

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

UNIVERSITE « D. 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

**BOUCIF Hana Karima**

Sur le thème

*Ambiguités des termes  $q^2 J^4$  de  
l'Hamiltonien de la bande  $\nu_3$  de la  
molécule  $^{70}\text{GeD}_4$*

Soutenu le : 23/06/2020 devant le jury composé de :

M. DJAAFRI Abdelkader	MCA	Université D. TAHAR Moulay de Saida	Président
M. MESKINE Mohamed	MCA	Université D. TAHAR Moulay de Saida	Encadreur
M. KAAROUR Abdelkrim	MCB	Université D. TAHAR Moulay de Saida	Co-encadreur
M. DJAAFRI Tayeb	MCA	Université D. TAHAR Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2019 - 2020

## **Dédicaces**

*Grâce à Dieu tout puissant, je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire plus particulièrement à :*

***Mes très chers parents**, qui m'ont toujours encouragée dans la poursuite de mes études, ainsi que pour leur aide, leur sacrifices, leur soutien et leur amour. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude. Qu'Allah vous garde toujours.*

*Mes chères sœurs «**Nour el Houda, Amira et Ineass**» et Mes frères «**Abderrahmane, Fares**» qui ont toujours été à mes côtés, pour leur encouragement et leur soutien durant cette période, et pour leur aide et soutien morale.*

*Mes deux familles «**Boucif** » et «**Belfoudil**» qui m'ont soutenues tout au long mes études.*

*Mon encadreur «**Dr : Meskine Mohamed**» pour son aide très précieux, ces conseils et ces encouragements qu'il m'a apporté tout au long de mon travail.*

*À mes copines«**Zyeneb, Amel, Ouarda, Karima et Djihad**»; Je leur souhaite la réussite et le bonheur.*

*A tous mes amis sans exception.*

*A tous les professeurs de l'université de Saida.*

*A tous mes collègues la promotion de physique des Rayonnements 2019-2020.*

**Boucif Hana Karima.**

## **Remerciements**

*Je tiens à remercier en premier lieu et avant tout ALLAH le tout puissant, qui nous m'a donné la force, la patience, le courage et la volonté d'accomplir mon travail dans les meilleures conditions.*

*Grâce au département de physique, à la faculté de Sciences de l'université Dr. TAHAR MOULAY SAIDA. ce travail de recherche a été réalisé dans les meilleures conditions.*

*Je tiens à remercier mon encadreur «**Dr : Meskine Mohamed**» Pour ses conseils multiformes et la richesse de ces connaissances, cela m'a permis de mener à terme ce travail. J'ai eu le plaisir à travailler avec lui. Je n'oublierai jamais ses encouragements, ses remarques et ses dirigés du début à la fin de ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance.*

*Je remercie les membres du jury de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.*

*Je remercie également tous mes anciens professeurs. De plus, je remercie tous à l'ensemble des permanents du département de physique.*

*Mes chers parents pour leur plus grand amour, soutien, encouragement de la patience et de l'aide continue pendant mes années d'études, Je remercie également mes frères et sœurs, ainsi que mes amis .*

*Enfin, je remercie tous mes collègues de ma promotion depuis la première année et ceux du Master 2, c'est un grand plaisir pour moi de partager avec vous durant toutes ces années les différentes expériences collectives.*

**Boucif Hana Karima .**

# Sommaire

<i>Remerciements</i>	01
<i>Dédicaces</i>	
<i>Liste des figures</i>	
<i>Liste des tableaux</i>	
<i>Introduction générale</i>	01
<b>Chapitre I : Généralités sur la spectroscopie infrarouge</b>	<b>03</b>
<b>I-1</b> <i>Introduction</i>	<b>03</b>
<b>I-2</b> <i>Approximation de Born - Oppenheimer</i>	<b>04</b>
<b>I-3</b> <i>Spectroscopie rotationnelle</i>	<b>05</b>
<b>I-3-1</b> <i>Cas du rotateur rigide</i>	<b>05</b>
<b>I-3-2</b> <i>Cas d'un rotateur non-rigide</i>	<b>09</b>
<b>I-4</b> <i>Spectroscopie vibrationnelle</i>	<b>10</b>
<b>I-4-1</b> <i>Oscillateur harmonique</i>	<b>10</b>
<b>I-4-2</b> <i>Oscillateur anharmonique</i>	<b>13</b>
<b>I-4-3</b> <i>Vibration des molécules polyatomiques</i>	<b>15</b>
<b>I-5</b> <i>Spectroscopie rovibrationnelle</i>	<b>17</b>
<i>Références bibliographiques</i>	
<b>Chapitre II : Formalisme tensoriel</b>	<b>20</b>
<b>II-1</b> <i>Introduction</i>	<b>20</b>
<b>II-2</b> <i>Développement complet de l'Hamiltonien des molécules tétraédriques <math>XY_4</math></i>	<b>20</b>
<b>II-2-1</b> <i>Opérateurs rotationnels</i>	<b>20</b>
<b>II-2-2</b> <i>Opérateurs vibrationnels</i>	<b>21</b>
<b>II-2-3</b> <i>Opérateurs rovibrationnels</i>	<b>22</b>
<b>II-3</b> <i>Moment dipolaire</i>	<b>23</b>
<b>II-3-1</b> <i>Moment dipolaire initial</i>	<b>23</b>
<b>II-3-2</b> <i>Opérateur de moment dipolaire</i>	<b>25</b>
<b>II-4</b> <i>Règles de sélection</i>	<b>26</b>
<b>Chapitre III : Ambiguïtés des termes <math>q^2J^4</math> de l'Hamiltonien de la bande <math>\nu_3</math> de la molécule <math>^{70}\text{GeD}_4</math></b>	<b>27</b>
<b>III-1</b> <i>Analyse des positions des raies de la bande <math>\nu_3</math> de la molécule <math>^{70}\text{GeD}_4</math></i>	<b>27</b>
<b>III-1-1</b> <i>Logiciels utilisés</i>	<b>27</b>
<b>III-1-2</b> <i>Résultats et discussion</i>	<b>32</b>
<b>III-2</b> <i>Ambiguïtés des paramètres de type <math>q^2J^4</math> de <math>^{70}\text{GeD}_4</math></i>	<b>41</b>
<i>Conclusion générale</i>	<b>45</b>
<i>Références bibliographiques</i>	<b>46</b>
<i>Résumé</i>	

# Liste des figures

<b>Figure (I-1).</b>	Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.	<b>03</b>
<b>Figure (I-2).</b>	Modèle mécanique du rotateur rigide.	<b>05</b>
<b>Figure (I-3).</b>	Molécule linéaire triatomique.	<b>08</b>
<b>Figure (I-4).</b>	Molécule diatomique-Osculateur harmonique.	<b>10</b>
<b>Figure (I-5).</b>	Modèle Quantique-Oscillateur harmonique.	<b>10</b>
<b>Figure (I-6).</b>	Courbe de l'énergie potentielle.	<b>11</b>
<b>Figure (I-7).</b>	Diagramme de niveaux d'énergie vibrationnels.	<b>12</b>
<b>Figure (I-8).</b>	L'énergie de dissociation de la molécule.	<b>14</b>
<b>Figure (I-9).</b>	Courbe anharmonique et transitions vibrationnelle.	<b>15</b>
<b>Figure (I-10).</b>	Vibrations des molécules polyatomiques.	<b>16</b>
<b>Figure (I-11).</b>	Exemples des modes de vibration d'un groupement CH <sub>2</sub> .	<b>16</b>
<b>Figure (I-12).</b>	Spectre des transitions de vibration-rotation.	<b>17</b>
<b>Figure (I-13).</b>	Spectres vibrationnels-rotationnels.	<b>19</b>
<b>Figure (III-1).</b>	L'onglet "creat a job" dans XTDS.	<b>28</b>
<b>Figure (III-2).</b>	Création de fichier d'attribution avec SPVIEW.	<b>29</b>
<b>Figure (III-3).</b>	Méthode d'utilisation des deux logiciels XTDS et SPVIEW.	<b>30</b>
<b>Figure (III-4).</b>	Organigramme des programmes utilisés dans le calcul.	<b>31</b>
<b>Figure (III-5).</b>	Comparaison entre spectre expérimental et spectre simulé.	<b>34</b>
<b>Figure (III-6).</b>	Les niveaux d'énergie réduits de niveau $\nu_3$ .	<b>35</b>
<b>Figure (III-7).</b>	Comportement de la déviation standard et des angles entre les $t^{4(2,0F2)}$ , $t^{4(2,0E)}$ et $t^{4(4,0F2)}$ et le paramètre $t^{4(2,0F2)}$ ( $*10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ )	<b>44</b>

# Liste des tableaux :

<b>Tableau (I-1).</b>	Ordres de grandeur des nombres d'onde associés à certaines liaisons covalente	<b>13</b>
<b>Tableau (III-1).</b>	Valeurs des paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande $\nu_3$ de $^{70}\text{GeD}_4$ , avec $J_{\text{sup}} \leq 31$ .	<b>32</b>
<b>Tableau (III-2).</b>	Informations sur le spectre calculé de la bande $\nu_3$ de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ .	<b>34</b>
<b>Tableau (III-3).</b>	Prédiction du spectre calculé des transitions rovibrationnelle $\nu_3$ de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$	<b>36</b>
<b>Tableau (III-4).</b>	Schéma de la transformation $\exp(iS)$ .	<b>41</b>
<b>Tableau (III-5).</b>	Valeurs des paramètres analysés de la bande $\nu_3$ de la molécule $^{70}\text{GeD}_4$ . ( $j_{\text{max}}=31, \Omega_{\text{max}}=5, 6, 7$ ).	<b>43</b>
<b>Tableau (III-6).</b>	Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales des pentes $d^{4(k,n\Gamma)}$	<b>44</b>



Introduction

Générale

### Introduction générale :

La spectroscopie moléculaire est une méthode de spectroscopie dont le but est analyser quantitativement ou qualitativement des molécules organiques et d'identifier leurs groupes fonctionnels. Il existe trois grandes familles de spectroscopie moléculaire :

- La spectroscopie électromagnétique moléculaire.
- la spectroscopie de résonance magnétique.
- la spectroscopie de masse moléculaire.

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite le spectre dans la région infrarouge du spectre électromagnétique, et qui est une technique d'analyse rapide permettant d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés (solides, liquides ou plus rarement gazeux). Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon de radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre 1 et 50  $\mu\text{m}$  (micromètre). Cette bande spectrale est divisée en proche infrarouge (de 1 à 2.5  $\mu\text{m}$ ) et en moyen infrarouge (de 2.5 à 50  $\mu\text{m}$ ). Le moyen infrarouge est utilisé pour identifier des molécules organiques dont il permet de garder une sorte d'empreinte digitale.

Dans cette étude, nous nous sommes proposé d'étudier les ambiguïtés de termes  $q^2j^4$  de l'Hamiltonien de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{70}\text{GeD}_4$ , dans la région 1420 –1620  $\text{cm}^{-1}$ . Puisque notre molécule appartient au groupe tétraédrique, nous allons citer les principaux travaux consacrés à l'étude de ce type de molécule.

Les travaux consacrés à l'étude des spectres de vibration - rotation des molécules (toupie sphérique) de type  $\text{XY}_4$  ou  $\text{XY}_6$  font appel à des méthodes spécifiques caractérisées principalement par une utilisation très large de la théorie des groupes et des techniques tensorielles associées.

Historiquement, Shaffer, Nielson et Thomas (1939) [1] ont présenté en détail l'Hamiltonien de vibration rotation des molécules tétraédriques  $\text{XY}_4$ . Au second ordre d'approximation, à la même période, Jahn (1938) [2] interprète la structure fine des niveaux d'énergie de la bande fondamentale  $\nu_4$ .

Toutefois, les travaux utilisés sont ceux de Hecht en (1960) [3] et Moret Bailly (1961) [4] construisent les fonctions d'ondes et les opérateurs de l'Hamiltonien sous forme de tenseurs sphériques irréductibles en utilisant la théorie des groupes. Ainsi Hecht (1960) [5] étend le développement jusqu'au troisième ordre et donne en détail les termes vibrationnels anharmoniques.

Moret Bailly (1960) [6] et car la théorie des tenseurs sphériques adaptée à la symétrie cubique développe un Hamiltonien transformé formel quasi diagonal jusqu'au quatrième ordre.

Dorney et Watson [7] étudient ensuite (en 1972) l'Hamiltonien effectif relatif aux niveaux de base tandis que Kirschner et al [8], Ozier [9], Hilico et Champion et al [10] développent des formalismes s'appliquant aux états excités.



## Introduction générale

---

Tous les travaux antérieurs ont contribué et ont conduit ensuite J. P. Champion [11] a donné en détail une méthode générale systématique de construction des opérateurs de l'Hamiltonien (formalisme tétraédrique).

Ainsi avec le même principe de construction des opérateurs tensoriels que celui de J. P. Champion, M. Loete (1984) [12] propose un développement formel du moment dipolaire des molécules tétraédrique.

Le contenu de ce mémoire sera réparti en trois chapitres. Dans le premier chapitre, et vu l'importance des notions de base de la spectroscopie moléculaire, nous avons tenu à rappeler les principales généralités sur la spectroscopie infrarouge, et les notions de base de l'étude de la spectroscopie rotationnelle et vibrationnelle.

Le deuxième chapitre sera consacré au formalisme tensoriel adapté aux molécules tétraédriques  $XY_4$ .

Ensuite et dans un dernier chapitre, nous allons présenter les logiciels utilisés dans les calculs et discuter les résultats obtenus lors de cette étude, et on terminera par une conclusion.



**CHAPITRE I**  
**Généralité sur**  
**spectroscopie infrarouge**

## I-1-introduction :

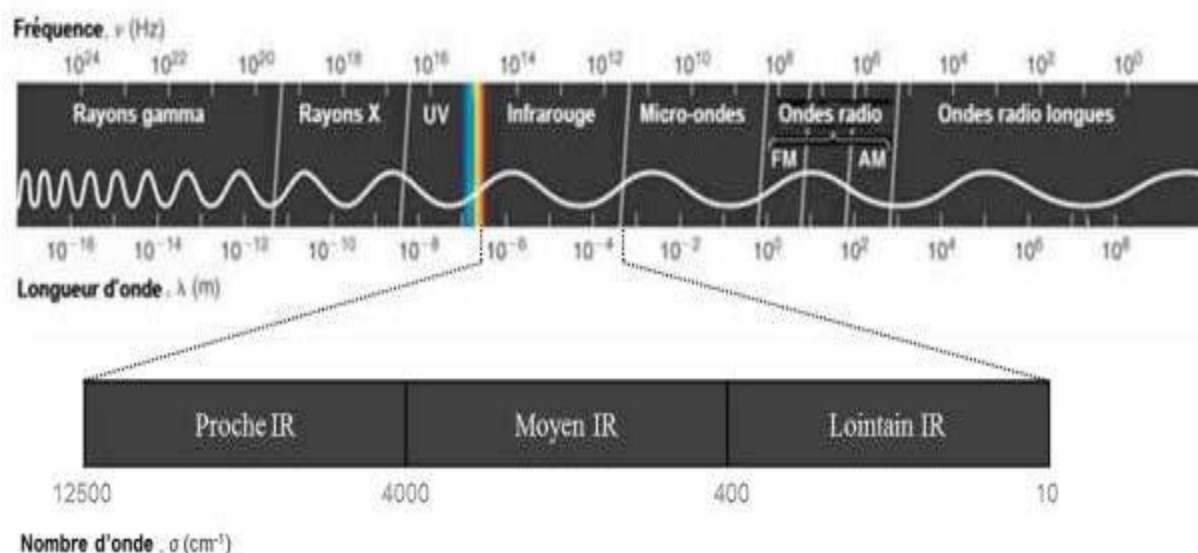
Le rayonnement infrarouge (IR) a été découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Son domaine est localisé entre la région du spectre visible, au – delà du rouge, et des ondes hertziennes et s'étend de 12500 à 10  $\text{cm}^{-1}$ . Il est arbitrairement divisé en trois catégories Figure (I-1) [13].

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique.

La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  (0,7-2,5  $\mu\text{m}$  en longueurs d'onde) ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5-25  $\mu\text{m}$ ) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10  $\text{cm}^{-1}$  (25-1000  $\mu\text{m}$ ).

La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge.

Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intra-moléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière... [14].



**Figure (I-1):** Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

## I-2-Approximation de Born - Oppenheimer :

Selon la mécanique quantique, tout état stationnaire d'un système quantique est décrit par l'équation de Schrödinger indépendante du temps : [15]

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

Tel que :  $E$  et  $\Psi$  sont respectivement l'énergie totale et la fonction d'onde du système ;  $H$  est l'Hamiltonien du système qui résulte de la présence des forces électronique d'interactions, répulsion ou attraction suivent la charge des particules (ions, électrons) et donné par la relation suivent :

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad (\text{I.2})$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle .

Avec :  $T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2$  : terme d'énergie cinétique des électrons.

$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K \nabla_K^2$  : terme d'énergie cinétique des noyaux.

$V_{ee} = \frac{K_e^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  : terme d'interaction électrons-électrons.

$V_{eN} = -K_e^2 \sum_{i,k} \frac{z_k}{|\vec{R}_K - \vec{r}_i|}$  : terme d'interaction électrons-noyaux.

$V_{NN} = \frac{K_e^2}{2} \sum_{K,L \neq K} \frac{z_K z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|}$  : terme d'interaction noyaux -noyaux

Où les indices  $i, j$  et  $K, L$  se rapportent respectivement aux électrons et aux noyaux ;  $M_K$  et  $Z_K$  représentent respectivement la masse et la charge du  $K^{ème}$  noyau ;  $m$  la masse d'électron ;  $K = 1/4\pi\epsilon_0$  constant de coulomb.

Il est possible de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Pour l'atome d'hydrogène dont le noyau est plus léger, ce dernier est 1836 fois plus lourd que l'électron. Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation ils s'adaptent instantanément aux déplacements des premiers, les noyaux apparaissent donc comme immobiles aux yeux électrons ; Cette approximation est dit adiabatique ou de Born-Oppenheimer. [16]

On adapte cette hypothèse, pour simplifier notamment l'équation de Schrödinger puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle et l'énergie d'interaction des noyaux devient constante :

$$T_{NN} = 0 \quad (\text{I.3})$$

$$V_{NN} = cste \quad (\text{I.4})$$

Donc on peut définir une fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  dépende des coordonnées des noyaux. Alor que l'Hamiltonien électronique  $H_e$  donnée par:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{I.5})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I.6})$$

La dernière équation décrit le problème à N corps, dont la résolution ne peut être qu'approximativement.

### I-3- Spectroscopie rotationnelle :

La spectroscopie rotationnelle dépend de l'étude de deux cas de base :

#### I-3-1- Cas du rotateur rigide :

Dans le cas des molécules diatomiques, le moment d'inertie  $I$  d'une molécule tournant autour d'un axe passant par son centre de gravité  $G$  est:

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (\text{I.7})$$

$m_i$  : Masse d'un atome.

$r_i$  : Sa distance par rapport à l'axe.

Pour une molécule diatomique  $A_1A_2$  libre dans l'espace de centre de gravité  $G$  :

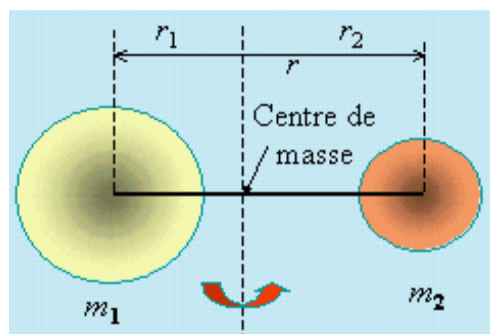


Figure (I-2): Modèle mécanique du rotateur rigide.

Si on considère une molécule diatomique, nous avons :

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (\text{I.8})$$

Comme l'axe du mouvement passe par G, on a forcément :

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (\text{I.9})$$

En posant :

$$r_1 + r_2 = r_0 \quad (\text{I.10})$$

On a :

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r_0 \quad (\text{I.11})$$

Et :

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r_0 \quad (\text{I.12})$$

D'où :

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu r_0^2 \quad (\text{I.13})$$

$\mu$  est la masse réduite du système avec :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}} \quad (\text{I.14})$$

Le moment d'inertie de notre système moléculaire équivaut à celui d'un corps de masse  $\mu$  placé à une distance  $r_0$  d'une axe et tournant avec une vitesse angulaire  $\omega$

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (\text{I.15})$$

L'énergie d'un corps en rotation autour des 3 axes est :

$$E_r = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c^2 \quad (\text{I.16})$$

D'après la mécanique classique le moment angulaire d'un corps de moment d'inertie  $I_a$  et de vitesse angulaire  $\omega_a$  est :

$$p_a = I_a \cdot \omega_a \quad (\text{I.17})$$

Il faut résoudre l'équation de Schrödinger pour trouver l'énergie de notre molécule :

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E_r - V) \psi = 0 \quad (\text{I.18})$$

$V=0$  car l'énergie potentielle de l'ensemble matériel est nulle.

La résolution de l'équation montre que les seules valeurs possibles de  $E_r$  :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r_0^2} J(J + 1) \quad (\text{I.19})$$

Ou encore :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J + 1) \quad (\text{I.20})$$

$J$  est le nombre quantique de rotation :  $J=0, 1, 2, \dots$  des règles de sélection identiques à celle vues pour les atomes imposent :

$$\Delta J = \pm 1 \quad (\text{I.21})$$

La formule de Planck donne :

$$\Delta E_r = h\nu \quad (\text{I.22})$$

C'est à dire :

$$\nu_r = \frac{\Delta E_r}{h} = [J'(J' + 1) - J(J + 1)] \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (\text{I.23})$$

Car :

$$J' = J \pm 1 \quad (\text{I.24})$$

$$\nu_r = 2(J + 1) \frac{h}{8\pi^2 I} = J' \frac{h}{4\pi^2 I} \quad (\text{I.25})$$

D'où :

$$\Delta \nu_r = \frac{2h}{8\pi^2 I} \quad (\text{I.26})$$

Pratiquement, les fréquences sont déterminées en fonction d'un constant, appelée constant rotationnelle donc :

$$\nu_{rJ} = 2(J + 1) \frac{h}{8\pi^2 I} = 2(J + 1)B \quad (\text{I.27})$$

Avec :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \text{ (HZ)} \quad (\text{I.28})$$

Avec :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = 2(J + 1)B \quad (\text{I.29})$$

C'est-à-dire :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I C} \text{ ( cm}^{-1} \text{ ou m}^{-1} \text{ )} \quad (\text{I.30})$$

La séparation entre 2 raies consécutives étant  $2B$ . Ainsi en mesurant l'espace entre 2 raies, on peut déterminer le moment d'inertie de la molécule et par conséquence la distance internucléaire.

Pour exprimer les énergies en utilisant des termes dits rotationnels  $F(J)$  :

$$F(J) = \frac{E_r}{h} = Bh.J(J + 1) \text{ Dimension d'une fréquence.} \quad (\text{I.31})$$

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = B \cdot J(J + 1) \text{ Dimensions d'un nombre d'onde.} \quad (\text{I.32})$$

Les fréquences ou les nombres d'onde de transition sont donnée par :

$$\nu = F(J + 1) - F(J) = 2B \cdot J(J + 1) \quad B(\text{HZ}) \quad (\text{I.33})$$

Ou :

$$\sigma = F(J + 1) - F(J) = 2B \cdot J(J + 1) \quad B (m^{-1}) \quad (\text{I.34})$$

Dans le cas des molécules triatomiques, le moment d'inertie de ce système :

$$I = \frac{m_1 m_3}{m} (R + R')^2 + \frac{m_2}{m} (m_1 R^2 + m_3 R'^2) \quad (\text{I.35})$$

Avec :  $m = m_1 +$

$m_2 + m_3$

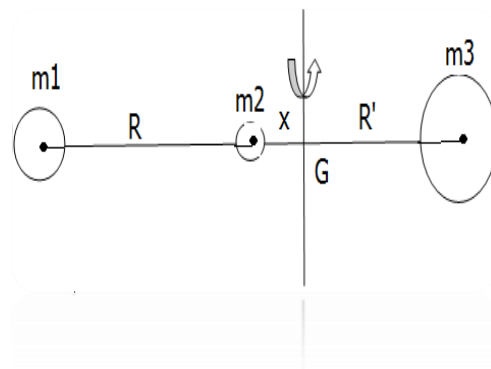


Figure (I-3): Molécule linéaire triatomique.

Dans ce type de molécule, il ya deux distances à déterminer R et R'. pour résoudre ce genre de problème on utilise des molécules isotopiquement différents (par exemple en substituant H au deutérium (HCN)). En effet, si on remplace un atome par son isotope, le produit obtenu est chimiquement identique au produit initial et la distance internucléaire varie peu. Mais le changement de masse entraine une modification du moment d'inertie et de la constante B. [17]

### I-3-2- Cas d'un rotateur non-rigide :

Une molécule non-rigide est une molécule dont certains des atomes effectuent des mouvements dont l'amplitude n'est pas petite par rapport aux distances interatomiques. On dit qu'elle présente un ou des mouvements de grande amplitude.

Energies rotationnelles  $E_r(J)$  quantifiées (nombre quantique).



Vibration impacte l'énergie des niveaux rotationnels (force de distorsion centrifuge associée a la constante  $D_V$ ).

Terme de rotation initial :

$$F(J) = E_r(J)/hc = B \cdot J \cdot (J + 1) \quad (\text{I.36})$$

$$F(J) = B_V \cdot J \cdot (J + 1) - D_V \cdot J^2 \cdot (J + 1)^2 \quad (\text{I.37})$$

$D_V$  : cte de distorsion centrifuge ( $cm^{-1}$ ),  $D_V \sim 10^{-4} \cdot B_V$ .

(Contribution de  $D_V$  plus importante pour les niveaux rotationnels élevés).

Rq :  $B_V$  est définie par l'expression :

$$B_V = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{ou } \sim 10^{-2} \cdot B_e) \quad (\text{I.38})$$

$B_e$ :cte rotationnelle a l'équilibre. [18]

Le rotateur rigide est habituellement utilisé pour décrire l'énergie de rotation de molécules diatomiques mais n'est pas complètement pertinent, en raison de la variation de liaison interatomique (et donc de la distance  $r$ ). La liaison s'étire lorsque la rotation de la molécule s'accroît (augmentation de la valeur du nombre quantique secondaire  $l$ ). Cet effet peut être pris en compte en introduisant un facteur de correction connu sous le nom de constante de distorsion centrifuge  $\bar{D}$  (les barres au-dessus des quantités indiquent qu'elles sont exprimées en  $cm^{-1}$ ) :

$$\bar{E}_l = \frac{E_l}{hc} = \bar{B}l(l + 1) - \bar{D}l^2(l + 1)^2 \quad (\text{I.39})$$

$$\bar{D} = \frac{4\bar{B}^3}{\bar{\omega}^2} \quad (\text{I.40})$$

$\bar{\omega}$  est la fréquence de vibration fondamentale de la liaison (in  $cm^{-1}$ ). Cette fréquence est liée à la masse réduite et la constante de raideur (force de liaison) de la molécule selon :

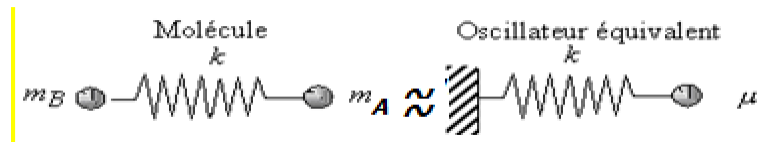
$$\bar{\omega} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{I.41})$$

Le rotateur non rigide est un modèle à la précision acceptable pour les molécules diatomiques mais reste imparfait. Cela est dû au fait que bien que le modèle prenne en compte l'étirement de rotation, il ignore l'étirement de la liaison imputable à l'énergie vibrationnelle (anharmonicité du potentiel).

## I-4- Spectroscopie vibrationnelle :

### I-4-1- Oscillateur harmonique :

Dans le cas des molécules diatomiques, et dans le modèle classique, on assimile les deux atomes A et B unis par une liaison à deux masses  $m_A$  et  $m_B$  qui seraient reliées par un ressort de constant de raideur  $K$  (N/m) ; les masses peuvent osciller autour de leur position d'équilibre :



**Figure (I-4):** Molécule diatomique-Oscillateur harmonique.

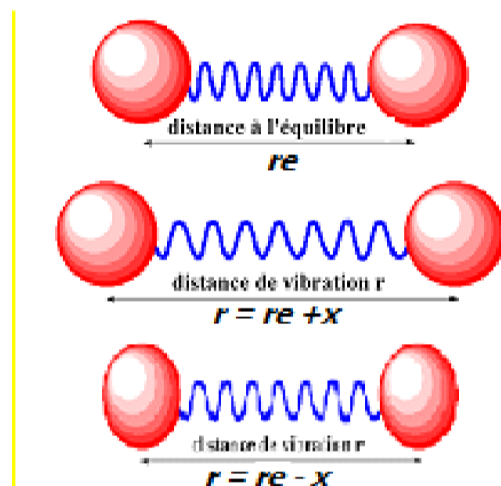
Avec :

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (\mu \text{ est la masse réduite de système}) \quad (\text{I.42})$$

On déplace la masse  $\mu$  de  $x$  par rapport à la position d'équilibre c'est-à-dire une force de rappel  $F$  ; avec :

$$F = -kx \quad (\text{I.43})$$

On considère une distance d'équilibre  $r_e$  entre les 2 atomes (la distance correspondant à l'énergie minimale de la molécule), on peut observer des mouvements de vibration (élongation, contraction) de la molécule autour de cette géométrie d'équilibre : [19]



**Figure (I-5):** Modèle Quantique-Oscillateur harmonique

La force de rappel à laquelle sont soumises les masses A et B quand elles sont à la distance  $r$

Sont :

$$F_1 = F_2 = \mu \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (\text{I.44})$$

Avec :

$$\mu \frac{d^2(r-r_e)}{dt^2} = -k(r-r_e) \quad (\text{I.45})$$

En posant :  $x = r - r_e$ , Alor l'équation du mouvement est :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{k}{\mu} x = 0 \quad (\text{I.46})$$

De solution :

$$x = A \cos \omega t \quad (\text{I.47})$$

Avec :

$$\omega^2 = \frac{k}{\mu} = (2\pi\nu_0)^2 \quad (\text{I.48})$$

La fréquence de vibration de la molécule est :

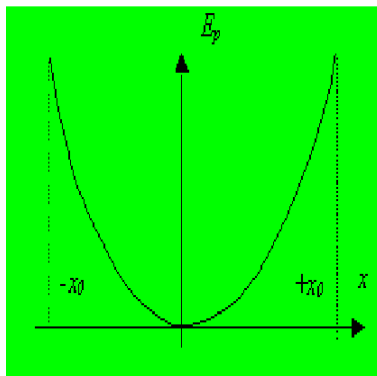
$$\nu_{0SC} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{I.49})$$

L'énergie potentielle du système est :

$$F = -\frac{dE_p}{dx} \quad (\text{I.50})$$

$$E_p = \int -F dx = \int kx dx = \frac{1}{2} kx^2 \quad (\text{I.51})$$

L'énergie potentielle, dans le cas de l'approximation harmonique peut être représentée par une parabole :



**Figure (I-6):** Courbe de l'énergie potentielle.

Pour trouver l'énergie de vibration de système il faut résoudre l'équation de Schrödinger le long de l'axe internucléaire :

$$\frac{d^2 \psi_{vib}}{dx^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left( E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi_{vib} = 0 \quad (I.52)$$

La solution de cette équation fournit la valeur propre de l'énergie totale :

$$E_{vib} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) = h\nu_{vib} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad (I.53)$$

Avec :

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (I.54)$$

$\nu$ : nombre quantique de vibration.

La variation d'énergie entre deux niveaux consécutifs est :

$$\Delta E_{vib} = \left[ \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( \nu + 1 + \frac{1}{2} \right) \right] - \left[ \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (I.55)$$

$$\Delta E_{vib} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (I.56)$$

C'est-à-dire :

$$\nu = \nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (I.57)$$

Dans le cas de l'oscillateur harmonique, les niveaux sont équidistants les transitions vibrationnelles générant une seule raie et la fréquence du lumineire émise ou absorbée est égale a la fréquence de l'oscillateur harmonique classique. [19]

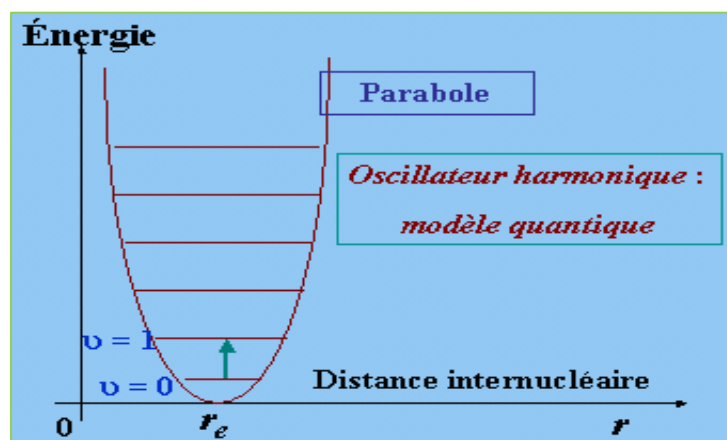


Figure (I-7): Diagramme de niveaux d'énergie vibrationnels.

Le moment dipolaire d'une molécule diatomique doit varier au cours d'une vibration pour qu'elle soit spectroscopiquement active. Les molécules diatomiques homonucléaires n'ont pas de spectre de vibration car le moment dipolaire reste nul lorsque la liaison s'étire. Les molécules hétéronucléaires présentent, elles, un spectre de vibration en absorption et en émission car le moment dipolaire varie avec la longueur de la liaison. [19]

La transition entre deux niveaux peut se faire si  $\Delta v = \pm 1$  ; on retrouve donc une transition si  $v = v_0$  et la différence d'énergie entre les niveaux est :  $\Delta E = hv_0$

-on définit le terme vibrationnelle  $G(v)$  :

$$G(v) = \frac{E_{vib}}{hc} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right) = \sigma \cdot \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{en } cm^{-1} \text{ OU } m^{-1}) \quad \text{(I.58)}$$

$\sigma$  est le nombre d'onde de vibrationnelle :

$$G(v + 1) - G(v) = \sigma \quad \text{(I.59)}$$

Donc :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = 4\pi^2 \sigma^2 c^2 \mu \quad \text{(I.60)}$$

$\sigma$  il dépend de la masse réduite  $\mu$  et de la constante de force de liaison  $K$ .

**Tableau (I-1):** Ordres de grandeur des nombres d'onde associés à certaines liaisons covalente[21]

liaison	C-C	C=C	C-O	C=O
$k(N. m^{-1})$	145 à 900	≈970	400 a 700	≈1200
$\mu(Kg)$	$9,96.10^{-27}$	$9,96.10^{-27}$	$1,14.10^{-26}$	$1,14.10^{-26}$
$\sigma_0(cm^{-1})$	640 a 1600	≈1650	1000 a 1300	≈1720

### I-4-2- Oscillateur anharmonique :

Dans le cas de l'approximation harmonique les niveaux d'énergie de vibration sont équidistants c'est-à-dire  $\Delta E = hv$ .

En pratique les liaisons moléculaire ne sont pas des ressort parfait donc on peut parler de l'anharmonicité qui effectué les niveaux énergétiques. [19]

On représente l'énergie potentielle par :

$$E_p = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 = k\left[\frac{1}{2}(r - r_e)^2 - x_e(r - r_e)^3 + y_e(r - r_e)^4 - \dots\right] \quad \text{(I.61)}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger donne l'énergie de vibration réelle :

$$E_{\text{vib}} = h\nu_{\text{vib}} = \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \dots \right] \quad (\text{I.62})$$

On fonction des termes spectraux :

$$G(v) = \frac{E_{\text{vib}}}{hc} = \sigma \left( v + \frac{1}{2} \right) + \sigma x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \sigma y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \dots \quad (\text{I.63})$$

$x_e$  et  $y_e$  sont les coefficients d'anharmonicité, ils ont des valeur numérique très faible.

Donc :

$$E_{\text{vib}} = h\nu_{\text{vib}} \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (\text{I.64})$$

L'énergie de dissociation de la molécule (lorsque  $v$  est tendent vers une valeur limite) :

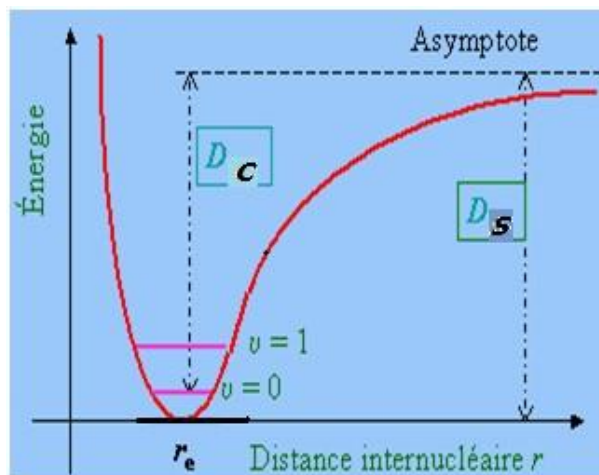


Figure (I-8): L'énergie de dissociation de la molécule.

Cette courbe de l'énergie vibrationnelle est très souvent décrite par la courbe du potentiel de Morse donné par :

$$E_{\text{vib}} = D_s (1 - e^{-\beta\rho})^2 \quad (\text{I.65})$$

Avec :

$$\rho = r - r_e \quad (\text{I.66})$$

et

$$\beta = \nu_{\text{vib}} \left( \frac{2\pi^2\mu}{D_s} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.67})$$

$D_s$ : Énergie de dissociation (ou de liaisons)

-la relation entre  $D_s$  et  $D_c$  :

$$D_c = D_s - \frac{1}{2} h\nu_{\text{vib}} \quad (\text{I.68})$$

Dans le cas harmonique on a :

$$\nu = \nu_{vib} \quad (\text{I.69})$$

Dans l'anharmonicité on a :

$$\Delta E = h\nu = h\nu_{vib}[1 - 2(v+1)x_e] \quad (\text{I.70})$$

$$\nu = \nu_{vib} - 2(v+1)x_e\nu_{vib} \quad (\text{I.71})$$

$\Delta v = \pm 1$  Correspondent aux harmoniques primaires ou fondamentales.

$\Delta v = \pm 2$  Sont les harmoniques secondaires qui a une probabilité beaucoup plus faible. [19]

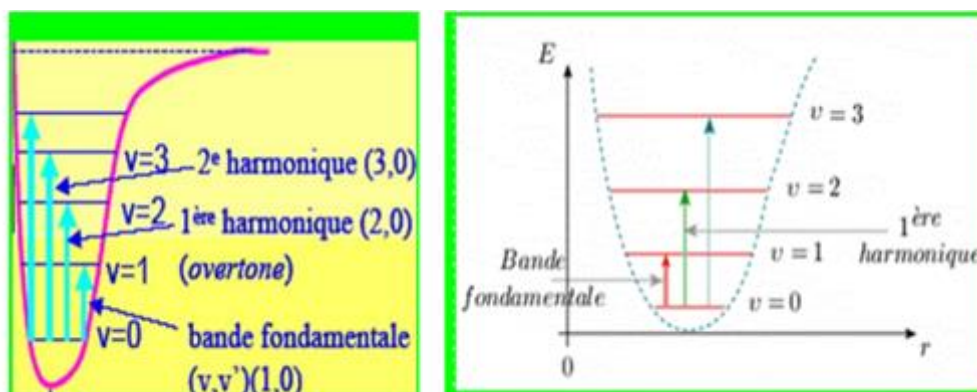


Figure (I-9): Courbe anharmonique et transitions vibrationnelle.

### I-4-3- vibration des molécules polyatomiques :

L'étude des mouvements vibratoires des molécules polyatomiques est complexe du car les longueurs et les liaisons varient lorsque la molécule se déforme.

On a  $3N$  coordonnées (degrés de liberté), les 3 coordonnées pour le mouvement de translation et 3 coordonnées pour définir les mouvements de rotation, donc il reste  $3N-6$  coordonnées pour décrire les mouvements de vibration.

Dans le cas d'une molécule linéaire, on a besoin que 2 angles donc 2 degrés de liberté, et donc  $3N-5$  pour son mouvement vibrationnel. [19]

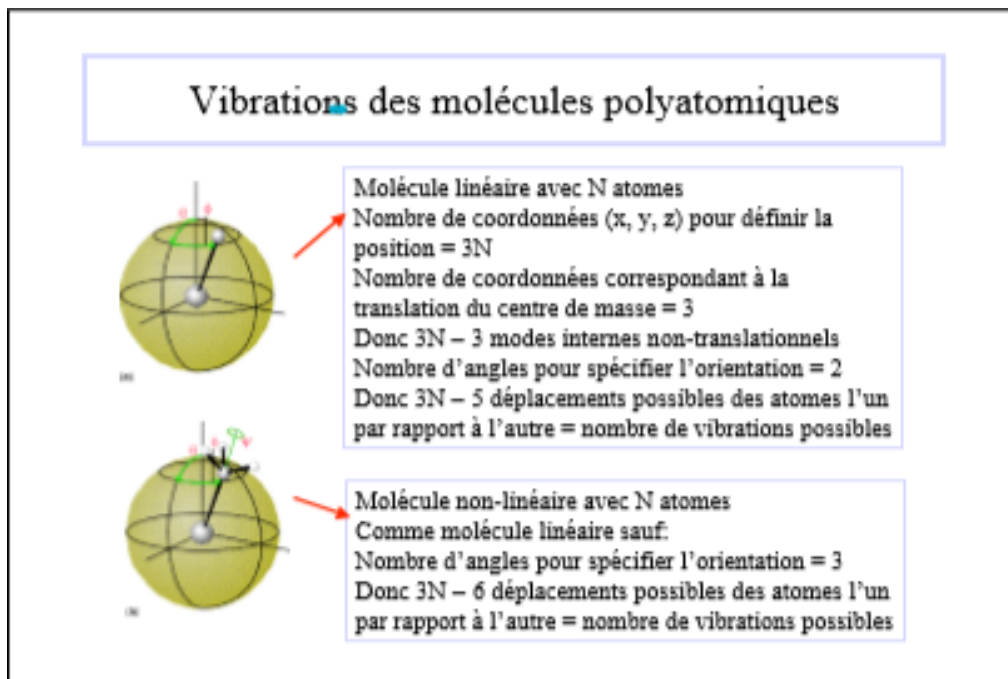


Figure (I-10): Vibrations des molécules polyatomiques. [20]

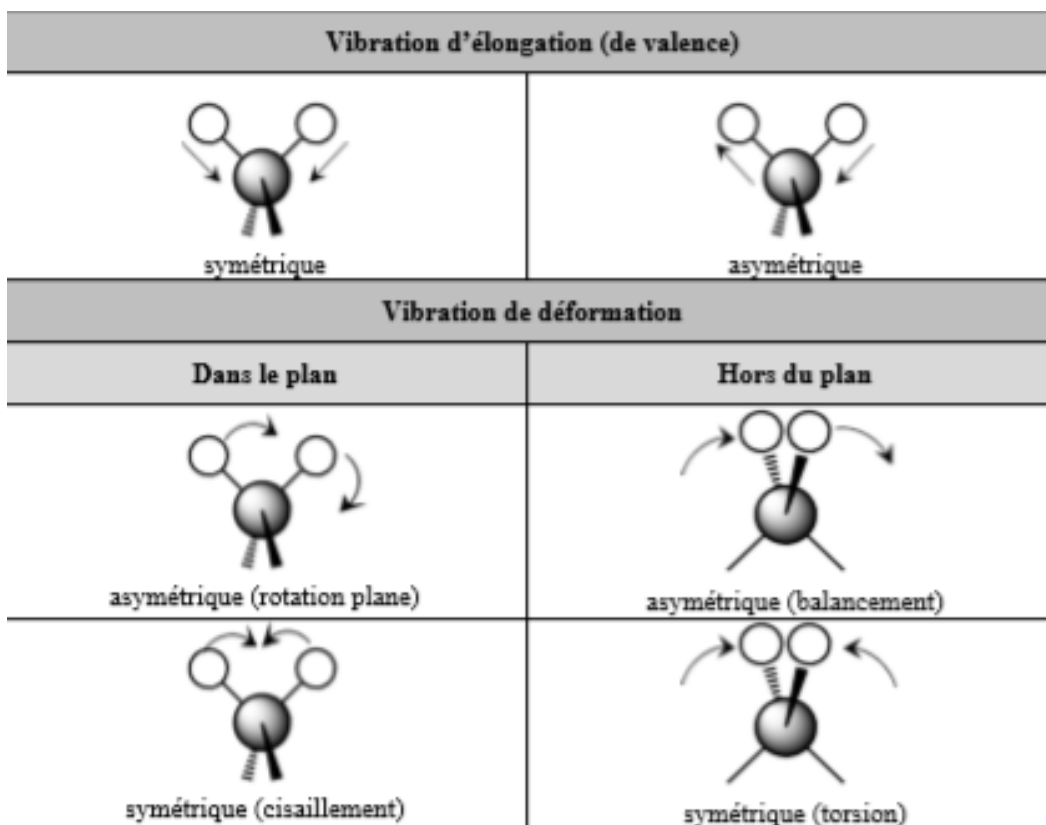


Figure (I-11): Exemples des modes de vibration d'un groupement CH<sub>2</sub> [21]



I-5-Spectroscopie rovibrationnelle :

Pour interpréter les spectres de vibration-rotation, on utilise l'approximation de Born-Oppenheimer qui considère les énergies de rotation et de vibration comme séparables l'énergie de vibration-rotation s'écrit alors : [22]

$$E = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} \tag{I.72}$$

$$E_{vJ} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 + BJ(J + 1)h \tag{I.73}$$

Avec  $B = \frac{h}{8\pi^2I}$

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

$$\begin{cases} \Delta v = \pm 1 \\ \Delta J = \pm 1 \end{cases} \tag{I.74}$$

Les nombres quantiques rotationnels sont désignés par  $J$  dans l'état  $v = 0$  et par  $J'$  dans l'état  $v = 1$  le schéma suivante représente la situation :

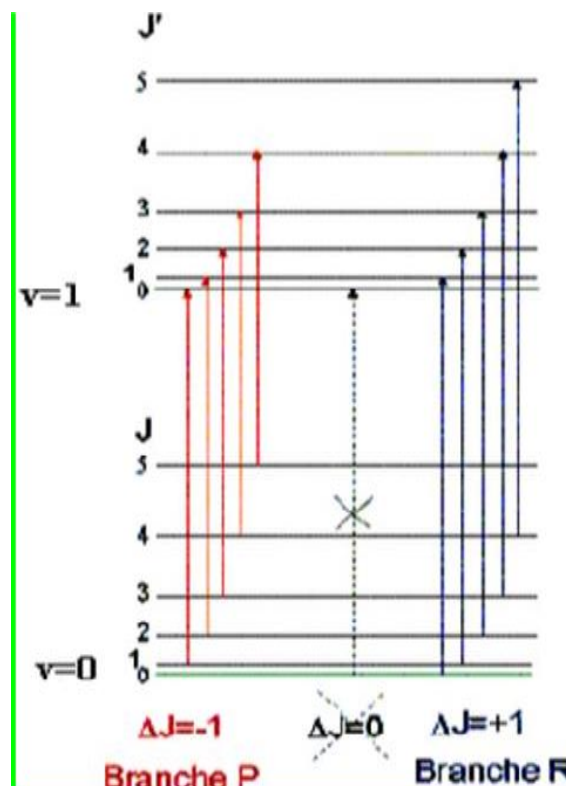


Figure (I-12): Spectre des transitions de vibration-rotation.

**B** est constante pour toutes les valeurs de  $V$  et  $J$ .

on a transitions entre les niveaux  $\nu'$  et  $J \Rightarrow$  niveaux  $\nu$  et  $J$  :

$$\Delta E_{\nu,J} = E_{\nu',J'} - E_{\nu,J} = (\nu' - \nu)h\nu_0 + B[J'(J' + 1) - J(J + 1)]h \quad (\text{I.75})$$

Si:  $\nu' - \nu = 1$

On a :

$$\Delta E_{\nu,J} = h\nu_0 + B[J'(J' + 1) - J(J + 1)]h \quad (\text{I.76})$$

À ce changement de nombre quantique vibrationnel, correspondent deux changements de nombres quantiques rotationnels : [22]

Pour  $J' = J + 1$  ( $J \rightarrow J + 1$ )

Les fréquences permises sont données par :

$$\nu_R = \frac{\Delta E_{\nu,J}}{h} = \nu_0 + B[(J' + 1)(J' + 2) - J(J + 1)] \quad (\text{I.77})$$

$$\nu = \nu_0 + 2J'B \quad (\text{I.78})$$

Pour  $J' = J - 1$  ( $J \rightarrow J - 1$ )

On obtient la branche P et les fréquences permises  $\nu_p$  sont données par :

$$\nu_p = \frac{\Delta E_{\nu,J}}{h} = \nu_0 + B[J'(J' + 1) - J(J + 1)] \quad (\text{I.79})$$

$$\nu_p = \nu_0 - 2JB \quad (\text{I.80})$$

La branche P correspond à une série de raies équidistantes vers les fréquences inférieures à  $\nu_0$ .

Dans certains cas  $\Delta J$  peut être nul et la raie résultante de fréquence  $\nu_0$  appelée branche Q.

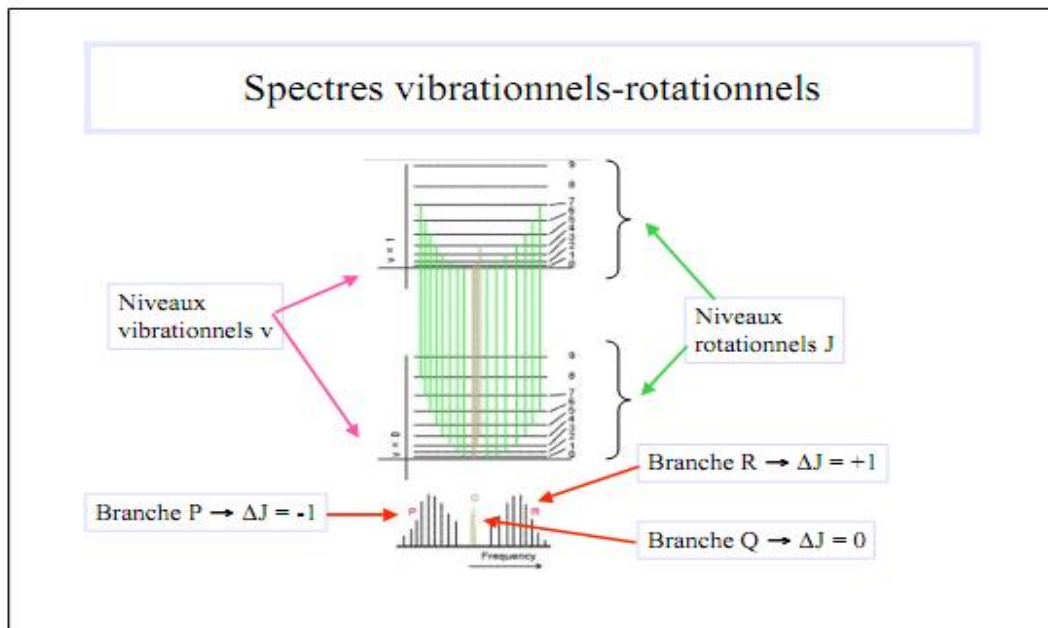
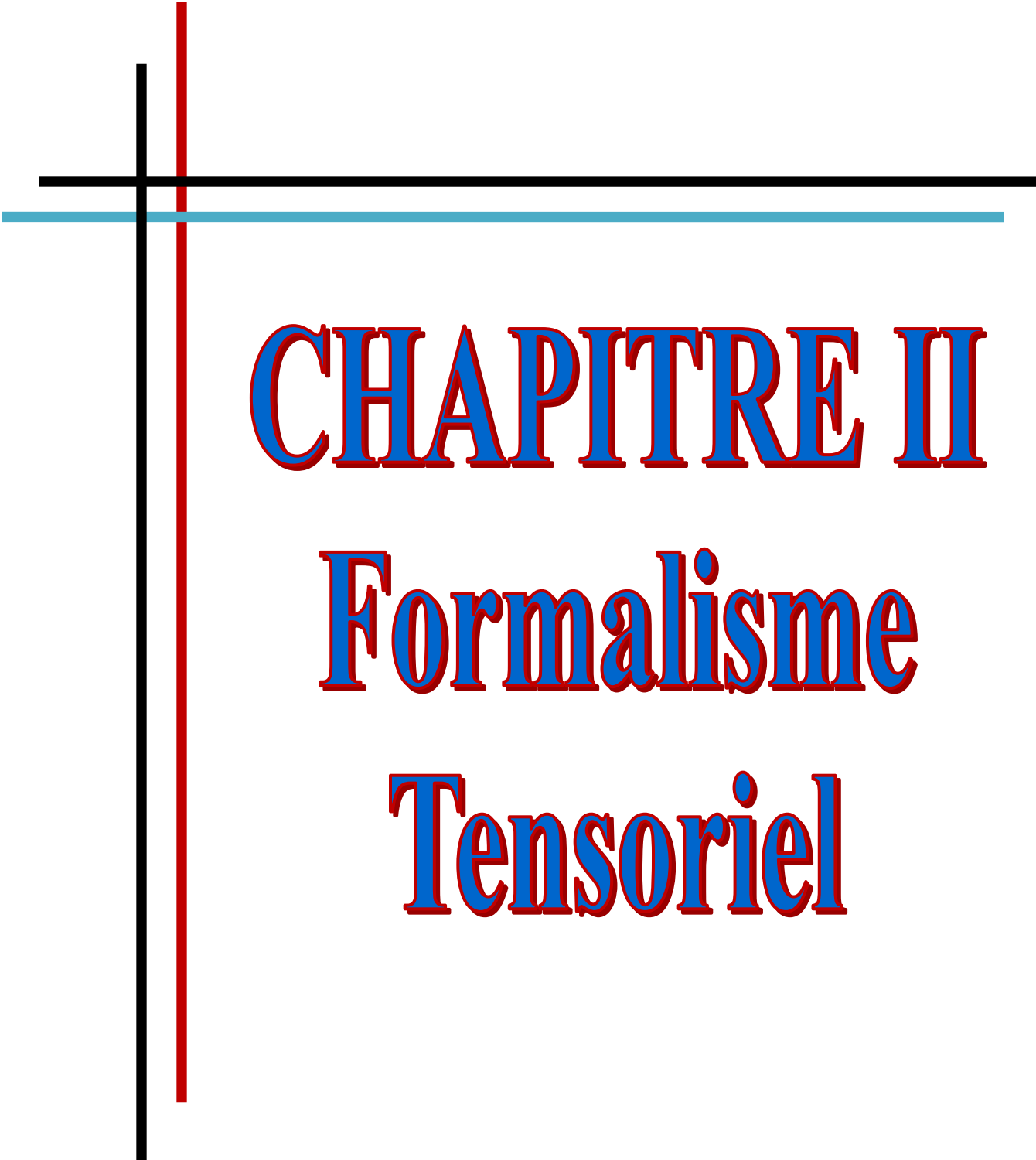


Figure (I-13): Spectres vibrationnels-rotationnels [23]



# CHAPITRE II

## Formalisme

## Tensoriel

## II-1- Introduction :

Lors de ce chapitre nous allons présenter le développement de l'Hamiltonien de la Molécule tétraédrique  $XY_4$ . Nous d'écrivons d'une explication pratique aux problèmes d'interprétation des spectres, nous laisse proposer l'utilisation de ce formalisme qui n'a pas été conçu dans le but de fournir des explications théoriques au sens strict du terme d'un phénomène observé.

Ce formalisme est basé sur une méthode générale de construction de tous les opérateurs de vibration-rotation.

Dans ce chapitre notons que pour tous les modes de vibrations et pour tous les états vibrationnels de la molécule, que la forme des opérateurs et des fonctions de base est la même.

Sur le plan théorique, nous avons aussi entrepris une étude sur le moment dipolaire des molécules tétraédriques  $XY_4$ . Elle comprend dans un premier temps l'écriture d'un développement formel du moment dipolaire ; puis les éléments matriciels et les règles de sélection.

Enfin, les avantages résultants de la forme tensorielle des opérateurs et des fonctions d'ondes sont conservés grâce à l'utilisation de la théorie des groupes. Une formule relativement simple à programmer exprimant le théorème de Wigner Eckart nous permet de calculer les éléments matriciels de tous les opérateurs.

## II-2- Développement complet de l'Hamiltoniens des molécules tétraédriques $XY_4$ :

### II-2-1- Opérateurs rotationnels

Les opérateurs rotationnels sont construits à partir de l'opérateur tensoriel élémentaire  $A^{(lg)}$  de composantes  $(2P_x/h, 2P_y/h, 2P_z/h)$ . Morlet Bailly et sous la forme tensorielle dans (O3) a exprimé les opérateurs rotationnels  $R^{\Omega(kg,n\Gamma)}$  qui représentent des tenseurs sphériques irréductibles de rang  $k$  sous forme d'un polynôme homogène par rapport à  $(P_x, P_y, P_z)$  tel que [4]:

$$R^{\Omega(kg,n\Gamma)} = \underbrace{[A^{(lg)} \otimes A^{(lg)} \otimes \dots \dots A^{(lg)}]^{((kg,n\Gamma))}}_{\Omega \text{ opérateurs}} \quad (\text{II.1})$$

Où le rang  $k$  prend les valeurs :

$$k = \Omega, \Omega - 2, \dots \dots \dots , 1 \text{ ou } 0 \quad (\text{II.2})$$

$R^{\Omega(kg,n\Gamma)}$ : est un polynôme homogène de degré  $\Omega$  par rapport aux composantes  $P_X, P_Y, P_Z$ , (il représente un tenseur sphérique irréductible de rang  $k$ ).

$g$  : qui indique la parité des opérateurs rotationnels dans le groupe  $O(3)$ , sera omis par la suite.

$\Gamma$  : désigne la symétrie des représentations.

$n$  : distingue les représentations de même symétrie.

### II-2-2- Opérateurs vibrationnels

Pour définir l'opérateur vibrationnel, il faut tout d'abord coupler tous les opérateurs de créations entre eux pour former un tenseur de symétrie  $\Gamma_1$  ; puis tous les opérateurs d'annihilations entre eux pour former un autre tenseur de symétrie  $\Gamma_2$ .

Les deux tenseurs ainsi obtenus sont coupler pour former l'opérateur vibrationnel final donné par :

$${}^\varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2 (\Gamma)} = \frac{1}{N} e^{i\Phi} \otimes \left( A_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2 (\Gamma)} + \varepsilon (-1)^{\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma} \otimes B_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_2 \Gamma_2 \alpha_1 \Gamma_1 (\Gamma)} \right) \quad (\text{II.3})$$

Telle que :

$$\varepsilon = \left\{ \begin{array}{l} -1 \text{ si cet opérateur est un polynome impair} \\ +1 \text{ si cet opérateur est un polynome pair} \end{array} \right\} \quad (\text{II.4})$$

$N$  : facteur de normalisation

$$e^{i\Phi} = \left\{ \begin{array}{l} +1 \text{ pour } \varepsilon = 1 \\ -i \text{ pour } \varepsilon = -1 \end{array} \right\} \quad (\text{II.5})$$

$$-(-1)^\Gamma = \left\{ \begin{array}{l} +1 \text{ si } \Gamma = A_1, E \text{ ou } F_2 \\ -i \text{ si } \Gamma = A_2, E \text{ ou } F_{21} \end{array} \right\} \quad (\text{II.6})$$

Les étapes suivies dans la construction des opérateurs vibrationnels est comme suivant : [24-25]

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

$$a_s^{+(C)} = \frac{1}{2} (q_{s\sigma} - iq_{s\sigma'})^{(C)} \quad (\text{II.7})$$

$$\underbrace{(a_s^{+(C)} \otimes a_s^{+(C)} \otimes \dots \otimes a_s^{+(C)})}_{n_s \text{ opérateurs}}^{\alpha_1 \Gamma_1} = a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1 \Gamma_1)} \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$\alpha_1$ : Distingue les tenseurs de même symétrie et précise les couplages intermédiaires.

$C$  : Symétrie dans  $T_d$  de l'oscillateur  $S$ .

$\sigma$  : Distingue les composantes des représentations associées

Tel que :

$$\left\{ \begin{array}{l} C = A_1 \quad \text{pour } S = 1 \quad \text{et } \sigma = 1 \\ C = E \quad \text{pour } S = 2 \quad \text{et } \sigma = 1,2 \\ C = F_2 \quad \text{pour } S = 3 \text{ ou } 4 \quad \text{et } \sigma = 1,2,3 \end{array} \right\} \quad (\text{II.9})$$

$S$  : peuvent être les mêmes ou différents.

$\{n_s\}$ : la suite des nombres  $S$ .

En couplant  $m_s$  opérateurs d'annihilations  $a_{s\sigma}^{(C)}$ :

$$a_s^{(C)} = \frac{\sqrt{2}}{2} (q_{s\sigma} - iq_{s\sigma})^{(C)} \quad (\text{II.10})$$

$$\underbrace{(a_s^{(C)} \otimes a_s^{(C)} \otimes \dots \otimes a_s^{(C)})}_{m_s \text{ opérateurs}} \alpha_2 \Gamma_2 = a_{\{m_s\}}^{+(\alpha_2 \Gamma_2)} \quad (\text{II.11})$$

En couplant les deux tenseurs obtenus pour construire deux opérateurs vibrationnels :

$$A_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (\Gamma)} = (a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1 \Gamma_1)} \otimes a_{\{m_s\}}^{+(\alpha_2 \Gamma_2)})^{(\Gamma)} \quad (\text{II.12})$$

$$B_{\{m_s\}\{n_s\}}^{\Gamma_2 \Gamma_1 (\Gamma)} = (a_{\{m_s\}}^{(\alpha_2 \Gamma_2)} \otimes a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1 \Gamma_1)})^{(\Gamma)} \quad (\text{II.13})$$

Tel que :

$$\Delta(\Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma) = 0 \quad (\text{II.14})$$

### II-2-3- Opérateurs rovibrationnels

L'Hamiltonien d'une molécule quelconque est totalement symétrique dans le groupe de recouvrement de la molécule. En particulier, l'Hamiltonien rovibrationnel des molécules toupie sphérique XY<sub>4</sub> sont totalement sphérique dans le groupe  $T_d$ . Ils doivent également vérifiées les propriétés d'hermiticité et d'invariance dans un renversement du temps suivant le formalisme développé dans ce travail.

Leur forme générale est suivante [26] :

$$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(kg,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = (R^{\Omega(kg,n\Gamma)} \otimes (-1)^K \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma})^{(A_1)} \quad (\text{II.15})$$

Le degré de ces opérateurs est :

$$d_{RV} = \Omega + \sum_s (n_s + m_s) \quad (\text{II.16})$$

A partir des opérateurs définis dans les paragraphes précédents, on peut construire l'Hamiltonien rovibrationnel complet sous la forme :

$$H = \sum_{\text{tous les indices}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \otimes T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad (\text{II.17})$$

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

$$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = B (R^{\Omega(kg,n\Gamma)} \otimes \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2\Gamma}) \quad (\text{II.18})$$

Où B : est donné par [27] :

$$B = \begin{cases} \sqrt{\Gamma_1} \left(\frac{-\sqrt{3}}{4}\right)^{\frac{\Omega}{2}} & \text{pour } (k, n\Gamma) = (0, nA_1) \\ 1 & \text{pour } (k, n\Gamma) \neq (0, nA_1) \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

## II-3- Moment dipolaire:

### II-3-1- Moment dipolaire initial :

L'approximation de Born-Oppenheimer nous permet d'écrire le moment dipolaire  $\vec{M}$  comme étant une somme de deux termes ; l'un est un terme électronique  $\vec{M}_e$  et l'autre est purement nucléaire  $\vec{M}_N$  [12-24]:

$$\vec{M} = \vec{M}_e + \vec{M}_N \quad (\text{II.20})$$

Le moment dipolaire moyen dans un état électronique donné ne dépend que des coordonnées des noyaux :



$$\langle \Psi | \vec{M} | \Psi \rangle = \langle \Psi_N | \vec{\mu} | \Psi_N \rangle \quad (\text{II.21})$$

Et :

$$\vec{\mu} = \langle \Psi_e | \vec{M}_e | \Psi \rangle + \vec{M}_N \quad (\text{II.22})$$

La projection de  $\vec{\mu}$  sur l'axe (OZ) du repère lié à la molécule s'écrit :

$$\mu_Z = \sum_{\alpha} \lambda_{Z\alpha} \mu_{\alpha} \quad (\text{II.23})$$

Où :

$\mu_Z$ : Projection de  $\vec{\mu}$  sur l'axe (OZ).

$\lambda_{Z\alpha}$ : Cosinus directeurs de (OZ).

$\mu_{\alpha}$ : Représente une composante de  $\vec{\mu}$

Les composantes  $\mu_{\alpha}$  du moment dipolaire dans le repère lié à la molécule peuvent être développées en série des  $q_{\sigma}$  :

$$\mu_{\alpha} = \mu_{0\alpha} + \lambda \mu_{1\alpha} + \lambda^2 \mu_{2\alpha} + \dots \quad (\text{II.24})$$

Avec :

$$\mu_{0\alpha} = \mu_{e\alpha} + \sum_K \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_K} q_K \quad (\text{II.25})$$

$$\mu_{1\alpha} = \frac{1}{2!} \sum_1 \frac{\partial^2 \mu_{\alpha}}{\partial q_K \partial q_1} q_K q_1 \quad (\text{II.26})$$

$$\mu_{2\alpha} = \frac{1}{3!} \sum_{K,1,1} \frac{\partial^3 \mu_{\alpha}}{\partial q_K \partial q_1 \partial q_1} q_K q_1 q_1 \quad (\text{II.27})$$

Où :

$\mu_{e\alpha}$ : présente le moment dipolaire permanent (nul pour les molécules tétraédriques).

Les trois composantes de  $\mu_{\alpha}$  du moment  $\square$  dans le repère lié à la molécule constituent un tenseur de symétrie  $F_2$  qui s'écrit comme étant une somme purement vibrationnelle :

$$\mu_{\alpha}^{(F_2)} = \sum_{\text{tout les indices}} \mu_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2} \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2 (F_2)} \quad (\text{II.28})$$

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

Du fait des propriétés de symétrie, ces coefficients sont indépendants de  $\alpha$ .

$\varepsilon=+1$ ; puisque l'opérateur est nécessairement pair par rapport au  $P_K$ .

### II-3-2- Opérateur de moment dipolaire

L'équation (II-28), nous donne les composantes de moment dipolaire non transformé dans le repère lié à la molécule où les  $\mu_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2}$  sont les paramètres de moment dipolaire initial.

Après une série de transformation nous obtenons les composantes du moment dipolaire transformé par couplage dans  $T_d$  [28-29]

$$\mu_{\alpha}^{\approx(F_2)} = \sum_{\text{tous les indices}} \mu^{\Omega(K_r, n_r, \Gamma_r) \alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2} \otimes (R^{\Omega(K_r, n_r, \Gamma_r)}) \otimes (-1)^{K_r} V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2 (\Gamma_v)} \alpha^F \quad (\text{II.29})$$

On peut simplifier cette écriture :

$$\mu_{\alpha}^{\approx(F_2)} = \sum_i \mu^{\approx(i)} M_{\alpha}^{((i)(F_2))} \quad (\text{II.30})$$

Où :

$M_{\alpha}^{((i)(F_2))}$  Représente l'opérateur rovibrationnel du moment dipolaire.

Les coefficients  $\mu^{\approx(i)}$  s'expriment en fonction des dérivées partielles du moment dipolaire et également en fonction des paramètres de l'Hamiltonien via les transformations de contact.

L'opérateur du moment dipolaire s'écrit de façon analogue du moment de transition effectif, après des transformations de contact dans la forme tensorielle comme suivant [30]:

$$O = (R^{\Omega(K_r, n_r, \Gamma_r)}) \otimes \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\alpha_1 \Gamma_1 \alpha_2 \Gamma_2 \Gamma_v(C)} \quad (\text{II.31})$$

$$\text{Où : } \begin{cases} \{n_s\} = n_1, n_2, n_3, n_4 \\ \{m_s\} = m_1, m_2, m_3, m_4 \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Dans une transformation de contact,  $C$  Prend la représentation  $A_1$  pour l'Hamiltonien et  $F_2$  pour le moment dipolaire effectif.

Les trois cosinus directeurs  $\lambda_{Z\alpha}$  sont les composantes d'un tenseur de symétrie  $C_{\alpha}^{(lu)}$  dans  $O(3)$  ou  $F_2$  dans  $T_d$ .

$$C_{\alpha}^{(lu, F_2)} = \lambda_{Z\alpha} \quad (\text{II.33})$$

A l'aide de (II-29) on peut écrire :

$$\tilde{\mu}_Z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} C_{\alpha}^{(lu, F_2)} \mu_{\alpha}^{\approx F_2} + \mu_{\alpha}^{\approx F_2} C_{\alpha}^{(lu, F_2)} \quad (\text{II.34})$$

On obtient donc :

$$\tilde{\mu}_Z = \sqrt{3} \sum_i \mu^{(i)} [C^{(1u)(F_2)} \otimes M^{(i)(F_2)}] \quad (\text{II.35})$$

Où :

$i$ : résume l'ensemble des indices rotationnels et vibrationnels des opérateurs et des paramètres.

En vue d'une simplification de la nomenclature des niveaux, il est convenu d'utiliser que les fonctions rotationnelles ( $J_q$ ). Dans ces conditions et pour ce qui concerne l'absorption dipolaire, il est nécessaire d'effectuer un changement de parité au niveau de l'opérateur de transition. C'est-à-dire de remplacer ( $1u, F_2$ ) par ( $1g, F_2$ ) pour les cosinus.

## II-4- Règles de sélection :

Si les éléments matriciels [11]:

$$\langle \Psi_{\dot{v}\dot{r}} | \mu_Z | \Psi_{vr} \rangle = \sum \langle \Psi_{\dot{v}} | \mu_\alpha | \Psi_v \rangle \langle \Psi_{\dot{r}} | \lambda_Z | \Psi_r \rangle \quad (\text{II.36})$$

Sont non nuls, nous pouvons dire qu'une transition est active.

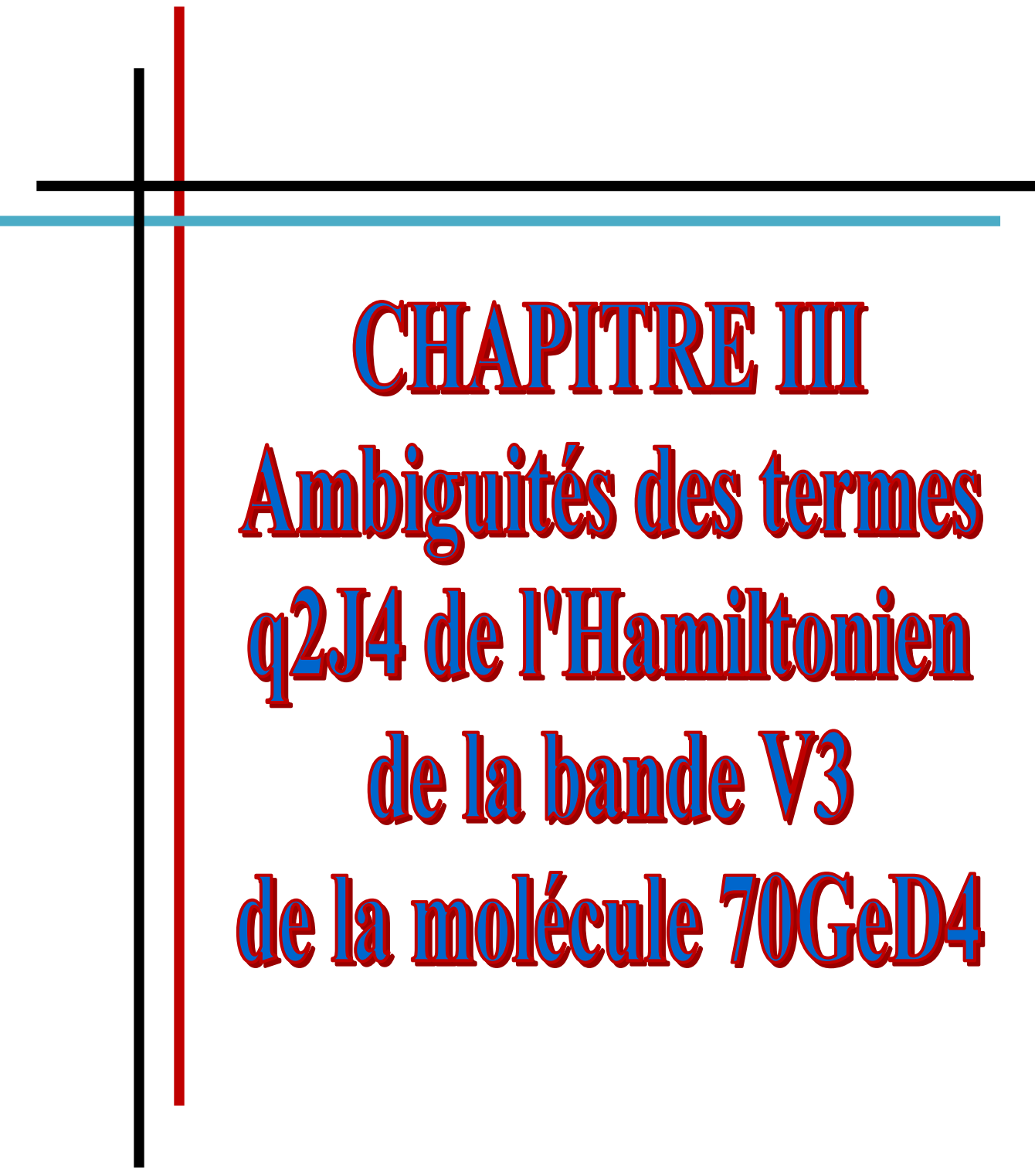
Les règles de sélection rotationnelles sont :

$$\Delta J = -1, 0, +1 \quad (\text{II.37})$$

Aux quelles correspondent les branches  $P, Q, R$ .

Les règles de sélection rovibrationnelles dans le groupe  $T_d$  présentées dans le premier chapitre sont :

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \quad ; \quad E \leftrightarrow E \quad ; \quad F_1 \leftrightarrow F_2$$



**CHAPITRE III**  
**Ambiguïtés des termes**  
 **$q^2J^4$  de l'Hamiltonien**  
**de la bande V3**  
**de la molécule  $^{70}\text{GeD}_4$**

## III.1. ANALYSE DES POSITIONS DES RAIES DE LA BANDE $\nu_3$ DE LA MOLECULE $^{70}\text{GeD}_4$ :

### III.1.1. LOGICIELS UTILISES :

Pour étudier les ambiguïtés des termes  $q^2J^4$  de l'Hamiltonien d'une bande, il est nécessaire de déterminer un bon jeu de paramètres de l'Hamiltonien. Alors que, M. Meskine et al [30] ont présenté une étude détaillée du spectre infrarouge à haute résolution de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{70}\text{GeD}_4$ , en utilisant :

- $\tilde{H}_{\{\text{GS}\}}^{(\nu_3)}$  développé à l'ordre 6.
- $\tilde{H}_{\{\nu_3\}}^{(\nu_3)}$  développé à l'ordre 7.

Niveau d'énergie supérieur:

#	v1	v2	v3	v4	Cv
1	[[[ 0(0,0A1)* 0(0,0A1)* 1(1,0F2)]F2* 0(0,0A1)]F2 >				

Niveau d'énergie inférieur:

#	v1	v2	v3	v4	Cv
1	[[[ 0(0,0A1)* 0(0,0A1)* 0(0,0A1)]A1* 0(0,0A1)]A1 >				

La bande froide  $\nu_3$  a été étudiée en utilisant une source de donnée enregistré à Wuppertal (Source: La source de donnée est le Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne, Dijon, France). Le développement de l'Hamiltonien effectif  $\tilde{H}^{(\nu_3)}$  donne 43 paramètres  $\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_v}$ , parmi lesquels 10 sont relatifs au niveau de base GS. Ces paramètres sont déterminés par l'analyse des positions des raies expérimentales.

Nous utilisons SPVIEW (pour les attributions) et XTDS (pour les analyses) [32]. SPVIEW est une application multiplateforme Java qui nous permet, d'une part de visualiser des spectres expérimentaux et simulés à haute résolution, et d'autres parts, de pouvoir attribuer des raies.

Se basant sur l'écriture tensorielle de tous les opérateurs, XTDS est une application Java contenant des logiciels qui permettent de fabriquer tous les jobs nécessaires pour les analyses et les simulations des spectres.

Notons que XTDS contient, non seulement des logiciels propres aux molécules tétraédriques, mais aussi des programmes permettant de traiter les spectres des molécules appartenant à d'autres groupes ponctuels :

- STDS : Pour les molécules XY<sub>4</sub> (groupe T<sub>d</sub>). [33]
- HTDS : Pour les molécules XY<sub>6</sub> (groupe O<sub>h</sub>). [34]
- D2hTDS : Pour les molécules X<sub>2</sub>Y<sub>4</sub> (groupe D<sub>2h</sub>). [35]
- C4vTDS : Pour les molécules XY<sub>5</sub>Z (groupe C<sub>4v</sub>). [36]
- C2vTDS : Pour les molécules XY<sub>2</sub>Z<sub>2</sub> (groupe C<sub>2v</sub>). [37]
- C3vTDS : Pour les molécules XY<sub>3</sub>Z (groupe C<sub>3v</sub>). [38]

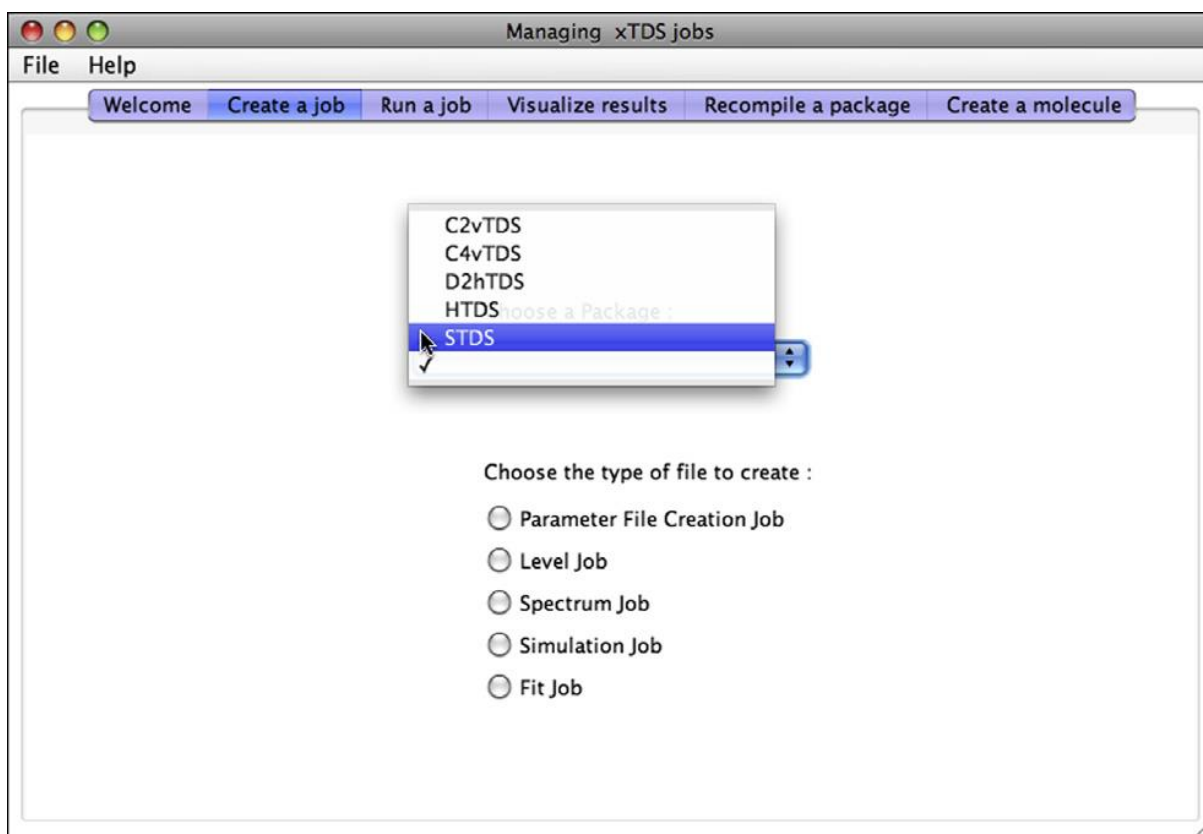


Figure (III-1). L'onglet "Creat a job" dans XTDS [39-40].

Ainsi, les 292 raies attribuées pour v<sub>3</sub> sont analysés avec les programmes XTDS. Avec les logiciels inclus dans XTDS, nous avons analysés les 292 données expérimentales, et parmi les 43 paramètres du type  $\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_v'}$  utilisés dans le développement de l'Hamiltonien effectif  $\tilde{H}^{(v_3)}$ , 32 paramètres sont déterminés.

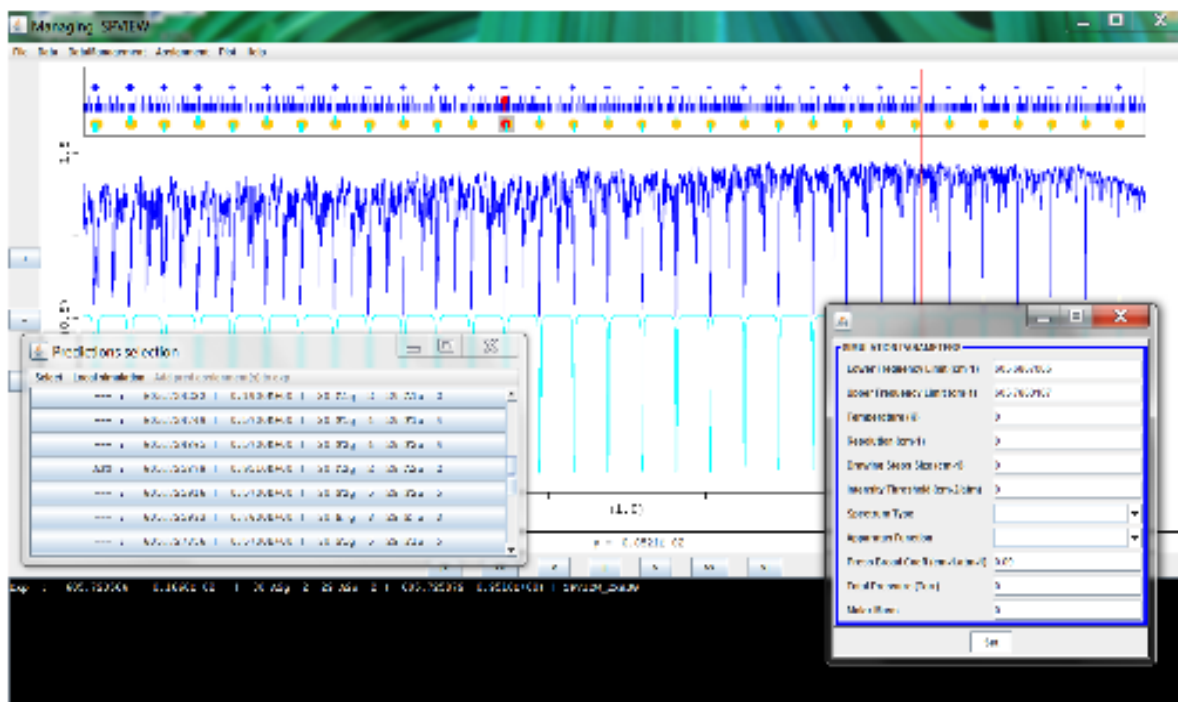


Figure (III-2). Création de fichier d'attribution avec SPVIEW.

Un nombre total de  $N = 292$  positions de raies expérimentales a été utilisé. La méthode des moindres carrés non linéaire minimise la déviation standard:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{\tilde{\nu}_i^e - \tilde{\nu}_i^c}{\Delta \tilde{\nu}_i^e} \right)^2} \quad (\text{III.1})$$

Où  $\tilde{\nu}_i^c$  sont les nombres d'onde calculés et les  $\Delta \tilde{\nu}_i^e$  sont les incertitudes expérimentales (chaque position de raie expérimentale  $\tilde{\nu}_i^e$  a un poids  $1/\Delta \tilde{\nu}_i^e$ ).

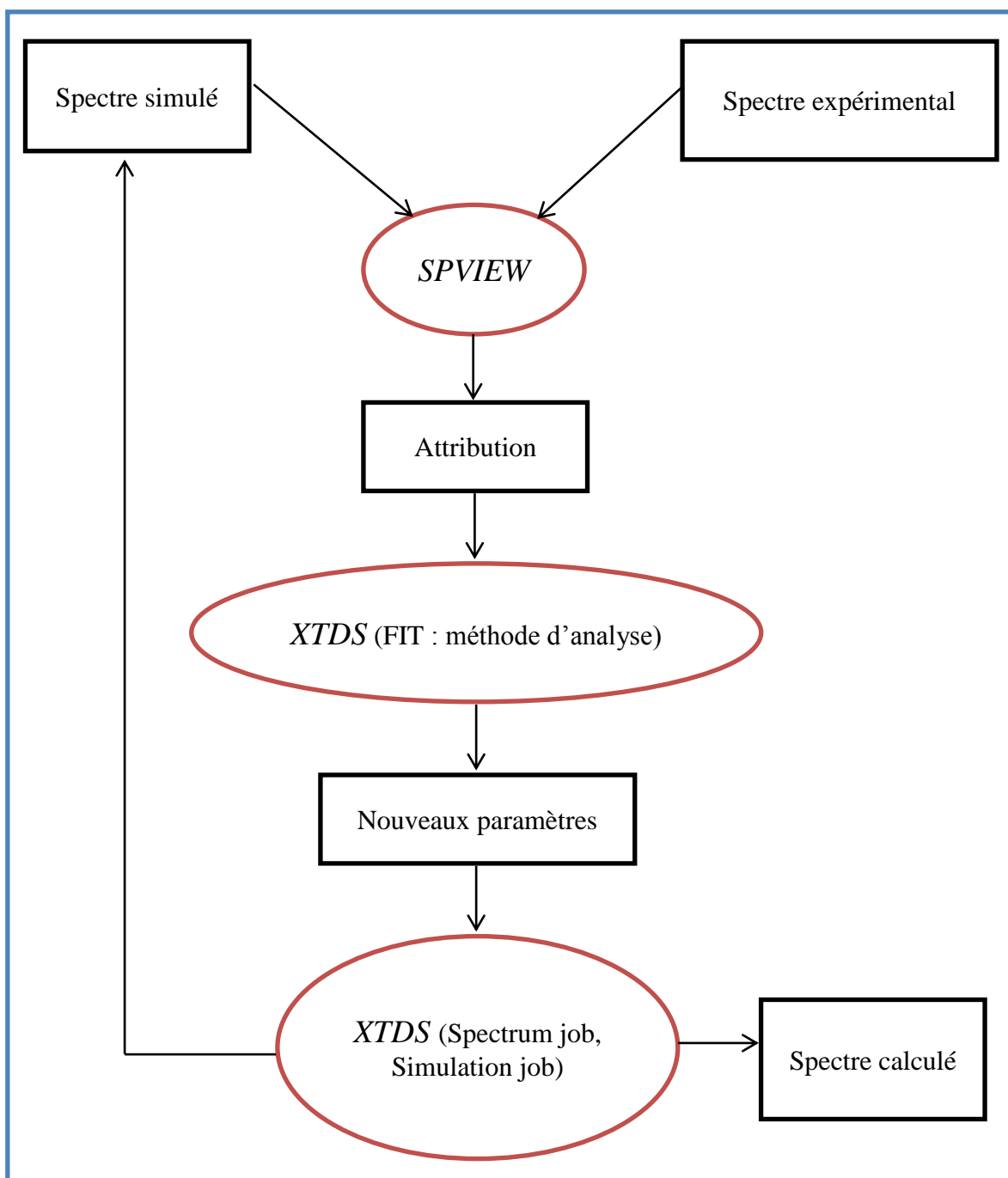


Figure (III-3). Méthode d'utilisation des deux logiciels XTDS et SPVIEW.



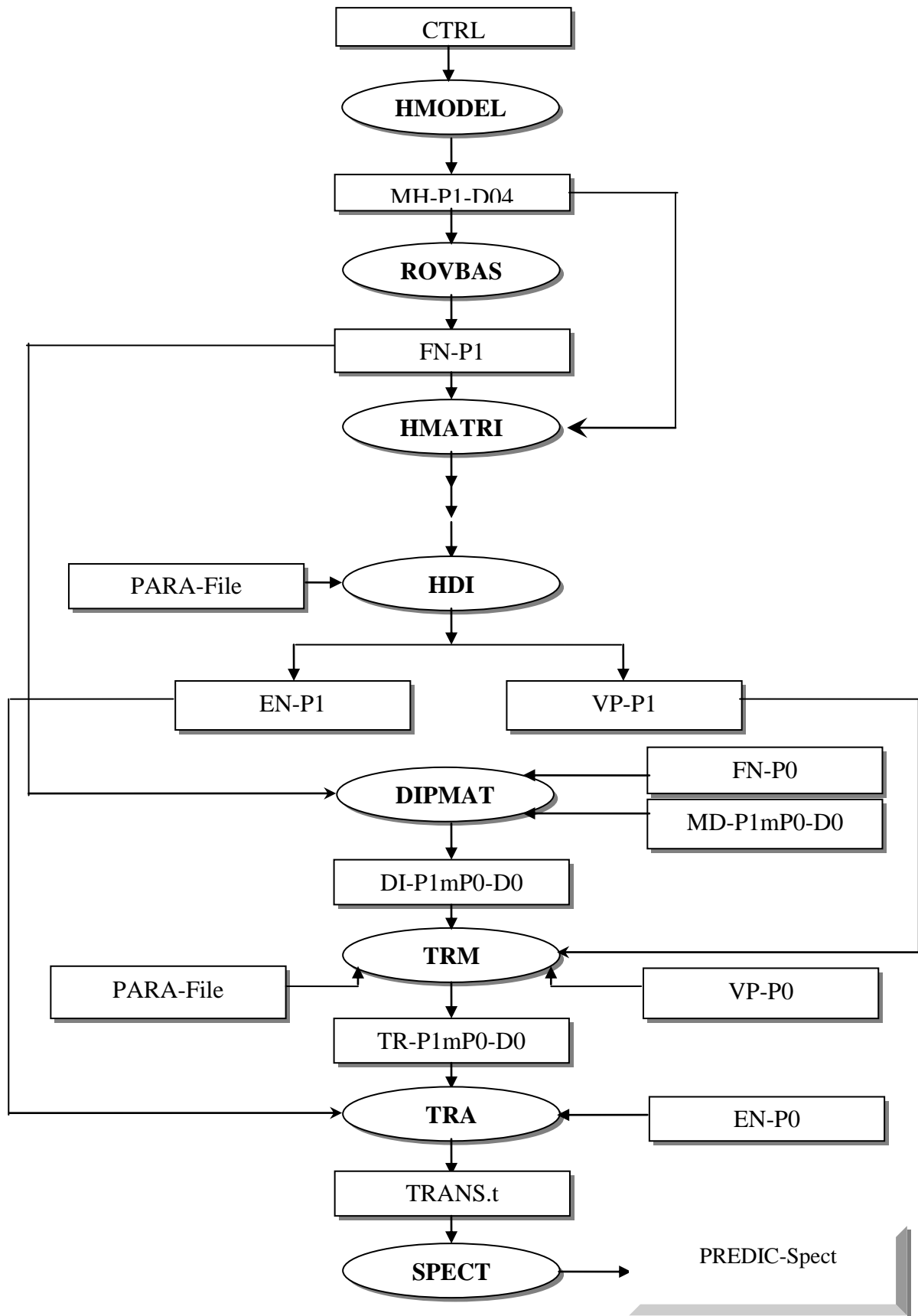


Figure (III-4). Organigramme des programmes utilisés dans le calcul.

### III.1.2. RESULTATS ET DISCUSSION :

XTDS permet d'ajuster les paramètres de l'Hamiltonien, en utilisant des données attribuées par "SPVIEW". A partir du spectre expérimental, on a déterminé l'ensemble des paramètres Tableau (III-1) de l'Hamiltonien relatif à la bande  $v_3$ -GS de la molécule  $^{70}\text{GeD}_4$ , à l'ordre 6 pour le niveau GS et à l'ordre 7 pour le niveau  $v_3$ . D'où 10 paramètres relatifs au niveau GS et 33 autres relatifs au niveau  $v_3$ . En utilisant le logiciel SPVIEW développé à Dijon, nous avons attribué 292 raies expérimentales, qui nous ont permis de déterminer parmi les 33 relatifs au niveau  $v_3$ , 32 paramètres avec un EQM=0,587.  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . L'ensemble des paramètres sont regroupés dans le tableau (III-1), où la 1<sup>ère</sup> colonne correspond au nombre de paramètre, la 2<sup>ème</sup> contient les caractéristiques rovibrationnelles de chaque paramètre et les autres colonnes contiennent les valeurs des paramètres pour différents ordre de développement (5, 6 et 7 respectivement) où la déviation standard est indiquée entre parenthèses.

Notons ici que lorsqu'on donne la valeur (0.\*), ça veut dire que, ce paramètres a été éliminer est sa valeur est nulle. Les dix premiers paramètres  $t_i$  ( $t_i=1, 2, \dots, 10$ ) sont relatifs au niveau de base GS et est sont fixés, durant l'analyse, aux valeurs de la référence [41].

**Tableau (III-1).** Valeurs des paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande  $v_3$  de  $^{70}\text{GeD}_4$ , avec  $J_{\text{sup}} \leq 31$ .

$i$	$t_i = t^{\Omega(k,n\Gamma)} (\text{cm}^{-1})$	Valeurs de $t_i$ avec $\Omega \leq 5$	Valeurs de $t_i$ avec $\Omega \leq 6$	Valeurs de $t_i$ avec $\Omega \leq 7$
1	$t_i = t^{2(0,0A1)}/10^{+1}$	0.13530621757	0.13530621757	0.13530621757
2	$t_i = t^{4(0,0A1)}/10^{-5}$	-0.69907356536	-0.69907356536	-0.69907356536
3	$t_i = t^{4(4,0A1)}/10^{-6}$	-0.23128537549	-0.23128537549	-0.23128537549
4	$t_i = t^{6(0,0A1)}/10^{-8}$	0.14199288967	0.14199288967	0.14199288967
5	$t_i = t^{6(4,0A1)}/10^{-10}$	-0.99809021829	-0.99809021829	-0.99809021829
6	$t_i = t^{6(6,0A1)}/10^{-11}$	-0.53995106439	-0.53995106439	-0.53995106439
7	$t_i = t^{8(0,0A1)}/10^{-12}$	-0.95445566289	-0.95445566289	-0.95445566289
8	$t_i = t^{8(4,0A1)}/10^{-14}$	0.22514185600	0.22514185600	0.22514185600
9	$t_i = t^{8(6,0A1)}/10^{-14}$	-0.40931452574	-0.40931452574	-0.40931452574
10	$t_i = t^{8(6,0A1)}/10^{-14}$	-0.60917092706	-0.60917092706	-0.60917092706
11	$t_i = t^{0(0,0A1)}/$	1523.41397(10)	1523.414157(41)	1523.414174(41)
12	$t_i = t^{1(1,0F1)}/10^{-1}$	-1.50380(41)	-1.50111(19)	-1.50127(23)
13	$t_i = t^{2(0,0A1)}/10^{-3}$	-5.30877(87)	-5.31740(68)	-5.31797(69)
14	$t_i = t^{2(2,0E)}/10^{-3}$	1.1214(21)	1.1158(14)	1.1157(15)
15	$t_i = t^{2(2,0F2)}/10^{-3}$	-1.5002(22)	-1.5082(13)	-1.5089
16	$t_i = t^{3(1,0F1)}/10^{-6}$	-7.73(11)	-6.624(72)	-6.80(11)
17	$t_i = t^{3(3,0F1)}/10^{-6}$	3.09(11)	3.418(74)	2.863(83)
18	$t_i = t^{4(0,0A1)}/10^{-7}$	1.560(17)	2.007(31)	2.030(33)
19	$t_i = t^{4(2,0E)}/10^{-8}$	9.60(68)	6.1(1.1)	-3.59(66)
20	$t_i = t^{4(2,0F2)}/10^{-8}$	-4.42(73)	-4.7(1.1)	4.43(69)
21	$t_i = t^{4(4,0A1)}/10^{-8}$	-3.257(42)	-5.49(16)	-5.96(15)
22	$t_i = t^{4(4,0E)}/10^{-8}$	-11.50(87)	-7.3(1.6)	7.10(54)
23	$t_i = t^{4(4,0F2)}/10^{-7}$	-3.778(71)	-3.81(14)	-2.566(46)
24	$t_i = t^{5(1,0F1)}/10^{-9}$	-1.218(85)	0.28(1.4)	1.29(20)
25	$t_i = t^{5(3,0F1)}/10^{-9}$	-4.03(15)	-5.64(20)	-5.35(35)

**Suite du Tableau (III-1).**

$i$	$t_i = t^{\Omega(k,n\Gamma)} (cm^{-1})$	Valeurs de $t_i$ avec $\Omega \leq 5$	Valeurs de $t_i$ avec $\Omega \leq 6$	Valeurs de $t_i$ avec $\Omega \leq 7$
26	$t_i = t^{5(5,0F1)}/10^{-9}$	-0.875(79)	-3.67(24)	-3.53(38)
27	$t_i = t^{5(5,1F1)}/10^{-9}$	-2.55(10)	-2.06(21)	0.*
28	$t_i = t^{6(0,0A1)}/10^{-11}$	0.*	-5.57(40)	-5.72(44)
29	$t_i = t^{6(2,0E)}/10^{-12}$	0.*	0.307(50)	4.3(8.7)
30	$t_i = t^{6(2,0F2)}/10^{-11}$	0.*	-0.22(5.6)	3.20(78)
31	$t_i = t^{6(4,0A1)}/10^{-11}$	0.*	-1.068(70)	-1.11(10)
32	$t_i = t^{6(4,0E)}/10^{-11}$	0.*	-2.00(33)	4.3(1.1)
33	$t_i = t^{6(4,0F2)}/10^{-10}$	0.*	0.337(76)	1.02(14)
34	$t_i = t^{6(6,0A1)}/10^{-11}$	0.*	0.790(52)	1.051(58)
35	$t_i = t^{6(6,0E)}/10^{-11}$	0.*	-1.12(24)	-2.89(61)
36	$t_i = t^{6(6,0F2)}/10^{-10}$	0.*	1.086(71)	1.248(97)
37	$t_i = t^{6(6,1F2)}/10^{-11}$	0.*	5.37(54)	5.21(56)
38	$t_i = t^{7(1,0F1)}/10^{-13}$	0.*	0.*	2.62(96)
39	$t_i = t^{7(3,0F1)}/10^{-13}$	0.*	0.*	2.2(2.2)
40	$t_i = t^{7(5,0F1)}/10^{-13}$	0.*	0.*	3.2(1.9)
41	$t_i = t^{7(5,1F1)}/10^{-13}$	0.*	0.*	6.2(2.1)
42	$t_i = t^{7(7,0F1)}/10^{-13}$	0.*	0.*	-1.75(95)
43	$t_i = t^{7(7,1F1)}/10^{-13}$	0.*	0.*	-3.30(92)
$d_{RMS}/cm^{-1}$		1.769	0.577	0.553
Standard Dev.		1.823	0.605	0.587

Avec ces paramètres ( $\Omega_{max}=7$ ), qui sont déterminés avec une déviation standard de 0,587.  $10^{-3} cm^{-1}$ , nous avons fait un calcul du spectre complet de  $^{70}GeD_4$  jusqu'à  $J \leq 31$  de la bande froide  $v_3$ . XTDS et SPVIEW, qui permettent de simuler des spectres, nous ont permis de vérifier et de comparer le spectre expérimental au spectre simulé pour différentes régions de la bande froide  $v_3$  de  $^{70}GeD_4$ . La figure (III-5) illustre quelques comparaisons entre les deux spectres calculé et expérimental, et les 292 données expérimentales comparées avec les raies calculées est reportée dans tableau (III-2).

Dans ce tableau, la 1ère et la 3ème colonne contiennent, respectivement les fréquences expérimentales et calculées de chaque raie attribuée. Dans la 2ème colonne est indiqué l'écart entre les deux valeurs expérimentale et calculée. L'énergie supérieure est reportée dans la 4ème colonne, les dernières colonnes indiquent les caractéristiques de chaque raie attribuée.

Le niveau d'énergie ayant  $J = 0$  pour  $v_3$  de  $^{70}GeD_4$  obtenu dans ce travail est de  $1523.41417 cm^{-1}$ , peut être comparé avec la valeur de base de données STDS ( $=1523.4135 cm^{-1}$ ) [40].

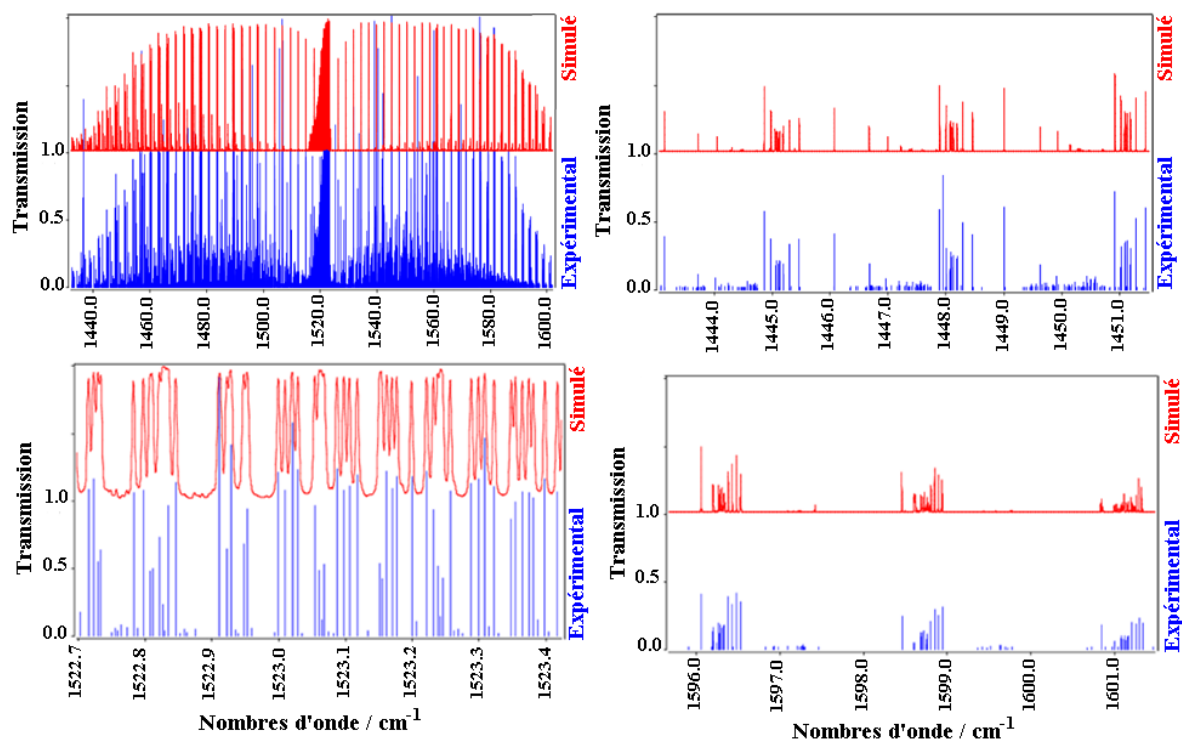


Figure (III-5). Comparaison entre spectre expérimental et spectre simulé.

Tableau (III-2). Informations sur le spectre calculé de la bande  $v_3$  de la molécule  $^{70}\text{GeD}_4$ .

Nombre des Transitions Calculées	12409
Premières Transitions	1432.616444 3.96E-03 P 31 F1
Les Transitions les plus fortes	1547.942478 2.21E+02 R 8 F2
Dernières Transitions	1601.346083 1.16E+00 R 29 F1
$J_{max}$	31
Intensité Sommet	$0.68 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$

La Figure (III-5) montre les différences entre positions de raies observées et calculées pour les différentes Transitions de la bande  $v_3$ , et la figure (III-6) montre les niveaux d'énergie supérieurs réduits pour la bande froide  $v_3$  définis par :

$$\tilde{\nu}_{red}^c = \tilde{\nu}^c - \sum_{\Omega} t_{\{GS\}\{GS\}}^{\Omega(0,0A_1)A_1A_1} (J(J+1))^{\Omega/2} = E/hc - B_0J(J+1) + D_0J^2(J+1)^2 \quad (\text{III.2})$$

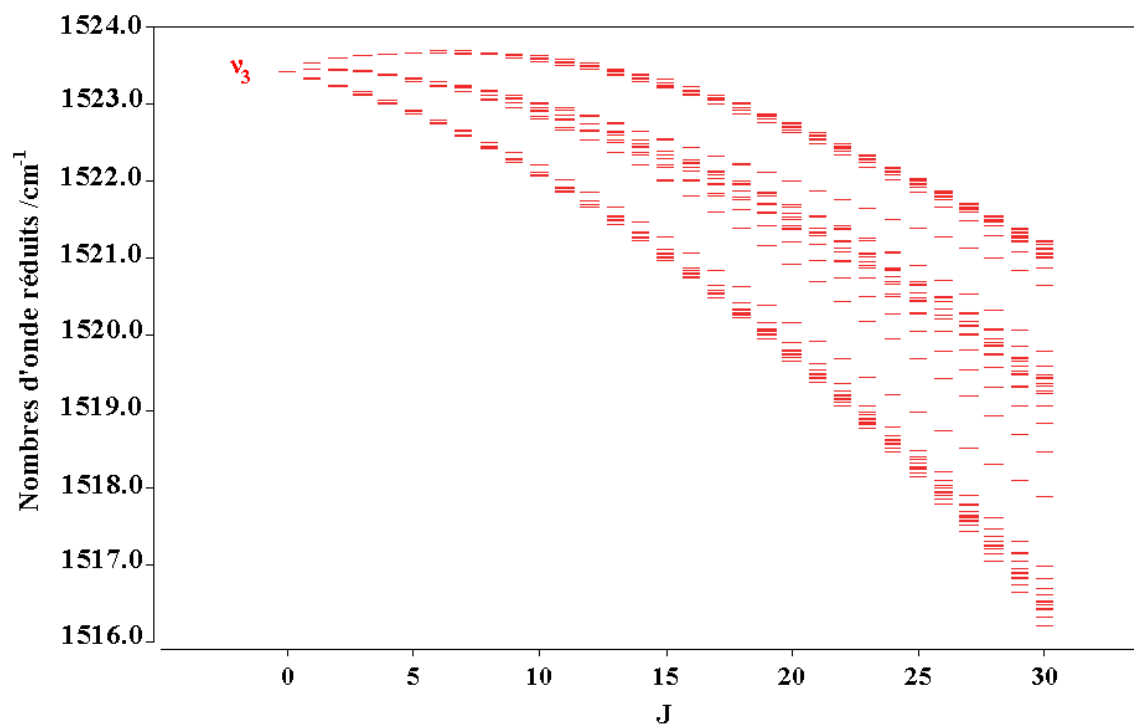


Figure (III-6). Les niveaux d'énergie réduits de niveau  $\nu_3$ .

Tableau (III-3). Prédiction du spectre calculé des transitions rovibrationnelle v3 de la molécule <sup>70</sup>GeD4

Fréquence	Intensité		J"C"	n"	#vib"	J C	n	Energie inf	Population inf	
1520.708077	1.82E+01	P	1 F1	1	1	100%	0 F2	1	2.706096	0.103553E-01
1526.250623	4.64E+01	R	0 A1	1	1	100%	1 A2	1	0.000000	0.291495E-02
1517.923263	3.54E+01	P	2 E	1	1	100%	1 E	1	8.118110	0.112041E-01
1517.918999	5.32E+01	P	2 F2	1	1	100%	1 F1	1	8.118130	0.168062E-01
1523.474557	5.48E+01	Q	1 F1	1	1	100%	1 F2	1	2.706096	0.103553E-01
1515.112552	7.08E+01	P	3 A2	1	1	100%	2 A1	1	16.235862	0.188410E-01
1523.451595	5.93E+01	Q	2 E	1	1	100%	2 E	1	8.118110	0.112041E-01
1523.238622	6.79E-02	Q	2 F2	1	1	100%	2 F1	1	8.118130	0.168062E-01
1523.455937	8.89E+01	Q	2 F2	1	1	100%	2 F1	2	8.118130	0.168062E-01
1515.120990	8.49E+01	P	3 F2	1	1	100%	2 F1	1	16.235762	0.226092E-01
1515.338305	6.49E-02	P	3 F2	1	1	100%	2 F1	2	16.235762	0.226092E-01
1528.657633	3.20E-03	R	1 F1	1	1	100%	2 F2	1	2.706096	0.103553E-01
1529.005388	9.17E+01	R	1 F1	1	1	100%	2 F2	2	2.706096	0.103553E-01
1515.125048	8.50E+01	P	3 F1	1	1	100%	2 F2	1	16.235682	0.226092E-01
1515.475803	2.97E-03	P	3 F1	1	1	100%	2 F2	2	16.235682	0.226092E-01
1523.435965	9.97E+01	Q	3 A2	1	1	100%	3 A1	1	16.235862	0.188410E-01
1512.327950	9.38E+01	P	4 A1	1	1	100%	3 A2	1	27.058180	0.229703E-01
1531.120842	2.22E-02	R	2 E	1	1	100%	3 E	1	8.118110	0.112041E-01
1531.749667	8.34E+01	R	2 E	1	1	100%	3 E	2	8.118110	0.112041E-01
1512.316532	7.51E+01	P	4 E	1	1	100%	3 E	1	27.058419	0.183762E-01
1512.809358	2.00E-02	P	4 E	1	1	100%	3 E	2	27.058419	0.183762E-01
1531.242796	7.33E-03	R	2 F2	1	1	100%	3 F1	1	8.118130	0.168062E-01
1531.543582	3.92E-02	R	2 F2	1	1	100%	3 F1	2	8.118130	0.168062E-01
1531.748478	1.25E+02	R	2 F2	1	1	100%	3 F1	3	8.118130	0.168062E-01
1523.125164	1.93E-01	Q	3 F2	1	1	100%	3 F1	1	16.235762	0.226092E-01
1523.425950	1.19E+02	Q	3 F2	1	1	100%	3 F1	2	16.235762	0.226092E-01
1523.630846	3.62E-02	Q	3 F2	1	1	100%	3 F1	3	16.235762	0.226092E-01
1512.302210	1.12E+02	P	4 F2	1	1	100%	3 F1	1	27.058717	0.275643E-01
1512.602995	1.80E-01	P	4 F2	1	1	100%	3 F1	2	27.058717	0.275643E-01
1512.807892	7.86E-03	P	4 F2	1	1	100%	3 F1	3	27.058717	0.275643E-01
1523.143753	1.10E-01	Q	3 F1	1	1	100%	3 F2	1	16.235682	0.226092E-01
1523.417404	1.20E+02	Q	3 F1	1	1	100%	3 F2	2	16.235682	0.226092E-01
1512.321115	1.13E+02	P	4 F1	1	1	100%	3 F2	1	27.058319	0.275644E-01
1512.594766	1.04E-01	P	4 F1	1	1	100%	3 F2	2	27.058319	0.275644E-01
1534.476856	1.29E+02	R	3 A2	1	1	100%	4 A1	1	16.235862	0.188410E-01
1523.364896	1.22E+02	Q	4 A1	1	1	100%	4 A2	1	27.058180	0.229703E-01
1523.101614	3.95E-01	Q	4 E	1	1	100%	4 E	1	27.058419	0.183762E-01
1523.381608	9.68E+01	Q	4 E	1	1	100%	4 E	2	27.058419	0.183762E-01
1509.483009	8.98E+01	P	5 E	1	1	100%	4 E	1	40.586024	0.210163E-01
1509.854003	3.67E-01	P	5 E	1	1	100%	4 E	2	40.586024	0.210163E-01
1533.854316	2.78E-02	R	3 F2	1	1	100%	4 F1	1	16.235762	0.226092E-01
1534.221636	1.41E-01	R	3 F2	1	1	100%	4 F1	2	16.235762	0.226092E-01
1534.480515	1.55E+02	R	3 F2	1	1	100%	4 F1	3	16.235762	0.226092E-01
1523.031361	1.80E-02	Q	4 F2	1	1	100%	4 F1	1	27.058717	0.275643E-01
1523.398681	1.46E+02	Q	4 F2	1	1	100%	4 F1	2	27.058717	0.275643E-01
1523.657560	1.34E-01	Q	4 F2	1	1	100%	4 F1	3	27.058717	0.275643E-01
1509.504742	1.35E+02	P	5 F2	1	1	100%	4 F1	1	40.585336	0.315246E-01
1509.872061	1.79E-02	P	5 F2	1	1	100%	4 F1	2	40.585336	0.315246E-01
1510.130940	2.30E-02	P	5 F2	1	1	100%	4 F1	3	40.585336	0.315246E-01
1533.830236	6.45E-02	R	3 F1	1	1	100%	4 F2	1	16.235682	0.226092E-01
1533.861958	1.14E-02	R	3 F1	1	1	100%	4 F2	2	16.235682	0.226092E-01
1534.197277	6.37E-02	R	3 F1	1	1	100%	4 F2	3	16.235682	0.226092E-01
1534.483261	1.55E+02	R	3 F1	1	1	100%	4 F2	4	16.235682	0.226092E-01
1523.007598	2.49E-01	Q	4 F1	1	1	100%	4 F2	1	27.058319	0.275644E-01
1523.039320	1.56E-01	Q	4 F1	1	1	100%	4 F2	2	27.058319	0.275644E-01
1523.374639	1.45E+02	Q	4 F1	1	1	100%	4 F2	3	27.058319	0.275644E-01
1523.660623	5.66E-02	Q	4 F1	1	1	100%	4 F2	4	27.058319	0.275644E-01
1509.480848	1.31E-02	P	5 F1	1	1	100%	4 F2	1	40.585070	0.315246E-01
1509.479766	1.35E+02	P	5 F1	2	1	100%	4 F2	1	40.586152	0.315244E-01
1509.512569	1.35E+02	P	5 F1	1	1	100%	4 F2	2	40.585070	0.315246E-01
1509.511488	1.65E-02	P	5 F1	2	1	100%	4 F2	2	40.586152	0.315244E-01
1509.847888	1.50E-01	P	5 F1	1	1	100%	4 F2	3	40.585070	0.315246E-01
1509.846807	2.22E-01	P	5 F1	2	1	100%	4 F2	3	40.586152	0.315244E-01
1510.133872	8.04E-03	P	5 F1	1	1	100%	4 F2	4	40.585070	0.315246E-01
1510.132791	6.15E-02	P	5 F1	2	1	100%	4 F2	4	40.586152	0.315244E-01
1506.681978	1.27E+02	P	6 A2	1	1	100%	5 A1	1	56.815744	0.286685E-01
1536.402025	1.67E-01	R	4 A1	1	1	100%	5 A2	1	27.058180	0.229703E-01

Suite du tableau (III-3).

Fréquence	Intensité		J"C"	n"	#vib"	J C	n	Energie inf	Population inf	
1537.208081	1.50E+02	R	4 A1	1	1	100%	5 A2	2	27.058180	0.229703E-01
1506.642600	1.27E+02	P	6 A1	1	1	100%	5 A2	1	56.817605	0.286682E-01
1507.448656	1.42E-01	P	6 A1	1	1	100%	5 A2	2	56.817605	0.286682E-01
1536.448381	3.37E-02	R	4 E	1	1	100%	5 E	1	27.058419	0.183762E-01
1536.876174	2.93E-01	R	4 E	1	1	100%	5 E	2	27.058419	0.183762E-01
1537.202999	1.20E+02	R	4 E	1	1	100%	5 E	3	27.058419	0.183762E-01
1522.920776	8.09E-02	Q	5 E	1	1	100%	5 E	1	40.586024	0.210163E-01
1523.348569	1.11E+02	Q	5 E	1	1	100%	5 E	2	40.586024	0.210163E-01
1523.675394	2.77E-01	Q	5 E	1	1	100%	5 E	3	40.586024	0.210163E-01
1506.691525	1.01E+02	P	6 E	1	1	100%	5 E	1	56.815274	0.229348E-01
1507.119319	7.84E-02	P	6 E	1	1	100%	5 E	2	56.815274	0.229348E-01
1507.446144	2.41E-02	P	6 E	1	1	100%	5 E	3	56.815274	0.229348E-01
1536.412084	1.70E-02	R	4 F2	1	1	100%	5 F1	1	27.058717	0.275643E-01
1536.445654	2.82E-02	R	4 F2	1	1	100%	5 F1	2	27.058717	0.275643E-01
1536.849544	1.41E-02	R	4 F2	1	1	100%	5 F1	3	27.058717	0.275643E-01
1537.195798	1.80E+02	R	4 F2	1	1	100%	5 F1	4	27.058717	0.275643E-01
1522.885464	9.99E-01	Q	5 F2	1	1	100%	5 F1	1	40.585336	0.315246E-01
1522.919034	1.81E-01	Q	5 F2	1	1	100%	5 F1	2	40.585336	0.315246E-01
1523.322924	1.66E+02	Q	5 F2	1	1	100%	5 F1	3	40.585336	0.315246E-01
1523.669178	1.20E-02	Q	5 F2	1	1	100%	5 F1	4	40.585336	0.315246E-01
1506.655410	9.40E-02	P	6 F2	1	1	100%	5 F1	1	56.815391	0.344022E-01
1506.653816	1.51E+02	P	6 F2	2	1	100%	5 F1	1	56.816984	0.344019E-01
1506.688979	1.52E+02	P	6 F2	1	1	100%	5 F1	2	56.815391	0.344022E-01
1506.687386	1.14E-01	P	6 F2	2	1	100%	5 F1	2	56.816984	0.344019E-01
1507.092870	1.87E-01	P	6 F2	1	1	100%	5 F1	3	56.815391	0.344022E-01
1507.091276	8.90E-01	P	6 F2	2	1	100%	5 F1	3	56.816984	0.344019E-01
1507.439124	2.18E-02	P	6 F2	1	1	100%	5 F1	4	56.815391	0.344022E-01
1507.437531	1.75E-02	P	6 F2	2	1	100%	5 F1	4	56.816984	0.344019E-01
1536.406846	1.07E-01	R	4 F1	1	1	100%	5 F2	1	27.058319	0.275644E-01
1536.835819	1.03E-01	R	4 F1	1	1	100%	5 F2	2	27.058319	0.275644E-01
1536.882397	1.70E-01	R	4 F1	1	1	100%	5 F2	3	27.058319	0.275644E-01
1537.205142	1.80E+02	R	4 F1	1	1	100%	5 F2	4	27.058319	0.275644E-01
1522.880096	3.65E-01	Q	5 F1	1	1	100%	5 F2	1	40.585070	0.315246E-01
1522.879014	1.05E-01	Q	5 F1	2	1	100%	5 F2	1	40.586152	0.315244E-01
1523.309068	1.66E+02	Q	5 F1	1	1	100%	5 F2	2	40.585070	0.315246E-01
1523.307986	5.44E-02	Q	5 F1	2	1	100%	5 F2	2	40.586152	0.315244E-01
1523.355646	5.15E-02	Q	5 F1	1	1	100%	5 F2	3	40.585070	0.315246E-01
1523.354565	1.66E+02	Q	5 F1	2	1	100%	5 F2	3	40.586152	0.315244E-01
1523.678391	8.21E-02	Q	5 F1	1	1	100%	5 F2	4	40.585070	0.315246E-01
1523.677309	1.69E-01	Q	5 F1	2	1	100%	5 F2	4	40.586152	0.315244E-01
1506.647852	1.52E+02	P	6 F1	1	1	100%	5 F2	1	56.817314	0.344019E-01
1507.076824	3.19E-01	P	6 F1	1	1	100%	5 F2	2	56.817314	0.344019E-01
1507.123402	1.08E-01	P	6 F1	1	1	100%	5 F2	3	56.817314	0.344019E-01
1507.446147	9.23E-02	P	6 F1	1	1	100%	5 F2	4	56.817314	0.344019E-01
1522.757014	1.89E+00	Q	6 A2	1	1	100%	6 A1	1	56.815744	0.286685E-01
1523.257135	1.50E+02	Q	6 A2	1	1	100%	6 A1	2	56.815744	0.286685E-01
1503.822765	1.35E+02	P	7 A2	1	1	100%	6 A1	1	75.749993	0.301420E-01
1504.322886	1.70E+00	P	7 A2	1	1	100%	6 A1	2	75.749993	0.301420E-01
1523.308191	1.52E+02	Q	6 A1	1	1	100%	6 A2	1	56.817605	0.286682E-01
1538.972893	7.68E-02	R	5 E	1	1	100%	6 E	1	40.586024	0.210163E-01
1539.467308	6.61E-02	R	5 E	1	1	100%	6 E	2	40.586024	0.210163E-01
1539.904116	1.33E+02	R	5 E	1	1	100%	6 E	3	40.586024	0.210163E-01
1522.743643	5.70E-01	Q	6 E	1	1	100%	6 E	1	56.815274	0.229348E-01
1523.238058	1.21E+02	Q	6 E	1	1	100%	6 E	2	56.815274	0.229348E-01
1523.674865	5.16E-02	Q	6 E	1	1	100%	6 E	3	56.815274	0.229348E-01
1503.807770	1.09E+02	P	7 E	1	1	100%	6 E	1	75.751147	0.241134E-01
1504.302185	5.05E-01	P	7 E	1	1	100%	6 E	2	75.751147	0.241134E-01
1504.738993	7.11E-02	P	7 E	1	1	100%	6 E	3	75.751147	0.241134E-01
1538.978467	5.77E-02	R	5 F2	1	1	100%	6 F1	1	40.585336	0.315246E-01
1539.021409	1.50E-02	R	5 F2	1	1	100%	6 F1	2	40.585336	0.315246E-01
1539.472342	1.69E-01	R	5 F2	1	1	100%	6 F1	3	40.585336	0.315246E-01
1539.520352	6.62E-01	R	5 F2	1	1	100%	6 F1	4	40.585336	0.315246E-01
1539.915772	1.98E+02	R	5 F2	1	1	100%	6 F1	5	40.585336	0.315246E-01
1522.748413	1.06E+00	Q	6 F2	1	1	100%	6 F1	1	56.815391	0.344022E-01
1522.746819	2.79E-01	Q	6 F2	2	1	100%	6 F1	1	56.816984	0.344019E-01
1522.791355	8.66E-02	Q	6 F2	1	1	100%	6 F1	2	56.815391	0.344022E-01
1522.789761	1.07E-01	Q	6 F2	2	1	100%	6 F1	2	56.816984	0.344019E-01
1523.242287	1.80E+02	Q	6 F2	1	1	100%	6 F1	3	56.815391	0.344022E-01
1523.240694	5.77E-01	Q	6 F2	2	1	100%	6 F1	3	56.816984	0.344019E-01

Suite du tableau (III-3).



Fréquence	Intensité	J"C"	n"	#vib"	J C	n	Energie inf	Population inf
1523.290298	5.35E-01	Q 6 F2	1 1	100%	6 F1	4	56.815391	0.344022E-01
1523.288705	1.80E+02	Q 6 F2	2 1	100%	6 F1	4	56.816984	0.344019E-01
1523.685718	1.08E-01	Q 6 F2	1 1	100%	6 F1	5	56.815391	0.344022E-01
1523.684124	6.56E-01	Q 6 F2	2 1	100%	6 F1	5	56.816984	0.344019E-01
1503.815813	1.15E-01	P 7 F2	1 1	100%	6 F1	1	75.747990	0.361707E-01
1503.813059	1.62E+02	P 7 F2	2 1	100%	6 F1	1	75.750744	0.361702E-01
1503.858755	1.63E+02	P 7 F2	1 1	100%	6 F1	2	75.747990	0.361707E-01
1503.856002	1.41E-01	P 7 F2	2 1	100%	6 F1	2	75.750744	0.361702E-01
1504.309688	8.11E-02	P 7 F2	1 1	100%	6 F1	3	75.747990	0.361707E-01
1504.306934	8.72E-01	P 7 F2	2 1	100%	6 F1	3	75.750744	0.361702E-01
1504.357699	1.20E-01	P 7 F2	1 1	100%	6 F1	4	75.747990	0.361707E-01
1504.354945	3.11E-01	P 7 F2	2 1	100%	6 F1	4	75.750744	0.361702E-01
1504.753118	1.11E-02	P 7 F2	1 1	100%	6 F1	5	75.747990	0.361707E-01
1504.750364	4.37E-02	P 7 F2	2 1	100%	6 F1	5	75.750744	0.361702E-01
1538.966002	2.55E-01	R 5 F1	1 1	100%	6 F2	1	40.585070	0.315246E-01
1538.964921	1.29E-02	R 5 F1	2 1	100%	6 F2	1	40.586152	0.315244E-01
1539.025581	6.53E-03	R 5 F1	1 1	100%	6 F2	2	40.585070	0.315246E-01
1539.024500	7.55E-02	R 5 F1	2 1	100%	6 F2	2	40.586152	0.315244E-01
1539.531538	2.41E-01	R 5 F1	1 1	100%	6 F2	3	40.585070	0.315246E-01
1539.530457	1.00E-01	R 5 F1	2 1	100%	6 F2	3	40.586152	0.315244E-01
1539.903060	8.33E-03	R 5 F1	1 1	100%	6 F2	4	40.585070	0.315246E-01
1539.901978	1.99E+02	R 5 F1	2 1	100%	6 F2	4	40.586152	0.315244E-01
1539.919585	1.99E+02	R 5 F1	1 1	100%	6 F2	5	40.585070	0.315246E-01
1539.918503	6.86E-03	R 5 F1	2 1	100%	6 F2	5	40.586152	0.315244E-01
1522.733758	1.90E-01	Q 6 F1	1 1	100%	6 F2	1	56.817314	0.344019E-01
1522.793337	8.87E-02	Q 6 F1	1 1	100%	6 F2	2	56.817314	0.344019E-01
1523.299294	1.81E+02	Q 6 F1	1 1	100%	6 F2	3	56.817314	0.344019E-01
1523.670816	9.12E-02	Q 6 F1	1 1	100%	6 F2	4	56.817314	0.344019E-01
1523.687341	2.38E-01	Q 6 F1	1 1	100%	6 F2	5	56.817314	0.344019E-01
1503.803341	4.35E-03	P 7 F1	1 1	100%	6 F2	1	75.747732	0.361708E-01
1503.799307	1.63E+02	P 7 F1	2 1	100%	6 F2	1	75.751765	0.361700E-01
1503.862919	1.64E+02	P 7 F1	1 1	100%	6 F2	2	75.747732	0.361708E-01
1503.858886	5.73E-03	P 7 F1	2 1	100%	6 F2	2	75.751765	0.361700E-01
1504.368877	8.58E-02	P 7 F1	1 1	100%	6 F2	3	75.747732	0.361708E-01
1504.364843	1.81E-01	P 7 F1	2 1	100%	6 F2	3	75.751765	0.361700E-01
1504.740398	5.84E-02	P 7 F1	1 1	100%	6 F2	4	75.747732	0.361708E-01
1504.736365	1.36E-02	P 7 F1	2 1	100%	6 F2	4	75.751765	0.361700E-01
1504.756923	4.50E-03	P 7 F1	1 1	100%	6 F2	5	75.747732	0.361708E-01
1504.752890	1.95E-01	P 7 F1	2 1	100%	6 F2	5	75.751765	0.361700E-01
1542.133565	1.30E+00	R 6 A2	1 1	100%	7 A1	1	56.815744	0.286685E-01
1542.616653	1.76E+02	R 6 A2	1 1	100%	7 A1	2	56.815744	0.286685E-01
1523.199316	1.58E+02	Q 7 A2	1 1	100%	7 A1	1	75.749993	0.301420E-01
1523.682404	1.17E+00	Q 7 A2	1 1	100%	7 A1	2	75.749993	0.301420E-01
1541.592023	1.21E-01	R 6 A1	1 1	100%	7 A2	1	56.817605	0.286682E-01
1542.592898	1.77E+02	R 6 A1	1 1	100%	7 A2	2	56.817605	0.286682E-01
1501.028576	1.41E+02	P 8 A1	1 1	100%	7 A2	1	97.381052	0.307183E-01
1502.029452	9.63E-02	P 8 A1	1 1	100%	7 A2	2	97.381052	0.307183E-01
1541.519945	2.11E-01	R 6 E	1 1	100%	7 E	1	56.815274	0.229348E-01
1541.589993	1.38E-02	R 6 E	1 1	100%	7 E	2	56.815274	0.229348E-01
1542.168105	3.53E-01	R 6 E	1 1	100%	7 E	3	56.815274	0.229348E-01
1542.621455	1.41E+02	R 6 E	1 1	100%	7 E	4	56.815274	0.229348E-01
1522.584072	3.98E-01	Q 7 E	1 1	100%	7 E	1	75.751147	0.241134E-01
1522.654120	1.19E-01	Q 7 E	1 1	100%	7 E	2	75.751147	0.241134E-01
1523.232232	1.27E+02	Q 7 E	1 1	100%	7 E	3	75.751147	0.241134E-01
1523.685582	3.49E-01	Q 7 E	1 1	100%	7 E	4	75.751147	0.241134E-01
1500.953794	2.22E-02	P 8 E	1 1	100%	7 E	1	97.381425	0.245746E-01
1500.947685	1.12E+02	P 8 E	2 1	100%	7 E	1	97.387534	0.245738E-01
1501.023843	1.13E+02	P 8 E	1 1	100%	7 E	2	97.381425	0.245746E-01
1501.017734	2.94E-02	P 8 E	2 1	100%	7 E	2	97.387534	0.245738E-01
1501.601954	1.15E-01	P 8 E	1 1	100%	7 E	3	97.381425	0.245746E-01
1501.595845	3.71E-01	P 8 E	2 1	100%	7 E	3	97.387534	0.245738E-01
1502.055305	8.84E-03	P 8 E	1 1	100%	7 E	4	97.381425	0.245746E-01
1502.049195	1.43E-01	P 8 E	2 1	100%	7 E	4	97.387534	0.245738E-01
1541.516753	2.25E-01	R 6 F2	1 1	100%	7 F1	1	56.815391	0.344022E-01
1541.515160	1.37E-01	R 6 F2	2 1	100%	7 F1	1	56.816984	0.344019E-01
1541.543382	4.41E-02	R 6 F2	1 1	100%	7 F1	2	56.815391	0.344022E-01
1541.541789	4.28E-02	R 6 F2	2 1	100%	7 F1	2	56.816984	0.344019E-01
1542.094685	9.50E-02	R 6 F2	1 1	100%	7 F1	3	56.815391	0.344022E-0



## Suite du tableau (III-3).

Fréquence	Intensité		J"C"	n"	#vib"	J C	n	Energie inf	Population inf	
1542.093091	1.25E-01	R	6 F2	2	1	100%	7 F1	3	56.816984	0.344019E-01
1542.157288	6.31E-01	R	6 F2	1	1	100%	7 F1	4	56.815391	0.344022E-01
1542.155694	2.27E-01	R	6 F2	2	1	100%	7 F1	4	56.816984	0.344019E-01
1542.602552	6.71E-02	R	6 F2	1	1	100%	7 F1	5	56.815391	0.344022E-01
1542.600958	2.12E+02	R	6 F2	2	1	100%	7 F1	5	56.816984	0.344019E-01
1542.620243	2.12E+02	R	6 F2	1	1	100%	7 F1	6	56.815391	0.344022E-01
1542.618649	5.52E-02	R	6 F2	2	1	100%	7 F1	6	56.816984	0.344019E-01
1522.584154	3.52E-02	Q	7 F2	1	1	100%	7 F1	1	75.747990	0.361707E-01
1522.581400	2.00E-01	Q	7 F2	2	1	100%	7 F1	1	75.750744	0.361702E-01
1522.610783	2.16E+00	Q	7 F2	1	1	100%	7 F1	2	75.747990	0.361707E-01
1522.608029	5.57E-01	Q	7 F2	2	1	100%	7 F1	2	75.750744	0.361702E-01
1523.162085	1.88E+02	Q	7 F2	1	1	100%	7 F1	3	75.747990	0.361707E-01
1523.159331	9.77E-01	Q	7 F2	2	1	100%	7 F1	3	75.750744	0.361702E-01
1523.224688	8.76E-01	Q	7 F2	1	1	100%	7 F1	4	75.747990	0.361707E-01
1523.221934	1.89E+02	Q	7 F2	2	1	100%	7 F1	4	75.750744	0.361702E-01
1523.669952	7.49E-02	Q	7 F2	1	1	100%	7 F1	5	75.747990	0.361707E-01
1523.667198	2.12E-01	Q	7 F2	2	1	100%	7 F1	5	75.750744	0.361702E-01
1523.687643	5.26E-02	Q	7 F2	1	1	100%	7 F1	6	75.747990	0.361707E-01
1523.684889	6.48E-01	Q	7 F2	2	1	100%	7 F1	6	75.750744	0.361702E-01
1500.947136	1.07E-02	P	8 F2	1	1	100%	7 F1	1	97.385008	0.368612E-01
1500.944255	1.69E+02	P	8 F2	2	1	100%	7 F1	1	97.387889	0.368607E-01
1500.973765	1.67E+02	P	8 F2	1	1	100%	7 F1	2	97.385008	0.368612E-01
1500.970884	1.18E-02	P	8 F2	2	1	100%	7 F1	2	97.387889	0.368607E-01
1501.525067	1.74E+00	P	8 F2	1	1	100%	7 F1	3	97.385008	0.368612E-01
1501.522187	4.71E-02	P	8 F2	2	1	100%	7 F1	3	97.387889	0.368607E-01
1501.587670	6.68E-01	P	8 F2	1	1	100%	7 F1	4	97.385008	0.368612E-01
1501.584790	1.71E-01	P	8 F2	2	1	100%	7 F1	4	97.387889	0.368607E-01
1502.032934	3.37E-02	P	8 F2	1	1	100%	7 F1	5	97.385008	0.368612E-01
1502.030054	1.28E-01	P	8 F2	2	1	100%	7 F1	5	97.387889	0.368607E-01
1502.050625	3.12E-02	P	8 F2	1	1	100%	7 F1	6	97.385008	0.368612E-01
1502.047744	1.51E-01	P	8 F2	2	1	100%	7 F1	6	97.387889	0.368607E-01
1541.529466	7.40E-02	R	6 F1	1	1	100%	7 F2	1	56.817314	0.344019E-01
1541.589524	6.59E-02	R	6 F1	1	1	100%	7 F2	2	56.817314	0.344019E-01
1542.084716	8.82E-02	R	6 F1	1	1	100%	7 F2	3	56.817314	0.344019E-01
1542.179914	1.89E-01	R	6 F1	1	1	100%	7 F2	4	56.817314	0.344019E-01
1542.596782	2.12E+02	R	6 F1	1	1	100%	7 F2	5	56.817314	0.344019E-01
1522.599048	1.48E+00	Q	7 F1	1	1	100%	7 F2	1	75.747732	0.361708E-01
1522.595015	3.37E-02	Q	7 F1	2	1	100%	7 F2	1	75.751765	0.361700E-01
1522.659106	4.88E-02	Q	7 F1	1	1	100%	7 F2	2	75.747732	0.361708E-01
1522.655072	8.26E-02	Q	7 F1	2	1	100%	7 F2	2	75.751765	0.361700E-01
1523.154298	1.90E+02	Q	7 F1	1	1	100%	7 F2	3	75.747732	0.361708E-01
1523.150264	3.70E-02	Q	7 F1	2	1	100%	7 F2	3	75.751765	0.361700E-01
1523.249496	3.19E-02	Q	7 F1	1	1	100%	7 F2	4	75.747732	0.361708E-01
1523.245462	1.91E+02	Q	7 F1	2	1	100%	7 F2	4	75.751765	0.361700E-01
1523.666364	6.20E-02	Q	7 F1	1	1	100%	7 F2	5	75.747732	0.361708E-01
1523.662330	1.81E-01	Q	7 F1	2	1	100%	7 F2	5	75.751765	0.361700E-01
1500.965493	3.96E-02	P	8 F1	1	1	100%	7 F2	1	97.381287	0.368619E-01
1500.960422	1.68E+02	P	8 F1	2	1	100%	7 F2	1	97.386358	0.368610E-01
1501.025551	1.69E+02	P	8 F1	1	1	100%	7 F2	2	97.381287	0.368619E-01
1501.020480	5.11E-02	P	8 F1	2	1	100%	7 F2	2	97.386358	0.368610E-01
1501.520743	4.77E-02	P	8 F1	1	1	100%	7 F2	3	97.381287	0.368619E-01
1501.515672	1.29E+00	P	8 F1	2	1	100%	7 F2	3	97.386358	0.368610E-01
1501.615941	8.03E-02	P	8 F1	1	1	100%	7 F2	4	97.381287	0.368619E-01
1501.610870	3.66E-02	P	8 F1	2	1	100%	7 F2	4	97.386358	0.368610E-01
1502.032809	5.25E-02	P	8 F1	1	1	100%	7 F2	5	97.381287	0.368619E-01
1502.027737	6.54E-02	P	8 F1	2	1	100%	7 F2	5	97.386358	0.368610E-01
1544.051002	4.25E-01	R	7 A2	1	1	100%	8 A1	1	75.749993	0.301420E-01
1545.291735	1.83E+02	R	7 A2	1	1	100%	8 A1	2	75.749993	0.301420E-01
1498.075904	1.41E+02	P	9 A2	1	1	100%	8 A1	1	121.725090	0.304638E-01
1499.316638	3.30E-01	P	9 A2	1	1	100%	8 A1	2	121.725090	0.304638E-01
1522.441757	1.66E+00	Q	8 A1	1	1	100%	8 A2	1	97.381052	0.307183E-01
1523.054515	1.61E+02	Q	8 A1	1	1	100%	8 A2	2	97.381052	0.307183E-01
1498.100651	1.40E+02	P	9 A1	1	1	100%	8 A2	1	121.722157	0.304642E-01
1498.713409	1.45E+00	P	9 A1	1	1	100%	8 A2	2	121.722157	0.304642E-01
1544.087382	9.97E-02	R	7 E	1	1	100%	8 E	1	75.751147	0.241134E-01
1544.694749	1.47E-01	R	7 E	1	1	100%	8 E	2	75.751147	0.241134E-01
1544.806460	3.83E-01	R	7 E	1	1	100%	8 E	3	75.751147	0.241134E-01
1545.281083	1.46E+02	R	7 E	1	1	100%	8 E	4	75.751147	0.241134E-01
1522.457105	2.01E+00	Q	8 E	1	1	100%	8 E	1	97.381425	0.245746E-01

Suite du tableau (III-3).

Fréquence	Intensité	J"C"	n"	#vib"	J	C	n	Energie inf	Population inf
1522.450996	2.30E-01	Q 8 E	2	1	100%	8 E	1	97.387534	0.245738E-01
1523.064472	1.28E+02	Q 8 E	1	1	100%	8 E	2	97.381425	0.245746E-01
1523.058363	2.69E-01	Q 8 E	2	1	100%	8 E	2	97.387534	0.245738E-01
1523.176183	2.22E-01	Q 8 E	1	1	100%	8 E	3	97.381425	0.245746E-01
1523.170074	1.29E+02	Q 8 E	2	1	100%	8 E	3	97.387534	0.245738E-01
1523.650805	8.83E-02	Q 8 E	1	1	100%	8 E	4	97.381425	0.245746E-01
1523.644696	3.73E-01	Q 8 E	2	1	100%	8 E	4	97.387534	0.245738E-01
1498.118619	1.11E+02	P 9 E	1	1	100%	8 E	1	121.719911	0.243716E-01
1498.725986	1.68E+00	P 9 E	1	1	100%	8 E	2	121.719911	0.243716E-01
1498.837697	2.71E-01	P 9 E	1	1	100%	8 E	3	121.719911	0.243716E-01
1499.312320	8.44E-02	P 9 E	1	1	100%	8 E	4	121.719911	0.243716E-01
1544.056762	2.36E-01	R 7 F2	1	1	100%	8 F1	1	75.747990	0.361707E-01
1544.054008	1.97E-01	R 7 F2	2	1	100%	8 F1	1	75.750744	0.361702E-01
1544.148167	6.49E-03	R 7 F2	1	1	100%	8 F1	2	75.747990	0.361707E-01
1544.145413	2.40E-02	R 7 F2	2	1	100%	8 F1	2	75.750744	0.361702E-01
1544.755114	1.28E+00	R 7 F2	1	1	100%	8 F1	3	75.747990	0.361707E-01
1544.752361	5.55E-01	R 7 F2	2	1	100%	8 F1	3	75.750744	0.361702E-01
1544.817145	3.15E-02	R 7 F2	1	1	100%	8 F1	4	75.747990	0.361707E-01
1544.814391	1.74E-01	R 7 F2	2	1	100%	8 F1	4	75.750744	0.361702E-01
1545.287729	9.49E-02	R 7 F2	1	1	100%	8 F1	5	75.747990	0.361707E-01
1545.284976	2.19E+02	R 7 F2	2	1	100%	8 F1	5	75.750744	0.361702E-01
1545.310701	2.18E+02	R 7 F2	1	1	100%	8 F1	6	75.747990	0.361707E-01
1545.307947	7.39E-02	R 7 F2	2	1	100%	8 F1	6	75.750744	0.361702E-01
1522.419744	3.15E-01	Q 8 F2	1	1	100%	8 F1	1	97.385008	0.368612E-01
1522.416864	1.17E-01	Q 8 F2	2	1	100%	8 F1	1	97.387889	0.368607E-01
1522.511149	1.38E-02	Q 8 F2	1	1	100%	8 F1	2	97.385008	0.368612E-01
1522.508269	1.53E-01	Q 8 F2	2	1	100%	8 F1	2	97.387889	0.368607E-01
1523.118096	1.93E+02	Q 8 F2	1	1	100%	8 F1	3	97.385008	0.368612E-01
1523.115216	8.93E-02	Q 8 F2	2	1	100%	8 F1	3	97.387889	0.368607E-01
1523.180127	8.33E-02	Q 8 F2	1	1	100%	8 F1	4	97.385008	0.368612E-01
1523.177246	1.94E+02	Q 8 F2	2	1	100%	8 F1	4	97.387889	0.368607E-01
1523.650711	4.26E-01	Q 8 F2	1	1	100%	8 F1	5	97.385008	0.368612E-01
1523.647831	1.81E-01	Q 8 F2	2	1	100%	8 F1	5	97.387889	0.368607E-01
1523.673683	1.21E+00	Q 8 F2	1	1	100%	8 F1	6	97.385008	0.368612E-01
1523.670803	2.23E-02	Q 8 F2	2	1	100%	8 F1	6	97.387889	0.368607E-01
1498.090356	1.26E-02	P 9 F2	1	1	100%	8 F1	1	121.714396	0.365584E-01
1498.080212	1.69E+02	P 9 F2	2	1	100%	8 F1	1	121.724541	0.365566E-01
1498.181761	1.70E+02	P 9 F2	1	1	100%	8 F1	2	121.714396	0.365584E-01
1498.171617	1.75E-02	P 9 F2	2	1	100%	8 F1	2	121.724541	0.365566E-01
1498.788709	1.11E-02	P 9 F2	1	1	100%	8 F1	3	121.714396	0.365584E-01
1498.778564	2.79E-01	P 9 F2	2	1	100%	8 F1	3	121.724541	0.365566E-01
1498.850739	1.41E-01	P 9 F2	1	1	100%	8 F1	4	121.714396	0.365584E-01
1498.840595	1.18E-01	P 9 F2	2	1	100%	8 F1	4	121.724541	0.365566E-01
1499.321324	1.85E-02	P 9 F2	1	1	100%	8 F1	5	121.714396	0.365584E-01
1499.311179	1.71E-01	P 9 F2	2	1	100%	8 F1	5	121.724541	0.365566E-01
1499.344295	3.53E-03	P 9 F2	1	1	100%	8 F1	6	121.714396	0.365584E-01
1499.334151	1.40E-01	P 9 F2	2	1	100%	8 F1	6	121.724541	0.365566E-01
1544.061894	3.13E-01	R 7 F1	1	1	100%	8 F2	1	75.747732	0.361708E-01
1544.057860	3.93E-02	R 7 F1	2	1	100%	8 F2	1	75.751765	0.361700E-01
1544.087439	8.18E-02	R 7 F1	1	1	100%	8 F2	2	75.747732	0.361708E-01
1544.083405	5.45E-02	R 7 F1	2	1	100%	8 F2	2	75.751765	0.361700E-01
1544.150642	4.23E-03	R 7 F1	1	1	100%	8 F2	3	75.747732	0.361708E-01
1544.146608	1.17E-01	R 7 F1	2	1	100%	8 F2	3	75.751765	0.361700E-01
1544.694187	4.92E-02	R 7 F1	1	1	100%	8 F2	4	75.747732	0.361708E-01
1544.690153	9.93E-02	R 7 F1	2	1	100%	8 F2	4	75.751765	0.361700E-01
1544.790251	8.19E-01	R 7 F1	1	1	100%	8 F2	5	75.747732	0.361708E-01
1544.786217	3.19E-02	R 7 F1	2	1	100%	8 F2	5	75.751765	0.361700E-01
1545.278547	4.17E-03	R 7 F1	1	1	100%	8 F2	6	75.747732	0.361708E-01
1545.274514	2.20E+02	R 7 F1	2	1	100%	8 F2	6	75.751765	0.361700E-01
1545.312699	2.19E+02	R 7 F1	1	1	100%	8 F2	7	75.747732	0.361708E-01
1545.308665	2.87E-03	R 7 F1	2	1	100%	8 F2	7	75.751765	0.361700E-01
1522.428339	1.63E-01	Q 8 F1	1	1	100%	8 F2	1	97.381287	0.368619E-01
1522.423267	8.01E-01	Q 8 F1	2	1	100%	8 F2	1	97.386358	0.368610E-01
1522.453884	2.43E+00	Q 8 F1	1	1	100%	8 F2	2	97.381287	0.368619E-01
1522.448813	7.05E-01	Q 8 F1	2	1	100%	8 F2	2	97.386358	0.368610E-01
1522.517087	3.24E-02	Q 8 F1	1	1	100%	8 F2	3	97.381287	0.368619E-01
1522.512016	2.23E-02	Q 8 F1	2	1	100%	8 F2	3	97.386358	0.368610E-01
1523.060632	1.92E+02	Q 8 F1	1	1	100%	8 F2	4	97.381287	0.368619E-01
1523.055561	3.97E-01	Q 8 F1	2	1	100%	8 F2	4	97.386358	0.368610E-01

## III.2. AMBIGUITES DES PARAMETRES DE TYPE $q^2J^4$ DE $^{70}\text{GeD}_4$

Sur la base des 292 données expérimentales de la bande fondamentale  $\nu_3$  (de symétrie F2) de la molécule  $^{70}\text{GeD}_4$ , l'ambiguïté de l'Hamiltonien effectif pour les états triplement dégénérés F2 est vérifiée. Il est démontré, et en accord avec la théorie, que tous les paramètres du type  $q^2J^4$  ne peuvent pas être déterminés d'une façon unique sur la base des 292 données [42,43], ces paramètres ne peuvent pas être considérés comme des constantes spectroscopiques.

Le but de ce paragraphe est de faire une étude numérique complète sur les ambiguïtés des paramètres de type  $q^2J^4$ . Cette étude, qui est basée sur une série d'analyses des 292 énergies expérimentales de  $\nu_3$  de la molécule  $^{70}\text{GeD}_4$ , nous permet de vérifier les conclusions théoriques basées sur les transformations PTZ [41,42], et d'obtenir les constants spectroscopiques de type  $q^2J^4$  pour l'état (0010) de  $^{70}\text{GeD}_4$ , utiles dans le raffinement des champs de forces moléculaires.

L'origine de ce type d'ambiguïtés, est que l'Hamiltonien n'est pas déterminé d'une façon sans ambiguïtés, seulement par la connaissance des valeurs propres. En général, toute procédure de perturbation telle que la transformation de contact est ambiguë [44, 45] pour la même raison.

Notons, que le même travail que nous sommes entrain de vérifier, a été fait pour les molécules  $^{12}\text{CH}_4$  et  $^{28}\text{SiH}_4$  [46-47], et dernièrement pour la molécule  $^{12}\text{CD}_4$ .

Pour éclaircir tout ceci, considérons une transformation unitaire d'un Hamiltonien effectif dans une base de fonctions d'ondes de vibration-rotation associé à un état considéré F2:

$$\tilde{H}^{\text{eff}} = \exp(iS) H^{\text{eff}} \exp(-iS) \quad (\text{III.3})$$

Cette transformation ne change pas les valeurs propres  $E_{J\Gamma n}$  de l'Hamiltonien effectif, mais fait changer leurs fonctions propres  $\psi_{J\Gamma n}$  :

$$\tilde{\psi}_{J\Gamma n}^{\text{eff}} = \exp(iS) \psi_{J\Gamma n}^{\text{eff}} \quad (\text{III.4})$$

Les transformations définies par l'équation (III-3), affecte les valeurs des paramètres à l'ordre  $\Omega \geq 4$ ,  $\Gamma \neq A1$ , et la transformation de l'Hamiltonien effectif  $H^{\text{eff}}$  a la même forme, exactement que celle de (III-4), et même chose pour les valeurs propres  $E_{J\Gamma n}$ . Cependant, il a une autre base propre pour certains paramètres  $t_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_v}$ , ce qui est résumé dans le tableau (III-4), où les paramètres  $t_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_v}$  ne coïncident pas avec les paramètres  $\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_v}$  pour  $\Omega \geq 4$ ,  $\Gamma \neq A1$ .

**Tableau (III-4).** Schéma de la transformation  $\exp(iS)$ .

	Hamiltonien effectif	Ensemble de paramètres	Valeurs propres	Fonctions propres
<b>Avant</b> $\exp(iS)$	$H^{\text{eff}}$	$t_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_v}$	$E_{J\Gamma n}$	$\psi_{J\Gamma n}^{\text{eff}}$
<b>Après</b> $\exp(iS)$	$\tilde{H}^{\text{eff}}$	$\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_v}$	$E_{J\Gamma n}$	$\tilde{\psi}_{J\Gamma n}^{\text{eff}}$

Si, on change un paramètre de type  $q^2J^4$ , par exemple  $t^{4(2,0F2)}$ , de manière arbitraire, les paramètres doivent varier en corrélativement selon les équations de PTZ :

$$\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}} = \tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}} \text{ (if } \Omega \leq 3 \text{) or (if } \Omega = 4 \text{ and } \Gamma=A1 \text{)} \quad (\text{III.5})$$

$$\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{4(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}} = \tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{4(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}} + d_{\{s\}\{s'\}}^{4(K,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}} (\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{4(2,F2)\Gamma_v\Gamma_{v'}} - \tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{4(2,F2)\Gamma_v\Gamma_{v'}}) \quad (\text{III.6})$$

Les valeurs des énergies propres sont inchangées pour des valeurs des constantes  $d_{\{n_s\}\{m_s\}}^{4(k,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}}$  théoriques suivantes [42,42]:

$$d_{\{s\}\{s'\}}^{4(2,E)} = -1 \quad , \quad d_{\{s\}\{s'\}}^{4(2,E)} = \sqrt{7/3} \text{ and } d_{\{s\}\{s'\}}^{4(4,F2)} = \sqrt{21}/4 \quad (\text{III.7})$$

On change légèrement la valeur du paramètre  $t^{4(2,0F2)}$  de L'Hamiltonien développé à l'ordre 5 ( $\Omega_{\max}=5$ ), et à chaque fois on le fixe pour faire une analyse et on enregistre la variation des autres paramètres  $t^{4(2,0F2)}$ ,  $t^{4(2,0E)}$  et  $t^{4(4,0F2)}$ , et on note la valeur de la déviation standard. Puis, on refait le même travail pour différents ordres de développement de l'Hamiltonien ( $\Omega_{\max}=6$  et  $\Omega_{\max}=7$ ). Les résultats obtenus sont reportés au tableau (III-5).

Le comportement des paramètres ajustés obéit aux équations linéaires (III.6) avec une précision raisonnable, alors que le paramètre  $t^{4(2,0F2)}$  varie dans son ordre de grandeur des valeurs négatives aux valeurs positives, y compris zéro.

Cependant, les paramètres expérimentaux  $d^{4(k,n\Gamma)}$  des équations PTZ dépendent dans une certaine mesure de l'écart type moyen obtenu dans l'ajustement. On a constaté que leurs valeurs approchent les valeurs théoriques (III.7) si la précision de l'ajustement est comparable à la précision expérimentale. Sinon, on observe une tendance systématique des valeurs expérimentales des coefficients  $d^{4(k,n\Gamma)}$ .

Ce point est assez important pour l'utilisation des valeurs ajustées des paramètres  $t^{4(2,0F2)}$  avec  $\Gamma \neq A1$  pour affiner les champs de forces moléculaires (puisque les formules relatives à  $t^{4(2,0F2)}$  aux paramètres moléculaires sont disponibles). En effet, la procédure de transformation des contacts est déjà disponible pour le calcul de tous les paramètres de la fonction potentielle jusqu'à l'ordre 8. [48]

Afin de clarifier la situation, nous présenterons les résultats d'une série d'ajustements avec différents écarts-types  $\sigma$  selon  $\Omega_{\max}$ .

En utilisant les résultats du tableau (III-5), on trace, point par point, les valeurs des paramètres  $t^{4(2,0F2)}$ ,  $t^{4(2,0E)}$  et  $t^{4(4,0F2)}$  en fonction des valeurs du paramètre  $t^{4(2,0F2)}$ .

Les figures montrent que, les valeurs des paramètres  $t^{4(2,0F2)}$ ,  $t^{4(2,0E)}$  et  $t^{4(4,0F2)}$  appartiennent à une droite des comme l'indique les équations (III.5) et (III.6). Donc, nos résultats sont en bon accord avec la théorie, car la variation de chaque paramètre est linéaire vérifiée par les équations de PTZ.

Le calcul de la pente de chaque droite permet d'obtenir la valeur expérimentale des  $d^{4(k,n\Gamma)}$ , et qui sont en bon accord avec les résultats théoriques. Les résultats sont regroupés dans le tableau (III-6).

Tableau (III-5). Valeurs des paramètres analysés de la bande  $v_3$  de la molécule  $^{70}\text{GeD}_4$ .  
( $j_{\max}=31, \Omega_{\max}=5, 6, 7$ ).

0(0,0A1)	$\Omega_{\max} = 5$	1523.413923(98)	1523.414001(98)	1523.41405(10)	1523.41409(11)	1523.41411(12)
	$\Omega_{\max} = 6$	1523.414148(41)	1523.414167(41)	1523.414178(41)	1523.414185(42)	1523.414190(43)
	$\Omega_{\max} = 7$	1523.414170(41)	1523.414170(41)	1523.414170(41)	1523.414174(41)	1523.414175(41)
1(1,0F1)/ $10^{-01}$	$\Omega_{\max} = 5$	-1.50348(39)	-1.50407(39)	-1.50449(41)	-1.50480(44)	-1.50493(47)
	$\Omega_{\max} = 6$	-1.50103(18)	-1.50120(18)	-1.50132(18)	-1.50143(18)	-1.50152(19)
	$\Omega_{\max} = 7$	-1.50122(21)	-1.50123(21)	-1.50123(21)	-1.50128(23)	-1.50128(23)
2(0,0A1)/ $10^{-03}$	$\Omega_{\max} = 5$	-5.30837(86)	-5.30911(86)	-5.30966(90)	-5.31009(95)	-5.3103(10)
	$\Omega_{\max} = 6$	-5.31724(67)	-5.31748(68)	-5.31738(69)	-5.31715(70)	-5.31688(71)
	$\Omega_{\max} = 7$	-5.31804(68)	-5.31801(69)	-5.31799(69)	-5.31797(69)	-5.31796(66)
2(2,0E )/ $10^{-03}$	$\Omega_{\max} = 5$	1.1227(20)	1.1203(20)	1.1182(21)	1.1169(22)	1.1163(24)
	$\Omega_{\max} = 6$	1.1160(14)	1.1160(14)	1.1168(14)	1.1179(13)	1.1188(13)
	$\Omega_{\max} = 7$	1.1158(14)	1.1157(15)	1.1156(15)	1.1157(15)	1.1157(15)
2(2,0F2)/ $10^{-03}$	$\Omega_{\max} = 5$	-1.5033(17)	-1.4977(18)	-1.4941(19)	-1.4910(21)	-1.4892(23)
	$\Omega_{\max} = 6$	-1.5086(13)	-1.5079(13)	-1.5074(13)	-1.5068(13)	-1.5060(13)
	$\Omega_{\max} = 7$	-1.5097(17)	-1.5094(17)	-1.5092(17)	-1.5089(17)	-1.5086(17)
3(1,0F1)/ $10^{-06}$	$\Omega_{\max} = 5$	-7.64(11)	-7.80(11)	-7.92(11)	-8.01(12)	-8.04(13)
	$\Omega_{\max} = 6$	-6.584(64)	-6.665(65)	-6.713(66)	-6.743(68)	-6.764(69)
	$\Omega_{\max} = 7$	-6.79(10)	-6.79(10)	-6.775(98)	-6.80(11)	-6.79(11)
3(3,0F1)/ $10^{-06}$	$\Omega_{\max} = 5$	3.12(11)	3.07(11)	2.94(11)	2.84(12)	2.72(12)
	$\Omega_{\max} = 6$	3.482(57)	3.342(56)	3.222(56)	3.113(56)	3.013(57)
	$\Omega_{\max} = 7$	3.323(84)	3.185(84)	3.041(84)	2.928(94)	2.807(92)
4(0,0A1)/ $10^{-07}$	$\Omega_{\max} = 5$	1.549(16)	1.569(16)	1.585(17)	1.596(18)	1.603(19)
	$\Omega_{\max} = 6$	2.001(31)	2.007(31)	1.994(31)	1.975(31)	1.955(31)
	$\Omega_{\max} = 7$	2.038(31)	2.035(32)	2.034(32)	2.030(33)	2.029(30)
4(2,0E )/ $10^{-08}$	$\Omega_{\max} = 5$	10.88(34)	8.42(34)	5.63(35)	2.88(38)	0.0*
	$\Omega_{\max} = 6$	7.45(40)	4.54(40)	1.88(39)	-0.7(3.7)	-3.28(36)
	$\Omega_{\max} = 7$	7.14(51)	4.04(55)	0.91(5.7)	-2.07(64)	-5.16(57)
4(2,0F2)/ $10^{-08}$	$\Omega_{\max} = 5$	-6.0*	-3.0*	0.0*	3.0*	6.0*
	$\Omega_{\max} = 6$	-6.0*	-3.0*	0.0*	3.0*	6.0*
	$\Omega_{\max} = 7$	-6.0*	-3.0*	0.0*	3.0*	6.0*
4(4,0A1)/ $10^{-08}$	$\Omega_{\max} = 5$	-3.242(42)	-3.273(41)	-3.300(43)	-3.360(45)	-3.439(47)
	$\Omega_{\max} = 6$	-5.318(90)	-5.694(90)	-5.998(95)	-6.24(10)	-6.43(11)
	$\Omega_{\max} = 7$	-5.23(15)	-5.49(15)	-5.72(14)	-5.87(15)	-6.04(13)
4(4,0E )/ $10^{-08}$	$\Omega_{\max} = 5$	-13.23(30)	-9.89(32)	-6.15(35)	-2.26(39)	1.94(43)
	$\Omega_{\max} = 6$	-9.21(58)	-4.93(58)	0.0*	4.15(59)	8.66(60)
	$\Omega_{\max} = 7$	-9.04(83)	-4.48(83)	0.13(8.3)	4.78(83)	9.45(81)
4(4,0F2)/ $10^{-07}$	$\Omega_{\max} = 5$	-3.911(34)	-3.654(35)	-3.357(38)	-3.043(42)	-2.698(47)
	$\Omega_{\max} = 6$	-3.968(56)	-3.602(55)	-3.217(54)	-2.834(54)	-2.459(55)
	$\Omega_{\max} = 7$	-3.882(80)	-3.511(80)	-3.136(80)	-2.756(80)	-2.376(76)
5(1,0F1)/ $10^{-09}$	$\Omega_{\max} = 5$	-1.304(73)	-1.127(74)	-0.886(79)	-0.587(86)	-0.205(93)
	$\Omega_{\max} = 6$	0.148(92)	0.464(91)	0.844(91)	1.250(90)	1.662(91)
	$\Omega_{\max} = 7$	-0.27(1.7)	0.0*	0.67(1.6)	1.06(20)	1.53(19)
5(3,0F1)/ $10^{-09}$	$\Omega_{\max} = 5$	-4.23(12)	-3.86(12)	-3.56(12)	-3.21(12)	-2.85(13)
	$\Omega_{\max} = 6$	-5.55(20)	-5.67(20)	-5.54(21)	-5.27(21)	-4.94(22)
	$\Omega_{\max} = 7$	-6.11(23)	-6.00(26)	-5.85(25)	-5.48(34)	-5.17(32)
5(5,0F1)/ $10^{-09}$	$\Omega_{\max} = 5$	-1.008(50)	-0.759(49)	-0.557(50)	-0.342(51)	-0.148(53)
	$\Omega_{\max} = 6$	-3.49(21)	-3.82(21)	-3.89(23)	-3.82(24)	-3.67(24)
	$\Omega_{\max} = 7$	-3.71(36)	-3.78(38)	-3.78(36)	-3.59(39)	-3.46(36)
5(5,1F1)/ $10^{-09}$	$\Omega_{\max} = 5$	-2.710(64)	-2.385(68)	-1.937(76)	-1.453(86)	-0.877(97)
	$\Omega_{\max} = 6$	-2.304(89)	-1.733(87)	-1.090(85)	-0.425(83)	0.240(83)
	$\Omega_{\max} = 7$	-2.34(15)	-1.68(15)	-1.01(15)	-0.34(1.6)	0.34(1.6)
6(0,0A1)/ $10^{-11}$	$\Omega_{\max} = 6$	-5.51(40)	-5.54(40)	-5.30(40)	-4.99(39)	-4.68(38)
	$\Omega_{\max} = 7$	-5.91(42)	-5.86(42)	-5.84(42)	-5.75(44)	-5.71(41)
6(2,0E )/ $10^{-11}$	$\Omega_{\max} = 6$	2.92(50)	3.37(45)	4.01(39)	4.54(33)	4.85(28)
	$\Omega_{\max} = 7$	1.83(73)	1.80(77)	1.60(77)	0.81(8.8)	0.0*
6(2,0F2)/ $10^{-11}$	$\Omega_{\max} = 6$	-0.59(5.1)	0.1(4.9)	0.44(4.7)	0.71(4.5)	1.03(45)
	$\Omega_{\max} = 7$	0.73(5.1)	1.25(63)	1.81(62)	2.78(71)	3.74(48)
6(4,0A1)/ $10^{-11}$	$\Omega_{\max} = 6$	-1.041(67)	-1.100(66)	-1.146(67)	-1.172(68)	-1.184(70)
	$\Omega_{\max} = 7$	-0.755(99)	-0.85(1.0)	-0.948(99)	-1.06(10)	-1.161(99)
6(4,0E )/ $10^{-11}$	$\Omega_{\max} = 6$	-2.07(34)	-1.90(31)	-1.61(29)	-1.10(28)	0.0*
	$\Omega_{\max} = 7$	1.01(93)	1.6(1.1)	2.4(1.1)	3.7(1.2)	4.99(82)
6(4,0F2)/ $10^{-11}$	$\Omega_{\max} = 6$	3.19(76)	3.38(74)	3.01(73)	2.51(71)	2.07(68)
	$\Omega_{\max} = 7$	7.3(1.1)	7.7(1.2)	8.3(1.2)	9.6(1.4)	10.76(81)

Suite du tableau (III-5).

$6(6,0A1)/10^{-11}$	$\Omega_{max} = 6$	0.749(42)	0.827(46)	0.852(50)	0.845(52)	0.823(53)
	$\Omega_{max} = 7$	0.939(67)	0.988(61)	1.025(56)	1.041(58)	1.061(56)
$6(6,0E)/10^{-11}$	$\Omega_{max} = 6$	-0.85(1.1)	-1.46(12)	-2.05(13)	-2.57(15)	-3.02(18)
	$\Omega_{max} = 7$	-2.07(66)	-2.54(61)	-2.89(54)	-2.86(64)	-2.90(54)
$6(6,0F2)/10^{-10}$	$\Omega_{max} = 6$	1.087(71)	1.058(70)	0.957(68)	0.834(65)	0.713(61)
	$\Omega_{max} = 7$	1.250(79)	1.241(88)	1.233(91)	1.248(96)	1.255(91)
$6(6,1F2)/10^{-11}$	$\Omega_{max} = 6$	4.77(31)	5.98(33)	6.67(37)	6.98(40)	7.03(42)
	$\Omega_{max} = 7$	4.25(39)	4.60(50)	4.87(52)	5.10(54)	5.33(56)
$7(1,0F1)/10^{-13}$	$\Omega_{max} = 7$	-1.51(91)	-0.46(8.5)	0.64(8.6)	1.92(90)	3.42(79)
$7(3,0F1)/10^{-13}$	$\Omega_{max} = 7$	0.0*	1.6(1.5)	0.0*	1.7(2.1)	3.0(1.8)
$7(5,0F1)/10^{-13}$	$\Omega_{max} = 7$	1.8(1.3)	1.6(1.5)	1.7(1.4)	2.9(1.9)	3.7(1.7)
$7(5,1F1)/10^{-13}$	$\Omega_{max} = 7$	2.8(1.3)	3.2(1.8)	3.7(1.9)	5.4(2.2)	7.0(1.6)
$7(7,0F1)/10^{-13}$	$\Omega_{max} = 7$	-2.22(97)	-2.44(93)	-2.44(87)	-1.93(97)	-1.49(90)
$7(7,1F1)/10^{-13}$	$\Omega_{max} = 7$	0.0*	-1.28(79)	-2.40(81)	-3.03(88)	-3.59(83)
$d_{RMS}/10^{-3}$	$\Omega_{max} = 5$	1.784	1.780	1.859	1.969	2.078
	$\Omega_{max} = 6$	0.578	0.579	0.589	0.601	0.612
	$\Omega_{max} = 7$	0.555	0.554	0.553	0.553	0.554
$\sigma/10^{-3}$	$\Omega_{max} = 5$	1.835	1.831	1.912	2.026	2.137
	$\Omega_{max} = 6$	0.606	0.606	0.617	0.629	0.641
	$\Omega_{max} = 7$	0.586	0.586	0.585	0.586	0.586

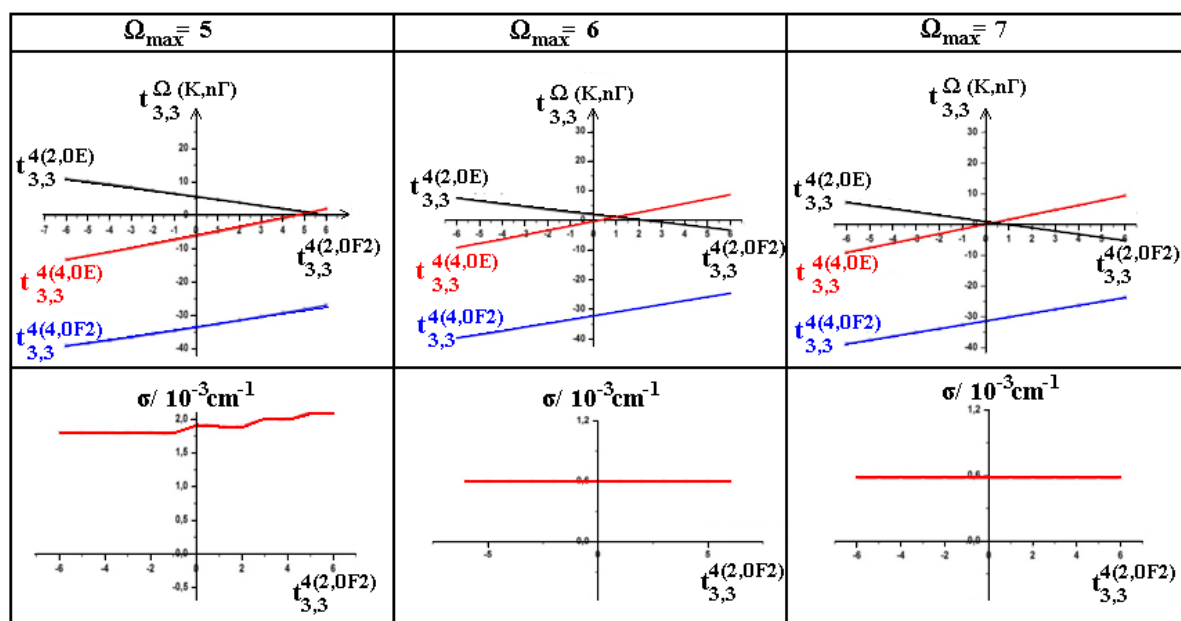


Figure (III-7). Comportement de la déviation standard et des angles entre les  $t^{4(2,0F2)}$ ,  $t^{4(2,0E)}$  et  $t^{4(4,0F2)}$  et le paramètre  $t^{4(2,0F2)}$  ( $*10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ )

Tableau (III-6). Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales des pentes  $d^{4(k,n\Gamma)}$

$d^{4(k,n\Gamma)}$	Théorique	Experimental		
		$\Omega_{max} = 5$	$\Omega_{max} = 6$	$\Omega_{max} = 7$
$d^{4(2,0E)}$	-1	$-0,90739 \pm 0,00842$	$-0,90433 \pm 0,00868$	$-1,02388 \pm 0,0012$
$d^{4(4,0E)}$	$\sqrt{7/3} = 1.5275$	$1,25726 \pm 0,02063$	$1,47782 \pm 0,00766$	$1,53851 \pm 0,0027$
$d^{4(4,0F2)}$	$\sqrt{21/4} = 1.1456$	$1,01188 \pm 0,0181$	$1,24595 \pm 0,00569$	$1,25995 \pm 0,00468$



Conclusion

Générale



---

## CONCLUSION GENERALE :

Dans ce travail, on a fait une analyse complète du spectre des transitions rovibrationnelles de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{70}\text{GeD}_4$ , dans la région (1420 - 1620  $\text{cm}^{-1}$ ). En utilisant un ensemble de 43 (dont 10 sont relatifs au niveau de base GS) paramètres de l'Hamiltonien développé à l'ordre 7.

Sur la base d'un spectre expérimental, et l'utilisation des deux logiciels XTDS et SPVIEW, on a pu attribuer 292 raies, qui nous ont permis ensuite de déterminer parmi les 33 paramètres relatifs au niveau  $\nu_3$ , 32 paramètres avec un EQM =  $0,587 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$  très proche de la précision expérimentale, pour une valeur de  $J_{\text{max}}=31$ .

Sur la base de notre ensemble de 292 ajustements de données expérimentales pour  $\nu_3$  de  $^{70}\text{GeD}_4$ , les ambiguïtés de l'Hamiltonien effectif de l'état triplement dégénéré F2 sont vérifiées, que, et en accord avec la théorie. Aucun des paramètres de type  $q^2J^4$  ne peut être déterminé à partir de données expérimentales d'une manière unique, et ces paramètres ne peuvent pas être considérés comme des constantes spectroscopiques.

Et pour surmonter cette question, au moins deux façons de régulariser les modèles mathématiquement mal définis correspondants sont connus. On peut soit ajuster des paramètres invariants qui sont indépendants dans la base de l'Hamiltonien effectif, à condition que la précision expérimentale soit atteinte, ou fixer un sous-ensemble de paramètres ambigus aux valeurs ab-initio comme décrit dans la réf.

Comme perspective, après ce travail, les effets de couplage de résonance sur l'ambiguïté des paramètres  $^{12}\text{CD}_4$  empiriques seront bientôt étudiés.



# Références bibliographiques :

- [1] Wave H. Shaffer, Harald H. Nielsen, and L. H. Thomas. *Phys. Rev.* 56, 895. (November 1939).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.895>
- [2] H.A. Jahn, *Proc. R. Soc.* A168, 469. (1938).  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0187>
- [3] K. T. Hecht, *J. Mol. Spectrosc.* Volume 5, Issues 1–6, Pages 355-389, (1961).  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(61\)90102-3](https://doi.org/10.1016/0022-2852(61)90102-3)
- [4] J. Moret-Bailly, *Cah. Phys.* 15 -237. (1961)
- [5] K. T. Hecht, *J. Mol. Spectrosc.* Volume 5, Issues 1–6, , Pages 390-404. (1961).  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(61\)90103-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(61)90103-5)
- [6] J. Moret Bailly, Thèse d'état, Université de Bourgogne, Dijon, France, (1961).
- [7] A. J. Dorney, J. Watson . *J. Mol. Spectrosc.* Volume 42, Issue 1, Pages 135-148. (April 1972).  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(72\)90150-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(72)90150-6)
- [8] S. M. Kirschner, J. K. G. Watson. *J. Mol. Spectrosc.* Volume 47, Issue 2, Pages 234- 242, (August 1973).  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(73\)90007-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(73)90007-6)
- [9] Irving Ozier. *J. Mol. Spectrosc.* Volume 53, Issue 3, , Pages 336-345. (December 1974).  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(74\)90070-8](https://doi.org/10.1016/0022-2852(74)90070-8)
- [10] J. C. Hilico, J. P. Champion, G. Pierre. *J. Mol. Spectrosc.* Volume 60, Issues 1–3, 30, Pages 422-425. (March 1976).  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(76\)90147-8](https://doi.org/10.1016/0022-2852(76)90147-8)
- [11] J. P. Champion, Thèse d'état, Université de Bourgogne, Dijon, France, (1978).
- [12] M. Loete, Thèse d'état, Université de Bourgogne, Dijon, France, (1984).
- [13] Athenais Davantes. Thèse de doctorat. « Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution ». Université Pierre et Marie Curie. Paris-Centre (2016). HAL Id: tel-01347450  
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01347450/document>
- [14] Laurent SERVANT, Gwenaëlle LE BOURDON, Thierry BUFFETEAU. « Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en œuvre ». (2011)  
<https://doi.org/10.1051/phys/20115368>
- [15] E. Schrödinger. *Phys. Rev.* 28 (6): P: 1049–1070. (1926)  
[https://www.uio.no/studier/emner/matnat/fys/FYS2140/v13/kollokvium/undulatory\\_theory.pdf](https://www.uio.no/studier/emner/matnat/fys/FYS2140/v13/kollokvium/undulatory_theory.pdf)
- [16] X. Gonze, B. Amadon, P. M. Anglade, J. M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G. M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, J. W. Zwanziger. *Computer Physics Communications.* Volume 180, issue 02. P: 2582-2615. (2009).  
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.07.007>
- [17] Chap. 2 Spectroscopie de rotation - Structures moléculaires - MPC – Dr M GUENE M. de Conférences -

- FST/UCad 2014 les Pages 2-6.  
<http://maguenefst.e-monsite.com/medias/files/chapitre-ii-spectroscopie-de-rotation-etudiants1-2.pdf>
- [18] Journées du réseau Plasmas Froids du CNRS, 9 au 12 octobre 2012,  
<http://plasmasfroids.cnrs.fr/spip.php?rubrique16>
- [19] Chap. III Vibration des molécules–Spectroscopie vibrationnelle-MPC–Dr M GUENE M. de Conférences- FST/UCad 2014/2016 les pages de 1–6.  
<http://maguenefst.e-monsite.com/medias/files/chapitre-iii-vibration-des-molecules-etudiants-2.pdf>
- [20] Spectroscopie vibrationnelle : Infrarouge et Raman CHM 2995 ,Yvan Boulanger, Ph.D. Université de Montréal,Automne 2007.page 18 .  
<http://mapageweb.umontreal.ca/winnikf/spectroscopie/notes%20de%20cours%202007/spect.%20Vibr.%201.pdf>
- [21] Documents de formation en spectroscopies IR et RMN ,pistes d’activités.  
<https://phychim.ac-versailles.fr/IMG/pdf/Documents-formation-spectroscopies.pdf>
- [22] Chap. III Vibration des molécules–Spectroscopie vibrationnelle-MPC–Dr M GUENE M. de Conférences- FST/UCad 2014/2016 , les pages 9 et 10 .  
<http://maguenefst.e-monsite.com/medias/files/chapitre-iii-vibration-des-molecules-etudiants-2.pdf>
- [23] Spectroscopie vibrationnelle : Infrarouge et Raman CHM 2995 ,Yvan Boulanger, Ph.D. Université de Montréal,Automne 2007. Les pages 13 et 14 .  
<http://mapageweb.umontreal.ca/winnikf/spectroscopie/notes%20de%20cours%202007/spect.%20Vibr.%201.pdf>
- [24] M. Loete. Can. J. Phys, 61(8): 1242-1259. (1983).  
<https://doi.org/10.1139/p83-158>
- [25] M. Meskine, Thèse de DOCTORAT, Université e SAIDA, Janvier (2015).  
[http://rdoc.univ-sba.dz/bitstream/123456789/258/1/Resume\\_Doctorat\\_Meskine\\_Mohamed.pdf](http://rdoc.univ-sba.dz/bitstream/123456789/258/1/Resume_Doctorat_Meskine_Mohamed.pdf)
- [26] J-P. Champion, G. Pierre, F. Michelot, and J. Moret Bailly. Can. J. Phys, 55 512,(1977).  
<https://doi.org/10.1139/p77-070>
- [27] A. Mourbat, M. Loete, J. Mol. Spectrosc. Volume 189, Issue 1, Pages 16-28. (May 1998).  
<https://doi.org/10.1006/jmsp.1997.7484>
- [28] S. Toumi, O. Ouardi, , J. C. Hilico, M. Loete, L. R. Brown. Nijmegen; The 17<sup>th</sup> colloquium on high resolution molecular arnehen; (Netherlands) 9-13 (Septembre 2001).  
<https://hrms2019.sciencesconf.org/>
- [29] J. Moret Bailly, J. Mol. Spectrosc, Volume 15, Issue 3, Pages 344-354. (March 1965).  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(65\)90150-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(65)90150-5).
- [30] Mohamed Meskine, Abdelkrim Kaarour, Okkacha Ouardi. Can. J. Physics, 2017, 95(6): 535- 47,  
<https://doi.org/10.1139/cjp-2016-0951>
- [31] J-P. Champion, M. Loete, and G. Pierre. Spherical top spectra. Spectroscopy of the Earth’s Atmosphere and Interstellar Medium, Academic Press, San Diego, pp.339-422, (1992).
- [32] C. Wenger, V. Boudon, M. Rotger, M. Sanzharov et J.-P. Champion. J. Mol. Spectrosc. 251, 102 (2008).  
<https://doi:10.1016/j.jms.2008.01.011>.
- [33] C. Wenger et J.P. Champion. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 59, 471 (1998).  
[https://doi:10.1016/S0022-4073\(97\)00106-4](https://doi:10.1016/S0022-4073(97)00106-4).
- [34] C. Wenger, V. Boudon, J.-P. Champion et G. Pierre. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 66, 1 (2000).  
[https://doi:10.1016/S0022-4073\(99\)00161-2](https://doi:10.1016/S0022-4073(99)00161-2)

- [35] M. Sanzharov, M. Rotger, C. Wenger, M. Loëte, V. Boudon et A. Rouzée. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 112, 41 (2011). doi:10.1016/j.jqsrt.2010.08.023.
- [36] C. Wenger, M. Rotger et V. Boudon. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 74, 621 (2002). [https://doi:10.1016/S0022-4073\(01\)00275-8](https://doi:10.1016/S0022-4073(01)00275-8).
- [37] C. Wenger, M. Rotger et V. Boudon. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 93, 429 (2005). <https://doi:10.1016/j.jqsrt.2004.08.039>.
- [38] A. El Hilali, C. Wenger, V. Boudon et M. Loëte. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 111, 1305 (2010). <https://doi:10.1016/j.jqsrt.2010.01.012>.
- [39] J-P. Champion, M. Loete, and G. Pierre. *Spherical top spectra. Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium*, Academic Press, San Diego, pp.339-422, (1992).
- [40] Ch.Wenger, V.Boudon, M.Rotger, M.Sanzharov, J.-P.Champion. *J. Mol. Spectrosc.* Volume 251, Issues 1-2, Pages 102-113. (October 2008). <https://doi.org/10.1016/j.jms.2008.01.011>
- [41] G. Pierre, V. Boudon, E.B. MKadmi, H. Burger, D. Bermejo et R. Martinez. *J. Mol. Spectrosc.* 216, 408 (2002). <https://doi:10.1006/jmsp.2002.8662>.
- [42] V.I.Perevalov, V.L.G.Tyuterevet B.I.Zhilinskii. *Dokl.Acad.NAUKSSSR*, 263, 868 (1982).
- [43] V.I. Perevalov, V.L.G. Tyuterev et B.I. Zhilinskii. *J. Mol. Spectrosc.* 103, 147 (1984). [https://doi:10.1016/0022-2852\(84\)90153-X](https://doi:10.1016/0022-2852(84)90153-X).
- [44] V.G. Tyuterev et V.I. Perevalov. *Chem. Phys. Lett.* 74, 494 (1980). [https://doi:10.1016/0009-2614\(80\)85260-2](https://doi:10.1016/0009-2614(80)85260-2).
- [45] Y.S. Makushkin, L.G. Tyuterev et I. Vuzov. *SSSR. Fizika N7*, 75 (1977); Y.S. Makushkin, L.G. Tyuterev et I. Vuzov. *SSSR. Fizika N7*, 82 (1977).
- [46] V.G. Tyuterev, J.P. Champion, G. Pierre et V.I. Perevalov. *J. Mol. Spectrosc.* 105, 113 (1984). [https://doi:10.1016/0022-2852\(84\)90108-5](https://doi:10.1016/0022-2852(84)90108-5)
- [47] V.G. Tyuterev, J.P. Champion, G. Pierre et V.I. Perevalov. *J. Mol. Spectrosc.* 120, 49 (1986). [https://doi:10.1016/0022-2852\(86\)90070-6](https://doi:10.1016/0022-2852(86)90070-6).
- [48] A.V. Nikitin, M. Rey, J.P. Champion et V.G. Tyuterev. *Chem. Phys. Lett.* 104, 455 (1984).
- [49] V.G.Tyuterev, S.A.Tashkun, M.Rey, R.Kochanov, A.V.Nikitin et T.Delahaye. *J. Phys. Chem. A*, 117, 13779 (2013). <https://doi:10.1021/jp408116j>. PMID:24131356.
- [50] A.V. Nikitin, M. Rey, J.P. Champion et V.G. Tyuterev. *Chem. Phys. Lett.* 104, 455 (1984).
- [51] A.V. Nikitin, M. Rey, J.P. Champion et V.G. Tyuterev. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 113, 1034 (2012). <https://doi:10.1016/j.jqsrt.2012.01.027>.

**Résumé.** Sur la base de 292 données expérimentales de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{70}\text{GeD}_4$ , la théorie des ambiguïtés des paramètres de l'Hamiltonien effectif pour les états triplement dégénérés de symétrie F2 des molécules tétraédriques est vérifiée. Il est montré, et en accord avec la théorie des ambiguïtés, que les paramètres  $t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{4(k,n\Gamma)\Gamma\nu\Gamma\nu'}$  de type  $q^2J^4$ , et sur la base des données expérimentales ne se déterminent pas d'une façon unique, et ne peuvent pas être considérés comme des constantes spectroscopiques. L'analyse des positions des raies de transitions rovibrationnelles de la bande  $\nu_3$  de la molécule  $^{70}\text{GeD}_4$ , qui se trouve dans la fenêtre 1420–1620  $\text{cm}^{-1}$ . Dans cette analyse, l'Hamiltonien des molécules tétraédriques est développé jusqu'à l'ordre 7, 43 paramètres (dont 10 relatifs au niveau de base GS) interviennent dans le développement de l'Hamiltonien. L'ensemble des programmes XTDS et SPVIEW, sont utilisés dans toutes nos analyses et nos calculs de spectres. pour une valeur de  $J_{\max}=31$ , et avec un  $\text{EQM}=0.587 \text{ cm}^{-1}$ .

**Mots clé:**  $^{70}\text{GeD}_4$ , spectroscopie infrarouge, formalisme tensoriel, ambiguïtés, XTDS et SPVIEW.

**Abstract.** On the basis of our set of 292 fits of experimental data for  $\nu_3$  of  $^{70}\text{GeD}_4$ , the ambiguity of effective Hamiltonians for triply degenerate F<sub>2</sub> states of tetrahedral molecules is verified. It is shown that, in agreement with theory, any of  $q^2J^4$ -type parameters cannot be determined from experimental data in a unique way, and these parameters cannot be considered as spectroscopic constants. In this analysis, 292 data points are fitted using an effective Hamiltonian expanded up to the seventh order for the  $\nu_3$  fundamental band. For the assignments and analysis, we use the SPVIEW and XTDS software programs that implement the tensorial formalism. Experimental transitions are assigned up to  $J \leq 31$  for the  $\nu_3$  cold band. Among the 43 parameters of the effective Hamiltonian for the  $\nu_3$  fundamental band (of which 10 are relative to the Ground State (GS or P<sub>0</sub>), and 33 are relative to  $\nu_3$ ), 32 relative to  $\nu_3$  were fitted. The 32 parameters for  $\nu_3$  allow very good simulations to be made. For this study, a total of 292 line positions were used in the least squares adjustment characterized by the root mean square deviation  $d_{\text{RMS}}$  for line positions:  $0.587 \text{ cm}^{-1}$ .

**Keywords:**  $^{70}\text{GeD}_4$ , infrared spectra, tensorial formalism, ambiguity, XTDS and SPVIEW.

**ملخص.** استناداً إلى 292 بيانات تجريبية للنطاق  $\nu_3$  للجزيء  $^{70}\text{GeD}_4$  تم التحقق من نظرية غموض معاملات هاميلتون الفعال للحالات الثلاثية لتمثال F2 للجزيئات رباعي السطوح. يظهر، اتفاق تام مع نظرية الغموض، أن المعلمات  $t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{4(k,n\Gamma)\Gamma\nu\Gamma\nu'}$  من النوع  $q^2J^4$ ، وعلى أساس البيانات التجريبية لم يتم تحديدها بطريقة جيدة، ولا يمكن اعتبارها ثوابت طيفية. تحليل مواضع خطوط الطيف الجزيئي لهذا النطاق الطاقوي  $\nu_3$  للجزيء  $^{70}\text{GeD}_4$ ، والتي يمكن العثور عليها في النافذة  $1420\text{--}1620 \text{ cm}^{-1}$ . في هذا التحليل، تم تطوير هاميلتون جزيئات رباعي السطوح للدرجة 7، 43 معامل (بما في ذلك 10 تتعلق بالمستوى الأساسي (GS) تشارك في تطوير هاميلتون. يتم استخدام جميع برامج XTDS و SPVIEW) في جميع تحليلاتنا وحساباتنا الطيفية. سمح لنا تحليل البيانات التجريبية البالغ عددها 292 بتحديد 32 معامل من بين 33 معامل تتعلق بنطاق  $\nu_3$ ، بقيمة  $J_{\max} = 31$ ، ومع  $\text{EQM}=0.587 \text{ cm}^{-1}$ ، قريبة جداً من الدقة التجريبية.

**الكلمات المفتاحية:**  $^{70}\text{GeD}_4$ ، الطيف بالأشعة تحت الحمراء، شكلية رباعي السطوح، المعاملات المبهمة، XTDS و SPVIEW.