \quad (1.8)$$

Les caractères des $S(\sigma)$ dans Γ_t et Γ_r sont opposés alors

$$\chi_t(S(\sigma)) = -\chi_r(S(\sigma)). \quad (1.9)$$

On définit Γ_{tr} par : $\Gamma_{tr} = \Gamma_t + \Gamma_r$ (1.10)

D'après les équations 1.2 et 1.3 le caractère χ_{tr} dans Γ_{tr} est :

$$\begin{aligned} \chi_{tr}(R) &= 2\chi_R \quad \text{pour } R=C(\alpha) \\ \chi_{tr}(R) &= 0 \quad \text{pour } R=S(\alpha) \end{aligned} \quad (1.11)$$

Le caractère de la représentation réductible vibrationnelle χ_{vib} de R dans Γ_{vib} est :

$$\chi_{vib} = \chi_0(R) - \chi_{tr}(R) \quad (1.12)$$

A partir de deux équations 1.1 et 1.5 on peut écrire l'équation 1.6 sous la forme :

$$\begin{aligned} \chi_{vib} &= (n_r - 2)\chi_R & \text{si } R=C(\alpha) \\ \chi_{vib} &= n_r\chi_R & \text{si } R=S(\alpha) \end{aligned} \quad (1.13)$$

Symétrie R	E	C (α)	σ	S(α)	i
Caractère χ_R	3	1+2cos α	1	-1+2cos α	-3

Tab.1.3.les relations permettant le calcul de χ_R .

-Théorème N1:

Il existe une et une seule représentation irréductible monodimensionnelle et entièrement (totalement) symétrique.

Le Groupe possède existèrent k.

RI : différentes c.-à-d. non équivalents.

$$\Gamma_1; \Gamma_2; \dots \rightarrow n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_n^2$$

Avec Γ est une représentation de G

- Théorème N2:

Les caractères χ_i^u des différentes RI satisfait à la relation :

$$\sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{*(u)} \chi_i^{(v)} = g_i \delta_{uv}$$

$\chi_i^{*(u)}$ Le Complexe conjugué de χ_i^u

K: Le nombre des représentations irréductibles (classes d'éléments).

g_i :Le nombre d'éléments de symétrie de classe k_i .

χ_i^v : Le caractère d'un élément de symétrie appartenant à la classe k_i . Dans la représentation Γ_v

δ_{uv} : Le symbole de Kronecker.

- Théorème N3 :

Loi de la décomposition de la représentation réductible à représentation irréductible.

$$\Gamma_R = \sum_i^k a_u \cdot \Gamma_i$$

Le nombre de fois ou Γ^u apparait dans réduction de Γ et :

$$a_u = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{*(u)} \chi_i^\Gamma$$

g : est l'ordre du groupe.

g_i : Est le nombre d'éléments (l'ordre) de la 2ième classe d'opérations.

$\chi_i^{*(u)}$: est le caractère de la matrice des opérateurs de cette classe K dans la RI.

χ_i^Γ : est le caractère de la matrice du ou des opérateur(s) de cette classe k dans la RR.

1-7- Les modes normaux de vibration des molécules tétraédriques

Un mode de vibration d'une molécule c'est le mouvement vibrationnelle de toutes les atomes de la molécule pour lequel tous les atomes est à la même fréquence mais dans des directions ou avec des amplitudes différentes.

-Chaque atome d'une molécule a 3 degrés de liberté ; il y a donc 3N degrés de liberté dans une molécule formée de N atomes.

Mais comme parmi ces 3N degrés il y en a 3 pour la translation globale de la molécule et 3 pour la rotation, il n'en reste que 3N-6 pour les modes de vibration de la molécule. Mais pour les molécules linéaires, il n'y a que 3N-5 modes de vibration puisque il n'y a pas de degré de liberté associé à la rotation de la molécule autour de son axe principal (il n'y a pas de moment d'inertie autour de cet axe).

Donc on a : **3N-6 pour les molécules non linéaires.**

3N-5 pour les molécules linéaires.

1-8-table de caractère

Pour chaque groupe de symétrie, on peut dresser un tableau appelé table des caractères. Ce tableau est constitué par des lignes et des colonnes.

- ✓ dans la première ligne, on écrit le nom du groupe, les différentes classes de symétrie de ce groupe puis les bases des représentations couramment utilisées.
- ✓ dans les lignes suivantes, on écrit les représentations irréductibles et les caractères correspondants

nom du groupe (symbole de Schönflies) C_{2v}

Éléments de symétrie, réunis en classes E, C_2 , $\sigma_v(xz)$, $\sigma_v'(yz)$

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Représentations irréductibles associées aux symboles de Mulliken (attribués d'après des règles)

caractères des représentations irréductibles

bases de représentations couramment utilisées

fig1.5. la table de caractère.

- La molécule tétraédrique qui nous intéresse dans ce travail est $^{12}\text{CD}_4$. Elle appartient au groupe de symétrie tétraédrique T_d dont les résultats les plus importants sont :

- table de caractère : cette molécule possède 24 éléments sont groupés en 5 classe.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	1	-1
F_2	3	0	-1	-1	1

Tab.1.4 .table de caractère de la molécule $^{12}\text{CD}_4$.

- A_1, A_2 Représentation à une dimension.

- E Représentation à deux dimensions.

- F_1, F_2 Représentation à trois dimensions.

- Les caractères χ_{vib} sont calculés à partir des équations (1.13) et n_r pour les symétries du groupe tétraédrique. Les n_r sont les molécules qui ne déplacent pas donc E l'identité $n_r=5$ le nombre total des noyaux parce que tous les noyaux restent invariants. Les rotations C_3 autour des liaisons C-D qui ne laissent qu'un noyau D en sa position initiale (sans compter le noyau du carbone C) et pour lesquelles $n_r = 2$. Les rotations C_2 déplacent tous les noyaux D sauf C elle reste donc $n_r = 1$. Les rotations impropres S_4 autour des mêmes axes pour lesquelles $n_r = 1$. Les symétries σ_d par rapport aux plans contenant deux liaisons C-D qui laissent deux noyaux D invariants et pour lesquelles $n_r=3$.
- Les caractères χ_r sont calculés par les relations qui existent dans le tableau (1.3) avec les angles
 - ❖ $\frac{2\pi}{3}$ pour l'axe C_3
 - ❖ π pour C_2 et S_4
 - ❖ 2π pour le plan σ_d

En résumé les n_r et χ_{vib} dans le tableau suivant :

	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _d
n_r	5	2	1	1	3
χ_r	3	0	-1	-1	1
χ_{vib}	9	0	1	-1	3

Tap.1.5.les caractères χ_{vib} pour les symétries du groupe tétraédrique

- En détermine les modes de vibration de la molécule $^{12}CD_4$ de la façon suivante :

A partir la 3ème théorème on calcule le nombre de fois de la représentation irréductible vibrationnel :

$$a_u = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{*(u)} \chi_{vib}^{\Gamma}$$

$$a(A_1) = \frac{1}{24}(1 \times 1 \times 9 + 8 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times -1 + 6 \times 1 \times 3) = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24}(1 \times 1 \times 9 + 8 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times -1 \times -1 + 6 \times -1 \times 3) = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24}(1 \times 2 \times 9 + 8 \times -1 \times 0 + 3 \times 2 \times 1 + 6 \times 0 \times -1 + 6 \times 0 \times 3) = 1$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 9 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -1 \times 1 + 6 \times 1 \times -1 + 6 \times -1 \times 3) = 0$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24}(1 \times 3 \times 9 + 8 \times 0 \times 0 + 3 \times -1 \times 1 + 6 \times -1 \times -1 + 6 \times 1 \times 3) = 2$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1 + E + 2F_2$$

Ainsi la molécule $^{12}\text{CD}_4$ possède neuf coordonnées de vibration $3N-5=9$ correspondants à quatre fréquence fondamentales

- ❖ A_1 une fréquence non dégénérée ν_1
- ❖ E une fréquence doublement dégénérée ν_2
- ❖ F_2 deux fréquences trois fois dégénérée. ν_3 et ν_4

mode de vibration	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Symétrie	A_1	E	F_2	F_2

Tab1.6. les modes de vibrations.

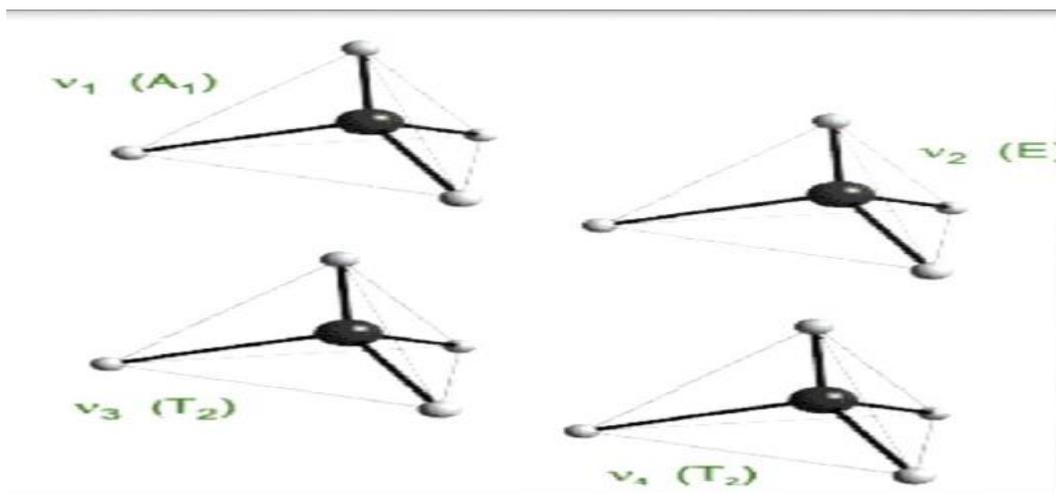


Fig1-6- Les modes normaux de vibrations de molécule.

Les fréquences fondamentales sont approximativement liées entre eux par la relation suivante :

$$\nu_1(A_1) \approx \nu_3(F_2) \approx 2\nu_2(A_1) \approx 2\nu_4(F_2)$$

1-9-Énergie de vibration

$$E_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^k \left(\nu_i + \frac{g}{2} \right) \bar{\nu}_i$$

- Pour le premier niveau : $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = \nu_4 = 0$

$$E_{\text{vib}} = \left(0 + \frac{1}{2}\right)\bar{\nu}_1 + \left(0 + \frac{2}{2}\right)\bar{\nu}_2 + \left(0 + \frac{3}{2}\right)\bar{\nu}_3 + \left(0 + \frac{3}{2}\right)\bar{\nu}_4$$

-Le niveau de base où tous les ν_i sont nuls, est noté GS (Grounds State) ou P_0

-La diade (ν_2, ν_4) sera notée P_1

-La pentade ($2\nu_4, \nu_2 + \nu_4, \nu_1, 2\nu_2, \nu_3$) sera notée P_2

-L'octade ($3\nu_4, \nu_2 + 2\nu_4, \nu_1 + \nu_4, \nu_3 + \nu_4, 2\nu_2 + \nu_4, \nu_1 + \nu_2, \nu_2 + \nu_3, 3\nu_2$) sera notée P_3

Les références :

- [1] Pr .N. El jouhari université Med v-AGDAL .théorie des groupes.
- [2] Dr.kassar.w.introductiona la spectroscopiemoléculaire.
- [3] Pr: Claude A. Daul : Pérolles.
- [4]D.s.Scholland .la symétrie moléculaire .Goullier .Villars.
- [5] LIVRE de Spectroscopie j.MichaelHollas.
- [6] Pr TROKOUREY, Laboratoire de Chimie Physique, UFR SSMT, UFHB
- [7] A.Kaarour Thèse de Magister, Université de Saida, mai (2005)
- [8]A.Kaarour Thèse de Doctorat, Université de Sidi Bellabes ,Fevrier(2015)

Chapitre 2 :

Formalisme tensoriel tétraédrique XY₄

1-Introduction

Lors de ce chapitre nous allons présenter le développement de l'Hamiltonien de la Molécule_tétraédrique XY₄^[1].et aussi le formalisme qui possède un caractère tout à fait général puisqu'il utilise un schéma de couplage dans le groupe de recouvrement de la molécule. Il présente ainsi l'avantage d'être applicable à toutes les bandes quel que soit la symétrie des sous-niveaux vibrationnels impliqués .L'expression des éléments matriciels est relativement complexe. Ce formalisme est donc adapté au calcul sur ordinateur^[2]

2-Hamiltonien de vibration –rotation d'une molécule

2-1-Hamiltonien d'une molécule isolé

Soit un système moléculaire isolé comportant N noyaux et n électrons .On considère l'équation de Schrödinger comme un point de départ de toutes les études de système donc :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Et H si l'hamiltonien total de système qui présente physiquement l'énergie cinétique de toutes les particules (électron, noyau) et l'interaction entre elles.

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{NN} + V_{ee} \quad (2.2)$$

T_e: L'énergie cinétique des électrons.

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2(r_i) \quad \text{ou} \quad m_e : \text{la masse d'électron} \quad (2.3)$$

T_n: L'énergie cinétique des noyaux

$$T_n = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2(R_i) \quad \text{ou} \quad M_i : \text{la masse la masse de noyau} \quad (2.4)$$

V_{ee}: L'énergie coulombienne d'interaction électron-électron

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.5)$$

V_{nn}: L'énergie coulombienne d'interaction noyaux-noyaux

$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k,l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{|R_k - R_l|} \quad (2.6)$$

V_{en} : L'énergie coulombienne
d'interaction électron-noyaux

$$V_{en} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{-e^2 Z_k}{|R_i - r_k|} \quad (2.7)$$

Avec :

k, l : les noyaux

i, j : les électrons

Il est bien connu, que l'hamiltonien total de la molécule décrivant toutes les interactions entre les noyaux et les électrons est infinie. Le problème de la solution de l'équation de Schrödinger avec cet hamiltonien est pratiquement impossible. De ce fait, il existe différentes approches ayant pour simplifier cet hamiltonien. Une des approches est basée sur l'approximation de Born- Oppenheimer^[3]

2-2 -Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation dépend de la séparation du mouvement des électrons des noyaux, qui prend en compte la grande différence entre la masse des électrons et les masses des noyaux, où la masse électronique est bien inférieure à la masse du noyau, tandis que la vitesse électronique est beaucoup plus grande que la vitesse du noyau^[3]. du nucléaire électrons, et la réaction nucléaire est prise entre eux, c'est-à-dire, $V_{NN} = \text{cte}$, $T_{NN} = 0$, ce qui signifie que l'hamiltonien total de système est composé de l'hamiltonien électronique et hamiltonien nucléaire comme :

$$H = T_e + V_{en} + V_{nn} + V_{ee} \quad (2.8)$$

On définit alors un hamiltonien électronique :

$$H_{el} = T_e + V_{eN} + V_{ee} \quad (2.9)$$

Donc l'équation se devient :

$$H = H_{ele} + V_{NN} \quad (2.10)$$

Le terme V_{ee} est très difficile à calculer. Nous allons appliquer une approximation visant à négliger ce terme en considérant que les électrons sont indépendants les uns des autres, ce qui revient à négliger ce terme dans le traitement.

On peut alors définir un Hamiltonien électronique approché :

$$H_{el, \text{approche}} = H_{el}(1) + H_{el}(2) + \dots + H_{el}(n) \quad (2.11)$$

Le corollaire de cette approximation est alors que la fonction d'onde totale peut être considérée comme le produit des solutions mono-électroniques de cette équation.

On écrit :

$$\psi_{total} = \psi(1) \cdot \psi(2) \cdot \dots \cdot \psi(n). \quad (2.12)$$

2-3-Propriété générale de L'Hamiltonien

L'Hamiltonien de vibration – rotation doit être

- Hermétique
- Invariant dans un renversement du temps
- Totalement symétrique dans le groupe de recouvrement de la molécule

2-4- L'énergie à l'approximation zéro

A cette l'approximation le mouvement de rotation et de la vibration sont indépendant de celui, donc L'Hamiltonien de rotation vibration s'écrire sous la forme suivante:

$$H_0 = H_v + H_r \quad (2.13)$$

H_v : l' Hamiltonien de vibration

H_r : L'Hamiltonien de rotation

2-4-1 Hamiltonien vibrationnel

L'Hamiltonien de vibration est une somme d'Hamiltonien relatifs à des oscillateurs harmoniques indépendants

$$H_v = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\lambda_s} \left(\frac{p_{s\sigma}^2}{\hbar^2} + q_{s\sigma}^2 \right) \quad (2.14)$$

où:

$P_{s\sigma}$ et $q_{s\sigma}$ sont respectivement la coordonnée normale et son moment conjugué

s : désigne le mode normale de vibration

λ_s : coefficient lié aux fréquences propres de vibration des oscillateurs

σ : différencié les composantes de cette vibration dans le cas ou elle est dégénérée.

$$E_v = \sum_s \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right) \omega_s \quad (2.15)$$

avec :

ω_s : le nombre d'onde de l'oscillateur s

v_s : le nombre quantique principal de vibration un entier ≥ 0

g_s : les dimensions (dégénérescence) de l'oscillateurs

La fonction d'onde vibrationnelle ψ_v

$$\psi_v = \psi_{v_s} \times \psi_{v_s, l_s} \times \psi_{v_s, l_s, m_s} \quad (2.16)$$

Où :

ψ_{v_s} : sont les fonctions d'onde de l'oscillateur non dégénérée ne dépendent que de v_s .

ψ_{v_s, l_s} : sont les fonctions d'onde de l'oscillateur doublement dégénéré.

ψ_{v_s, l_s, m_s} : sont les fonctions d'onde de l'oscillateur triplement dégénérée.^[4]

2-4-2 Hamiltonien rotationnel

L'Hamiltonien de rotation H_r est celui du rotateur rigide s'écrit :

$$H_r = \frac{1}{2} \sum \frac{J_{\alpha\alpha}^2}{I_{\alpha\alpha}^2} \quad (2.17)$$

J_{α} : représente les composantes du moment angulaire de rotation (totale)

$I_{\alpha\alpha}^e$: Les moments principaux d'inertie de la molécule à l'équilibre L'énergie rotationnelle pour une molécule toupie sphérique .

$$E_r = B_e J(J+1) \tag{2.18}$$

Ou $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\alpha\alpha}^e}$ est la Constante d'inertie de la molécule à l'équilibre

J désigne le nombre quantique principal de rotation associé à la longueur du moment angulaire total.

3- Développement complet de l'Hamiltoniens des molécules tétraédriques

XY₄

3-1- Opérateurs rotationnels

Les opérateurs rotationnels sont construits à partir le couplage de l'opérateur tensoriel élémentaire $A^{(1g)}$ de composantes $(2P_x / h, 2P_y / h, 2P_z / h)$. Ils se déduisent de ceux de **Moret Bailly** par réduction dans le groupe T_d. Ils sont notés $R^{\Omega(kg, n\Gamma)}$ [5] [6]

$$R^{\Omega(kg, n\Gamma)} = [A^{(1g)} \otimes A^{(1g)} \otimes \dots \dots A^{(1g)}]^{(kg, n\Gamma)} \tag{2.19}$$

Ω opérateurs

Pour un opérateur donné :

- $R^{\Omega(kg, n\Gamma)}$ polynôme homogène de degré Ω par rapport aux composantes P_x, P_y, P_z.
- Ω est le degré en opérateurs rotationnels 'élémentaires (moment Angulaire).
- K est le rang tensoriel dans O(3) prend les valeurs Ω, Ω-2,.....,1 ou 0.
- n est l'indice de multiplicité de la décomposition de la représentation K_g de O(3) en R.I. de T_d.
- Γ est la symétrie de l'opérateur dans le groupe Td (et α la composante éventuelle).

3-2- Opérateurs vibrationnels

Un opérateur donné est obtenu en couplant un ensemble d'opérateurs création élémentaires (Spécifies par {n_s}) pour obtenir un opérateur de symétrie Γ₁, et en couplant un ensemble d'opérateur annihilation 'élémentaires (spécifies par {n'_s}) pour obtenir un

opérateur de symétrie Γ_2 . Ces deux opérateurs sont ensuite couplés ensemble pour former un opérateur vibrationnel.^[7]

3-2-1. le schéma de couplage des opérateurs vibrationnels

On représente le schéma qui nous permet de construire les opérateurs vibrationnels étape par étape :

1^{ère} étape :

On construit l'opérateur de symétrie Γ_1 par le couplage de n_s opérateurs de création élémentaire $a_s^{+(c)}$ entre eux.

$$a_s^{+(c)} = \frac{1}{2}(q_{s\sigma} - ip_{s\sigma})^c \quad (2.20)$$

Ou:

$$(a_s^{+(c)} \times a_s^{+(c)} \dots \dots \dots \times a_s^{+(c)})^{\alpha_1 \Gamma_1} = a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1 \Gamma_1)}. \quad (2.21)$$

Avec :

α_1 : distingue les opérateurs de même symétrie et précise les couplages.

C : Les symétries de l'oscillateur s.

σ : distingue les composantes des représentations associées.

n_s : La suite des nombres s.

$q_{s\sigma}, p_{s\sigma}$: Sont les coordonnées normales et leurs moments conjugué respectivement.

2^{ème} étape :

En couplant les n'_s opérateurs d'annihilation $a_{s\sigma}^{(c)}$ pour former l'opérateur Γ_2

$$a_{s\sigma}^{(c)} = \frac{\sqrt{2}}{2}(q_{s\sigma} + ip_{s\sigma})^c \quad (2.22)$$

Et

$$(a_{s\sigma}^{(c)} \times a_{s\sigma}^{(c)} \dots \dots \dots \times a_{s\sigma}^{(c)})^{\alpha_2 \Gamma_2} = a_{\{m_s\}}^{+(\alpha_2 \Gamma_2)}. \quad (2.23)$$

3^{ème} étape :

On forme l'opérateur vibrationnel par couplage de deux opérateurs Γ_1 et Γ_2 qui nous donnera la formule suivante [8]:

$$\varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2(\Gamma)} = \frac{1}{N} e^{i\theta} \times (A_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2(\Gamma)} \times \varepsilon(-1)^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma)} \times B_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_2 \Gamma_2 \alpha_1 \Gamma_1(\Gamma)}) \quad (2.24)$$

Avec :

N : c'est facteur de normalisation.

$$A_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma(\Gamma)} = (a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1 \Gamma_1)} \times a_{\{m_s\}}^{(\alpha_2 \Gamma_2)})^\Gamma \quad (2.25)$$

$$B_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_2 \Gamma_1 \Gamma(\Gamma)} = (a_{\{m_s\}}^{(\alpha_2 \Gamma_2)} \times a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1 \Gamma_1)})^\Gamma \quad (2.26)$$

3-3-l'Opérateur rovibrationnel

Tout opérateur rovibrationnel s'obtiendra par produit tensoriel d'un opérateur vibrationnel (2.19) par un opérateur rotationnel (2.24) qui nous donne la forme suivante [8]:

$$T_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Omega(kg, n\Gamma)} = (R^{\Omega(kg, n\Gamma)} \times \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2(\Gamma)}) \quad (2.27)$$

$$T_{\{n_s\}\{n'_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma} = B (R^{\Omega(kg, n\Gamma)} \times \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2(\Gamma)}) \quad (2.28)$$

B donné par :

$$B = \sqrt{\Gamma_1} \left(\frac{-3}{4} \right)^{\frac{\Omega}{2}} \quad \text{pour } (K, n\Gamma) = (0, nA1). \quad (2.29)$$

$$B = 1 \quad \text{dans tous les autres cas.}$$

3-4-Ecriture tensoriel de l'hamiltonien

On utilise un modèle théorique basé sur le formalisme tensoriel et sur la méthode d'extrapolation vibrationnelle développée à Dijon [9]. Considérons une molécule XY4 où les niveaux vibrationnels sont regroupés en séries de polyades. [8]

Où :

$$\mathbf{H} = \sum_{\substack{\text{toutes} \\ \text{indices}}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \times \mathbf{T}_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad (2.30)$$

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

Les références

- [1] mémoire belgour yamina 2017/2018.
- [2] C.Pierre ,G.Pierre,J.P champion laboratoire de spectromie moléculaire Dijon .france 1980
- [3]Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 5209 CNRS–Université de Bourgogne9 Av. A. Savary, BP 47 870 – 21078 Dijon Cedex –France
- [4] L. Xiao-Juan, W. Zhi-Jian, H. Xian-Feng, X. Hong-Ping, J. Meng, Chem. Phys.Lett. 416 (2005) 7.
- [5] mèmoinreSAYAH SALIH
- [6]hecht, K. T., J. Mol. Spectrosc. 5 (1960) 355-389.
- [7] MORET-BAILLY, J., Cah. Phys.15 (1961) 237-316.
- [8]p. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave +Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universidad, Wien, Austria, 2001
- [9] j.p champion M. loete ,G pierre In. kon .rao and A.wcber Editors spectroscopie of earth's atmosphere and interstellar medium academie . Press San Dijon Ca 1992

Chapitre 3 :

Méthodes d'analyses et programmes utilisés

3-Méthodes numériques utilisées dans les analyses des données expérimentales

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

3-1- Ajustement des paramètres de l'Hamiltonien par la méthode des moindres carrés itératives

Le principe général de cette méthode est de choisir le jeu de paramètres d'hamiltonien que l'on définira, de telle sorte qu'il minimise la somme des carrés de la différence entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs observées.

Soit une grandeur Y mesurée n fois, et dont les valeurs calculées s'écrivant en fonction de p Paramètres $t_j(j=1, \dots, p)$ de la façon

$$y_j^c = \sum_{j=1}^p t_j X_{ij} \quad (i=1, \dots, n) \quad (3.1)$$

où

x_{ij} sont des constantes théoriques connues.

t_j sont les paramètres à déterminer.

Si ces grandeurs physiques sont mesurées (y_i^0, \dots, y_n^0), on peut toujours écrire :

$$y_i^0 = y_i^c + \epsilon_i \quad i=1, \dots, n \quad (3.2)$$

Où

ϵ_i représentent les différents résidus de différentes mesures : Soient e_i et β_j les meilleurs estimateurs de ϵ_i et t_j respectivement.

Ajuster les paramètres β_j par la technique des moindres carrés, c'est résoudre le système :

$$\begin{cases} y_i^0 = \sum \beta_j x_{ij} + e_i \\ \sum_{i=1}^n e_i^2 \text{ minimum} \end{cases} \quad (3.3)$$

$\sum e_i^2$ dépend des p paramètres β_j , sa différentielle totale s'écrit :

$$d(\sum_{i=1}^n e_i^2) = \sum_{i=1}^p \frac{\partial(\sum_{i=1}^n e_i^2)}{\partial \beta_i} d\beta_i \quad (3.4)$$

$\sum e_i^2$ est extremum si sa différentielle totale est nulle, donc si

$$\frac{\partial(\sum e_i^2)}{\partial \beta_i} = 0 \quad \forall I=1 \dots p \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\sum e_i^2)}{\partial \beta_I} &= \frac{\partial}{\partial \beta_I} \sum_{i=1}^n \left(y_i^0 - \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij} \right)^2 \\ &= \sum_{i=1}^n (-2x_{ij}) \left(y_i^0 - \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij} \right) \\ &= -2 \left[\sum_{i=1}^n x_{ij} y_i^0 - \sum_{i,j} x_{ij} x_{ij} \beta_j \right] \end{aligned}$$

et l'équation (II. 5) devient :

$$\sum_{i=1}^n x_{ij} y_i^0 = \sum_{i,j} x_{ij} x_{ij} \beta_j \quad (3.6)$$

$\forall I=1 \dots p$

Sous forme matricielle cette dernière équation peut s'écrire :

$$[x]^t (y^0) = [x]^t [x] (\beta) \quad (3.7)$$

d'où on tire la matrice des paramètres :

$$(\beta) = ([x]^t [P] [x])^{-1} [x]^t [P] (y^0) \quad (3.8)$$

$[x]$ est la matrice des x_{ij} n lignes p colonnes.

(y^0) est la matrice – colonne des observées (à n lignes).

(β) est la matrice – colonne des paramètres (à p lignes).

La condition (II. 5) n'est qu'une condition d'extremum, mais on montre qu'elle donne uniquement des minimums de $\sum e_i^2$

Si les mesures sont d'inégales précisions, il est préférable d'utiliser une méthode pondérée. Le même raisonnement donne

$$(\beta) = ([x]^t [P] [x])^{-1} [x]^t [P] (y^0) \quad (3.9)$$

où [p] est la matrice (n ,n) diagonale dont les termes sont les poids statistiques p_i .Si la précision de la $k^{i\text{ème}}$ mesure est plus grande que celles de la $h^{i\text{ème}}$, le poids p_k sera plus grand que p_h .

On montre qu'un estimateur sans biais de la variance des écarts est :

$$\begin{cases} \sigma^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (y_i^0 - y_i^c)^2 \\ \sigma^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n p_i (y_i^0 - y_i^c)^2 \end{cases} \quad (3.10)$$

où n-p est le nombre de degrés de libertés du système (qui doit, bien sûr, être positif). La matrice de variance des paramètres s'écrit :

$$\begin{cases} \text{var}(\beta) = [\theta] = \sigma^2 ([X]^t [X])^{-1} \text{cas non ponderé} \\ \text{var}(\beta) = [\theta] = \sigma^2 ([X]^t [p] [X])^{-1} \text{non ponderé} \end{cases} \quad (3.11)$$

L'écart- type $\Delta\beta_j$ sur un paramètre β_j est estime par :

$$\Delta\beta_j = \sqrt{\theta_{jj}} \quad (3.12)$$

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous allons tout d'abord décrire et schématiser les différents programmes que nous avons utilisés au cours de notre travail.

3-2- Programmes intervenant dans STDS de XTDS

C'est un ensemble des programmes développé à Dijon, pour étudier et analyse les spectres des molécules .Il est basé sur théorie de groupe et le formalisme tensoriel [1].

Ce programme peut être utilisé pour les molécules appartenant aux cinq types de groupe.

- D_{2h} TDS :pour les molécules X_2Y_4 (symétrie D_{2h}) [2]
- C_{2v} TDS :pour les molécules XY_2Z_2 (symétrie C_{2v}) [3]
- C_{4v} TDS :pour les molécules XY_5Z (symétrie C_{4v}) [4]
- HTDS :pour les molécules XY_6 (symétrie octaédrique) [5]
- STDS :pour les molécules XY_4 (symétrie tétraédrique) [6]

La molécule de notre travail appartient au groupe de symétrie tétraédrique donc on utilise le STDS ,notons que l'ordre de représentation de ces programmes dans ce qui suit est l'ordre d'exécution dans la package STDS .

Dans ce qui va suivre ,on représente dans chaque programme la formule de base qu'il utilise .

On a obtenu une version de ce logiciel à partir du site :

<http://www.u-bourgogne.fr/LPUB/shtds.html>

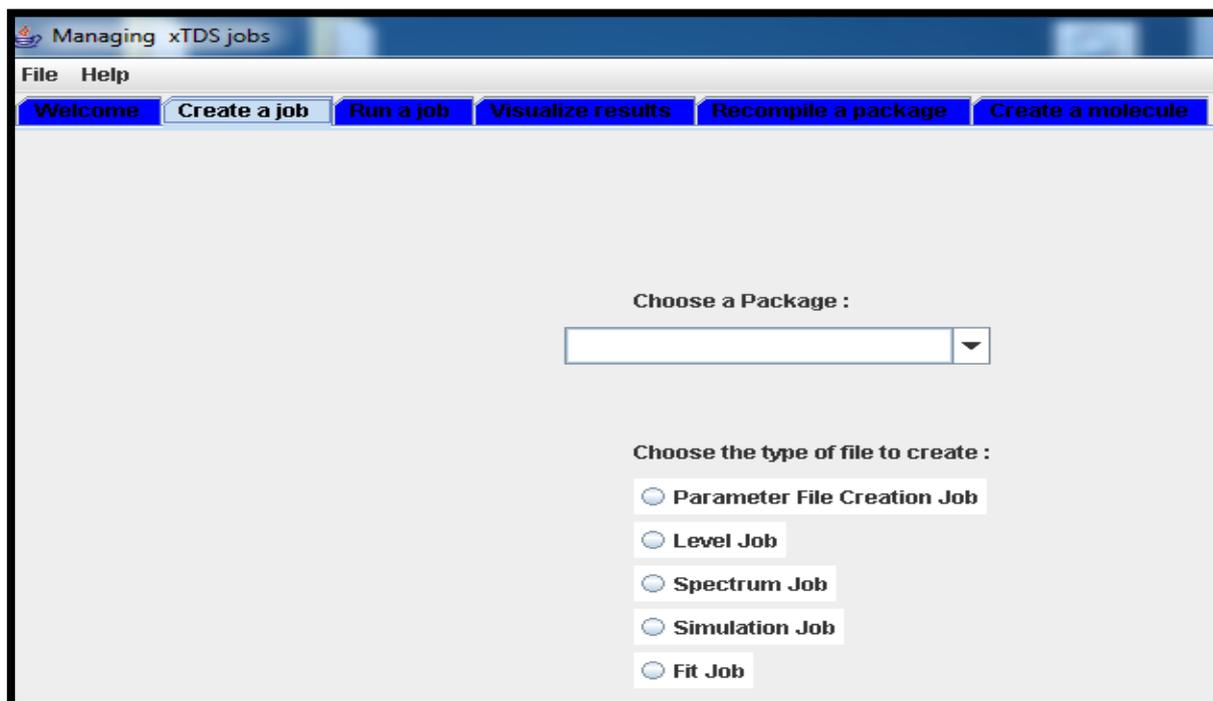


fig 3.1- première fenêtre de l'exécution de XTDS.

- "Paramètre File Création Job" : pour commencer un nouveau projet en créant un fichier de paramètre "blanc" (c'est-à-dire avec la liste correcte pour le problème à étudier, mais avec tout le jeu de valeurs mises à zéro),
- "Level Job" : pour calculer les niveaux d'énergie pour une polyade donnée,
- "Spectrum Job" : pour calculer un spectre,
- "Simulation Job" : pour simuler un spectre de transmission, d'absorption ou Raman,
- "Fit Job" : pour l'ajustement des paramètres de l'hamiltonien c'est-à-dire faire une analyse.^[7]

3-2-1- Fichier de paramètres

Dans un premier temps, un fichier de paramètres est nécessaire. XTDS permet la création d'un job_par. C'est donc un programme en FORTRAN, permettant la création du fichier de paramètre nécessaire. A la création du job, il est demandé de renseigner plusieurs éléments :

- le schéma de polyade.
- la polyade inférieure, et son degré de développement.
- la polyade supérieure et son degré de développement.
- le moment de transition et son degré de développement.

Lors du stage, la polyade inférieure à toujours été 0, (GS). Le degré de développement de la polyade inférieure à toujours été réglé sur 4, et la polyade supérieure sur 6. Il sera calculé les transitions entre la polyade supérieure et la polyade inférieure. Le moment de transition sera polaire pour les analyses en Raman, et dipolaire pour les spectres analysés en infrarouge. Une fois ce job_par créé et exécuté, un fichier de paramètres, est créé. Ce fichier contient les paramètres des bandes rovibrationnelles qui seront utilisés pour la création des spectres. Ce fichier est une structure du fichier de paramètre final. En effet, il est nécessaire d'éditer celui-ci, le job_par mettant tous les paramètres à 0. Le fichier de paramètre ne contient que la structure des bandes sélectionnées par le schéma de polyade initial. Une fois le fichier de paramètre créé, il convient donc de le remplir avec les paramètres déjà connu et publiés dans la littérature ^[8]. Ces paramètres correspondent aux opérateurs nécessaires au calcul de l'Hamiltonien.

File Help

Welcome Create a job Run a job Visualize results Recompile a package Create a molecule

Parameter File Creation for STDS

BASICS

Molecule

New Para. File

Polyad Scheme [P]n = v1+ v2+ v3+ v4

Lower Polyad

Polyad Number

Quanta Limit

Devel. Order

Upper Polyad

Polyad Number

Quanta Limit

Devel. Order

TRANSITION MOMENT

Type

Devel. Order

Reset All Save

fig3.2-La fenêtre de création paramètres

3-2-2-La génération du spectre

Une fois le fichier de paramètres créé, la simulation du spectre peut être initiée. La simulation sera effectuée par l'exécution d'un programme créé toujours sous XTDS, appelé job_sim. Un job_spe est cependant nécessaire au premier. La création du job_spe va demander les mêmes informations que celles données pour le job_par. C'est ici que les informations concernant le spectre à proprement parlé vont être indiquées. En plus du schéma de polyade, il faut indiquer le J maximum (le nombre quantique rotationnel). Il faut également indiquer la fréquence minimum ainsi que la fréquence maximum désirée pour le spectre. C'est ici que l'Hamiltonien est calculé, en fonction des paramètres indiqués dans le fichier de paramètres. Une fois le programme exécuté, il y a création de quatre fichiers : un fichier spectre.xy, ainsi qu'un fichier spectre.t.et aussi les deux fichiers jener x et jener xy. Le fichier spectre.xy est un fichier qui contient la liste des fréquences et des transitions calculées par le job_spe. Le fichier spectre.t contient quant à lui les états et les

paramètres caractérisant le système étudié, puis, la liste des transitions associées. Et le dernier fichier jener contient les énergies.

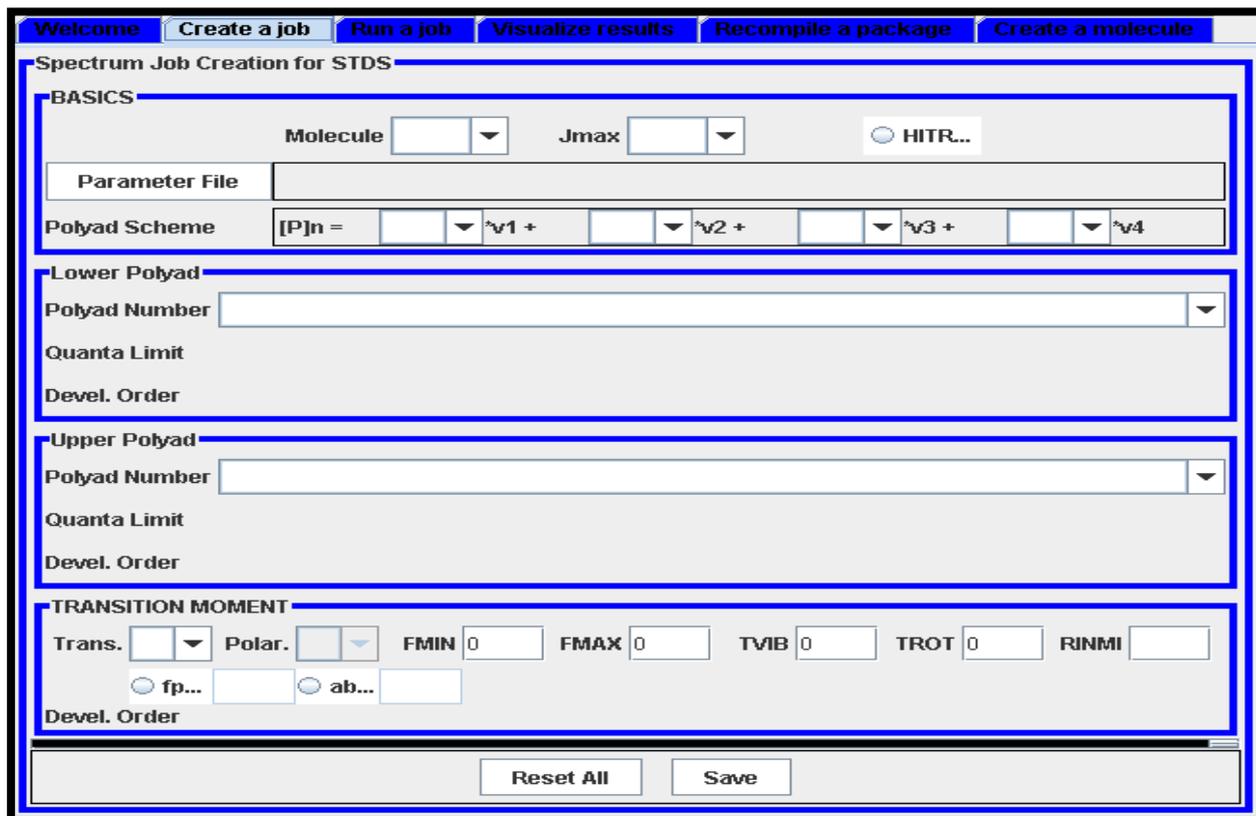


fig 3-3-la fenêtre de création de spectre .

3-2-3- Simulation du spectre

Une fois le job_spe exécuté, les fichiers spectre.xy et spectre.t créés, la simulation du spectre peut être faite. Pour cela, un job_sim doit être créé. Il convient de lui indiquer les mêmes renseignements que précédemment, ainsi que les conditions expérimentales (Pression et température) afin que le spectre soit simulé.. Ce job créant le spectre simulé, il faut également lui indiquer quel type de spectre est désiré. Pour l'étude des bandes en Raman, il est alors nécessaire de choisir le type Raman, et la fonction d'appareil en Dirac. En ce qui concerne l'étude des spectres en infrarouge, le type est alors fixé sur transmission, et la fonction d'appareil sur sinus cardinal.

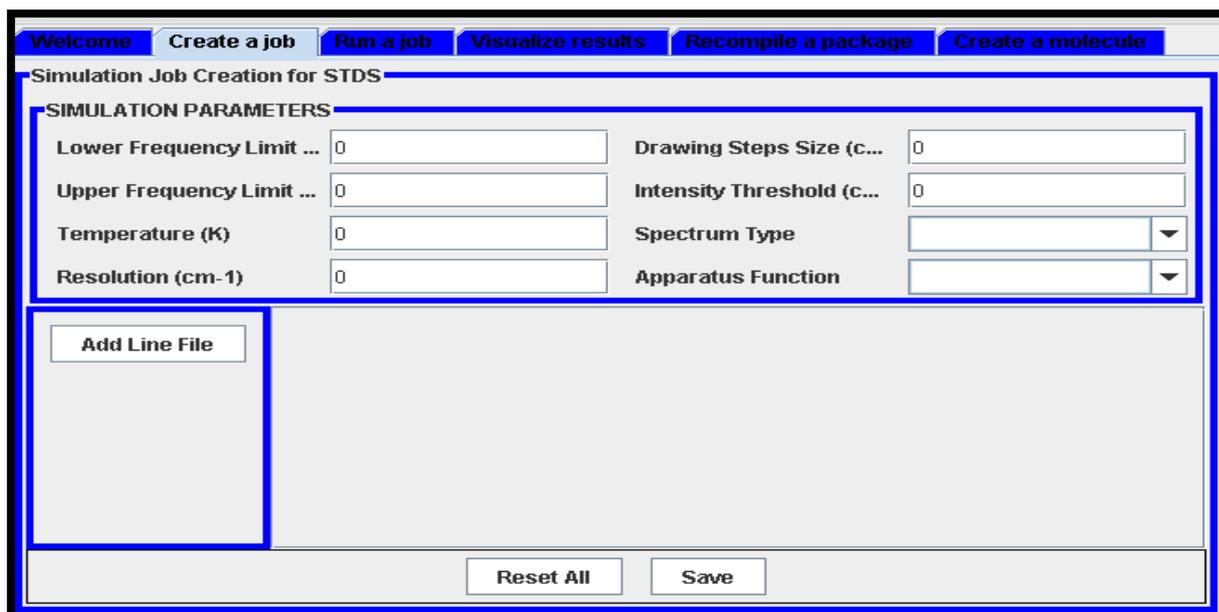


fig3-4- la fenêtre de Simulation du spectre .

3-2-4-Run a jobs : cette partie de logiciel permet de lancer les jobs après avoir créé

le fichier de travail (fichier d'entrée) (job-spe-) son exécution permet d'obtenir :

- **spectr.t** : qui contient toutes les informations sur la molécule (l'intensité de la raie la plus intense, l'intensité de la raie la moins intense, la fréquence minimale du spectre, la fréquence maximale du spectre, l'intensité sommée sur toutes les raies, le nombre des transitions relatif à chaque valeur Jmax) ainsi que le spectre complet.

- **spectr.xy** : qui permet de tracer le graphe.

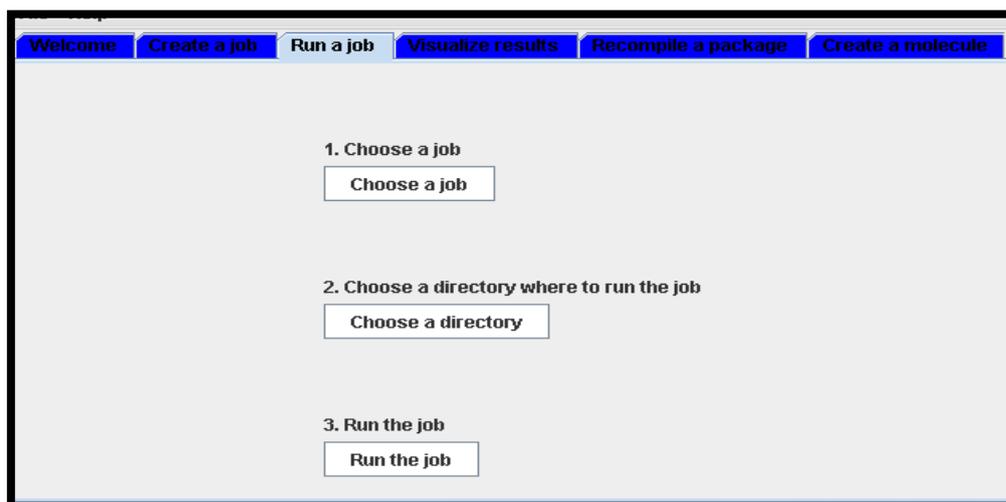


fig 3-5- la troisième fenêtre de l'exécution de XTDS.

3-2-5-Visualize results : cette partie de logiciel permet de tracer le graphe à partir des fichiers de sorties (spectr.t) . Une fois, les jobs fabriqués et exécutés on peut visualiser les résultats sous formes de graphismes et de valeurs numériques.

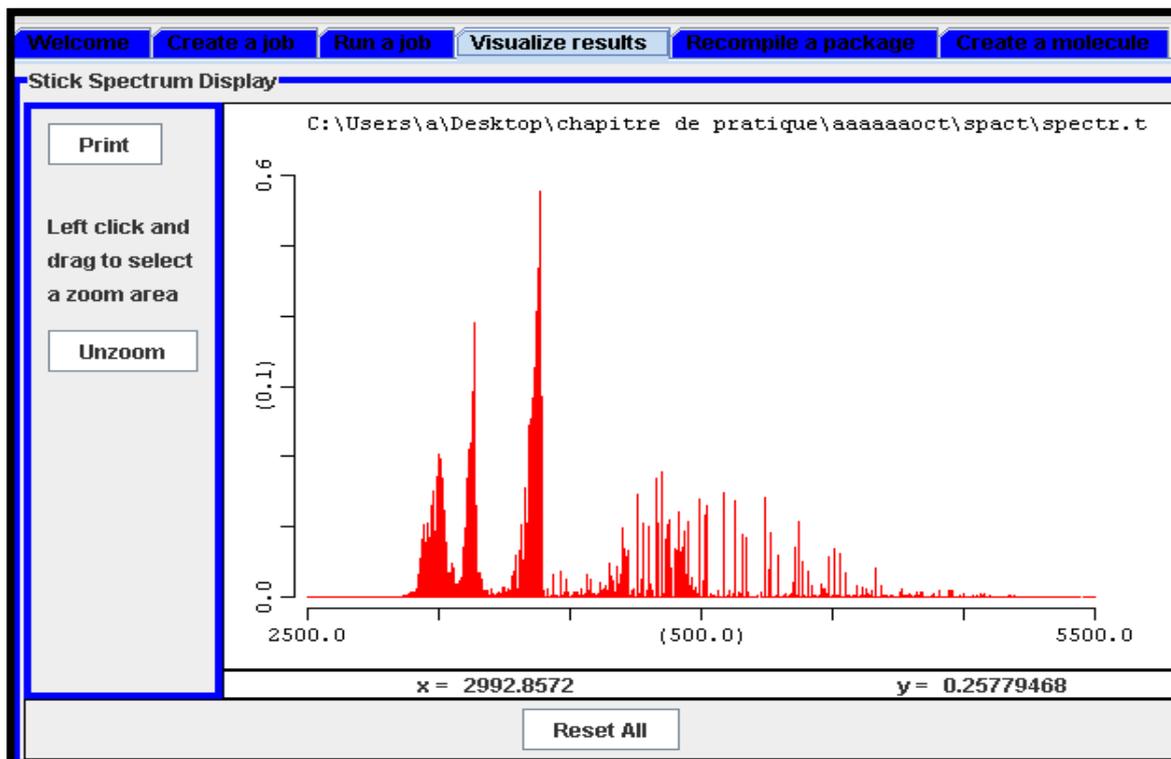


fig3-6- la quatrième fenêtre de l'exécution de XTDS.

3-2-6- Comparaison et attribution

SPVIEW est également un logiciel développé à l'ICB. Celui-ci permet l'affichage des spectres simulés, et des spectres mesurés en laboratoire. Chaque spectre ayant un fichier spectre.t qui lui est associé, contenant la liste des transitions ainsi que leur fréquence, le logiciel va permettre d'effectuer des attributions. En effet, ce logiciel est principalement utilisé pour effectuer des attributions. Chaque spectre est chargé avec son fichier de peaks (spectre.t). Comme il a été dit, chaque fichier spectre.t contient la liste des transitions et des fréquences correspondantes. La comparaison du spectre simulé et du spectre expérimental permet à l'utilisateur d'une part de visualiser les similitudes et différences entre les deux spectres, mais aussi d'attribuer, c'est-à-dire d'associer, une transition à une raie.

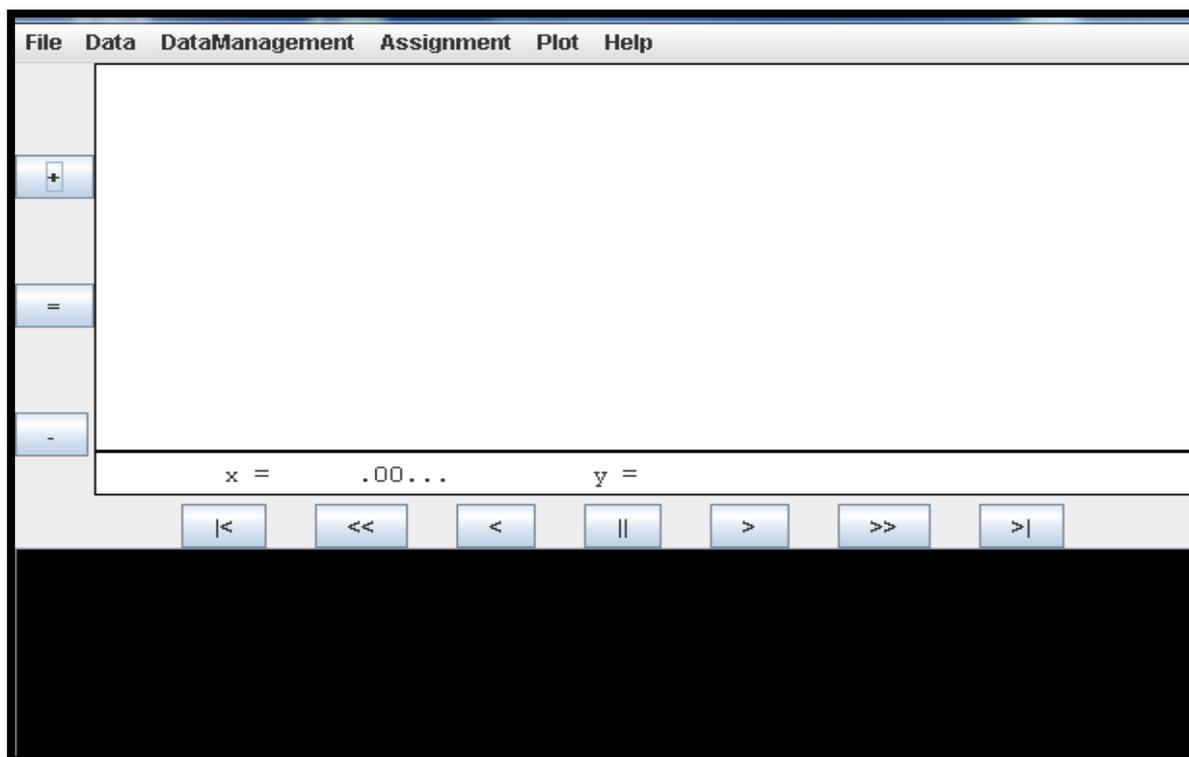


fig3-7 la fenêtre de spview

3-3-Programmes utilisés

3-3-1-Programme de codage des opérateurs rovibrationnel de l'hamiltonien effectif

Ce programme permet de coder les opérateurs rovibrationnels De l'hamiltonien effectif pour une restriction donnée d'une polyade vibrationnelle de type \mathbf{XY}_4 .

Après la lecture des symboles G (les symboles 6C et les facteurs isoscalaires) Ce programme calcule tous les symboles qui entrent dans la formule donnant les éléments matriciels d'un opérateur rovibrationnel de l'hamiltonien . Où :

Les symboles G sont les éléments matriciels qui permettent le passage de la base sphérique à la base cubique.

Après ce calcul, ce programme fait les étapes suivantes :

- Lecture des niveaux vibrationnels.
- codage des sous niveaux vibrationnels.
- détermination des opérateurs de création.
- détermination des opérateurs d'annihilation.

- couplage des opérateurs création, annihilation.
- détermination des opérateurs rotationnels possibles.
- calcul et codage des éléments matriciels rovibrationnels ces éléments seront notés (EMRV).
- Codage des opérateurs rovibrationnels.
- Dimensionnement, détermination des parités et désignation des représentations de T_d Ce programme nommé **HMODEL** peut être schématisé par :



Où :

CTRL : fichier de control qui contient toutes les informations Sur la restriction à étudier. (Fichier d'entrée).

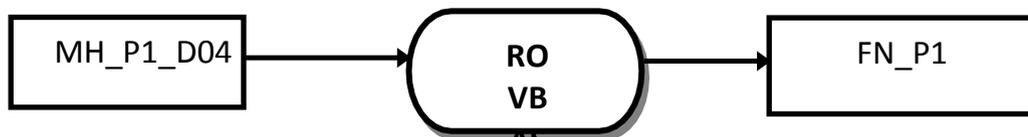
MH_P1_D04: ce fichier contient le codage des opérateurs rovibrationnels. (Fichier de sortie de notre programme).

3-3-2-Programme de codage des fonctions de base

Ce programme fait les étapes suivantes :

- Détermination des indices des fonctions d'ondes des sous espaces J, C.
- Détermination des indices des fonctions d'onde dans le bloc J, C représentant H.
- Placement et dimensionnement des sous espaces dans l'espace total des fonctions d'onde.

Ce programme, nommé **ROVBAS**, peut être schématisé par :



Avec :

MH_P1_D04 : Le fichier d'entrée de ce programme (fichier de sortie Du programme précédent)

FN_P1 : (Fichier de sortie de notre programme).

3-3-3-Programme de calcul et stockage des éléments matriciels non nuls de l'hamiltonien rovibrationnel effectif

Ce programme permet de calculer les éléments matriciels T de l'Hamiltonien. A partir de la formule suivant :

$$\begin{aligned} & \left\langle \left(\Psi_r^{(j,n''C'')} \otimes \Psi_v^{(c'_v)} \right)^{(C)} \parallel T_{\{n_s\} \{m_s\}}^{\Omega(k,n,\Gamma)} \parallel \left(\Psi_r^{(j,n' C')} \otimes \Psi_v^{(c'_v)} \right) \right\rangle = \\ & (-1)^j (-1)^{\Gamma+C+C_r+C'_v} [\Gamma]^{1/2} K \left(\begin{matrix} l \\ n C \end{matrix} \begin{matrix} j'' \\ n'' C'' \end{matrix} \begin{matrix} j' \\ n' C' \end{matrix} \right) \\ & \begin{pmatrix} c'_v & c'_r & c \\ c''_r & c''_v & \Gamma \end{pmatrix} \left(\frac{-4j(j+1)}{\sqrt{3}} \right)^{(\Omega-k)/2} \\ & \left[\frac{k(2j+k+1)!}{(2k-1)!!(2j-k)!} \right]^{1/2} \langle \Psi_v^{(c'_v)} \parallel V^\Gamma \parallel \Psi_v^{(c'_v)} \rangle \end{aligned} \quad (3.13)$$

Ce programme fait les étapes suivantes :

-Lecture des caractéristiques générales à partir des données issues de programme

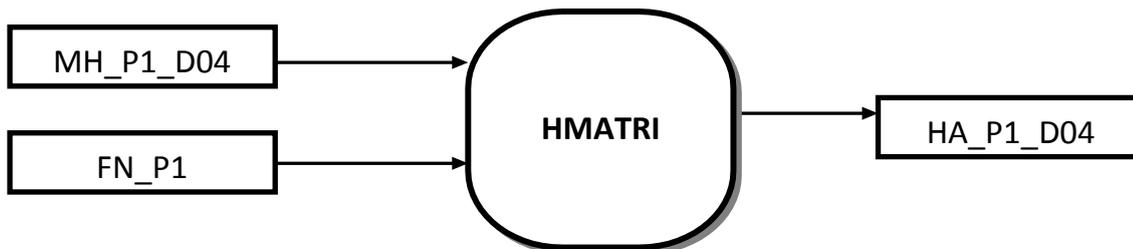
HMODEL.

-Lecture des éléments matriciels réduits.

-Calcul de tous les symboles entrant dans la formule de base

-Stockage de tous les éléments matriciels non nuls de l'hamiltonien rovibrationnel.

Ce programme est nommé **HMATRI** et peut être schématisé par :



Où

MH_P2_D664: fichier de sortie du programme HMODEL.

FN_P2 : fichier contient les éléments matriciels vibrationnels réduits.

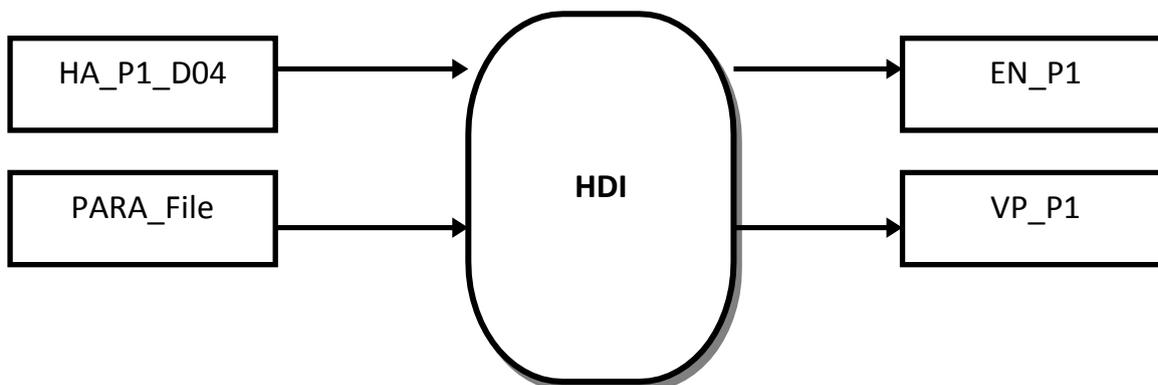
HA_P2_D664 : fichier de sortie, contenant les éléments matriciels non Nuls de l'hamiltonien rovibrationnel.

3-3-4-Programme qui calcule les valeurs et vecteurs propres d'un hamiltonien effectif

Ce programme permet la diagonalisation de la matrice H et le calcul les valeurs propres et les vecteurs propres, en effectuant les étapes suivants :

- Lecture des paramètres.
- par diagonalisation on détermine les valeurs et les vecteurs qui permettent cette diagonalisation.

Ce programme est nommé **HDI** et peut être schématisé par :



Où :

HA_P1_D04: le fichier de sortie du programme précédent.

PARA_File: fichier d'entrée qui contient tous les paramètres de l'hamiltonien.

EN_P1 : fichier de sortie qui contient les valeurs propres.

VP_P1 : fichier de sortie qui contient les vecteurs propres de l'hamiltonien.

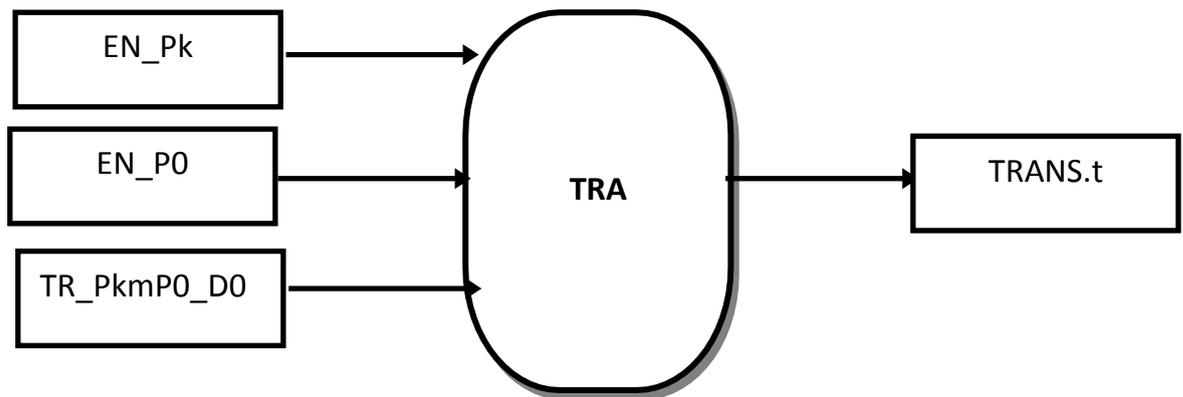
3-3-5-Programme de calcul du spectre (fréquences et moment de transition

Ce programme permet de calculer les fréquences et les éléments matriciels réduits du moment de la transition.

Passant par les étapes suivantes :

- Lecture des paramètres de H.
- Lecture et stockage des paramètres du moment de transition.

Ce programme est nommé **TRA** et peut être schématisé par :



Où :

EN_PO : fichier contenant les valeurs propres de niveau P0(fichier d'entrer).

EN_Pk : fichier contenant les valeurs propres de niveau P1(fichier d'entrer).

TR_PkmPO_D0 : fichier contenant les éléments matriciels non

Nuls du moment de transition (fichier d'entrer)

TRANS.t : fichier contient les fréquences et les éléments matriciels réduits du moment de la transition (fichier de sortie).

3-3-6-Programme qui calcule le spectre de transition

Ce programme est nommé **SPECT** permet de calculer les intensités de transitions rovibrationnelles.

Nous pouvons le schématiser par :



Où :

Trans.t : fichier de sortie du programme TRA.

PREDIC_Spect : fichier contient la prédiction totale du spectre de la bande (P0_Pk) (fichier de sortie).

Les références :

- [1] " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne .
Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation Dijon
- [2] V. Boudon, J.-P. Champion, T. Gabard, M. Loete, F. Michelot, G. Pierre,
M. Rotger, Ch. Wenger and M. Rey, J. Mol. Spectrosc., 228, 620-634 (2003)
- [3] Ch. Wenger and J.-P. Champion, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer,
59, 471-480 (1998)
- [4] Ch. Wenger, V. Boudon, J.-P. Champion and G. Pierre, J. Quant.
Spectrosc. Radiat. Transfer, 66, 1-16 (2000)
- [5] Ch. Wenger, M. Rotger and V. Boudon, J. Quant. Spectrosc. Radiat.
Transfer, 93, 429-446 (2005)
- [6] Ch. Wenger, M. Rotger and V. Boudon, J. Quant. Spectrosc. Radiat.
Transfer, 74, 621-636 (2002)
- [7] Ch. Wenger, W. Raballand, M. Rotger and V. Boudon, J. Quant.
Spectrosc. Radiat. Transfer, 95, 521-538 (2005)
- [8] Lorono M.A. et al, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative
Transfer, 2010; 111: 2151. 14 .

CHAPITRE 4

ANALYSE DES RAIES DE TRANSITIONS

Prédiction de l'octade à partir de la pentade :

Introduction

Valentin et al. ^[1] ont enregistré et analysés les nombres d'ondes des transitions rovibrationnelles entre le niveau de base (GS ou P_0) et la Diade (ν_2, ν_4) ou P_1 de la molécule $^{12}\text{CD}_4$. et Poussigue et al. ^[2] ont fait le même travail, mais pour les transitions entre GS et la Pentade ($2\nu_4, \nu_2+\nu_4, \nu_1, 2\nu_2, \nu_3$) ou P_2 .

Ces données expérimentales, ajoutées à celles de GS-GS, ont permis d'analyser simultanément les

Trois poliades et de déterminer 125 paramètres propres à la Pentade .dans des études antérieures

Le spectre de l'Octade ($3\nu_4, \nu_2+2\nu_4, \nu_1+\nu_4, \nu_3+\nu_4, 2\nu_2+\nu_4, \nu_1+\nu_2, \nu_2+\nu_3, 3\nu_2$) s'étend de 3000 cm^{-1} à 3500 cm^{-1} .Puisque on a pas en notre possession un spectre expérimental sur cette région, nous avons voulu montrer comment et à partir des paramètres de l'Hamiltonien propre à la Pentade ,prédire le spectre de l'Octade .

En effet dans la prédiction de l'Octade, ou 459 paramètres relatifs au développement de l'Hamiltonien propre à l'Octade, 72 paramètres sont exactement ceux relatifs à la Diade et 206 de la Pentade.

Dans ce chapitre, nous allons montrer comment la prédiction de l'Octade peut être faite sur la base de la connaissance des paramètres de la Diade et Pentade .

Modèle tensoriel de l'Hamiltonien propre à l'Octade

Pour pouvoir comprendre l'écriture de l'Hamiltonien relative à l'Octade, rappelons quelques équations (déjà données auparavant) et essayons de les réécrire pour le cas particulier de l'Octade. Ainsi pour les molécules XY_4 pour lesquels les niveaux vibrationnels sont

regroupés en une série de poliades P_k ($k = 0 \dots, n$). L'opérateur Hamiltonien effectif est construit de la façon donnée par l'équation (III-3) dans laquelle chaque terme, $\tilde{\mathcal{H}}_{\{P_k\}}$, contient les opérateurs rovibrationnels déjà définits auparavant et chaque terme est écrit comme une combinaison linéaire des opérateurs rovibrationnels $T_{\{s\}\{\acute{s}\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{\acute{v}}}$.

Puisque ce chapitre est relatif à la prédiction du spectre de l'Octade ou P_3 ($3\nu_4, \nu_2+2\nu_4, \nu_1+\nu_4, \nu_3+\nu_4, 2\nu_2+\nu_4, \nu_1+\nu_2, \nu_2+\nu_3, 3\nu_2$), l'Hamiltonien effectif relative à cette Poliade s'écrit:

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{\langle \text{Octad} \rangle} &= \tilde{H}_{\{P_0\}}^{\langle P_3 \rangle} + \tilde{H}_{\{P_1\}}^{\langle P_3 \rangle} + \tilde{H}_{\{P_2\}}^{\langle P_3 \rangle} + \tilde{H}_{\{P_3\}}^{\langle P_3 \rangle} \\ &= \tilde{H}_{\{Gs\}}^{\langle \text{Octad} \rangle} + \tilde{H}_{\{Dyad\}}^{\langle \text{Octad} \rangle} + \tilde{H}_{\{Pentad\}}^{\langle \text{Octad} \rangle} + \tilde{H}_{\{\text{Octad}\}}^{\langle \text{Octad} \rangle} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Ou :

$$\tilde{H}_{\{P_3\}} = \sum_{i=1} \tilde{t}_i \otimes T_i \quad (4.2)$$

Ou l'indice i représente l'ensemble des caractéristiques rovibrationnels des opérateurs et donc des paramètres.

Le développement de l'Hamiltonien propres à l'Octade P_3 , et développé jusqu'à l'ordre 4, contient 456 opérateurs dont les caractéristiques rovibrationnels sont reportés dans le **tableau**

.

Les paramètres de la pentade sont donnés dans le **tableau 4.1** suivant :

i	$\Omega(K,n\Gamma)$	ns Γ_1	ms Γ_2	Γ	Hmn	Value/cm-1	St.Dev./cm-1
1	2(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	2	0.26326527960E+01	0.4903346E-03
2	4(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	4	-0.27089904877E-04	0.2017884E-05
3	4(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	4	-0.74026586532E-06	0.1456848E-06
4	6(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	6	0.69400000000E-09	0.3000000E-10
5	6(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	6	-0.20080100000E-10	0.9100000E-14
6	6(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1	6	-0.64303939420E-11	0.1800000E-14
7	8(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	8	0.10400000000E-12	0.6200000E-13
8	8(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	8	-0.52420443010E-15	0.4500000E-17
9	8(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1	8	-0.34681352190E-15	0.1600000E-17
10	8(8,0A1)	0000A1	0000A1	A1	8	-0.28948687670E-16	0.3400000E-18
11	0(0,0A1)	0100 ^E	0100 ^E	A1	20	0.10916510866E+04	0.1480069E-01

12	2(0,0A1)	0100 ^E	0100 ^E	A1	22	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
13	2(2,0E)	0100 ^E	0100 ^E	E	22	-0.96491466981E-02	0.4446286E-03
14	3(3,0A2)	0100 ^E	0100 ^E	A2	23	-0.89229758962E-05	0.9894212E-05
15	4(0,0A1)	0100 ^E	0100 ^E	A1	24	0.23916565120E-06	0.7834779E-05
16	4(2,0E)	0100 ^E	0100 ^E	E	24	-0.60936102744E-06	0.3144485E-05
17	4(4,0A1)	0100 ^E	0100 ^E	A1	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
18	4(4,0E)	0100 ^E	0100 ^E	E	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
19	5(3,0A2)	0100 ^E	0100 ^E	A2	25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
20	6(0,0A1)	0100 ^E	0100 ^E	A1	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
21	6(2,0E)	0100 ^E	0100 ^E	E	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
22	6(4,0A1)	0100 ^E	0100 ^E	A1	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
23	6(4,0E)	0100 ^E	0100E	E	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
24	6(6,0A1)	0100 ^E	0100E	A1	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
25	6(6,0E)	0100 ^E	0100E	E	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
26	1(1,0F1)	0100 ^E	0001F2	F1	21	-0.52810706587E+01	0.1373106E-01
27	2(2,0F2)	0100 ^E	0001F2	F2	22	-0.18007464387E-01	0.8492761E-03
28	3(1,0F1)	0100 ^E	0001F2	F1	23	-0.94888548392E-04	0.1430588E-03
29	3(3,0F1)	0100 ^E	0001F2	F1	23	0.66106028643E-05	0.1903791E-04
30	3(3,0F2)	0100 ^E	0001F2	F2	23	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
31	4(2,0F2)	0100 ^E	0001F2	F2	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
32	4(4,0F1)	0100 ^E	0001F2	F1	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
33	4(4,0F2)	0100 ^E	0001F2	F2	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
34	5(1,0F1)	0100 ^E	0001F2	F1	25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
35	5(3,0F1)	0100 ^E	0001F2	F1	25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
36	5(3,0F2)	0100 ^E	0001F2	F2	25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
37	5(5,0F1)	0100 ^E	0001F2	F1	25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
38	5(5,1F1)	0100 ^E	0001F2	F1	25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
39	5(5,0F2)	0100 ^E	0001F2	F2	25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
40	6(2,0F2)	0100 ^E	0001F2	F2	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
41	6(4,0F1)	0100 ^E	0001F2	F1	26	-0.16752489130E-08	0.6523608E-08
42	6(4,0F2)	0100 ^E	0001F2	F2	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
43	6(6,0F1)	0100 ^E	0001F2	F1	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
44	6(6,0F2)	0100 ^E	0001F2	F2	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
45	6(6,1F2)	0100 ^E	0001F2	F2	26	-0.67084643542E-10	0.4046364E-08
46	0(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	20	0.99787188492E+03	0.1059679E-01
47	1(1,0F1)	0001F2	0001F2	F1	21	0.38430946534E+01	0.4359942E-02
48	2(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	22	-0.17135282130E-03	0.3074709E-03
49	2(2,0E)	0001F2	0001F2	E	22	-0.31252465637E-02	0.4584586E-03
50	2(2,0F2)	0001F2	0001F2	F2	22	-0.10991748195E-01	0.4623523E-03
51	3(1,0F1)	0001F2	0001F2	F1	23	0.59757020528E-04	0.3781475E-04
52	3(3,0F1)	0001F2	0001F2	F1	23	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
53	4(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	24	-0.80622496210E-06	0.5349171E-05
54	4(2,0E)	0001F2	0001F2	E	24	0.16320239080E-07	0.1949684E-05
55	4(2,0F2)	0001F2	0001F2	F2	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
56	4(4,0A1)	0001F2	0001F2	A1	24	-0.11519724697E-06	0.4138077E-06
57	4(4,0E)	0001F2	0001F2	E	24	-0.20822233200E-06	0.3441553E-05

58	4(4,0F2)	0001F2	0001F2	F2	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
59	5(1,0F1)	0001F2	0001F2	F1	25	0.14815872951E-07	0.5543045E-07
60	5(3,0F1)	0001F2	0001F2	F1	25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
61	5(5,0F1)	0001F2	0001F2	F1	25	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
62	5(5,1F1)	0001F2	0001F2	F1	25	0.13905622387E-07	0.8284220E-07
63	6(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
64	6(2,0E)	0001F2	0001F2	E	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
65	6(2,0F2)	0001F2	0001F2	F2	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
66	6(4,0A1)	0001F2	0001F2	A1	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
67	6(4,0E)	0001F2	0001F2	E	26	0.10588031531E-08	0.6717666E-08
68	6(4,0F2)	0001F2	0001F2	F2	26	0.13760677002E-09	0.5633155E-08
69	6(6,0A1)	0001F2	0001F2	A1	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
70	6(6,0E)	0001F2	0001F2	E	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
71	6(6,0F2)	0001F2	0001F2	F2	26	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
72	6(6,1F2)	0001F2	0001F2	F2	26	-0.43151904823E-09	0.2878009E-08
73	0(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1	20	0.20710590765E+04	0.3646922E+00
74	2(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1	22	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
75	4(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
76	4(4,0A1)	1000A1	1000A1	A1	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
77	2(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2	22	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
78	3(3,0F2)	1000A1	0010F2	F2	23	0.27019643707E-03	0.4406532E-02
79	4(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
80	4(4,0F2)	1000A1	0010F2	F2	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
81	0(0,0A1)	1000A1	0200A1	A1	30	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
82	2(0,0A1)	1000A1	0200A1	A1	32	-0.41230009302E-02	0.3666976E-01
83	2(2,0E)	1000A1	0200 ^E	E	32	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
84	1(1,0F1)	1000A1	0101F1	F1	31	0.34874760975E+00	0.1291453E+00
85	3(1,0F1)	1000A1	0101F1	F1	33	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
86	3(3,0F1)	1000A1	0101F1	F1	33	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
87	2(2,0F2)	1000A1	0101F2	F2	32	-0.21797111152E-01	0.2108111E-01
88	3(3,0F2)	1000A1	0101F2	F2	33	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
89	0(0,0A1)	1000A1	0002A1	A1	30	0.56602053960E+02	0.2719758E+00
90	2(0,0A1)	1000A1	0002A1	A1	32	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
91	2(2,0E)	1000A1	0002 ^E	E	32	-0.31693539518E-02	0.2718077E-01
92	2(2,0F2)	1000A1	0002F2	F2	32	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
93	3(3,0F2)	1000A1	0002F2	F2	33	-0.66701918374E-03	0.3020642E-02
94	0(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	20	0.22563158553E+04	0.2909903E+02
95	1(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1	21	0.22233462368E+01	0.1718889E+01
96	2(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	22	-0.13885183191E-01	0.1312679E-01
97	2(2,0E)	0010F2	0010F2	E	22	0.39581176509E-02	0.1348261E-01
98	2(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2	22	-0.20732792628E-02	0.6172279E-02
99	3(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1	23	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
100	3(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1	23	-0.26444458592E-04	0.1349147E-03
101	4(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
102	4(2,0E)	0010F2	0010F2	E	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
103	4(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00

104	4(4,0A1)	0010F2	0010F2	A1	24	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
105	4(4,0E)	0010F2	0010F2	E	24	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
106	4(4,0F2)	0010F2	0010F2	F2	24	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
107	2(2,0F2)	0010F2	0200A1	F2	32	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
108	3(3,0F2)	0010F2	0200A1	F2	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
109	1(1,0F1)	0010F2	0200 ^E	F1	31	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
110	2(2,0F2)	0010F2	0200 ^E	F2	32	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
111	3(1,0F1)	0010F2	0200 ^E	F1	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
112	3(3,0F1)	0010F2	0200 ^E	F1	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
113	3(3,0F2)	0010F2	0200 ^E	F2	33	0.11019526919E-03	0.7131073E-03
114	1(1,0F1)	0010F2	0101F1	F1	31	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
115	2(2,0E)	0010F2	0101F1	E	32	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
116	2(2,0F2)	0010F2	0101F1	F2	32	-0.20975205589E-01	0.4532452E-01
117	3(1,0F1)	0010F2	0101F1	F1	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
118	3(3,0A2)	0010F2	0101F1	A2	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
119	3(3,0F1)	0010F2	0101F1	F1	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
120	3(3,0F2)	0010F2	0101F1	F2	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
121	0(0,0A1)	0010F2	0101F2	A1	30	-0.39298859467E+02	0.1090063E+02
122	1(1,0F1)	0010F2	0101F2	F1	31	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
123	2(0,0A1)	0010F2	0101F2	A1	32	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
124	2(2,0E)	0010F2	0101F2	E	32	-0.12740328092E-01	0.2668814E-01
125	2(2,0F2)	0010F2	0101F2	F2	32	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
126	3(1,0F1)	0010F2	0101F2	F1	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
127	3(3,0F1)	0010F2	0101F2	F1	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
128	3(3,0F2)	0010F2	0101F2	F2	33	-0.24938941925E-03	0.2712367E-02
129	2(2,0F2)	0010F2	0002A1	F2	32	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
130	3(3,0F2)	0010F2	0002A1	F2	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
131	1(1,0F1)	0010F2	0002 ^E	F1	31	-0.25540459764E+00	0.1882697E+01
132	2(2,0F2)	0010F2	0002 ^E	F2	32	-0.23390094743E-01	0.4507305E-01
133	3(1,0F1)	0010F2	0002 ^E	F1	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
134	3(3,0F1)	0010F2	0002 ^E	F1	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
135	3(3,0F2)	0010F2	0002 ^E	F2	33	-0.71969312424E-05	0.6456194E-03
136	0(0,0A1)	0010F2	0002F2	A1	30	-0.29808938719E+02	0.4659362E+02
137	1(1,0F1)	0010F2	0002F2	F1	31	0.14179479540E+01	0.2735526E+01
138	2(0,0A1)	0010F2	0002F2	A1	32	0.96679643429E-02	0.1989257E-01
139	2(2,0E)	0010F2	0002F2	E	32	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
140	2(2,0F2)	0010F2	0002F2	F2	32	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
141	3(1,0F1)	0010F2	0002F2	F1	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
142	3(3,0F1)	0010F2	0002F2	F1	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
143	3(3,0F2)	0010F2	0002F2	F2	33	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
144	0(0,0A1)	0200A1	0200A1	A1	40	-0.11708782657E+01	0.3095592E+00
145	2(0,0A1)	0200A1	0200A1	A1	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
146	2(2,0E)	0200A1	0200 ^E	E	42	-0.21901661674E-02	0.3401127E-02
147	0(0,0A1)	0200E	0200 ^E	A1	40	-0.76179154995E+00	0.1666694E+00
148	2(0,0A1)	0200E	0200 ^E	A1	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
149	2(2,0E)	0200E	0200 ^E	E	42	0.73708944856E-02	0.8738776E-02

150	1(1,0F1)	0200A1	0101F1	F1	41	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
151	2(2,0F2)	0200A1	0101F2	F2	42	-0.17326103363E-01	0.3414897E-01
152	1(1,0F1)	0200E	0101F1	F1	41	0.13577924430E+00	0.2519848E+00
153	2(2,0F2)	0200E	0101F1	F2	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
154	1(1,0F1)	0200E	0101F2	F1	41	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
155	2(2,0F2)	0200E	0101F2	F2	42	0.13468343401E-01	0.1948359E-01
156	0(0,0A1)	0200A1	0002A1	A1	40	0.13027645373E+01	0.5892728E+01
157	2(0,0A1)	0200A1	0002A1	A1	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
158	2(2,0E)	0200A1	0002 ^E	E	42	-0.63396302493E-02	0.7294768E-01
159	2(2,0F2)	0200A1	0002F2	F2	42	-0.30506363998E-01	0.6943915E-01
160	2(2,0E)	0200E	0002A1	E	42	-0.51777271353E-02	0.7898404E-01
161	0(0,0A1)	0200E	0002 ^E	A1	40	0.23452375481E+01	0.3928147E+01
162	2(0,0A1)	0200E	0002 ^E	A1	42	0.44130510220E-02	0.3572504E-01
163	2(2,0E)	0200E	0002 ^E	E	42	0.32616703049E-02	0.3774083E-01
164	1(1,0F1)	0200E	0002F2	F1	41	-0.30631006615E+00	0.1291914E+01
165	2(2,0F2)	0200E	0002F2	F2	42	-0.10049057234E-01	0.3289241E-01
166	0(0,0A1)	0101F1	0101F1	A1	40	0.13759713629E+01	0.1759281E+00
167	1(1,0F1)	0101F1	0101F1	F1	41	-0.18600956924E-01	0.5189589E-01
168	2(0,0A1)	0101F1	0101F1	A1	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
169	2(2,0E)	0101F1	0101F1	E	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
170	2(2,0F2)	0101F1	0101F1	F2	42	0.11357171325E-01	0.1002959E-01
171	1(1,0F1)	0101F1	0101F2	F1	41	-0.65577647274E-01	0.5749088E-01
172	2(2,0E)	0101F1	0101F2	E	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
173	2(2,0F2)	0101F1	0101F2	F2	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
174	0(0,0A1)	0101F2	0101F2	A1	40	0.19725660435E+01	0.5181372E+01
175	1(1,0F1)	0101F2	0101F2	F1	41	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
176	2(0,0A1)	0101F2	0101F2	A1	42	-0.32728902754E-02	0.5712533E-02
177	2(2,0E)	0101F2	0101F2	E	42	0.57257976835E-02	0.1687946E-01
178	2(2,0F2)	0101F2	0101F2	F2	42	-0.78990496102E-03	0.6800351E-02
179	1(1,0F1)	0101F1	0002A1	F1	41	0.14777301813E+00	0.2789759E+00
180	1(1,0F1)	0101F1	0002 ^E	F1	41	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
181	2(2,0F2)	0101F1	0002 ^E	F2	42	-0.82890396824E-02	0.1469336E-01
182	1(1,0F1)	0101F1	0002F2	F1	41	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
183	2(2,0E)	0101F1	0002F2	E	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
184	2(2,0F2)	0101F1	0002F2	F2	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
185	2(2,0F2)	0101F2	0002A1	F2	42	0.19936658911E-01	0.4573292E-01
186	1(1,0F1)	0101F2	0002 ^E	F1	41	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
187	2(2,0F2)	0101F2	0002 ^E	F2	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
188	0(0,0A1)	0101F2	0002F2	A1	40	-0.24115925519E+01	0.1258413E+02
189	1(1,0F1)	0101F2	0002F2	F1	41	-0.46209011448E+00	0.9576535E+00
190	2(0,0A1)	0101F2	0002F2	A1	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
191	2(2,0E)	0101F2	0002F2	E	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
192	2(2,0F2)	0101F2	0002F2	F2	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
193	0(0,0A1)	0002A1	0002A1	A1	40	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
194	2(0,0A1)	0002A1	0002A1	A1	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00
195	2(2,0E)	0002A1	0002 ^E	E	42	0.0000000000E+00	0.0000000E+00

196	2(2,0F2)	0002A1	0002F2	F2	42	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
197	0(0,0A1)	0002E	0002 ^E	A1	40	0.10779686038E+01	0.1834421E+00
198	2(0,0A1)	0002E	0002 ^E	A1	42	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
199	2(2,0E)	0002E	0002 ^E	E	42	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
200	1(1,0F1)	0002E	0002F2	F1	41	0.17722032158E+00	0.4693946E+00
201	2(2,0F2)	0002E	0002F2	F2	42	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
202	0(0,0A1)	0002F2	0002F2	A1	40	-0.95948441377E+01	0.2864264E+02
203	1(1,0F1)	0002F2	0002F2	F1	41	-0.62047708528E+00	0.1705249E+01
204	2(0,0A1)	0002F2	0002F2	A1	42	-0.15119700968E-02	0.1390470E-01
205	2(2,0E)	0002F2	0002F2	E	42	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
206	2(2,0F2)	0002F2	0002F2	F2	42	0.00000000000E+00	0.0000000E+00

Tab.4.1. Les paramètres de la pentade de la molécule ¹²CD₄

i	Ω (K, nΓ)	n _s Γ ₁	m _s Γ ₂	Γ	i	Ω (K, nΓ)	n _s Γ ₁	m _s Γ ₂	Γ	i	Ω (K, nΓ)	n _s Γ ₁	m _s Γ ₂	Γ
1	2(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	154	1(1,0F1)	0200E	0101F2	F1	307	0(0,0A1)	0110F2	0011F2	A1
2	4(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	155	2(2,0F2)	0200E	0101F2	F2	308	1(1,0F1)	0110F2	0011F2	F1
3	4(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	156	0(0,0A1)	0200A1	0002A1	A1	309	2(0,0A1)	0110F2	0011F2	A1
4	6(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	157	2(0,0A1)	0200A1	0002A1	A1	310	2(2,0E)	0110F2	0011F2	E
5	6(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	158	2(2,0E)	0200A1	0002E	E	311	2(2,0F2)	0110F2	0011F2	F2
6	6(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1	159	2(2,0F2)	0200A1	0002F2	F2	312	1(1,0F1)	0110F1	0300E	F1
7	8(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	160	2(2,0E)	0200E	0002A1	E	313	1(1,0F1)	0110F1	0300A1	F1
8	8(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	161	0(0,0A1)	0200E	0002E	A1	314	1(1,0F1)	0110F2	0300E	F1
9	8(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1	162	2(0,0A1)	0200E	0002E	A1	315	1(1,0F1)	0110F2	0300A2	F1
10	8(8,0A1)	0000A1	0000A1	A1	163	2(2,0E)	0200E	0002E	E	316	1(1,0F1)	0110F1	0201F2	F1
11	0(0,0A1)	0100E	0100E	A1	164	1(1,0F1)	0200E	0002F2	F1	317	0(0,0A1)	0110F1	0201F1	A1
12	2(0,0A1)	0100E	0100E	A1	165	2(2,0F2)	0200E	0002F2	F2	318	1(1,0F1)	0110F1	0201F1	F1
13	2(2,0E)	0100E	0100E	E	166	0(0,0A1)	0101F1	0101F1	A1	319	1(1,0F1)	0110F1	0201F2	F1
14	3(3,0A2)	0100E	0100E	A2	167	1(1,0F1)	0101F1	0101F1	F1	320	0(0,0A1)	0110F2	0201F2	A1
15	4(0,0A1)	0100E	0100E	A1	168	2(0,0A1)	0101F1	0101F1	A1	321	1(1,0F1)	0110F2	0201F2	F1
16	4(2,0E)	0100E	0100E	E	169	2(2,0E)	0101F1	0101F1	E	322	1(1,0F1)	0110F2	0201F1	F1
17	4(4,0A1)	0100E	0100E	A1	170	2(2,0F2)	0101F1	0101F1	F2	323	0(0,0A1)	0110F2	0201F2	A1
18	4(4,0E)	0100E	0100E	E	171	1(1,0F1)	0101F1	0101F2	F1	324	1(1,0F1)	0110F2	0201F2	F1
19	5(3,0A2)	0100E	0100E	A2	172	2(2,0E)	0101F1	0101F2	E	325	1(1,0F1)	0110F1	0102E	F1
20	6(0,0A1)	0100E	0100E	A1	173	2(2,0F2)	0101F1	0101F2	F2	326	1(1,0F1)	0110F1	0102A1	F1
21	6(2,0E)	0100E	0100E	E	174	0(0,0A1)	0101F2	0101F2	A1	327	1(1,0F1)	0110F1	0102E	F1
22	6(4,0A1)	0100E	0100E	A1	175	1(1,0F1)	0101F2	0101F2	F1	328	0(0,0A1)	0110F1	0102F1	A1

23	6(4,0E)	0100E	0100E	E	176	2(0,0A1)	0101F2	0101F2	A1	329	1(1,0F1)	0110F1	0102F1	F1
24	6(6,0A1)	0100E	0100E	A1	177	2(2,0E)	0101F2	0101F2	E	330	1(1,0F1)	0110F1	0102F2	F1
25	6(6,0E)	0100E	0100E	E	178	2(2,0F2)	0101F2	0101F2	F2	331	1(1,0F1)	0110F2	0102E	F1
26	1(1,0F1)	0100E	0001F2	F1	179	1(1,0F1)	0101F1	0002A1	F1	332	1(1,0F1)	0110F2	0102A2	F1
27	2(2,0F2)	0100E	0001F2	F2	180	1(1,0F1)	0101F1	0002E	F1	333	1(1,0F1)	0110F2	0102E	F1
28	3(1,0F1)	0100E	0001F2	F1	181	2(2,0F2)	0101F1	0002E	F2	334	1(1,0F1)	0110F2	0102F1	F1
29	3(3,0F1)	0100E	0001F2	F1	182	1(1,0F1)	0101F1	0002F2	F1	335	0(0,0A1)	0110F2	0102F2	A1
30	3(3,0F2)	0100E	0001F2	F2	183	2(2,0E)	0101F1	0002F2	E	336	1(1,0F1)	0110F2	0102F2	F1
31	4(2,0F2)	0100E	0001F2	F2	184	2(2,0F2)	0101F1	0002F2	F2	337	1(1,0F1)	0110F1	0003F2	F1
32	4(4,0F1)	0100E	0001F2	F1	185	2(2,0F2)	0101F2	0002A1	F2	338	1(1,0F1)	0110F1	0003A1	F1
33	4(4,0F2)	0100E	0001F2	F2	186	1(1,0F1)	0101F2	0002E	F1	339	0(0,0A1)	0110F1	0003F1	A1
34	5(1,0F1)	0100E	0001F2	F1	187	2(2,0F2)	0101F2	0002E	F2	340	1(1,0F1)	0110F1	0003F1	F1
35	5(3,0F1)	0100E	0001F2	F1	188	0(0,0A1)	0101F2	0002F2	A1	341	1(1,0F1)	0110F1	0003F2	F1
36	5(3,0F2)	0100E	0001F2	F2	189	1(1,0F1)	0101F2	0002F2	F1	342	0(0,0A1)	0110F2	0003F2	A1
37	5(5,0F1)	0100E	0001F2	F1	190	2(0,0A1)	0101F2	0002F2	A1	343	1(1,0F1)	0110F2	0003F2	F1
38	5(5,1F1)	0100E	0001F2	F1	191	2(2,0E)	0101F2	0002F2	E	344	1(1,0F1)	0110F2	0003F1	F1
39	5(5,0F2)	0100E	0001F2	F2	192	2(2,0F2)	0101F2	0002F2	F2	345	0(0,0A1)	0110F2	0003F2	A1
40	6(2,0F2)	0100E	0001F2	F2	193	0(0,0A1)	0002A1	0002A1	A1	346	1(1,0F1)	0110F2	0003F2	F1
41	6(4,0F1)	0100E	0001F2	F1	194	2(0,0A1)	0002A1	0002A1	A1	347	0(0,0A1)	0011A1	0011A1	A1
42	6(4,0F2)	0100E	0001F2	F2	195	2(2,0E)	0002A1	0002E	E	348	2(0,0A1)	0011A1	0011A1	A1
43	6(6,0F1)	0100E	0001F2	F1	196	2(2,0F2)	0002A1	0002F2	F2	349	2(2,0E)	0011A1	0011E	E
44	6(6,0F2)	0100E	0001F2	F2	197	0(0,0A1)	0002E	0002E	A1	350	1(1,0F1)	0011A1	0011F1	F1
45	6(6,1F2)	0100E	0001F2	F2	198	2(0,0A1)	0002E	0002E	A1	351	2(2,0F2)	0011A1	0011F2	F2
46	0(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	199	2(2,0E)	0002E	0002E	E	352	0(0,0A1)	0011E	0011E	A1
47	1(1,0F1)	0001F2	0001F2	F1	200	1(1,0F1)	0002E	0002F2	F1	353	2(0,0A1)	0011E	0011E	A1
48	2(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	201	2(2,0F2)	0002E	0002F2	F2	354	2(2,0E)	0011E	0011E	E
49	2(2,0E)	0001F2	0001F2	E	202	0(0,0A1)	0002F2	0002F2	A1	355	1(1,0F1)	0011E	0011F1	F1
50	2(2,0F2)	0001F2	0001F2	F2	203	1(1,0F1)	0002F2	0002F2	F1	356	2(2,0F2)	0011E	0011F1	F2
51	3(1,0F1)	0001F2	0001F2	F1	204	2(0,0A1)	0002F2	0002F2	A1	357	1(1,0F1)	0011E	0011F2	F1
52	3(3,0F1)	0001F2	0001F2	F1	205	2(2,0E)	0002F2	0002F2	E	358	2(2,0F2)	0011E	0011F2	F2
53	4(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	206	2(2,0F2)	0002F2	0002F2	F2	359	0(0,0A1)	0011F1	0011F1	A1
54	4(2,0E)	0001F2	0001F2	E	207	0(0,0A1)	1100E	1100E	A1	360	1(1,0F1)	0011F1	0011F1	F1
55	4(2,0F2)	0001F2	0001F2	F2	208	2(0,0A1)	1100E	1100E	A1	361	2(0,0A1)	0011F1	0011F1	A1
56	4(4,0A1)	0001F2	0001F2	A1	209	2(2,0E)	1100E	1100E	E	362	2(2,0E)	0011F1	0011F1	E
57	4(4,0E)	0001F2	0001F2	E	210	1(1,0F1)	1100E	1001F2	F1	363	2(2,0F2)	0011F1	0011F1	F2
58	4(4,0F2)	0001F2	0001F2	F2	211	2(2,0F2)	1100E	1001F2	F2	364	1(1,0F1)	0011F1	0011F2	F1

59	5(1,0F1)	0001F2	0001F2	F1	212	1(1,0F1)	1100E	0110F1	F1	365	2(2,0E)	0011F1	0011F2	E
60	5(3,0F1)	0001F2	0001F2	F1	213	2(2,0F2)	1100E	0110F1	F2	366	2(2,0F2)	0011F1	0011F2	F2
61	5(5,0F1)	0001F2	0001F2	F1	214	1(1,0F1)	1100E	0110F2	F1	367	0(0,0A1)	0011F2	0011F2	A1
62	5(5,1F1)	0001F2	0001F2	F1	215	2(2,0F2)	1100E	0110F2	F2	368	1(1,0F1)	0011F2	0011F2	F1
63	6(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	216	2(2,0E)	1100E	0011A1	E	369	2(0,0A1)	0011F2	0011F2	A1
64	6(2,0E)	0001F2	0001F2	E	217	0(0,0A1)	1100E	0011E	A1	370	2(2,0E)	0011F2	0011F2	E
65	6(2,0F2)	0001F2	0001F2	F2	218	2(0,0A1)	1100E	0011E	A1	371	2(2,0F2)	0011F2	0011F2	F2
66	6(4,0A1)	0001F2	0001F2	A1	219	2(2,0E)	1100E	0011E	E	372	0(0,0A1)	0011A1	0300A1	A1
67	6(4,0E)	0001F2	0001F2	E	220	1(1,0F1)	1100E	0011F1	F1	373	0(0,0A1)	0011E	0300E	A1
68	6(4,0F2)	0001F2	0001F2	F2	221	2(2,0F2)	1100E	0011F1	F2	374	1(1,0F1)	0011F1	0300E	F1
69	6(6,0A1)	0001F2	0001F2	A1	222	1(1,0F1)	1100E	0011F2	F1	375	1(1,0F1)	0011F1	0300A1	F1
70	6(6,0E)	0001F2	0001F2	E	223	2(2,0F2)	1100E	0011F2	F2	376	1(1,0F1)	0011F2	0300E	F1
71	6(6,0F2)	0001F2	0001F2	F2	224	0(0,0A1)	1100E	0300E	A1	377	1(1,0F1)	0011F2	0300A2	F1
72	6(6,1F2)	0001F2	0001F2	F2	225	1(1,0F1)	1100E	0201F2	F1	378	1(1,0F1)	0011A1	0201F1	F1
73	0(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1	226	1(1,0F1)	1100E	0201F1	F1	379	1(1,0F1)	0011E	0201F2	F1
74	2(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1	227	1(1,0F1)	1100E	0201F2	F1	380	1(1,0F1)	0011E	0201F1	F1
75	4(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1	228	0(0,0A1)	1100E	0102E	A1	381	1(1,0F1)	0011E	0201F2	F1
76	4(4,0A1)	1000A1	1000A1	A1	229	0(0,0A1)	1100E	0102E	A1	382	1(1,0F1)	0011F1	0201F2	F1
77	2(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2	230	1(1,0F1)	1100E	0102F1	F1	383	0(0,0A1)	0011F1	0201F1	A1
78	3(3,0F2)	1000A1	0010F2	F2	231	1(1,0F1)	1100E	0102F2	F1	384	1(1,0F1)	0011F1	0201F1	F1
79	4(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2	232	1(1,0F1)	1100E	0003F2	F1	385	1(1,0F1)	0011F1	0201F2	F1
80	4(4,0F2)	1000A1	0010F2	F2	233	1(1,0F1)	1100E	0003F1	F1	386	0(0,0A1)	0011F2	0201F2	A1
81	0(0,0A1)	1000A1	0200A1	A1	234	1(1,0F1)	1100E	0003F2	F1	387	1(1,0F1)	0011F2	0201F2	F1
82	2(0,0A1)	1000A1	0200A1	A1	235	0(0,0A1)	1001F2	1001F2	A1	388	1(1,0F1)	0011F2	0201F1	F1
83	2(2,0E)	1000A1	0200E	E	236	1(1,0F1)	1001F2	1001F2	F1	389	0(0,0A1)	0011F2	0201F2	A1
84	1(1,0F1)	1000A1	0101F1	F1	237	2(0,0A1)	1001F2	1001F2	A1	390	1(1,0F1)	0011F2	0201F2	F1
85	3(1,0F1)	1000A1	0101F1	F1	238	2(2,0E)	1001F2	1001F2	E	391	0(0,0A1)	0011A1	0102A1	A1
86	3(3,0F1)	1000A1	0101F1	F1	239	2(2,0F2)	1001F2	1001F2	F2	392	1(1,0F1)	0011A1	0102F1	F1
87	2(2,0F2)	1000A1	0101F2	F2	240	1(1,0F1)	1001F2	0110F1	F1	393	0(0,0A1)	0011E	0102E	A1
88	3(3,0F2)	1000A1	0101F2	F2	241	2(2,0E)	1001F2	0110F1	E	394	0(0,0A1)	0011E	0102E	A1
89	0(0,0A1)	1000A1	0002A1	A1	242	2(2,0F2)	1001F2	0110F1	F2	395	1(1,0F1)	0011E	0102F1	F1
90	2(0,0A1)	1000A1	0002A1	A1	243	0(0,0A1)	1001F2	0110F2	A1	396	1(1,0F1)	0011E	0102F2	F1
91	2(2,0E)	1000A1	0002E	E	244	1(1,0F1)	1001F2	0110F2	F1	397	1(1,0F1)	0011F1	0102E	F1
92	2(2,0F2)	1000A1	0002F2	F2	245	2(0,0A1)	1001F2	0110F2	A1	398	1(1,0F1)	0011F1	0102A1	F1
93	3(3,0F2)	1000A1	0002F2	F2	246	2(2,0E)	1001F2	0110F2	E	399	1(1,0F1)	0011F1	0102E	F1
94	0(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	247	2(2,0F2)	1001F2	0110F2	F2	400	0(0,0A1)	0011F1	0102F1	A1

95	1(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1	248	2(2,0F2)	1001F2	0011A1	F2	401	1(1,0F1)	0011F1	0102F1	F1
96	2(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	249	1(1,0F1)	1001F2	0011E	F1	402	1(1,0F1)	0011F1	0102F2	F1
97	2(2,0E)	0010F2	0010F2	E	250	2(2,0F2)	1001F2	0011E	F2	403	1(1,0F1)	0011F2	0102E	F1
98	2(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2	251	1(1,0F1)	1001F2	0011F1	F1	404	1(1,0F1)	0011F2	0102A2	F1
99	3(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1	252	2(2,0E)	1001F2	0011F1	E	405	1(1,0F1)	0011F2	0102E	F1
100	3(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1	253	2(2,0F2)	1001F2	0011F1	F2	406	1(1,0F1)	0011F2	0102F1	F1
101	4(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	254	0(0,0A1)	1001F2	0011F2	A1	407	0(0,0A1)	0011F2	0102F2	A1
102	4(2,0E)	0010F2	0010F2	E	255	1(1,0F1)	1001F2	0011F2	F1	408	1(1,0F1)	0011F2	0102F2	F1
103	4(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2	256	2(0,0A1)	1001F2	0011F2	A1	409	0(0,0A1)	0011A1	0003A1	A1
104	4(4,0A1)	0010F2	0010F2	A1	257	2(2,0E)	1001F2	0011F2	E	410	1(1,0F1)	0011A1	0003F1	F1
105	4(4,0E)	0010F2	0010F2	E	258	2(2,0F2)	1001F2	0011F2	F2	411	1(1,0F1)	0011E	0003F2	F1
106	4(4,0F2)	0010F2	0010F2	F2	259	1(1,0F1)	1001F2	0300E	F1	412	1(1,0F1)	0011E	0003F1	F1
107	2(2,0F2)	0010F2	0200A1	F2	260	1(1,0F1)	1001F2	0300A2	F1	413	1(1,0F1)	0011E	0003F2	F1
108	3(3,0F2)	0010F2	0200A1	F2	261	0(0,0A1)	1001F2	0201F2	A1	414	1(1,0F1)	0011F1	0003F2	F1
109	1(1,0F1)	0010F2	0200E	F1	262	1(1,0F1)	1001F2	0201F2	F1	415	1(1,0F1)	0011F1	0003A1	F1
110	2(2,0F2)	0010F2	0200E	F2	263	1(1,0F1)	1001F2	0201F1	F1	416	0(0,0A1)	0011F1	0003F1	A1
111	3(1,0F1)	0010F2	0200E	F1	264	0(0,0A1)	1001F2	0201F2	A1	417	1(1,0F1)	0011F1	0003F1	F1
112	3(3,0F1)	0010F2	0200E	F1	265	1(1,0F1)	1001F2	0201F2	F1	418	1(1,0F1)	0011F1	0003F2	F1
113	3(3,0F2)	0010F2	0200E	F2	266	1(1,0F1)	1001F2	0102E	F1	419	0(0,0A1)	0011F2	0003F2	A1
114	1(1,0F1)	0010F2	0101F1	F1	267	1(1,0F1)	1001F2	0102A2	F1	420	1(1,0F1)	0011F2	0003F2	F1
115	2(2,0E)	0010F2	0101F1	E	268	1(1,0F1)	1001F2	0102E	F1	421	1(1,0F1)	0011F2	0003F1	F1
116	2(2,0F2)	0010F2	0101F1	F2	269	1(1,0F1)	1001F2	0102F1	F1	422	0(0,0A1)	0011F2	0003F2	A1
117	3(1,0F1)	0010F2	0101F1	F1	270	0(0,0A1)	1001F2	0102F2	A1	423	1(1,0F1)	0011F2	0003F2	F1
118	3(3,0A2)	0010F2	0101F1	A2	271	1(1,0F1)	1001F2	0102F2	F1	424	0(0,0A1)	0300E	0300E	A1
119	3(3,0F1)	0010F2	0101F1	F1	272	0(0,0A1)	1001F2	0003F2	A1	425	0(0,0A1)	0300A1	0300A1	A1
120	3(3,0F2)	0010F2	0101F1	F2	273	1(1,0F1)	1001F2	0003F2	F1	426	0(0,0A1)	0300A2	0300A2	A1
121	0(0,0A1)	0010F2	0101F2	A1	274	1(1,0F1)	1001F2	0003F1	F1	427	0(0,0A1)	0300E	0102E	A1
122	1(1,0F1)	0010F2	0101F2	F1	275	0(0,0A1)	1001F2	0003F2	A1	428	0(0,0A1)	0300E	0102E	A1
123	2(0,0A1)	0010F2	0101F2	A1	276	1(1,0F1)	1001F2	0003F2	F1	429	0(0,0A1)	0300A1	0102A1	A1
124	2(2,0E)	0010F2	0101F2	E	277	0(0,0A1)	0110F1	0110F1	A1	430	0(0,0A1)	0300A2	0102A2	A1
125	2(2,0F2)	0010F2	0101F2	F2	278	1(1,0F1)	0110F1	0110F1	F1	431	0(0,0A1)	0300A1	0003A1	A1
126	3(1,0F1)	0010F2	0101F2	F1	279	2(0,0A1)	0110F1	0110F1	A1	432	0(0,0A1)	0201F2	0201F2	A1
127	3(3,0F1)	0010F2	0101F2	F1	280	2(2,0E)	0110F1	0110F1	E	433	0(0,0A1)	0201F2	0201F2	A1
128	3(3,0F2)	0010F2	0101F2	F2	281	2(2,0F2)	0110F1	0110F1	F2	434	0(0,0A1)	0201F1	0201F1	A1
129	2(2,0F2)	0010F2	0002A1	F2	282	1(1,0F1)	0110F1	0110F2	F1	435	0(0,0A1)	0201F2	0201F2	A1
130	3(3,0F2)	0010F2	0002A1	F2	283	2(2,0E)	0110F1	0110F2	E	436	0(0,0A1)	0201F2	0102F2	A1

131	1(1,0F1)	0010F2	0002E	F1	284	2(2,0F2)	0110F1	0110F2	F2	437	0(0,0A1)	0201F1	0102F1	A1
132	2(2,0F2)	0010F2	0002E	F2	285	0(0,0A1)	0110F2	0110F2	A1	438	0(0,0A1)	0201F2	0102F2	A1
133	3(1,0F1)	0010F2	0002E	F1	286	1(1,0F1)	0110F2	0110F2	F1	439	0(0,0A1)	0201F2	0003F2	A1
134	3(3,0F1)	0010F2	0002E	F1	287	2(0,0A1)	0110F2	0110F2	A1	440	0(0,0A1)	0201F2	0003F2	A1
135	3(3,0F2)	0010F2	0002E	F2	288	2(2,0E)	0110F2	0110F2	E	441	0(0,0A1)	0201F1	0003F1	A1
136	0(0,0A1)	0010F2	0002F2	A1	289	2(2,0F2)	0110F2	0110F2	F2	442	0(0,0A1)	0201F2	0003F2	A1
137	1(1,0F1)	0010F2	0002F2	F1	290	1(1,0F1)	0110F1	0011A1	F1	443	0(0,0A1)	0201F2	0003F2	A1
138	2(0,0A1)	0010F2	0002F2	A1	291	1(1,0F1)	0110F1	0011E	F1	444	0(0,0A1)	0102E	0102E	A1
139	2(2,0E)	0010F2	0002F2	E	292	2(2,0F2)	0110F1	0011E	F2	445	0(0,0A1)	0102E	0102E	A1
140	2(2,0F2)	0010F2	0002F2	F2	293	0(0,0A1)	0110F1	0011F1	A1	446	0(0,0A1)	0102A1	0102A1	A1
141	3(1,0F1)	0010F2	0002F2	F1	294	1(1,0F1)	0110F1	0011F1	F1	447	0(0,0A1)	0102A2	0102A2	A1
142	3(3,0F1)	0010F2	0002F2	F1	295	2(0,0A1)	0110F1	0011F1	A1	448	0(0,0A1)	0102E	0102E	A1
143	3(3,0F2)	0010F2	0002F2	F2	296	2(2,0E)	0110F1	0011F1	E	449	0(0,0A1)	0102F1	0102F1	A1
144	0(0,0A1)	0200A1	0200A1	A1	297	2(2,0F2)	0110F1	0011F1	F2	450	0(0,0A1)	0102F2	0102F2	A1
145	2(0,0A1)	0200A1	0200A1	A1	298	1(1,0F1)	0110F1	0011F2	F1	451	0(0,0A1)	0102A1	0003A1	A1
146	2(2,0E)	0200A1	0200E	E	299	2(2,0E)	0110F1	0011F2	E	452	0(0,0A1)	0102F1	0003F1	A1
147	0(0,0A1)	0200E	0200E	A1	300	2(2,0F2)	0110F1	0011F2	F2	453	0(0,0A1)	0102F2	0003F2	A1
148	2(0,0A1)	0200E	0200E	A1	301	2(2,0F2)	0110F2	0011A1	F2	454	0(0,0A1)	0102F2	0003F2	A1
149	2(2,0E)	0200E	0200E	E	302	1(1,0F1)	0110F2	0011E	F1	455	0(0,0A1)	0003F2	0003F2	A1
150	1(1,0F1)	0200A1	0101F1	F1	303	2(2,0F2)	0110F2	0011E	F2	456	0(0,0A1)	0003F2	0003F2	A1
151	2(2,0F2)	0200A1	0101F2	F2	304	1(1,0F1)	0110F2	0011F1	F1	457	0(0,0A1)	0003A1	0003A1	A1
152	1(1,0F1)	0200E	0101F1	F1	305	2(2,0E)	0110F2	0011F1	E	458	0(0,0A1)	0003F1	0003F1	A1
153	2(2,0F2)	0200E	0101F1	F2	306	2(2,0F2)	0110F2	0011F1	F2	459	0(0,0A1)	0003F2	0003F2	A1

Tab 4.2 caractéristique des paramètres de l'Octade

Après la construction des opérateurs, propres à l'Octade (voir tableau4.2),

nous voyons que les 10 premiers paramètres sont exactement ceux du niveau de base, les 72 premiers paramètres sont exactement ceux de la Diade, et les 206 premiers paramètres sont ceux relatifs à la Pentade . D'autres part, et vu cette façon d'apparition des paramètres dans le développement des Hamiltoniens pour les différentes Poliades Notons quelques remarques importantes qui vont être la base de notre prédiction du spectre relatifs à l'Octade :

-1- on peut analyser les spectres moléculaires en grimant les échelles des poliades, une poliade après l'autre (comme dans notre cas GS, puis Diade, puis Pentade et enfin on remonte à l'Octade et ainsi de suite).

Chaque fois qu'une nouvelle Poliade est à étudier, les termes qui sont ajoutés à l'Hamiltonien effectif de la poliade précédente sont en principe de petites contributions et corrections vibrationnelles pour le niveau supérieur

-2- En outre, cette approche est bien adaptée à des analyses globales d'une série de poliades, conduisant à un jeu de paramètres unique pour l'ensemble des niveaux moléculaires. Pour donner un exemple simple pour illustrer ce concept, lors de l'analyse simultanée d'une série de poliades $P_0, P_1, P_2, P_3, \dots$, la constante de rotation B_0 de la formule (I.15) peut être déterminée par les données de tous les poliades : C'est le paramètre J^2 de l'expression de $\tilde{\mathcal{H}}_{\{p_0\}}$. Tous les autres paramètres associés aux termes de J^2 de $\tilde{\mathcal{H}}_{\{p_{k>0}\}}$ correspondent aux variations de la constante de rotation B_0 pour les sous-niveaux vibrationnels considérés (c'est-à-dire aux quantités comme $B_v - B_0$).

-3- En effectuant une analyse globale et de la façon indiquée dans les deux premières remarques, nous pouvons ajouter cette remarque sur la détermination des paramètres :

les paramètres relatifs à l'une des poliades les plus basses ne sont pas seulement déterminés par l'ensemble des données expérimentales sur cette poliade P_k , mais aussi par toutes les données expérimentales des poliades $P_{k'>k}$ (mais pas par les données expérimentales relatifs à $P_{k'<k}$).

Par exemple, comme nous l'avons vu dans l'analyse de la Pentade, l'analyse globale de la poliade P_0 à P_2 , les paramètres relatifs à la Diade P_1 sont déterminés non seulement par les données de P_1 mais aussi par ceux de P_2 (mais pas par les données de P_0 (GS)). Donc, chaque fois qu'une nouvelle poliade est considérée, il n'est pas sage de l'étudier seul., mais plutôt de l'inscrire dans une nouvelle analyse globale avec des paramètres raffinés.

Ainsi et suivant toutes ces remarques nous concluons que pour la prédiction de la poliade Octade de $^{12}\text{CD}_4$:

L'Hamiltonien effectif, développé au quatrième ordre, comporte 459 opérateurs rovibrationnels, donc 459 paramètres, dont les caractéristiques $i = \Omega (K, n\Gamma) n_s\Gamma_1 m_s\Gamma_2 \Gamma$ sont reportés dans le tableau V.1.

En voyant les caractéristiques de ces opérateurs nous avons :

Les paramètres de $i=1$ à $i=10$ sont spécifiques au niveau de base GS ou P_0

En plus des 10 premiers paramètres, les paramètres de $i=11$ à $i=72$ sont spécifiques à la Diade dont :

$i=11$ à $i=25$ sont spécifiques à v_2

$i=26$ à $i=45$ sont spécifiques aux interactions entre v_2 et v_4 et

$i=46$ à $i=72$ sont des paramètres relatifs à v_4)

En plus des 72 premiers paramètres, les paramètres de $i=73$ à $i=206$ sont spécifiques à la Pentade dont:

$i=73$ à $i=76$ sont spécifiques à v_1

$i=77$ à $i=80$ sont spécifiques aux interactions entre v_1 et v_3

$i=81$ à $i=83$ sont spécifiques aux interactions entre v_1 et $2v_2$

$i=84$ à $i=88$ sont spécifiques aux interactions entre v_1 et v_2+v_4

$i=89$ à $i=93$ sont spécifiques aux interactions entre v_1 et $2v_4$

$i=94$ à $i=106$ sont spécifiques à v_3

$i=107$ à $i=113$ sont spécifiques aux interactions entre v_3 et $2v_2$

$i=114$ à $i=128$ sont spécifiques aux interactions entre v_3 et v_2+v_4

$i=129$ à $i=143$ sont spécifiques aux interactions entre v_3 et $2v_4$

$i=144$ à $i=149$ sont spécifiques à $2v_2$

$i=150$ à $i=155$ sont spécifiques aux interactions entre $2v_2$ et v_2+v_4

$i=156$ à $i=165$ sont spécifiques aux interactions entre $2v_2$ et $2v_4$

$i=166$ à $i=178$ sont spécifiques v_2+v_4

$i=179$ à $i=192$ sont spécifiques aux interactions entre v_2+v_4 et $2v_4$

$i=193$ à $i=206$ sont spécifiques à $2v_4$

et en plus des 206 paramètres, les paramètres de $i=207$ à $i=459$ sont des paramètres spécifiques à l'Octade ou P_3 ($3v_4, v_2+2v_4, v_1+v_4, v_3+v_4, 2v_2+v_4, v_1+v_2, v_2+v_3, 3v_2$)

Parmi les 206 paramètres $i=1$ à $i=206$, 125 paramètres sont déterminés [3] et les autres paramètres relatifs à l'Octade ($459-206 = 253$ paramètres) sont fixés à zéro, puisque aucune analyse de spectre expérimental sur l'Octade n'a été faite.

La fixation à zéro vient du fait des remarques données précédemment. (termes correctives)

Avec ces paramètres, nous faisons un calcul de spectres et en faisant un écart plus ou moins de 13 cm^{-1} , on obtient le spectre de la simulation de la région d'Octade de $^{12}\text{CD}_4$ et la Figure V.1 montrent cette simulation.

Le spectre calculé est donne par le tableau4.3 suivant

Frequency	Intensity	J''	C''	n''	J	C	N	LowerEnergy	Lower Population	
2933.552264	1.58E-03	P	1	F1	1	0	F2	1	5.265197	0.432680E-01
2977.652755	4.16E-03	P	1	F1	1	0	F2	2	5.265197	0.432680E-01
3067.654542	3.16E-03	P	1	F1	1	0	F2	3	5.265197	0.432680E-01
3105.814593	9.94E-02	P	1	F1	1	0	F2	4	5.265197	0.432680E-01
3163.325841	4.89E-05	P	1	F1	1	0	F2	5	5.265197	0.432680E-01
3259.274644	1.72E-01	P	1	F1	1	0	F2	7	5.265197	0.432680E-01
3362.487050	3.14E-02	P	1	F1	1	0	F2	8	5.265197	0.432680E-01
2940.919435	5.43E-03	R	0	A1	1	1	A2	1	0.000000	0.132448E-01
2993.360742	1.01E-02	R	0	A1	1	1	A2	2	0.000000	0.132448E-01
3076.532089	4.54E-03	R	0	A1	1	1	A2	3	0.000000	0.132448E-01
3112.526365	2.76E-01	R	0	A1	1	1	A2	4	0.000000	0.132448E-01
3171.503787	1.03E-04	R	0	A1	1	1	A2	5	0.000000	0.132448E-01
3188.140591	9.83E-06	R	0	A1	1	1	A2	6	0.000000	0.132448E-01
3272.010008	4.92E-01	R	0	A1	1	1	A2	7	0.000000	0.132448E-01
3374.336565	6.85E-02	R	0	A1	1	1	A2	8	0.000000	0.132448E-01
2929.534449	2.15E-03	P	2	E	1	1	E	1	15.794903	0.395884E-01
2956.185898	1.26E-03	P	2	E	1	1	E	2	15.794903	0.395884E-01
2972.070504	6.11E-03	P	2	E	1	1	E	3	15.794903	0.395884E-01
3056.436514	3.70E-04	P	2	E	1	1	E	4	15.794903	0.395884E-01
3063.937205	6.36E-03	P	2	E	1	1	E	5	15.794903	0.395884E-01
3102.535715	1.63E-01	P	2	E	1	1	E	6	15.794903	0.395884E-01
3157.627583	1.40E-04	P	2	E	1	1	E	7	15.794903	0.395884E-01
3173.482939	3.79E-06	P	2	E	1	1	E	9	15.794903	0.395884E-01
3252.560136	2.74E-01	P	2	E	1	1	E	10	15.794903	0.395884E-01
3262.159322	3.40E-03	P	2	E	1	1	E	11	15.794903	0.395884E-01
3348.938252	3.98E-03	P	2	E	1	1	E	12	15.794903	0.395884E-01
3357.140503	5.39E-02	P	2	E	1	1	E	13	15.794903	0.395884E-01
2929.394227	3.33E-03	P	2	F2	1	1	F1	1	15.794968	0.593826E-01
2941.817152	3.01E-05	P	2	F2	1	1	F1	2	15.794968	0.593826E-01
2956.867863	6.46E-04	P	2	F2	1	1	F1	3	15.794968	0.593826E-01
2970.309966	1.04E-02	P	2	F2	1	1	F1	4	15.794968	0.593826E-01
3041.928297	6.28E-06	P	2	F2	1	1	F1	5	15.794968	0.593826E-01

3054.428275	1.25E-04	P	2	F2	1	1	F1	6	15.794968	0.593826E-01
3062.842881	8.41E-03	P	2	F2	1	1	F1	7	15.794968	0.593826E-01
3069.523009	3.22E-04	P	2	F2	1	1	F1	8	15.794968	0.593826E-01
3074.450495	2.39E-03	P	2	F2	1	1	F1	9	15.794968	0.593826E-01
3102.331987	2.42E-01	P	2	F2	1	1	F1	10	15.794968	0.593826E-01
3158.520154	1.81E-04	P	2	F2	1	1	F1	11	15.794968	0.593826E-01
3166.278460	2.61E-06	P	2	F2	1	1	F1	12	15.794968	0.593826E-01
3171.919144	8.01E-05	P	2	F2	1	1	F1	13	15.794968	0.593826E-01
3180.641571	6.83E-04	P	2	F2	1	1	F1	14	15.794968	0.593826E-01
3251.621637	3.79E-01	P	2	F2	1	1	F1	15	15.794968	0.593826E-01
3259.532071	2.32E-03	P	2	F2	1	1	F1	16	15.794968	0.593826E-01
3261.465935	8.80E-03	P	2	F2	1	1	F1	17	15.794968	0.593826E-01
3262.385456	7.95E-05	P	2	F2	1	1	F1	18	15.794968	0.593826E-01
3263.733671	2.56E-02	P	2	F2	1	1	F1	19	15.794968	0.593826E-01
3268.500527	1.07E-06	P	2	F2	1	1	F1	20	15.794968	0.593826E-01
3349.906597	2.40E-03	P	2	F2	1	1	F1	21	15.794968	0.593826E-01
3356.818547	8.40E-02	P	2	F2	1	1	F1	22	15.794968	0.593826E-01

Tab.4.3 Extrait du Spectre calculé de l'Octade

Dans la figure suivante, on présente le diagramme énergétique de la région Octade de la molécule $^{12}\text{CD}_4$.

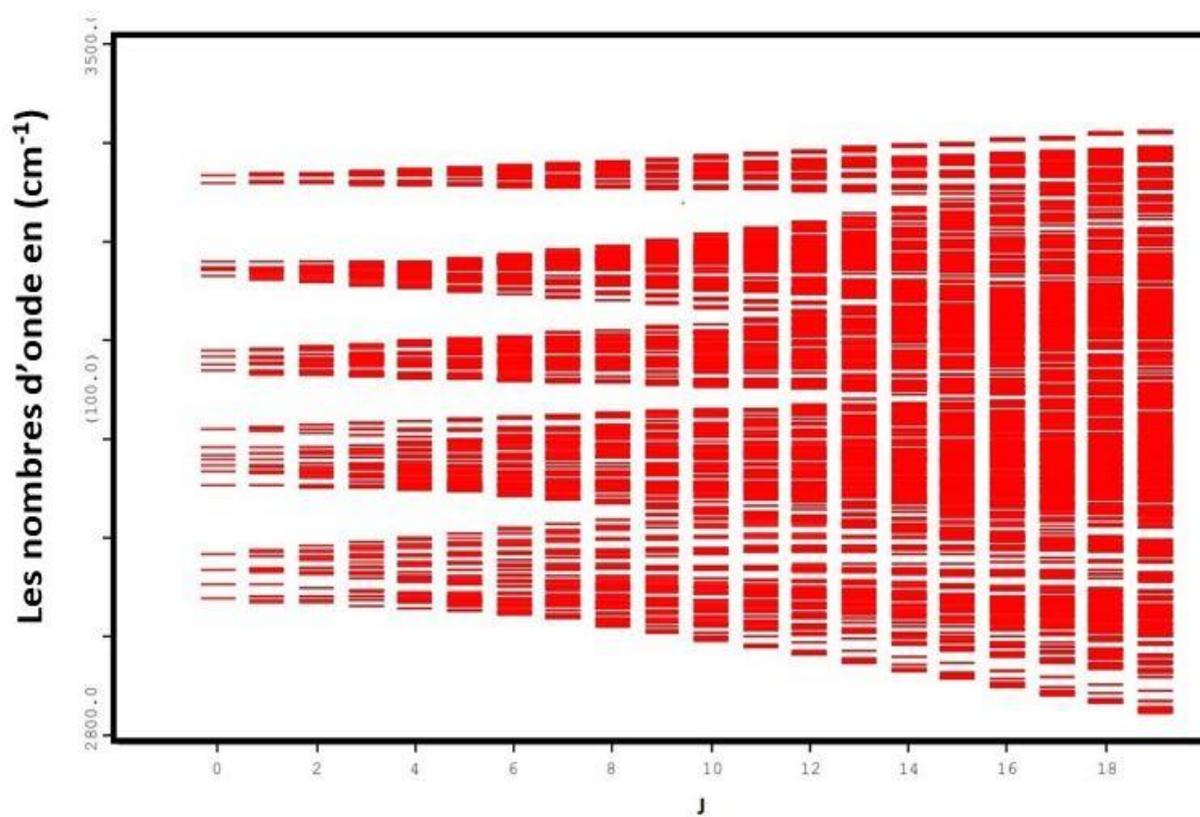


Fig4.1 Diagramme énergétique del'octade de la molécule $^{12}\text{CD}_4$

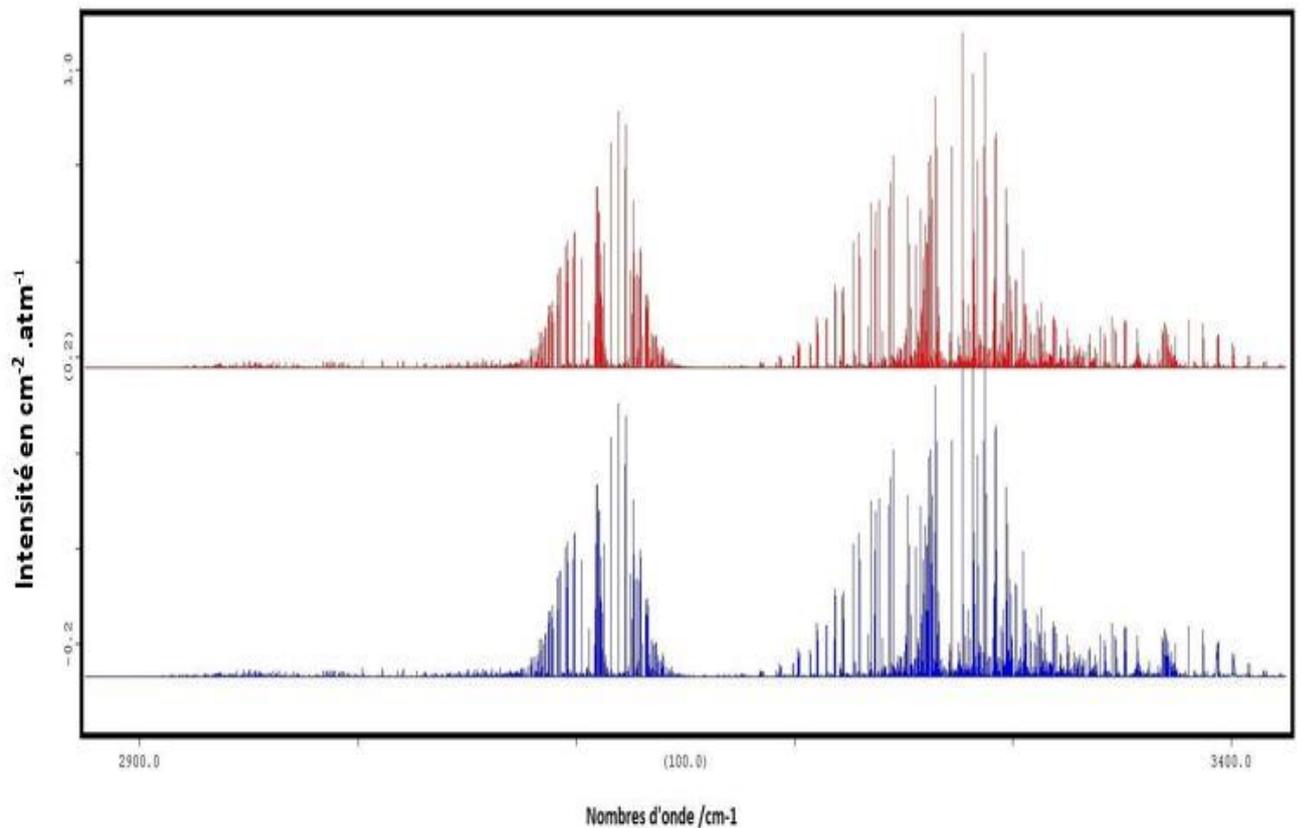


Fig 4.2: Spectre complet des transitions rovibrationnelles de l'octade de la molécule $^{12}\text{CD}_4$

En conclusion,. Nous avons montré comment on peut prédire le spectre de l'Octade sur la base de la détermination de ces 125 paramètres.

Cette simulation est très importante dans les prochaines études sur cette molécule, et surtout une fois qu'un spectre expérimental est enregistré dans la région de l'Octade, notre prédiction apportera une grande aide (même elle est nécessaire) pour l'attribution des données sur les positions et donc sur les intensités.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

Après avoir exposé toutes les formules permettant de construire les opérateurs Hamiltonien des molécules XY_4 , nous pouvons calculé les positions des raies et les intensités rovibrationnelles de n'importe quel spectre de la molécule $^{12}CD_4$. Nous avons ensuite donné les méthodes d'analyses et les programmes utilisés au cours de notre étude sur la molécule $^{12}CD_4$.

Ainsi, et en utilisant XTDS et SPVIEW (ensembles de logiciels permettant de faire tous types de calculs, d'analyse et d'attributions pour les molécules XY_4) nous avons fait une prédiction de la région octade à partir des études antérieurs sur les deux régions pentade et diade.

Dans ce chapitre, on s'est penché sur l'étude de la poliade P_3 ($3\nu_4, \nu_2+2\nu_4, \nu_1+\nu_4, \nu_3+\nu_4, 2\nu_2+\nu_4, \nu_1+\nu_2, \nu_2+\nu_3, 3\nu_2$) qui s'étend de 3000 cm^{-1} à 3500 cm^{-1} et appelé l'Octade.

Le développement de l'Hamiltonien propre à l'Octade P_3 est développé jusqu'à l'ordre 4, il contient 456 opérateurs rovibrationnels dont les caractéristiques des 206 premiers sont exactement ceux de la Pentade. Les 125 premiers paramètres qui ont été déterminés dans l'analyse de la Pentade, sont exactement ceux qui entre dans le développement de l'opérateur de l'Octade.

La prédiction que nous avons faite sur le spectre de l'Octade, permettra et facilitera toute prochaine étude et attributions sur les positions des raies et sur les intensités de l'Octade de la molécule $^{12}CD_4$.

Références

- [1] A. Valentin, J. Chazelas, and L. Henry, *J. Mol. Spectrosc.* 99, 63-86 (1983).
- [2] G. Poussigue, E. Pascaud, and G. Guelachvili, *J. Mol. Spectrosc.* 111, 235-274 (1985).
- [3] O. Ouardi, A. Kaarour, M. Meskine, *J. Mol. Spectrosc.* **306**, 26–32 (2014)

Résumé. Le formalisme tensoriel irréductible Développé en ICB (Laboratoire interdisciplinaire de Bourgogne Dijon France), permettant de construire l'opérateur Hamiltonien, est utilisé comme base de calcul dans tous nos travaux. Les trois régions spectrales importantes de $^{12}\text{CD}_4$ sont : la dyade (v_2, v_4), la pentade ($2v_4, v_2+v_4, v_1, 2v_2, v_3$) et l'octade ($3v_4, v_2+2v_4, v_1+v_4, v_3+v_4, 2v_2+v_4, v_1+v_2, v_2+v_3, 3v_2$). L'analyse et tous les calculs sont exécutés avec les deux logiciels SPVIEW et XTDS implémentant le formalisme tensoriel développé en ICB. Dans la prédiction de l'Octade, parmi 459 paramètres qui entrent dans le développement de Hamiltonien de l'Octade, 72 paramètres sont relatifs de Dyade et 206 de Pentade, et dans ce travail nous montrons comment prédire le spectre de l'Octade sur la base de la détermination des paramètres Dyade et Pentade

Mots clés : $^{12}\text{CD}_4$, Spectre infrarouge à haute résolution, formalisme tensoriel tétraédrique, XTDS, SPVIEW.

Abstract. The irreducible tensorial formalism Developed in ICB (Laboratoire interdisciplinaire de Bourgogne Dijon France), allowing to build the Hamiltonian operator, is used as base of calculation in all our work. The important Three spectral regions of $^{12}\text{CD}_4$ are : The Dyad (v_2, v_4), the Pentad ($2v_4, v_2+v_4, v_1, 2v_2, v_3$) and The Octad ($3v_4, v_2+2v_4, v_1+v_4, v_3+v_4, 2v_2+v_4, v_1+v_2, v_2+v_3, 3v_2$). The analysis and all the calculations are executed with all the software SPVIEW and XTDS implementing the tensorial formalism developed in ICB. In the prediction of the Octad, among 459 parameters, which enter in the development of Octad Hamiltonian, 72 parameters are relative of Dyad and 206 of the Pentad, and in this work, we show how to predict the spectre of the Octad on the basis of the determination of the Dyad and Pentad parameters.

Keywords: $^{12}\text{CD}_4$, high-resolution infrared spectra, tetrahedral tensorial formalism, XTDS, SPVIEW.

ملخص. تُستخدم شكليات الموتر غير القابلة للاختزال التي تم تطويرها في ICB (Laboratoire interdisciplinaire de Bourgogne Dijon France)، والتي تسمح ببناء مؤثر هاميلتون، كأساس للحساب في جميع أعمالنا. المناطق الطيفية الثلاث الهامة $^{12}\text{CD}_4$ هي: الثنائية (v_2, v_4)، الخماسية ($2v_4, v_2+v_4, v_1, 2v_2, v_3$)، والثمانية ($3v_4, v_2+2v_4, v_1+v_4, v_3+v_4, 2v_2+v_4, v_1+v_2, v_2+v_3, 3v_2$).

يتم تنفيذ التحليل وجميع العمليات الحسابية باستخدام البرنامجين XTDS و SPVIEW لتنفيذ شكليات الموتر المطورة في ICB. في تنبؤ الثمانية، من بين 459 معامل تدخل في كتابة هاميلتون لأوكتاد، هناك 72 معامل بنسبية لـ ديايد و 206 معامل خاص بالبنناد، وفي هذا العمل نوضح كيفية التنبؤ بطيف الأوكتاد، على أساس لتحديد معاملات ديايد والبنناد.

الكلمات المفتاحية: $^{12}\text{CD}_4$ ، طيف الأشعة تحت الحمراء عالية الدقة، شكلية موتر رباعي السطوح، XTDS، SPVIEW.