

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

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des rayonnements

Par

HEMICI Oussama

Sur le thème

*Ajustement des paramètres de l'Hamiltonien relatif à la
 v_4 -GS de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$*

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

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

Année Universitaire 2019 - 2020

Remerciements

Je tiens tous d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui

M'a donnée la force et la volonté d'accomplir ce modeste travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre promoteur Mr.KAAROUR

Pour son aide et son encadrement, ses encouragements et surtout sa

Compréhension durant toute la période de préparation de ce mémoire.

Nous remercions également l'honorable jury qui a bien voulu examiner notre

Travail.

*Nos remerciements s'étendent également à tous les professeurs qui nous ont
enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos*

études

Enfin, je tiens exprimer mes remerciements à tous mes amis de la promotion

Chacun a son nom, et à tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin

A la réalisation de ce modeste travail.

Dédicaces

Grâce à Allah « el Kadir »

Je dédie ce modeste travail à :

Mon père, qui est surement fier de trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie .Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

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

À toute la famille « Hemici ».

Mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec qui j'ai partagé les meilleurs moments, de ma vie « Amin, Cheikh, Hawari, Mohammed ».

A tous les professeurs de l'université de Saida.

A celui qui était avec moi par son encouragement et m'a aidé à la réalisation de ce travail :

«Dr : kaarour Abdelkrim»

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

Liste des figures

Figure 1 : la molécule $^{28}\text{SiH}_4$.

Figure I-1: Effet de l'opération sur modèle carré.

Figure I-2 : .Effet de l'opération de l'axe.

Figure I-3 : Effet de l'opération de plan.

Figure I-4 : Géométrie d'une molécule tétraédrique

Image III-1 : première fenêtre de l'exécution de XTDS

Image III-2 :deuxième fenêtre de l'exécution de XTDS

Image III-3 : troisième fenêtre de l'exécution de XTDS

Image III-4 :quatrième fenêtre de l'exécution de XTDS

Figure IV-1 : comparaison entre les grandeurs microscopiques et macroscopiques

Figure IV-2 : relation entre spectre numérique et spectre graphique

Figure IV-3 : spectre des transitions rovibrationnelle de la bande nu 4 de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$

FigureIV-4 : Diagramme énergétique de la bande nu4 de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Symétrie moléculaire et les opérations de symétrie.

Tableau I-2 : Table de caractères de groupe Td.

Tableau I-3 : L'analyse de Γ_{vib}

Tableau I-4: Table de caractères du groupe **Td**.

Tableau I-5: Caractères χ_{vib} pour les symétries du groupe Td

Tableau IV-1: Paramètres de la bande nude la molécule $^{28}\text{SiH}_4$

Tableau IV-2 : spectre rovibrationnel relatif a $^{28}\text{SiH}_4$

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale : a,b,c,d

CHAPITRE I : SYMÉTRIE MOLÉCULAIRE e

I-1- Symétrie moléculaire : 1

I-1-1- Définitions : 1

I-1-2- Eléments de symétrie d'une molécule : 2

I-2- Théorie des groupes et notions de caractères : 4

I-2-1- Le groupe Td : 4

I-2-2- Les modes normaux de vibration des molécules Tétraédriques : 5

CHAPITRE II : Modèle théorique 10

Introduction : 11

II- Hamiltonien de vibration-rotation d'une molécule : 11

II-1 Hamiltonien d'une molécule isolé : 11

II-1-1 Approximation de Born-Oppenheimer : 11

II-1-2-Propriété générale de L'Hamiltonien : 13

II-1-3-L'énergie à l'approximation zéro : 13

II-1-3-1-L'Hamiltonien vibrationnel : 14

II-1-3-2-l'Hamiltonien rotationnels : 14

II-2-Hamiltonien de vibration-rotation d'une molécule : 15

II-2-1-L'Hamiltonien rovibrationnel des molécules XY₄ : 15

II-2-1-opérateur rotationnels : 16

II-2-2-Opérateurs vibrationnels : 17

II-2-3-Opérateurs rovibrationnels : 18

II-2-4-Expression des paramètres de l'hamiltonien : 18

CHAPITRE III : Méthodes d'analyses et Programmes utilisé 20

III-Méthodes numériques utilisées dans les analyses des données Expérimentales : 21

III-1-Ajustement des paramètres de l'Hamiltonien par la méthode des moindres carrés itératives : 21

III-2-PROGRAMMES UTILISEES : 23

III-2-1- Installation de XTDS et explication des instructions : 23

III-3-Programmes utilisés : 29

III-3-1- Programme de codage des opérateurs rovibrationnel de l'hamiltonien effectif: 29

III-3-2-Programme de codage des fonctions de base : 30

III-3-3-Programme de calcul et stockage des éléments matriciels non nuls de l'hamiltonien rovibrationnel effectif :	31
III-3-4-Programme qui calcule les valeurs et vecteurs propres d'un hamiltonien effectif:	32
III-3-5-Programme de calcul du spectre (fréquences et moment de transition) :	32
III-3-6-Programme qui calcule le spectre de transition :	33
III-4-programme d'attribution :	33
CHAPITRE IV : Etude de la Bande ν_4-GS de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$	37
IV-1-paramètres de l'Hamiltonien et du moment dipolaire utilisés dans nos calculs :	38
IV-2-spectre rovibrationnel de la Bande ν_4 :	42
Conclusion générale :	54
Références bibliographiques	57

|

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale :

La spectroscopie est Basé sur le principe de l'analyse du spectre spécifique de chaque composé chimique, les applications de la spectroscopie organique sont nombreuses : identification de composé (surtout en IR), le dosage, l'imagerie (IR ou Raman), l'analyse physique (verre, analyse de surface)...

Grâce au développement des nouvelles techniques, de nouveaux accessoires, la spectroscopie organique s'adapte à tous type d'échantillon : liquides, pates, comprimés, films, plastiques, échantillons biologiques... et permet aussi l'analyse à travers des récipients (vials ou réacteurs), ou directement dans les échantillons en utilisant les fibres optiques.

Ces techniques sont aussi aisément couplés à d'autres techniques telles que les bains de dissolution (analyse en ligne).

La spectroscopie, ou spectrométrie, est l'étude théorique du spectre d'un phénomène physique, c'est-à-dire de sa décomposition sur une échelle d'énergie, ou toute autre grandeur se ramenant à une énergie (fréquence, longueur d'onde, etc.).

Les travaux consacrés à l'étude des spectres de vibration - rotation des molécules (toupie sphérique) de type XY_4 ou 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 considéré en détail l'Hamiltonien de vibration rotation des molécules tétraédriques XY_4 . Au second ordre d'approximation, à la même époque, Jahn (1938) [2] interprète la structure fine des niveaux d'énergie de la bande fondamentale ν_4 .

Toute fois, 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 employant la théorie des groupes. Ainsi Hecht (1960) [5] étend le développement jusqu'au troisième ordre et considère en détail les termes vibrationnels anharmoniques.

Moret Bailly (1960) [6] et grâce à 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.

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

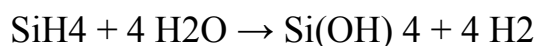
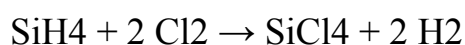
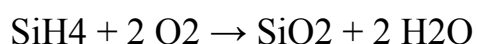
Avec le même principe de construction des opérateurs tensoriels que celui de J. P. Champion, M. Loete (1984) [12] propose un développement formel du moment dipolaire des molécules tétraédrique.

C'est ces deux formalismes qui seront utilisés dans nos programmes pour le calcul, d'une part des niveaux d'énergie (modèle de champion), et d'autre part dans le calcul des intensités rovibrationnelles, et plus précisément dans le calcul des opérateurs du moment dipolaire (modèle de Loete).

Dans cette étude où nous nous sommes proposé d'étudier les fréquences du spectre infrarouge de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$

Le **silane** est le composé de formule $^{28}\text{SiH}_4$, analogue structurel silice du méthane. Il donne son nom aux silanes, des composés chimiques de formule $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. Il fait partie de la famille des hydrures composés de silicium et d'hydrogène, qui peuvent être vus comme les analogues silices des alcanes. C'est un gaz incolore à la température ambiante.

À la différence des alcanes, les silanes sont des réducteurs forts qui brûlent dans l'air, explosent dans le chlore et s'hydrolysent rapidement selon respectivement :



D'une manière générale, les silanes sont plus réactifs que les alcanes correspondants. La réaction avec l'eau est très difficile dans l'eau pure, mais se trouve considérablement facilitée avec un acide fort ou simplement en présence de traces basiques.

Le silicium est l'élément électropositif le plus abondant dans la croûte terrestre.

C'est un métalloïde avec un lustre métallique marqué et très fragile.

Il est habituellement quadrivalent dans ses composés, bien que parfois son bivalent, et il est purement électropositif dans son comportement chimique.

D'ailleurs, pentacoordinated et hexacoordinated des composés de silicium sont également connus.

Le silicium élémentaire et ses composés intermétalliques sont employés comme des intégrales d'alliage pour fournir plus de résistance à l'aluminium, au magnésium, au cuivre et à d'autres métaux. Le silicium métallurgique avec la pureté 98-99% est employé comme matière première dans la fabrication des résines organosiliceuse et de silicium, des joints et des pétroles. Des puces de silicium sont employées dans les circuits intégrés.

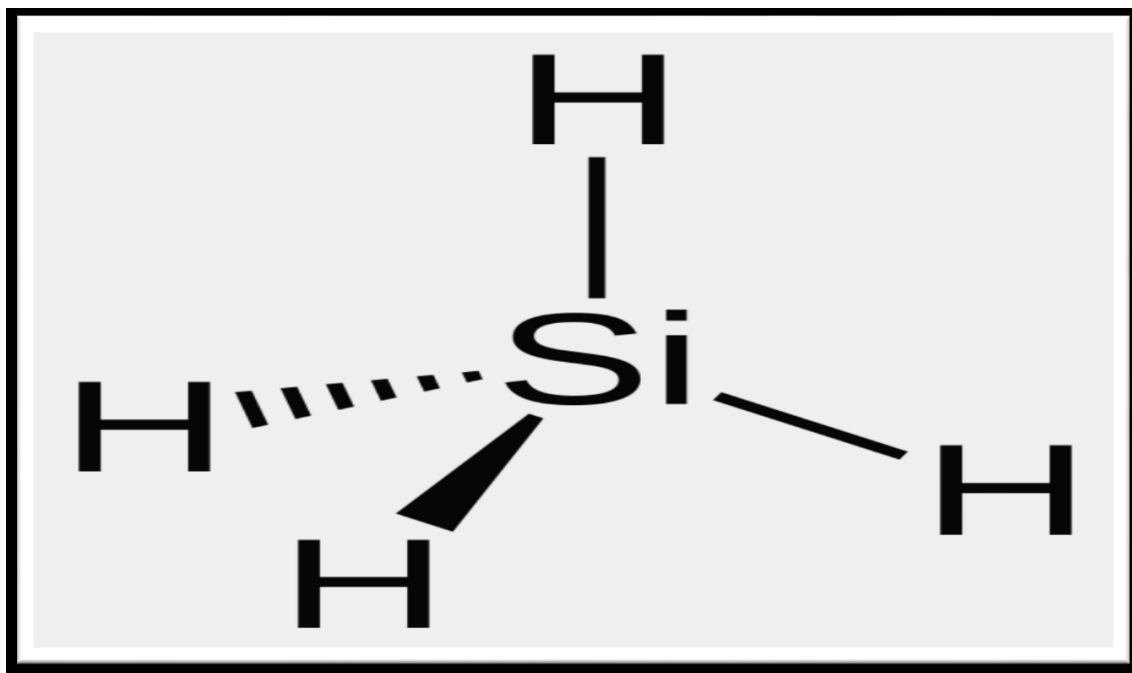


Figure 2 : la molécule $^{28}\text{SiH}_4$.

Propriétés chimiques du $^{28}\text{SiH}_4$:

Numéro atomique	14
Masse atomique	28,0855 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	2,33 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de Fusion	1410 °C
Température d'ébullition	2355 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,132 nm
Rayon ionique	0,271 (-4) nm 0,041 (+4)
Isotopes naturels	3
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ²
Energie de première ionisation	786,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1576,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3228,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4354,4 kJ.mol ⁻¹
Découverte :	Bien que connu depuis la préhistoire, le silicium ne fut isolé

CHAPITRE I
SYMÉTRIE
MOLÉCULAIRE

I-1- Symétrie moléculaire :**I-1-1- Définitions :**

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

La symétrie d'une molécule est déterminée par la totalité des opérations de symétrie qu'elle possède. Toute opération de symétrie a pour but de placer un modèle, dans une position équivalente, C'est-à-dire que chaque point du modèle dans la position finale coïncide avec un point équivalent dans la position initiale; Deux positions équivalentes ne peuvent être discernées à première vue: elles ne sont discernables que si les points caractéristiques du modèle sont repérés.

Soit par exemple un modèle carré représenté sur la figure (I -1)

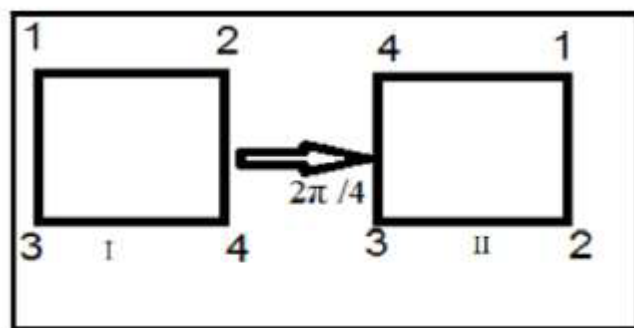


Figure I-1: Effet de l'opération sur modèle carré.

Symétrie : Un objet possède une symétrie, si en lui appliquant une transformation (une opération de symétrie), l'objet ne peut pas être distingué de sa géométrie de départ.

Opérations de symétrie : Une opération de symétrie est un mouvement d'objet tel qu'après exécution de ce mouvement chaque point de l'objet coïncide avec un point équivalent de l'objet dans sa position initial. Par exemple si nous prenons une molécule d'eau et que nous la tournons de 180° selon un axe traversant l'atome d'oxygène, elle sera inchangée. De même elle sera inchangée par réflexion au travers de deux plans miroirs.

Chaque opération de symétrie possède un **élément de symétrie**, qui sera un axe un plan ou un point suivant l'opération effectuée. L'élément de symétrie est constitué des points qui restent en place au cours de l'opération. Pour une rotation, par exemple, la ligne de points qui restent en place constitue l'axe de symétrie. Pour une réflexion ces points constituent un plan de symétrie.

I-1-2- Eléments de symétrie d'une molécule :

Opération E : L'identité, correspond à une rotation de 360° . Tous les objets, peu importe leur symétrie globale, possèdent l'identité comme opération de symétrie.

Opération C_n : La rotation d'ordre n, c'est à dire d'un angle de laisse la molécule inchangée, autour d'un axe qui passe par le centre d'origine. On appelle n la multiplicité et un axe de rotation d'ordre n.

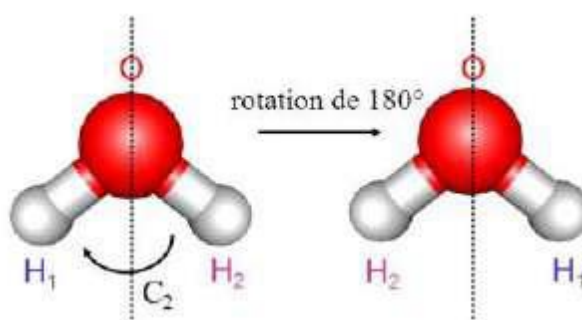


Figure I-2 : .Effet de l'opération de l'axe.

Opération σ : Le plan de symétrie. La réflexion au travers de ce plan laisse la molécule inchangée. Un plan de réflexion passe toujours par le centre d'origine de l'objet (i.e. de la molécule).

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sigma^n = E & \text{Si } n \text{ est pair} \\ \sigma^n = \sigma & \text{Si } n \text{ est impair} \end{array} \right\}$$

σ_h : Plan de réflexion perpendiculaire à l'axe de rotation principal (l'axe avec la multiplicité la plus haute) **C_n**

σ_v : Plan de réflexion perpendiculaire à **σ_h** qui contient l'axe principal **C_n** , à travers des atomes.

σ_d : Plan de réflexion perpendiculaire à **σ_h** , contient **C_n** , et se situe entre deux axes **C_2** , à travers des liaisons chimiques.

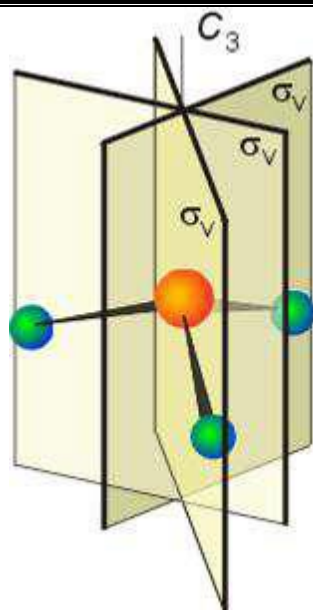


Figure I-3 : Effet de l'opération de plan.

Opération i : L'opération d'inversion i a pour effet d'inverser tous les atomes de la molécule par rapport à un point. Si les molécules avant et après l'opération coïncident, il s'agit d'un centre de symétrie. Si le centre de symétrie coïncide avec l'origine des coordonnées, l'opérateur i a pour effet de changer le signe des coordonnées selon : $i(x,y,z)_{(-x,-y,-z)}$.

L'opération de rotation-réflexion S_n : Appelée aussi rotation impropre consiste en une rotation de $2\pi/n$ autour d'un axe de rotation suivie d'une réflexion dans un plan perpendiculaire à cet axe. Si la molécule reste inchangée lors de cette opération, on dit qu'elle procède un axe impropre de rotation.

Elément de symétries	Opération
Axe de rotation C_n	Rotation d'un angle de $2\pi/n$ par rapport à l'axe de rotation C_n .
Axe de rotation impropre S_n	Rotation de $2\pi/n$ puis réflexion par rapport au plan perpendiculaire à l'axe C_n .
Plan vertical σ_v	Réflexion par rapport à un plan.
Plan horizontal σ_h	Réflexion par rapport à un plan.
Centre d'inversion i	Inversion.
Aucun E	Ne rien faire à la molécule.

Tableau I-1 : Symétrie moléculaire et les opérations de symétrie.

I-2- Théorie des groupes et notions de caractères :

Puisque notre travail consiste à étudier une bande d'une molécule tétraédrique, nous rappelons brièvement les éléments de symétrie de ce groupe.

I-2-1- Le groupe Td :

Dans le but d'étudier les niveaux d'énergie des molécules « toupies sphériques » à symétrie tétraédrique, on établit une relation entre les éléments matriciels réduits d'opérateurs tensoriels relativement à un groupe $O(3)$ et les éléments matriciels réduits de leurs composantes tensorielles relativement à un sous-groupe Td. On précise les symétries des différents systèmes dynamiques participant à l'énergie de vibration rotation des molécules XY_4 . On donne une forme totalement tensorielle de l'Hamiltonien correspondant.

Les éléments de symétrie d'un tétraèdre régulier : 4 axes d'ordres 3, 3 axes d'ordres 2, 6 plans σ_d et 3 axes impropres d'ordres 3. C'est le groupe des molécules tétraédriques telles le Silane.

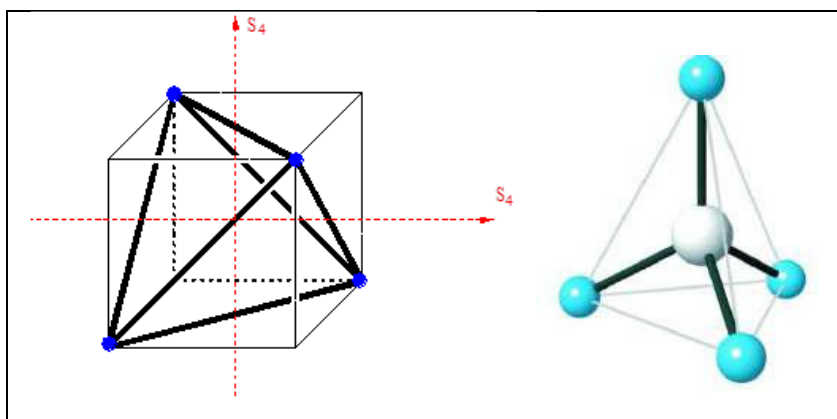


Figure I-4 : Géométrie d'une molécule tétraédrique

Chaque groupe ponctuel possède sa table de caractères (ou table caractéristique) que vous trouverez ci-dessous. Dans ce tableau, Les colonnes sont les classes de symétrie qui regroupent les éléments de symétrie caractéristiques du groupe ponctuel. Le symbole utilisé est celui d'un élément de symétrie (par exemple un axe C_2 , un plan σ_v). En fait ce symbole représente l'opération de symétrie associé à l'élément de symétrie symbolisé. Donc le symbole C_2 représente l'opération de symétrie : rotation de π autour de l'axe C_2 . [13]

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Fonctions linéaires	Fonctions quadratiques
A_1	1	1	1	1	1		$X^2 + Y^2 + Z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2Z^2 - X^2 - Y^2; X^2 - Y^2)$
F_1	3	0	-1	1	-1	$(R_x; R_y; R_z)$	
F_2	3	0	-1	-1	1	$(T_x; T_y; T_z)$	(XY, XZ, YZ)

Tableau I-2 : Table de caractères de groupe T_d .

A_1, A_2 : Représentation à une dimension.

E : Représentation à deux dimensions.

F_1, F_2 : Représentation à trois dimensions.

I-2-2- Les modes normaux de vibration des molécules Tétraédriques :

Un mode de vibration d'une molécule est un mouvement pour lequel tous les atomes de la molécule vibrent en phase, à la même fréquence mais dans des directions ou avec des amplitudes différentes. Ce n'est pas toujours facile de reconnaître dans un mouvement désordonné les modes de vibration qui le composent mais on peut toujours le décomposer dans les modes de vibration de la molécule (formant ainsi une combinaison linéaire des modes). Il est donc important de connaître ces modes. Chaque atome d'une molécule a 3 degrés de liberté ; il y a donc $3N$ degrés de liberté dans une molécule formée de N atomes.

Mais comme parmi ces $3N$ degrés il y en a 3 pour la translation globale de la molécule et 3 pour la rotation, il n'en reste que $3N-6$ pour les mouvements relatifs des atomes formant ce que l'on appelle les modes de vibration de la molécule. Il faut toutefois ajouter que pour une molécule linéaire, il n'y a que $3N-5$ modes de vibration puisque il n'y a pas de degré de liberté associé à la rotation de la molécule autour de son axe principal (il n'y a pas de moment d'inertie autour de cet axe).

En résumé : $3N - 6$ degrés de liberté pour une molécule non linéaire.

$3N - 5$ degrés de liberté pour une molécule linéaire.

Théorème :

Formule de réduction donnant, nombre de fois où apparaît la i ème RI dans la représentation réductible Γ réduction d'une RR .

$$a_\mu = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i k \chi_i^\mu \chi_i^\Gamma$$

g : est l'ordre du groupe.

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

χ_i^μ : est le caractère de la matrice des opérateurs O_k de cette classe dans la RI.

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

Les coordonnées normales de vibrations et leur type de symétrie de la molécule tétraédrique (td).

Td	E	8C3	3C2	6S4	6 σ_d
n_r	5	2	1	1	3
χ_R	3	0	-1	-1	1
Γ_{vib}	9	0	1	-1	3

Tableau I-3 : L'analyse de Γ_{vib}

n_r : nombre d'atomes non déplacés par la symétrie **R**.

: caractère correspondant à la symétrie **R**.

Γ_{vib} : caractère de la représentation réductible vibrationnelle.

Exemple : réduction de la représentation de td de XY_4

Td	E	8C3	3C2	6S4	6 σ_d
A1	1	1	1	1	1
A2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F1	3	0	-1	1	-1
F2	3	0	-1	-1	1
χ_i^Γ	9	0	1	-1	3

Tableau I-4: Table de caractères du groupe **Td**.

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

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

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

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

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

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

Pour déterminer la symétrie des vibrations fondamentales et ultérieurement leurs activités en **Infrarouge** il faut d'abord chercher le caractère de la représentation réductible vibrationnelle Γ_{vib} établie sur la base des $3n-6$ coordonnées décrivant tous les mouvements de vibrations de la molécule.

Comme toutes les molécules tétraédriques XY_4 , $^{28}\text{SiH}_4$ possède quatre modes normaux de vibration qui sont déterminés de la façon suivante :

Une molécule XY_4 possède 5 noyaux, donc $3n-6=9$ coordonnées normales de vibrations. La molécule $^{28}\text{SiH}_4$ a 24 éléments de symétrie groupés en 5 classes conjuguées. Toutes les symétries de T_d laissent le noyau de Silicium invariant mais déplacent un nombre n_R variable de noyaux H de leur position d'équilibre.

Les 5 classes de T_d sont : **E**, pour lequel $n_R = 5$ (tous les noyaux restent invariants). Les rotations **C₃** autour des liaisons Si-H qui ne laissent qu'un noyau H en sa position initiale (sans compter le noyau du Silicium Si) et pour lesquelles $n_R = 2$. Les rotations **C₂** autour des axes d'ordre 2 qui déplacent tous les noyaux H et pour lesquelles $n_R = 1$. Les rotations impropres **S₄** autour des mêmes axes pour lesquelles $n_R = 1$. Les symétries **σ_d** par rapport aux plans contenant deux liaisons Si-H qui laissent deux noyaux H invariants et pour lesquelles $n_R = 3$.

Les caractères χ_{vib} pour les différentes symétries du groupe T_d sont donnés dans le tableau suivant

Td	E	8C ₃	3C ₂	6S ₄	6σ _d
n_R	5	2	1	1	3
χ_R	3	3	-1	-1	1
χ_{vib}	9	0	0	-1	3

Tableau I-5: Caractères χ_{vib} pour les symétries du groupe T_d

n_R : nombres d'atomes non déplacées par l'opération R

χ_R : caractère de la symétrie R

χ_{vib} : caractères de la représentation Γ_{vib} de T_d

À l'aide de la table de caractères du groupe T_d on décompose la représentation Γ_{vib} en quatre représentations irréductibles [14]

$$\Gamma_{vib} = A_1 \oplus E \oplus 2F_2$$

Les neufs coordonnés de vibrations correspondent à quatre fréquences fondamentales différentes : une fréquence non dégénérée de type A_1 , une fréquence doublement dégénérée de type E et deux fréquences trois fois dégénérées avec le même type de symétrie F_2 . Ces quatre fréquences sont :

- $\nu_1 (A_1)$ (modes d'étirement, oscillateur non dégénéré)
- $\nu_2 (E)$ (modes de flexion, oscillateur doublement dégénéré)
- $\nu_3 (F_2)$ (modes d'étirement, oscillateur triplement dégénéré)
- $\nu_4 (F_2)$ (modes de flexion, oscillateur triplement dégénéré)

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

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

Ce qui conduit à une structure de polyades bien définie, avec chaque polyade P_n défini par le nombre entier n en tant que :

$$n = 2(\nu_1 + \nu_3) + \nu_2 + \nu_4$$

Où le $\nu_i = 0, 1, 2, \dots$ ($i = 1$ à 4) sont les nombres quantiques vibrationnels. P_0 est l'état fondamental (GS). Chaque ensemble $(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$ définit un niveau de vibration. En raison de la dégénérescence de trois des vibrations normales, chaque niveau vibrationnel contient un certain nombre de sous-niveaux vibrationnels, dont les symétries sont calculées au moyen des méthodes de la théorie des groupes [14].

Ainsi :

- Le niveau de base où tous les ν_i sont nuls, est noté GS (Ground State) ou P_0
- La diade (ν_2, ν_4) sera notée P_1
- La pentade $(2\nu_4, \nu_2 + \nu_4, \nu_1, 2\nu_2, \nu_3)$ sera notée P_2
- L'octade $(3\nu_4, \nu_2 + 2\nu_4, \nu_1 + \nu_4, \nu_3 + \nu_4, 2\nu_2 + \nu_4, \nu_1 + \nu_2, \nu_2 + \nu_3, 3\nu_2)$ sera notée P_3

Pour construire l'Hamiltonien rovibrationnel des molécules tétraédriques, on fait intervenir le groupe complet des rotations $O(3)$ et les coefficients de couplages de la chaîne de groupe $O(3) \supset T_d$ [15].

CHAPITRE II
Modèle théorique

Introduction :

Ces dernières années, un certain nombre d'enquêteurs se sont attaqués au problème de trouver l'hamiltonien d'une molécule polyatomique semi-rigide et rotative. Parmi ceux-ci, la formulation qui semble être la plus pratique à appliquer est celle de Wilson et Howard. «Une seconde dérivation de cet hamiltonien par une méthode un peu plus courte et plus directe a été faite par l'un de (B. T. D.). Le résultat de ce calcul est d'obtenir un hamiltonien qui ne diffère que légèrement et presque de manière non essentielle de la fonction de Wilson et Howard, mais qui est hermitien alors qu'il peut être démontré que la leur ne l'est pas.

II- Hamiltonien de vibration-rotation d'une molécule :**II-1 Hamiltonien d'une molécule isolé :**

L'Hamiltonien d'une molécule isolée constituée de N Noyaux et n électrons s'écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (\text{II.1})$$

où les différents termes représentent respectivement

T_e : L'énergie cinétique des électrons

T_n : L'énergie cinétique des noyaux

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

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

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

Les niveaux d'énergies E (de rotation-vibration) d'une molécule sont solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.2})$$

Comme le nombre des particules entrant en interaction est très grand, on ne pourra jamais résoudre l'équation (II.2) donc pour surmonter ce problème on fait appel à des méthodes d'approximations.

II-1-1 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born Oppenheimer [17], se base sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers et se déplacent plus rapidement que les noyaux.

Cette approximation nous autorise à traiter indépendamment les mouvements des électrons et ceux des noyaux.

L'Hamiltonien relatif au mouvement des noyaux se limite aux termes suivants:

$$H_n = T_n + V_n \quad (II.3)$$

L'énergie correspondante s'écrit :

$$E_n = E_t + E_s + E_{rv} + E_i \quad (II.4)$$

dont les différents termes représentent respectivement

E_t : l'énergie translationnelle que nous ne considérons pas, elle introduit un simple terme additif constant.

E_s : l'énergie du spin nucléaire

E_r : l'énergie de rotation -vibration

E_i : L'énergie d'interaction entre les termes précédents.

Les contributions énergétiques dues au spin (E_s) et aux interactions (E_i) sont généralement négligeables devant l'énergie de rotation –vibration

Pour calculer les niveaux d'énergies de rotation vibration on résout l'équation de Schrödinger

$$H_{rv}\psi = E_{rv} \quad (II.5)$$

Les fonctions d'ondes s'écrivent comme le produit de trois fonctions

$$\Psi = \Psi_t \Psi_s \Psi_{rv} \quad (II.6)$$

Où Ψ_t , Ψ_s et Ψ_{rv} se rapportent respectivement à la translation, au spin nucléaire et à la rotation vibration.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer la fonction Ψ_t est totalement découplée et la fonction Ψ_s intervient seulement dans la dégénérescence de la fonction d'onde totale.

L'équation d'ondes : $H\Psi = E\Psi$ d'une molécule polyatomique vibrante tournante a été discuté d'abord par Wilson et Howard et puis par Darling et Denison dont la formulation, qui est maintenant connue pour être équivalente à celle des anciens auteurs, prouve plus commode dans le travail actuel.

Après avoir éliminé l'énergie de translation de la molécule, L'Hamiltonien de vibration–rotation H_{rv} de Darling–Denison [18] simplifié par Watson[19] s'écrit:

$$H_{rv} = \sum_{\alpha\beta} (J_\alpha - P_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (J_\beta - P_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} P_k^2 - \frac{h^2}{8} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\alpha} + V \quad (II.7)$$

Avec

J_α : Les composantes du moment angulaire total (selon les axes moléculaires)

$\mu_{\alpha\beta}$: Les composants de l'inverse du tenseur d'inertie effectif

P_α : Sont les composantes du moment angulaire vibrationnel (selon les axes moléculaires) et qui s'écrivent :

$$P_\alpha = \sum_{k,1} \zeta_{k,1}^\alpha Q_k P_1 \quad (\text{II.8})$$

α et β désignent les axes moléculaires : $\alpha = x, y$ ou z

k et l désignent les $3N-6$ coordonnées de vibrations de la molécule

Q_k : coordonnées normales

P_k : moment conjugué de la coordonnée normale Q_k

$$P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k} \quad (\text{II.9})$$

$\zeta_{k,1}^\alpha$: constante de Coriolis.

V : l'énergie potentielle ne dépendant que des coordonnées normales des noyaux.

En se plaçant dans l'approximation des petites oscillations, nous pouvons développer l'Hamiltonien de rotation-vibration H_{rv} en une forme convergente en fonction des coordonnées normales des moments conjugués et des composantes du moment angulaire total.

$$H_{rv} = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots \quad (\text{II.10})$$

Où le terme H_0 est la somme de l'Hamiltonien associé au rotateur rigide et la somme des Hamiltoniens relatifs des oscillateurs harmoniques indépendants. Les termes $H_1, H_2 \dots$ sont considérés comme des termes de perturbations traduisant l'interaction entre la rotation et la vibration et l'anharmonicité du potentiel.

II-1-2-Propriété générale de L'Hamiltonien :

L'Hamiltonien de vibration – rotation doit être

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

II-1-3-L'énergie à l'approximation zéro :

A l'approximation zéro le mouvement de rotation est indépendant de celui de la vibration, donc on peut écrire L'Hamiltonien de rotation vibration de la manière suivante:

$$H_0 = H_v + H_r \quad (\text{II.11})$$

H_v : l'Hamiltonien de vibration

H_r : L'Hamiltonien de rotation

II-1-3-1-L'Hamiltonien vibrationnel :

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

$$H_v = \frac{h}{2} \sqrt{\lambda_s} \left(\frac{p_{s\sigma}^2}{h^2} + q_{s\sigma}^2 \right) \quad (\text{II.12})$$

où:

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

s: désigne le mode normale de vibration

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

λ_s : coefficient lié aux fréquences propres de vibration des oscillateurs

L'énergie de vibration d'une telle molécule s'écrit donc :

$$E_v = \sum_s \omega \left(V_s + \frac{g_s}{2} \right) \quad (\text{II.13})$$

avec :

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

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

g_s : les dimensions (dégénérescence) de l'oscillateur s

La fonction d'onde vibrationnelle Ψ_v est le produit des fonctions propres des différents oscillateurs harmoniques Ψ_{vs} , $\Psi_{vs,ls}$, $\Psi_{vs,ls,ms}$

où,

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

$\Psi_{vs,ls}$: sont les fonctions d'onde de l'oscillateur doublement dégénéré

$\Psi_{vs,ls,ms}$: sont les fonctions d'onde de l'oscillateur triplement dégénérée .

II-1-3-2-l'Hamiltonien rotationnels :

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

$$H_r = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{J_{\alpha\alpha}^2}{J_{\alpha\alpha}^e} \quad (\text{II.15})$$

$J_{\alpha\alpha}$: représente les composantes du moment angulaire de rotation (totale)

$J_{\alpha\alpha}^e$: Les moments principaux d'inertie de la molécule à l'équilibre.

L'énergie rotationnelle pour une molécule toupie sphérique

$$E_r = B_e J(J+1) \quad (\text{II.16})$$

Où $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\alpha\alpha}^2}$ la Constante d'inertie de la molécule à l'équilibre et J désigne le nombre

quantique principal de rotation associé à la longueur du moment angulaire total.

Les états quantiques de rotation sont décrits par les fonctions propres d'un rotateur rigide qui sont obtenues à partir des harmoniques sphériques de Wigner.

$$\psi_{K,m}^J = \left| \frac{2J+1}{8\pi} \right| D_{K,m}^J \quad (\text{II.17})$$

ω : désigne l'ensemble des angles de l'Euler

$D_{K,m}^J$: sont les fonctions harmoniques de **Wigner**

Notons que dans cette approximation les fonctions propres de rotation – vibration s'écrivent en fonction des fonctions relatives à chacun des oscillateurs Ψ_v et des fonctions du rotateur rigide Ψ_r comme suit:

$$\Psi_0 = \Psi_r \Psi_v \quad (\text{II.17})$$

II-2-Hamiltonien de vibration-rotation d'une molécule :

II-2-1-L'Hamiltonien rovibrationnel des molécules XY₄ :

Pour construire l'Hamiltonien rovibrationnel des molécules tétraédriques, on fait intervenir le groupe complet des rotations **O(3)** et les coefficients de couplages de la chaîne de groupe **O(3) $\supset$ Td**. [16]

La manière dont ces opérateurs sont construits est indiquée dans les deux paragraphes suivants. : L'Hamiltonien rovibrationnel complet s'exprime comme une combinaison linéaire des opérateurs rovibrationnels [21]

$$H = \sum_{\text{tous les indices}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \otimes T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad (\text{II.18})$$

Cet opérateur $T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ est obtenu par couplage d'opérateurs rotationnels $\mathbf{R}$ et d'opérateurs vibrationnels $\mathbf{V}$, s'écrivant d'une manière générale par:

$$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = \left(R^{\Omega(k,n\Gamma)} \times (-1)^K \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)} \right)^{A_1} \quad (\text{II.19})$$

où: les $t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ sont des paramètres rovibrationnel de l'Hamiltonien dépendant des constantes moléculaire (masses, distance, angles, moment d'inerte.....)

et $T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$: est un opérateur rovibrationnel.

Ces opérations sont totalement symétriques dans le groupe $\mathbf{T_d}$, donc de symétrie $\mathbf{A_1}$. Ils sont aussi hermétique, et invariant dans un renversement du temps. Le degré de ces opérateurs par rapport aux variables $\mathbf{Q_{sr}, P_{sr}, P_{\alpha}}$

$$\text{est :} \quad \mathbf{d} = \Omega + \sum(n_s + m_s) \quad (\text{II.20})$$

La manière dont ces opérateurs sont construits est indiquée dans les deux paragraphes suivants :

II-2-1-opérateur rotationnels :

MORET-BAILLY, les opérateurs rotationnels [22] sont construits à partir de l'opérateur tensoriel élémentaire $\mathbf{A^{(1)}}$ de composantes $(\frac{2P_{\alpha}}{\hbar}, \alpha = x, y, z)$, expriment les opérateurs rotationnels sous forme tensoriels dans le groupe des rotations $\mathbf{O(3)}$, ou les p_{α} désignent les composantes du moment angulaire de la molécule, par suite les opérateurs rotationnels dans le groupe $\mathbf{T_d}$ s'expriment par :

$$R^{\Omega(k,n\Gamma)} = \left[\underbrace{A^{(1)} \otimes A^{(1)} \otimes A^{(1)} \otimes \dots \otimes A^{(1)}}_{\Omega \text{ opérateur}} \right] \quad (\text{II.21})$$

$\mathbf{R^{\Omega(k,n\Gamma)}}$ est un polynôme homogène de degré $\mathbf{\Omega}$ par rapport aux composantes

$\mathbf{P_{\alpha}}$, il représente des tenseurs sphériques irréductibles de rang $\mathbf{K}$.

Le rang tensoriel dans $\mathbf{O(3)}$ prend les valeurs : $\mathbf{K = \Omega, \Omega - 2, \Omega - 4 \dots \dots 1 ou 0}$

$\mathbf{\Gamma}$: désigne la symétrie des représentations.

n = distingue les représentations de même symétrie.

Les opérateurs $A^{(1)}$ sont de parité **g** dans **O(3)**.

II-2-2-Opérateurs vibrationnels :

Les opérateurs vibrationnels sont construits en utilisant un schéma de couplage non symétrie d'opérateurs d'annihilation et de création élémentaire associée à chaque mode normale de vibration de la molécule

$$a_{s,\sigma}^{(c)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_{s,\sigma} + ip_{s,\sigma})^{(c)} \quad (\text{II.22})$$

$$a_{s,\sigma}^{+(c)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_{s,\sigma} - ip_{s,\sigma})^{(c)} \quad (\text{II.23})$$

(C): désigne la symétrie dans le groupe **Td** de l'oscillateur **s**.

σ : désigne les composantes des représentations associées (**c**), soit :

C=A₁ pour **s=1** et **σ=1**

C=E pour **s=2** et **σ=1,2**

C=F₂ pour **s=3** ou **4** et **σ=1, 2,3**

En couplant **n_s** opérateurs $a_s^{+(c)}$, on obtient un opérateur de création de symétrie **Γ₁** noté $a_{\{n_s\}}^{+(a_1\Gamma_1)}$

$$a_{\{n_s\}}^{(a_1, \Gamma_1)} = \left[\underbrace{a^{+(c)} \otimes a^{+(c)} \otimes a^{+(c)} \otimes \dots \otimes a^{+(c)}}_{n_s \text{ opérateurs}} \right]^{(a_1, \Gamma_1)} \quad (\text{II.24})$$

En couplant **m_s** opérateurs $a_s^{(c)}$, on obtient un opérateur d'annihilation de symétrie **Γ₂** noté $a_{\{m_s\}}^{+(a_2\Gamma_2)}$

$$a_{\{m_s\}}^{(a_2, \Gamma_2)} = \left[\underbrace{a^{+(c)} \otimes a^{+(c)} \otimes a^{+(c)} \otimes \dots \otimes a^{+(c)}}_{m_s \text{ opérateurs}} \right]^{(a_2, \Gamma_2)} \quad (\text{II.25})$$

les indices **s** peuvent être les mêmes ou différents.

les **{n_s}** ou **{m_s}** est la suite des nombres **s**.

Les α_1 , α_2 distinguent respectivement les tenseurs de même symétrie Γ_1 et Γ_2 et précisent les couplages intermédiaires.

On construit deux opérateurs vibrationnels de symétrie Γ .

$$A_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)} = \left(a_{\{n_s\}}^{+(\alpha_1\Gamma_1)} \otimes a_{\{m_s\}}^{(\alpha_2\Gamma_2)} \right)^{(\Gamma)} \quad (\text{II.26})$$

$$B_{\{m_s\}\{n_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)} = \left(a_{\{m_s\}}^{+(\alpha_2\Gamma_2)} \otimes a_{\{n_s\}}^{(\alpha_1\Gamma_1)} \right)^{(\Gamma)} \quad (\text{II.27})$$

Γ : satisfait la relation triangulaire $\Delta(\Gamma_1\Gamma_2\Gamma) = 0$

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_4 sont totalement sphérique dans le groupe T_d . Il 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 la suivante [18] :

$$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = \left(R^{\Omega(k,n\Gamma)} \times (-1)^K \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)} \right)^{A_1} \quad (\text{II-28})$$

Le degré de ces opérateurs est :

$$d_{RV} = \Omega + \sum_s (n_s + m_s) \quad (\text{II-29})$$

II-2-4-Expression des paramètres de l'hamiltonien :

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

$$H = \sum_{\text{tous les indices}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \otimes T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad (\text{II-30})$$

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 :

$$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = B \left(R^{\Omega(k,n\Gamma)} \times^{\varepsilon} V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2}(\Gamma) \right) \quad (\text{II-31})$$

où B : est donné par [19] :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sqrt{\Gamma_1} \left(-\frac{\sqrt{3}}{4} \right)^{\frac{\Omega}{2}} & \text{pour } (k,n\Gamma) = (0,nA_l) \\ 1 & \text{pour } (k,n\Gamma) \neq (0,nA_l) \end{array} \right\} \quad (\text{II. 32})$$

CHAPITRE III
Méthodes d'analyses
et Programmes utilisés

III-Méthodes numériques utilisées dans les analyses des données Expérimentales :

Dans ce chapitre, nous allons décrire les méthodes d'analyses utilisées dans la détermination des paramètres de l'Hamiltonien et ceux du moment dipolaire. Et c'est ces paramètres qui seront utilisés dans notre travail, pour toute prédiction de spectres.

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

Concernant la détermination des paramètres de l'Hamiltonien à partir d'un ensemble de fréquences observées, on utilise une méthode des moindres carrée itérative. Cette méthode est décrite dans ce paragraphe.

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

$$y_i^c = \sum_{j=1}^p t_j x_{ij} \quad (i = 1, \dots, n) \quad (III.1)$$

où x_{ij} sont des constantes théoriques connues et t_j sont les paramètres à déterminer.

Si ces grandeurs physiques sont mesurées $y_1^0 \dots \dots y_n^0$, on peut toujours écrire

$$y_i^0 = y_i^c + \epsilon_i \quad i = 1, \dots, n \quad (III.2)$$

Où ϵ_i représentent les différents résidus de différentes mesures :

Soient e_i et β_j les meilleurs estimateurs de ϵ_i et t_j respectivement.

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

$$\begin{cases} y_i^0 = \sum \beta_j x_{ij} + e_i \\ \sum_{i=1}^n e_i^2 \quad \text{minimum} \end{cases} \quad (III.3)$$

$\sum_{i=1}^n e_i^2$: dépend des paramètres β_j , sa différentielle totale s'écrit :

$$d\left(\sum_{i=1}^n e_i^2\right) = \sum_{i=1}^p \frac{\partial(\sum_{i=1}^n e_i^2)}{\partial \beta_1} d\beta_1 \quad (\text{III.4})$$

$\sum_{i=1}^n e_i^2$ est extremum si sa différentielle totale est nulle, donc si

$$\frac{\partial(\sum_{i=1}^n e_i^2)}{\partial \beta_1} = 0 \quad \forall I = 1, \dots, p \quad (\text{III.5})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\sum_{i=1}^n e_i^2)}{\partial \beta_1} &= \frac{\partial}{\partial \beta_1} \sum_{i=1}^n \left(y_i^0 - \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij} \right)^2 \\ &= \sum_{i=1}^n (-2x_{ij}) \left(y_i^0 - \sum_{j=1}^p \beta_j x_{ij} \right) \\ &= -2 \left[\sum_{i=1}^n x_{ij} y_i^0 - \sum_{i,j} x_{il} x_{ij} \beta_j \right] \end{aligned}$$

et l'équation (III.5) devient :

$$\sum_{i=1}^n x_{ij} y_i^0 = \sum_{i,j} x_{il} x_{ij} \beta_j \quad \forall I = 1, \dots, p \quad (\text{III.6})$$

Sous forme matricielle cette dernière équation peut s'écrire :

$$[\mathbf{x}]^t (\mathbf{y}^0) = [\mathbf{x}]^t [\mathbf{x}] (\boldsymbol{\beta}) \quad (\text{III.7})$$

d'où on tire la matrice des paramètres :

$$(\boldsymbol{\beta}) = ([\mathbf{x}]^t [\mathbf{x}])^{-1} (\mathbf{y}^0) \quad (\text{III.8})$$

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

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

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

La condition (II.5) n'est qu'une condition d'extremum, mais on montre qu'elle donne uniquement

des minimums de $\sum_{i=1}^n e_i^2$

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

$$(\beta) = ([X]^t [P][X])^{-1} [X]^t [P](y^0) \quad (III.9)$$

où $[p]$ est la matrice (n, n) diagonale dont les termes sont les poids statistiques P_i . Si la précision de la $k^{ième}$ mesure est plus grande que celles de la $h^{ième}$, le poids P_k sera plus grand que P_h .

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

$$\begin{cases} \sigma^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (y_i^0 - y_i^c)^2 & \text{cas non ponderé} \\ \sigma^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n P_i (y_i^0 - y_i^c)^2 & \text{cas ponderé} \end{cases} \quad (III.10)$$

où $n-p$ est le nombre de degrés de libertés du système (qui doit, bien sûr, être positif).

La matrice de variance des paramètres s'écrit :

$$\begin{cases} \text{var}(\beta) = [\theta] = \sigma^2 ([X]^t [X])^{-1} & \text{cas non ponderé} \\ \text{var}(\beta) = [\theta] = \sigma^2 ([X]^t [P][X])^{-1} & \text{cas ponderé} \end{cases} \quad (III.11)$$

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

$$\Delta\beta_j = \sqrt{\theta_{jj}} \quad (III.12)$$

III-2-PROGRAMMES UTILISEES :

III-2-1- Installation de XTDS et explication des instructions :

Nous avons téléchargé **XTDS**, ensemble de logiciels développés au niveau de laboratoire de physique l'université de Bourgogne. Ce groupe de logiciels, qui utilise la programmation **Java** pour son exécution, permet de faire toutes sortes d'études spectroscopiques concernant les molécules tétraédriques Td.

Il permet entre autre de :

- analyser les fréquences d'un spectre infrarouge ou **Raman**
- analyser les intensités de spectre.
- faire, des prédictions de spectre et dessiner ainsi :
 - le spectre (raies en traits).
 - la simulation du spectre (avec les formes de raies)
 - le diagramme énergétique.

Après son téléchargement, et puisque cet ensemble de logiciels est à interface **Java**, il faut tout d'abord, et à partir du site :

<http://java.sun.com/j2se/1.4.2/download.html>

télécharger et installer tout les logiciels concernant l'exécution des interfaces **Java**.

L'installation de **XTDS** sous linux ou sous Windows doit être faite exactement comme s'est indiqué dans le fichier (Readme.txt).

Quand on exécute **XTDS**, la première fenêtre qui apparaît est celle donnée en image 1, où il faut tout d'abord se positionner à "**Create à Jobs**", ce qui permet à l'utilisateur de choisir :

- quel package l'utilisateur veut utiliser **STDS, HTDS,.....**
- quelle est la molécule à étudier.
- quel travail, on veut exécuter.

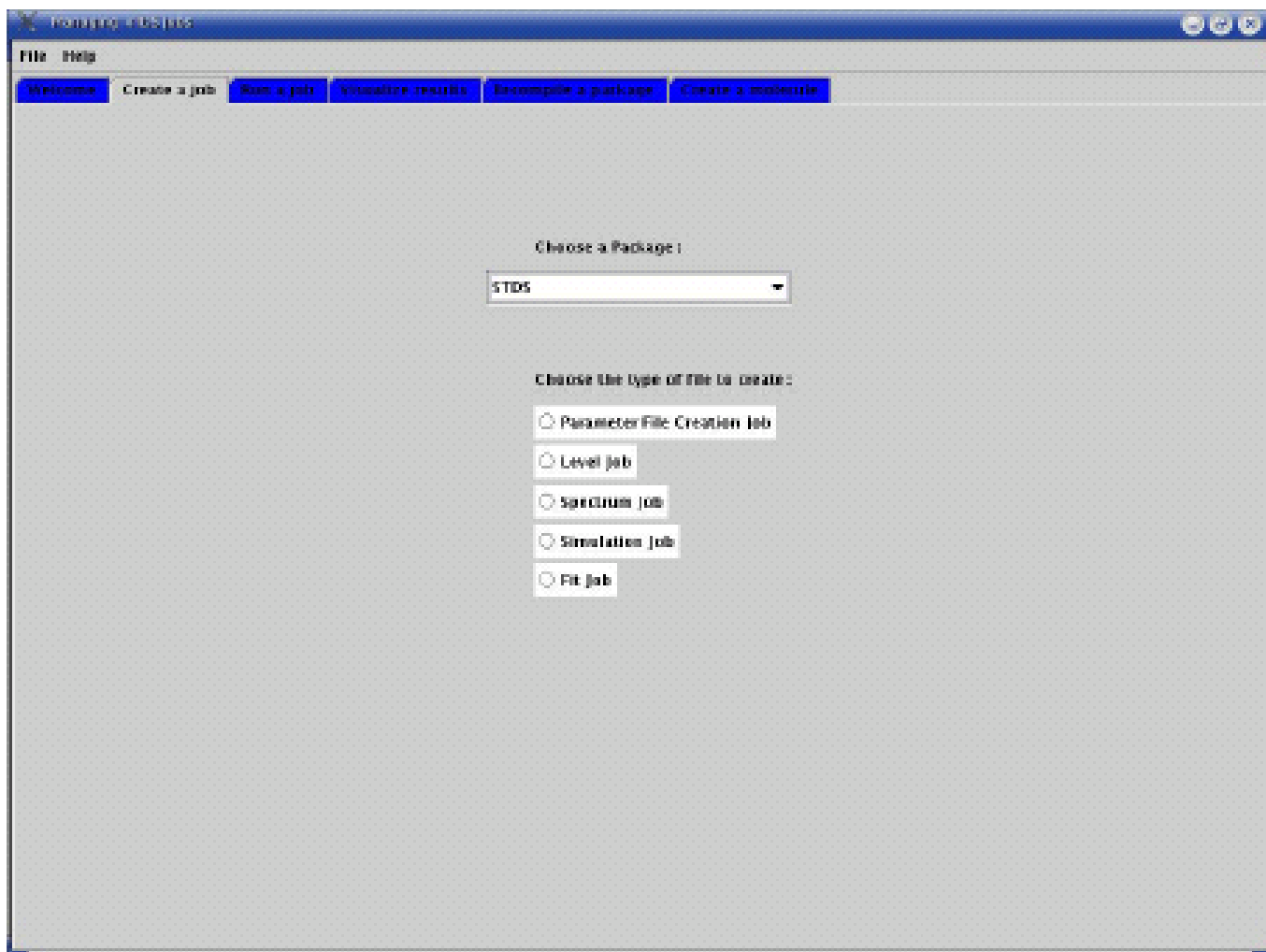


image III-1 : première fenêtre de l'exécution de XTDS

Notons que dans notre étude, et puisqu'il s'agit d'une molécule **XY₄**, il faut choisir le package **STDS** (Spherical Top Data Software) et par exemple pour calculer le spectre de la molécule on choisit (spectrum.job) (voir image 2).

Une fois on a remplis, tout ce qu'il y'a dans "**Create à Jobs**" nous pouvons par exemple calculer une simulation de spectre (image 2) où l'utilisateur doit introduire les informations suivantes :

- 1- molécule à étudier.
- 2- Jmax.
- 3- caractéristiques du niveau inférieur et supérieur (codées)
- 4- l'ordre de développement de l'hamiltonien.
- 5- le type de transition.
- 6- Fmax (fréquence maximale en cm^{-1}).

- 7- $F_{\min}$ (fréquence minimale en cm^{-1}).
- 8- température de vibration.
- 9- température de rotation.
- 10- seuil d'intensité.
- 11- l'ordre de développement de tenseur de polarisabilité.

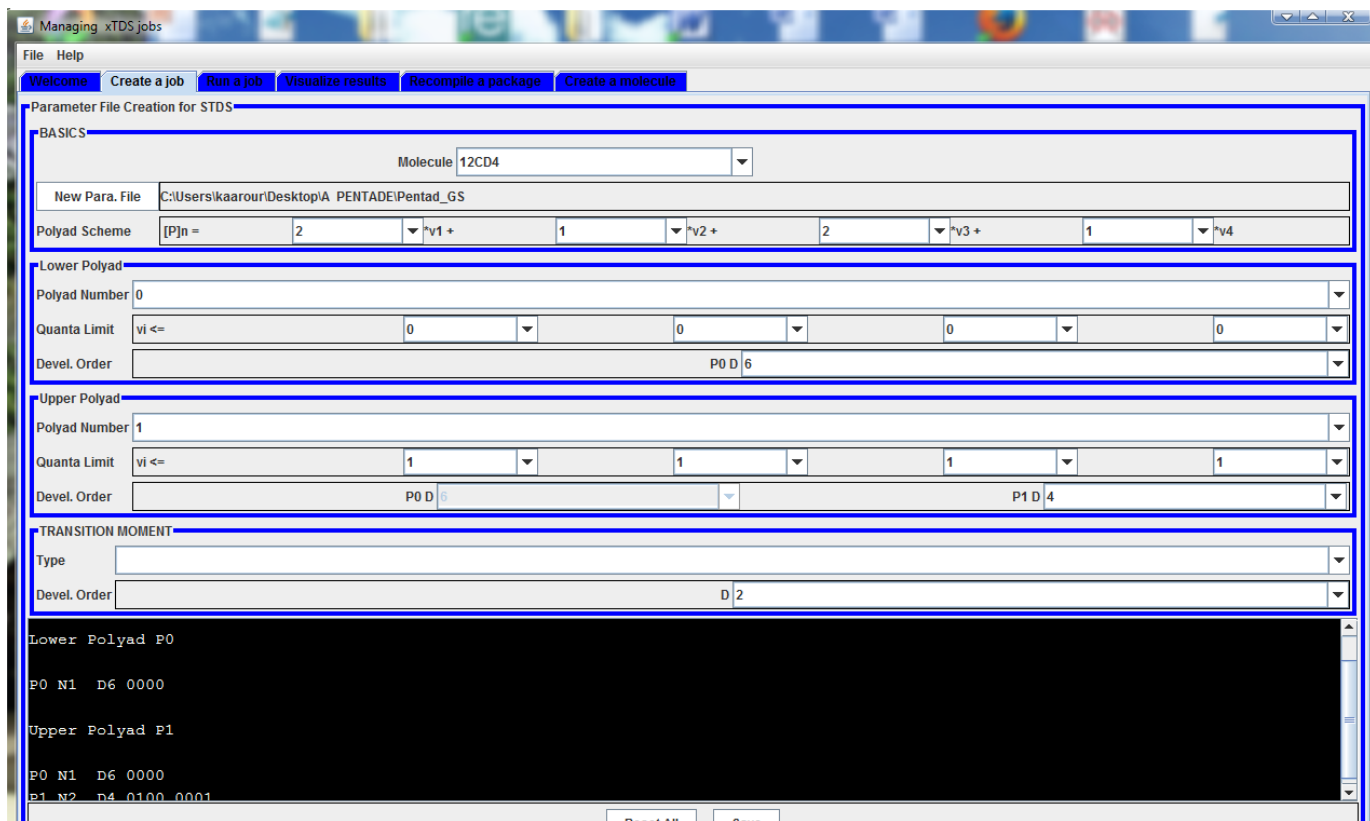


image III-2 :deuxième fenêtre de l'exécution de XTDS

Notons que, en ce qui concerne notre travail, et après avoir choisi la valeur du nombre quantique rotationnel $J_{\max}$ on choisit :

- niveau inférieur où tous les ν_s sont nuls ($\nu_1 ; \nu_2 ; \nu_3 ; \nu_4$) = (0 ; 0 ; 0 ; 0).
- niveau supérieur
- l'ordre de développement de l'hamiltonien
- le type de transition de notre molécule est de type Infrarouge
- la fréquence minimale
- la fréquence maximale
- la température de vibration
- la température de rotation.
- seuil d'intensité.
- l'ordre de développement de tenseur moment dipolaire

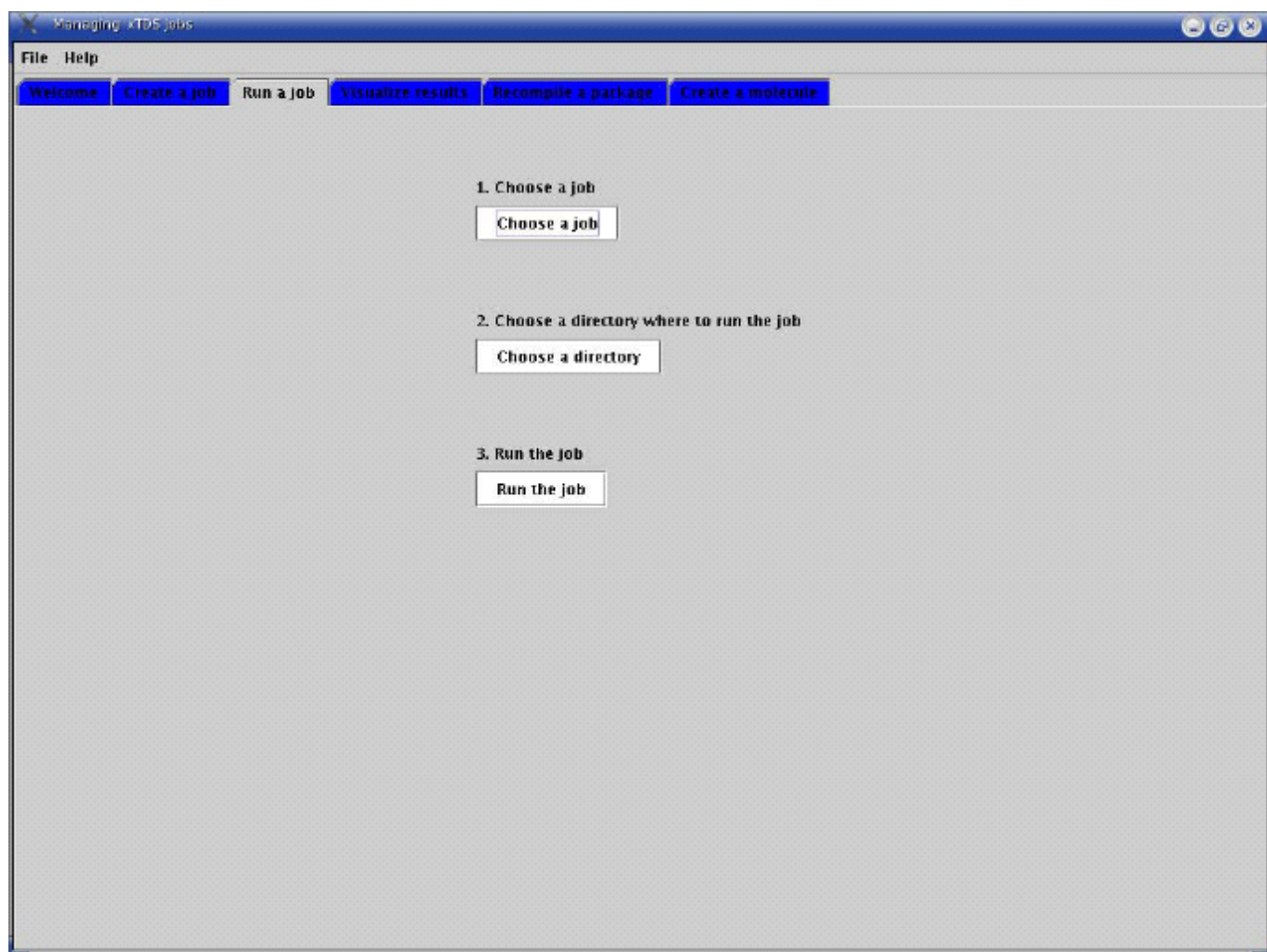


image III-3 : troisième fenêtre de l'exécution de XTDS

Notons que tous ce qu'on vient d'expliquer permettent seulement de créer le job voulu, et une fois ceci est fait on peut le faire tourner et obtenir les résultats voulus.

Ainsi, et sur la base de l'exemple donné ci dessus (job=spectrum), et en lançant ce job par l'intermédiaire de "**Run à Jobs**"(image 3), on obtient des fichier suivants :

- spectr.t
- spectr.xy
- énergie.

Une fois, les jobs fabriqués et exécutes on peut visualiser les résultats sous formes de graphismes et de valeurs numériques et ceci en cliquant sur" **Visualize results** "

Ainsi on peut récapituler les deux dernières étapes en :

Run a jobs : (voir image 3) cette partie de logiciel permet de lancer les jobs après avoir créé le fichier de travail (fichier d'entré) (job-spe-) son exécution permet

d'obtenir :

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

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

Visualize results : cette partie de logiciel permet de tracer le graphe à partir des fichiers de sorties (spectr.xy) (voir image 4).

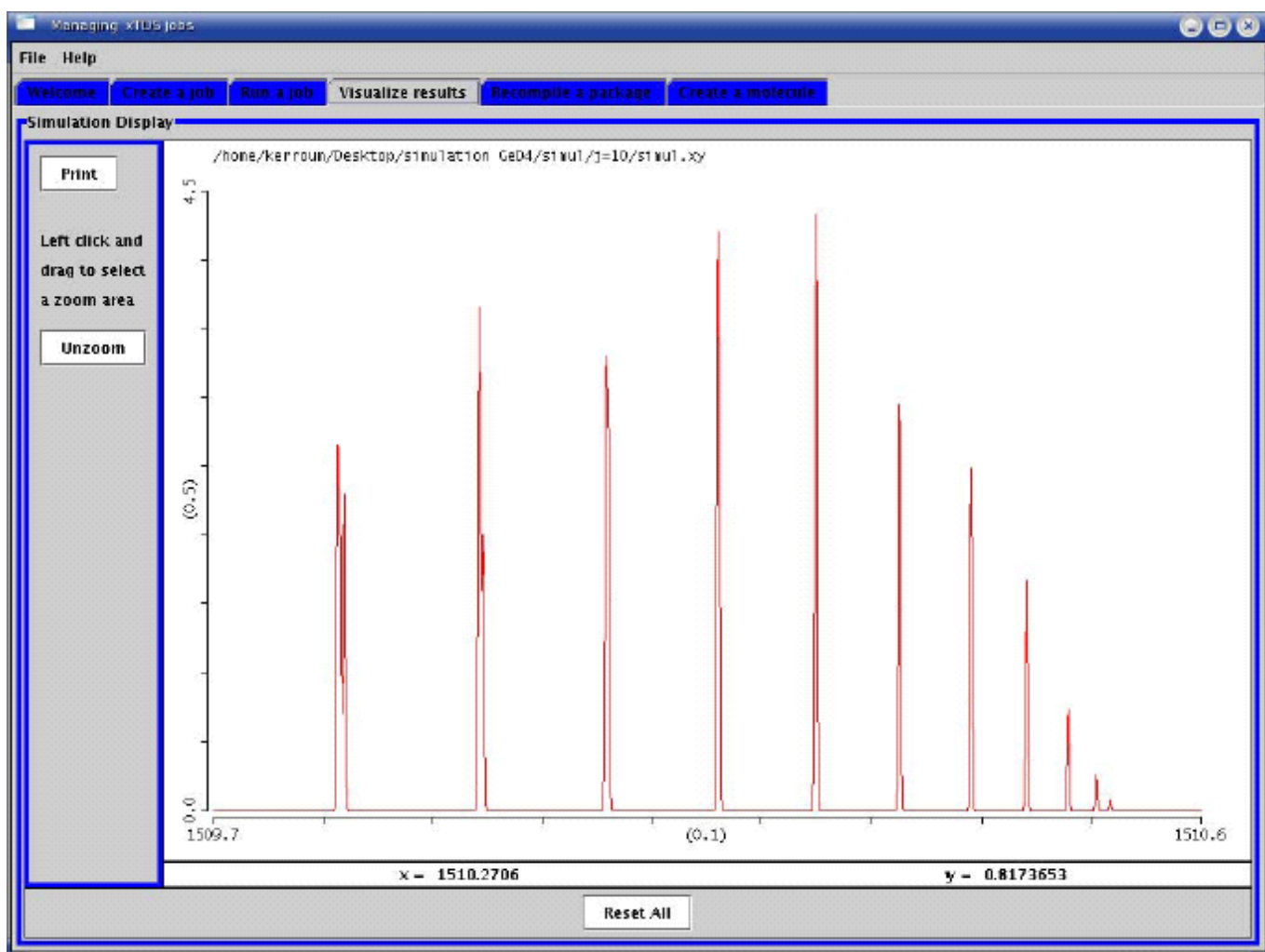


image III-4 :quatrième fenêtre de l'exécution de XTDS

Pour expliquer brièvement, la façon de faire tourner ces jobs, on s'est basé sur le job (spectrum.job), notons qu'il existe dans XTDS d'autres jobs qui sont :

- **Simulation.jobs** : permet à partir d'un spectre (spectr.xy), déjà obtenu par l'exécution du précédent job, de dessiner le spectre complet avec les formes de raies. Donc ce qui sous entend qu'on doit entrer dans ce job les données suivants :

- Jmax.
- le type de transition.
- fréquence maximale.
- fréquence minimale
- température.
- seuil d'intensité.
- pression.
- la résolution

- **Fit-jobs** : ce job permet et à partir d'un fichier contenant les attributions de déterminer les paramètres de l'analyse en question.

Le fichier des attribués doit être fabriqué, par **SPVIEW** qui sera expliqué en détail par la suite. L'ensemble de ces jobs sont basés sur les modèles de **Champion** [33] et **Loete** [36] et utilisent des programmes qui peuvent être résumés comme l'indique le paragraphe suivant.

III-3-Programmes utilisés :

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

Ce programme permet de coder les opérateurs rovibrationnels de l'hamiltonien effectif pour une restriction donnée d'une polyade vibrationnelle de type **XY4**.

Après la lecture des symboles G (les symboles 6C et les facteurs isoscalaires)

Ce programme calcule tous les symboles qui entrent dans la formule donnant les éléments matriciels d'un opérateur rovibrationnel de l'hamiltonien donné par la formule (.....).

Où :

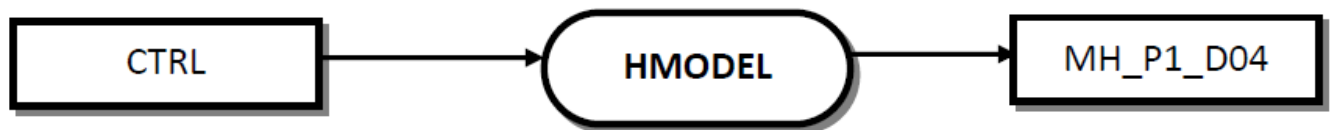
Les symboles G sont les éléments matriciels qui permettent le passage de la base sphérique à la base cubique.

Après ce calcul, ce programme fait les étapes suivantes :

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

- couplage des opérateurs création, annihilation.
- détermination des opérateurs rotationnels possibles.
- calcul et codage des éléments matriciels rovibrationnels ces éléments seront notés (EMRV).
- codage des opérateurs rovibrationnels.
- Dimensionnement, détermination des parités et désignation des représentations de T_d

Ce programme nommé **HMODEL** peut être schématisé par :



Où :

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

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

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

Ce programme fait les étapes suivantes :

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

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



Avec :

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

FN_P1 : (Fichier de sortie de notre programme).

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

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

$$\left\langle \left[\Psi_r^{(j,n''C_r'')} \otimes \Psi_v^{(C_r'')} \right]^{(C)} \middle| T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)} \middle| \left[\Psi_r^{(j,n'C_r')} \otimes \Psi_v^{(C_v')} \right]^{(C)} \right\rangle =$$

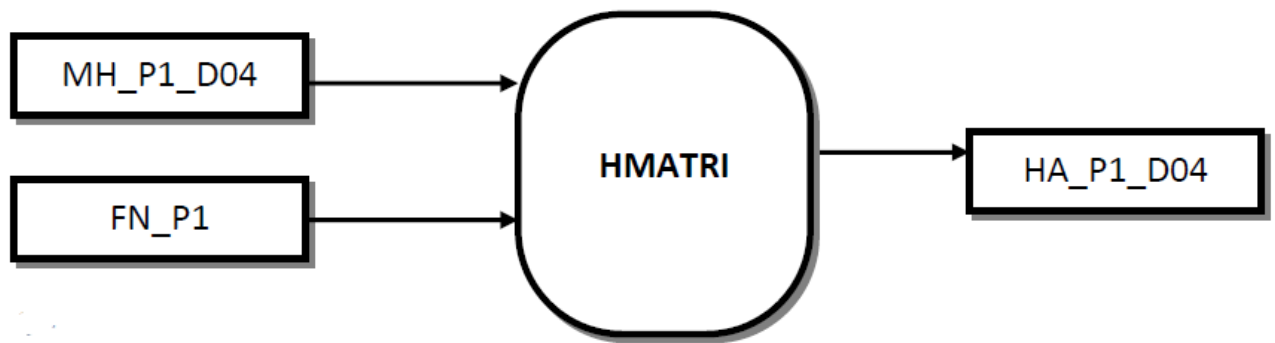
$$\frac{1}{\sqrt{\Gamma}} (-1)^{\Gamma+C+C_r'+C_r''} \begin{pmatrix} C_v' & C_r' & C \\ C_r'' & C_v'' & \Gamma \end{pmatrix} \left\langle \Psi_r^{(j,n''C_r'')} \middle| R^{\Omega(k,n\Gamma)} \middle| \Psi_r^{(j,n'C_r')} \right\rangle$$

$$\left\langle \Psi_v^{(C_v'')} \middle| V^{(\Gamma)} \middle| \Psi_v^{(C_v')} \right\rangle \quad (\text{III.13})$$

Ce programme fait les étapes suivantes :

- Lecture des caractéristiques générales à partir des données issues de programme **HMODEL**.
- Lecture des éléments matriciels réduits.
- Calcul de tous les symboles entrant dans la formule de base
- Stockage de tous les éléments matriciels non nuls de l'hamiltonien rovibrationnel.

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



Où :

MH_P2_D664: fichier de sortie du programme HMODEL.

FN_P2 : fichier contient les éléments matriciels vibrationnels réduits.

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

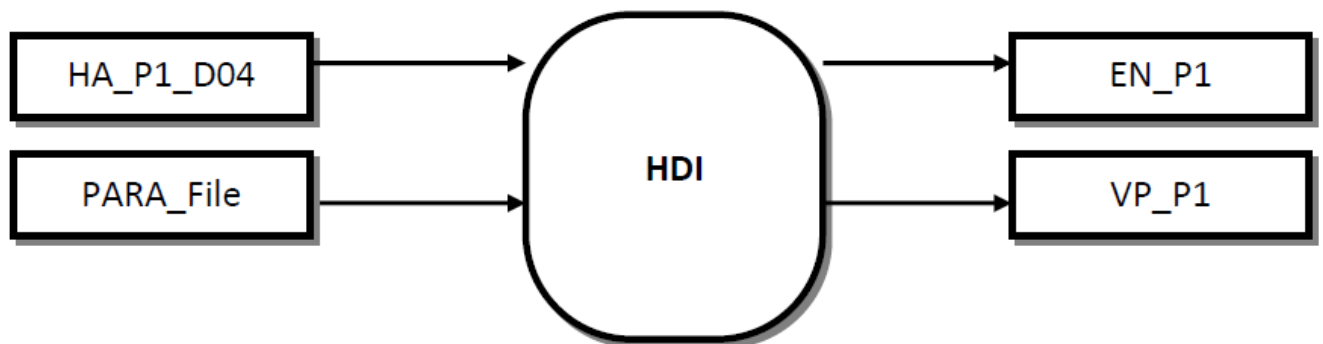
III-3-4-Programme qui calcule les valeurs et vecteurs propres d'un hamiltonien effectif:

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

- Lecture des paramètres.

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

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



Où :

HA_P1_D04 : le fichier de sortie du programme précédent.

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

EN_P1 : fichier de sortie qui contient les valeurs propres.

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

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

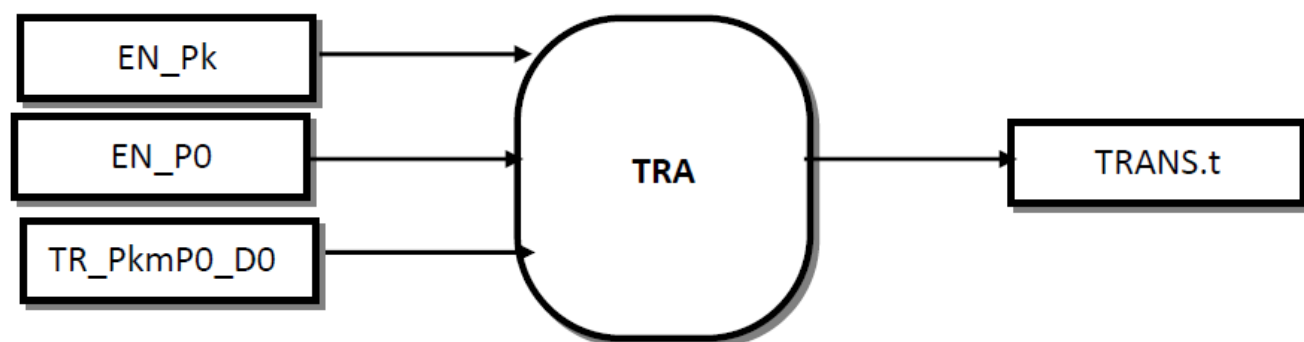
Ce programme permet de calculer les fréquences et les éléments matriciels réduits du moment de la transition.

Passant par les étapes suivantes :

- Lecture des paramètres de H.

- Lecture et stockage des paramètres du moment de transition.

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



Où :

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

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

TR_PkmPO_D0 : fichier contenant les éléments matriciels non nuls du moment de transition (fichier d'entrer)

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

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

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

Nous pouvons le schématiser par :



Où :

Trans.t : fichier de sortie du programme TRA.

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

III-4-programme d'attribution :

Un spectre expérimental non réattribué, ne contient en général, pour chaque raie, que la fréquence et l'intensité. La précision expérimentale sur chaque raie peut aussi être délivrée dans le spectre expérimental, où en général, elle sera utilisée dans l'expression du poids statistique.

Ainsi, si on veut, analyser un spectre expérimental il faut que nous sachions, avant l'analyse, quelle sont les caractéristiques rovibrationnelles de chaque raie $i = (\Omega, k, n, \Gamma, \Gamma_r, \Gamma_v)$, Ainsi, et dans toutes les expressions de l'analyse numérique du spectre, nous pourrions faire correspondre à

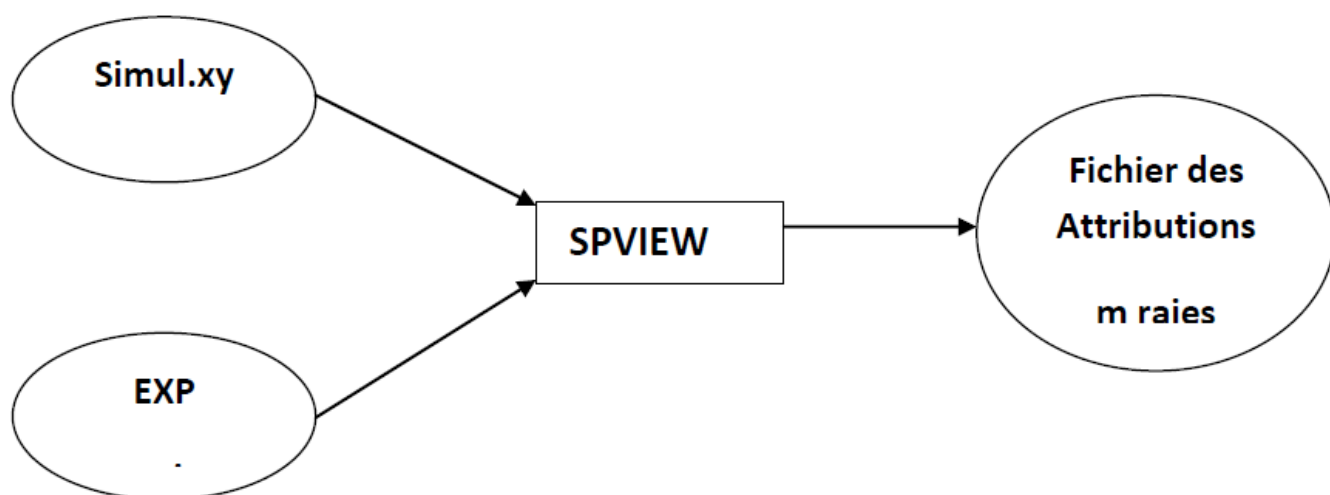
chaque raie expérimentale, les caractéristiques d'une raie calculée donnée : c'est ce qu'on appelle l'attribution des raies.

Historiquement, l'attribution se faisait manuellement, c'est-à-dire, qu'on fait tout d'abord un calcul de spectre avec des paramètres plus ou moins proches des vrais paramètres. Et en comparant le spectre expérimental au spectre calculé on attribue les raies expérimentales dont on ait sûr (sur la base de différence entre la fréquence calculé et expérimental) à des raies calculées et on commence à les analyses.

Les premiers paramètres déterminés permettent de faire un autre calcul plus proche et de faire ainsi une autre attribution. et ainsi de suite.

Actuellement, les membres du laboratoire de l'institut Carnot Bourgogne, ont mis au point un logiciel " **SPVIEW** " qui permet d'attribuer automatiquement les raies et de fabriquer ainsi un fichier des attribués, qui a son tour peut être utilisé dans l'analyse.

Ce programme **SPVIEW** peut être schématisé par :



Après avoir installé le logiciel **SPVIEW** sur notre machine, nous avons d'abord fabriqué et grâce à **XTDS** une première simulation de notre spectre et ceci en choisissant :

- le niveau inférieur où tous les $\mathbf{v_s}$ sont nuls ($v_1 ; v_2 ; v_3 ; v_4$) = (0 ; 0 ; 0 ; 0).
- niveau supérieur soit la bande nu 4 soit la diade soit la pentade soit octade
- l'ordre de développement de l'hamiltonien on choisit égale à 6.
- le type de transition de notre molécule est de type Infrarouge
- la fréquence minimale
- la fréquence maximale
- la température de vibration
- la température de rotation

- seuil d'intensité
- l'ordre de développement du tenseur Moment Dipolaire
- Résolution
- Drawing Steps
- Press Broad coeff
- Masse molaire
- Intensité
- Pression

En lançant, **SPVIEW**, et en chargeant le fichier Simul.xy (fabriqué avec **XTDS**) et le fichier expérimental on peut facilement fabriquer le fichier des attribués

Ce fichier, contient les informations suivantes :

1^{ère} colonne : numéro de l'attribué.

2^{ème} colonne : fréquence observée.

3^{ème} colonne : le " + " indique que la raie sera analysé.

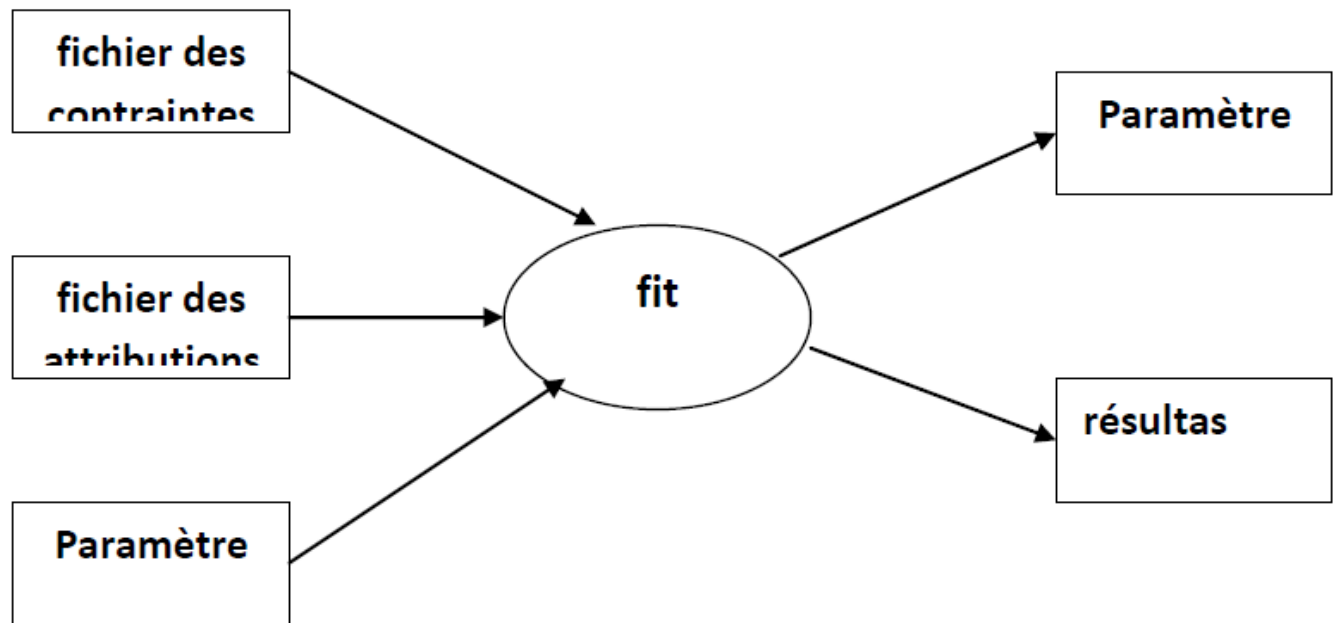
le " - " oblige le programme d'analyse à ne pas prendre en charge la raie.

4^{ème} colonne : l'intensité observée.

Les 6 dernières colonnes : les caractéristiques rovibrationnelles attribuée à la raie expérimentale.

La partie du "**job XTDS**" nommé "**fit**", sert à analyser, soit les fréquences d'un spectre soit les intensités.

Ce programme peut être schématisé par :



Pour son exécution ce programme a besoin d'un fichier de contraintes, d'un fichier d'attribués (fabriqué a partir de **SPVIEW**) et du fichier de paramètres d'entrée.

CHAPITRE IV
Etude de la Bande ν_4 -GS
de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$

IV-1-paramètres de l'Hamiltonien et du moment dipolaire utilisés dans nos calculs :

La bande ν_4 -GS est l'ensemble des transitions rovibrationnelles entre le niveau inférieur base(0,0,0,0) et le niveau supérieur (0 ;0,0,1).

Rappelons que l'ensemble de tous les niveaux rovibrationnels

(c'est à dire pour tout les valeurs de J allant de 0 à un nombre quantique rotationnel $J_{\max}$ donné) du niveau vibrationnel $\nu_4=1$ en interaction avec le niveau de base.

Pour calculer les niveaux rovibrationnels relatifs à un niveau vibrationnel de symétrie C_v et jusqu'à une certaine valeur du nombre quantique rotationnel J, nous sommes obligés d'avoir des

valeurs des paramètres $t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ de l'Hamiltonien.

Rappelons la formule donnant l'Hamiltonien en fonction des paramètres et des opérateurs rovibrationnels T :

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

Cette formule qui permet de calculer la matrice H, utilise des éléments matriciels, et un jeu de paramètres t_i

($i = \{\Omega, k, n, \Gamma, \Gamma_1, \Gamma_2, n_s, m_s\}$) obtenu grâce à une analyse déjà faite sur le problème. .

La diagonalisation de la matrice H et donc la détermination des niveaux d'énergies se fait grâce aux programmes intégrés dans STDS .

Le nombre de paramètres choisi dans une analyse ou une prédiction donné relève de l'ordre de développement de l'Hamiltonien et suivant la précision jusqu'à laquelle nous voulons aller.

Pour ceci, et en ce qui concerne ce travail nous allons procéder de la manière suivante.

A partir de 1296 données expérimentales enregistrés sur $^{28}\text{SiH}_4$, G.Pierre et al. [1] ont fait une

analyse sur cette Hamiltonien et ont déterminés les 37 paramètres $t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2}$ entrant dans

le développement de l'Hamiltonien H .

Les paramètres en question sont reportés dans le tableau IV-1.

Les différentes colonnes du tableau(IV-1) représentent :

- **La première colonne (i)** permet de différencier et d'indicer les paramètres t , c'est-à-dire chaque ensemble $i = \{\Omega, k, n, \Gamma, \Gamma_1, \Gamma_2, n_s, m_s\}$ est représenté par une valeur de i, ceci est utile dans la programmation valeur de i, ceci est utile dans la programmation

- La **deuxième colonne** représente les différentes caractéristiques rovibrationnelles $\Omega(k,n\Gamma)$ permettant la construction des opérateurs vibrationnels
- La **troisième colonne** représente les caractéristiques rovibrationnelles qui permettent la construction des opérateurs rovibrationnels
- La **quatrième colonne** représente les valeurs en cm^{-1} des paramètres t de l'Hamiltonien déterminés avec 1296 données expérimentales
- La **cinquième colonne** donne les précisions avec lesquels ont été déterminés ces paramètres
- Dans le tableau suivant on présente les 37 paramètres

i	$\Omega(k,n\Gamma)$		Value cm^{-1}	St.Dev. cm^{-1}
1	2(0,0A1)	0000A1 0000A1 A1 02	0.28590790619E+01	0.1333189E-05
2	4(0,0A1)	0000A1 0000A1 A1 04	-0.36917820769E-04	0.4427021E-08
3	4(4,0A1)	0000A1 0000A1 A1 04	-0.17071029198E-05	0.3785421E-10
4	6(0,0A1)	0000A1 0000A1 A1 06	0.19961361842E-08	0.1133906E-10
5	6(4,0A1)	0000A1 0000A1 A1 06	-0.59757956144E-10	0.8024092E-13
6	6(6,0A1)	0000A1 0000A1 A1 06	-0.14561902784E-10	0.3765832E-13
7	8(0,0A1)	0000A1 0000A1 A1 08	-0.60184004392E-12	0.2231046E-13
8	8(4,0A1)	0000A1 0000A1 A1 08	-0.19811867799E-14	0.6090798E-16
9	8(6,0A1)	0000A1 0000A1 A1 08	-0.92968388902E-15	0.3824445E-16
10	8(8,0A1)	0000A1 0000A1 A1 08	-0.14443328483E-15	0.2438240E-16
11	0(0,0A1)	0001F2 0001F2 A1 20	0.91346873415E+03	0.2447963E-04
12	1(1,0F1)	0001F2 0001F2 F1 21	0.60271604780E+01	0.5462671E-05
13	2(0,0A1)	0001F2 0001F2 A1 22	0.39008825574E-03	0.2541082E-06
14	2(2,0E)	0001F2 0001F2 E 22	-0.30551695699E-02	0.6341359E-06
15	2(2,0F2)	0001F2 0001F2 F2 22	-0.12097603541E-01	0.5446021E-06
16	3(1,0F1)	0001F2 0001F2 F1 23	0.84621539222E-07	0.1799166E-07
17	3(3,0F1)	0001F2 0001F2 F1 23	-0.11467129452E-03	0.3298624E-07
18	4(0,0A1)	0001F2 0001F2 A1 24	0.20323526745E-08	0.1071326E-08
19	4(2,0E)	0001F2 0001F2 E 24	-0.15568610103E-06	0.1762487E-08
20	4(2,0F2)	0001F2 0001F2 F2 24	-0.12220285642E-08	0.1165167E-08
21	4(4,0A1)	0001F2 0001F2 A1 24	-0.28225279408E-06	0.7692642E-09
22	4(4,0E)	0001F2 0001F2 E 24	0.32559425054E-06	0.2163778E-08
23	4(4,0F2)	0001F2 0001F2 F2 24	0.67231228866E-06	0.2486193E-08
24	5(1,0F1)	0001F2 0001F2 F1 25	-0.30139514656E-08	0.2663836E-10
25	5(3,0F1)	0001F2 0001F2 F1 25	0.39771735404E-10	0.6584429E-10
26	5(5,0F1)	0001F2 0001F2 F1 25	0.15999121867E-09	0.5756848E-10
27	5(5,1F1)	0001F2 0001F2 F1 25	-0.48091647846E-08	0.7462110E-10
28	6(0,0A1)	0001F2 0001F2 A1 26	-0.58710158228E-10	0.3343047E-11
29	6(2,0E)	0001F2 0001F2 E 26	0.90979070526E-12	0.2669610E-11
30	6(2,0F2)	0001F2 0001F2 F2 26	0.91166612933E-10	0.1607382E-11
31	6(4,0A1)	0001F2 0001F2 A1 26	0.16624192890E-10	0.1133605E-11
32	6(4,0E)	0001F2 0001F2 E 26	0.84102573815E-10	0.3325561E-11
33	6(4,0F2)	0001F2 0001F2 F2 26	0.22409778946E-11	0.4021155E-11
34	6(6,0A1)	0001F2 0001F2 A1 26	0.11327322469E-10	0.1185565E-11
35	6(6,0E)	0001F2 0001F2 E 26	-0.10794769238E-10	0.3878431E-11
36	6(6,0F2)	0001F2 0001F2 F2 26	-0.19429499155E-10	0.5782426E-11
37	6(6,1F2)	0001F2 0001F2 F2 26	0.26652945817E-09	0.3211501E-11

Tableau IV-1: Paramètres de la bande ν_4 la molécule $^{28}\text{SiH}_4$ déterminés par *Pierre et al.*

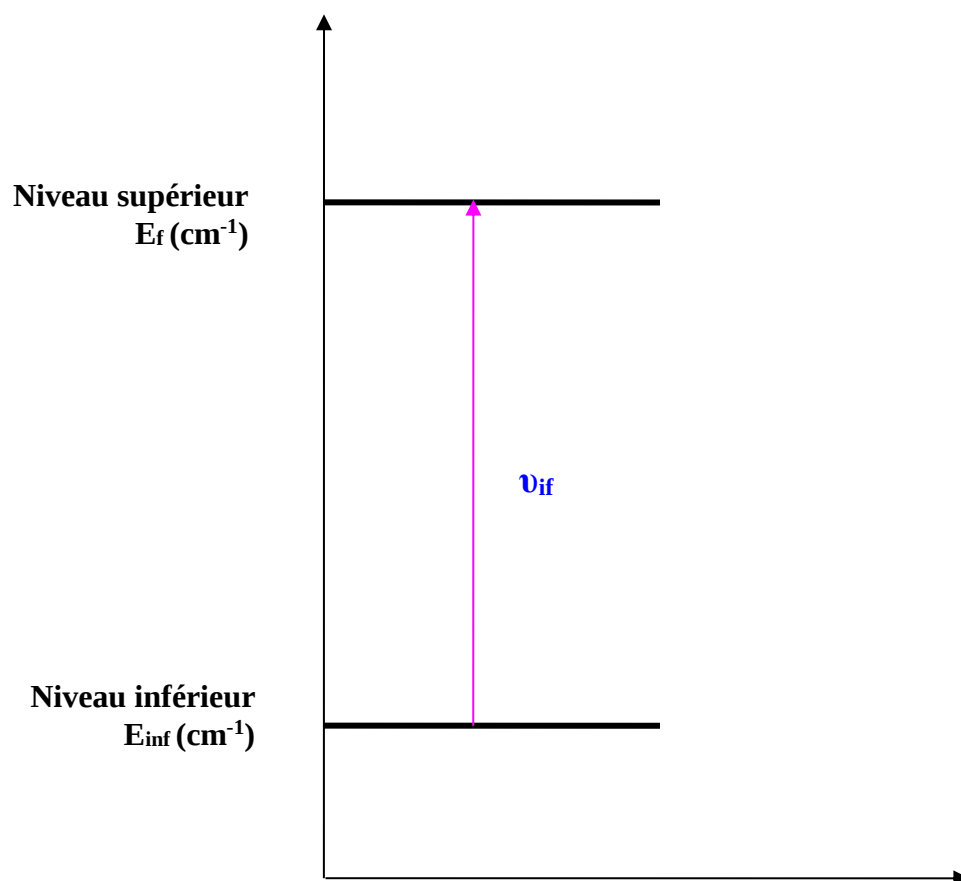
Avec ces paramètres déterminés par G.pierre et al. Nous allons étudier le spectre de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$ relatif à la -bande ν_4 .

Notons que les paramètres permettent de calculer avec précision les fréquences du spectre.

Ce calcul se fait de la façon suivante :

- Les paramètres relatifs au niveau supérieur (0,0,0,1) permettent et après qu'on les multiplie (calcul tensoriel) avec les éléments matriciels $\mathbf{T}$, de calculer tout les niveaux supérieur $\mathbf{E}_{\text{sup}}$.
- Les paramètres relatifs au niveau de base permettent et après qu'on les multiplie (calcul tensoriel) avec les éléments matriciels $\mathbf{T}$, de calculer tout les niveaux de base $\mathbf{E}_{\text{inf}}$
- Les niveaux inférieurs et supérieurs obéissent aux règles de sélection rovibrationnelles (rotationnelles $\Delta J = -1, 0, +1$ (vibrationnelles $\mathbf{E} \leftrightarrow \mathbf{E}$, $\mathbf{F}_2 \leftrightarrow \mathbf{F}_2$, $\mathbf{A}_1 \leftrightarrow \mathbf{A}_1$)), qui permettent de calculer les fréquences du spectre .

Pour mieux comprendre la relation entre les valeurs microscopiques ($\mathbf{E}_i$ et $\mathbf{E}_f$) et les valeurs macroscopiques (spectre , ν_{if} , $\mathbf{S}_{if}$), nous allons illustré sur la **figure 1**



$$h\nu_{if} = E_f - E_i \Rightarrow E_f = E_i + h\nu_{if}$$

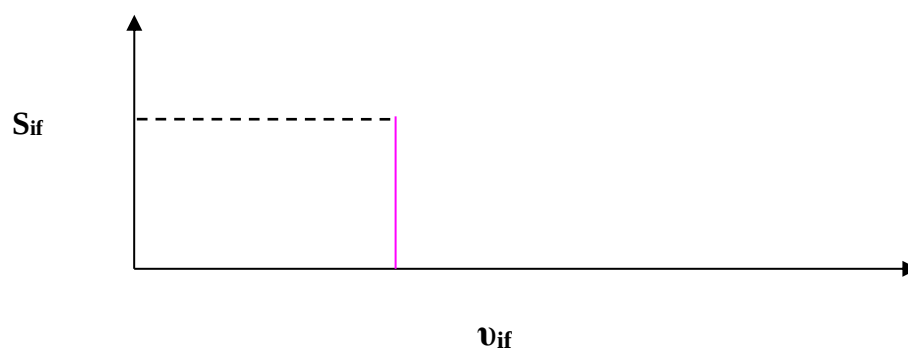


figure IV-1 : comparaison entre les grandeurs microscopiques et macroscopiques

En ce qui concerne les paramètres du moment dipolaire qui vont permettre de calculer l'intensité rovibrationnelle (une fois les règles de sélection sont vérifiées), nous avons choisi le paramètre prépondérant μ^1 [11] égale à l'unité et nous avons préféré ne pas développer le moment dipolaire aux ordres supérieurs puisque tous les travaux ont montré que μ^1 est prépondérant. Étant donné que les paramètres ont été déterminés avec une grande précision l'écart théorique (très proche de la précision expérimentale et la précision sur chacun des paramètres est proche de zéro (voir **tableau IV-1 cinquième colonne st.Dev**), nous nous sommes proposés en premier lieu de faire les études suivantes et pour $J_{\max}=50$

Notons que toutes les transitions doivent obéir aux règles de sélection :

- rotationnelles $\Delta J = -1, 0, +1$ correspondant aux branches **P, Q, R** (spectre infrarouge)
- vibrationnelles $E \leftrightarrow E, F_2 \leftrightarrow F_2, A_1 \leftrightarrow A_1$

Nous nous déterminerons ensuite le diagramme énergétique du niveau supérieur et le niveau inférieur c'est-à-dire le niveau de base.

IV-2-spectre rovibrationnel de la Bande nu 4 :

Avant d'entamer ces étapes, rappelons, comment nos programmes sont conçus pour le calcul d'un spectre.

A partir d'un jeu de paramètres t du niveau de base et en se basant sur la formule donnant l'Hamiltonien relatif aux niveaux de base

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

, nous calculons la matrice H .

Après diagonalisation, on calcule les niveaux de base possibles.

A partir d'un jeu de paramètres t de la bande ν_4 et en se basant sur la formule donnant l'Hamiltonien relatif à ces niveaux, nous calculons la matrice H relatif à la ν_4 . Après diagonalisation, on calcule les niveaux rovibrationnels possibles.

En utilisant les 37 paramètres du **tableau IV-1** nous déterminerons le spectre rovibrationnel, pour un $J_{\max} = 50$, on représente un extrait du spectre dans le **tableau IV-2**.

Frequency (cm ⁻¹)	Intensity (cm ⁻² .atm ⁻¹)	J"	C"	n"	#	vib"	J	c	n	vib	Lower Energy(cm ⁻¹)		
907.750724	7.64E-01	P	1	F1	1	1	100%	0	F2	1	2	100%	5.718010
913.484861	3.96E+00	R	0	A1	1	1	100%	1	A2	1	2	100%	0.000000
904.879692	1.44E+00	P	2	E	1	1	100%	1	E	1	2	100%	17.153056
904.555313	2.15E+00	P	2	F2	1	1	100%	1	F1	1	2	99%	17.153206
910.546054	2.30E+00	Q	1	F1	1	1	100%	1	F2	1	2	100%	5.718010
900.647257	5.36E+00	P	3	A2	1	1	100%	2	A1	1	2	98%	34.304533
910.115684	2.40E+00	Q	2	E	1	1	100%	2	E	1	2	99%	17.153056
910.379374	3.59E+00	Q	2	F2	1	1	100%	2	F1	1	2	99%	17.153206
901.346415	3.25E+00	P	3	F2	1	1	100%	2	F1	2	2	99%	34.303785
916.192180	3.86E+00	R	1	F1	1	1	100%	2	F2	1	2	100%	5.718010
901.869540	3.29E+00	P	3	F1	1	1	100%	2	F2	2	2	100%	34.303188
910.756421	7.78E+00	Q	3	A2	1	1	100%	3	A1	1	2	100%	34.304533
899.131097	6.86E+00	P	4	A1	1	1	100%	3	A2	1	2	100%	57.164738
918.847940	3.39E+00	R	2	E	1	1	100%	3	E	1	2	99%	17.153056
898.213969	2.70E+00	P	4	E	1	1	100%	3	E	2	2	98%	57.166532
918.783566	5.09E+00	R	2	F2	1	1	100%	3	F1	1	2	99%	17.153206
909.980425	4.57E+00	Q	3	F2	1	1	100%	3	F1	2	2	99%	34.303785
897.157781	3.93E+00	P	4	F2	1	1	100%	3	F1	3	2	97%	57.168772
909.456124	4.56E+00	Q	3	F1	1	1	100%	3	F2	1	2	98%	34.303188
898.617731	4.07E+00	P	4	F1	1	1	100%	3	F2	2	2	99%	57.165784
921.149743	1.00E+01	R	3	A2	1	1	100%	4	A1	1	2	99%	34.304533
908.254879	8.59E+00	Q	4	A1	1	1	100%	4	A2	1	2	96%	57.164738
973.345012	3.68E-01	Q	4	A1	1	1	100%	4	A2	2	1	96%	57.164738
909.043494	3.42E+00	Q	4	E	1	1	100%	4	E	1	2	97%	57.166532
893.670080	2.85E+00	P	5	E	1	1	100%	4	E	2	2	96%	85.742333
921.311300	6.00E+00	R	3	F2	1	1	100%	4	F1	1	2	99%	34.303785
910.513122	5.33E+00	Q	4	F2	1	1	100%	4	F1	2	2	100%	57.168772
895.139733	4.49E+00	P	5	F2	1	1	100%	4	F1	3	2	98%	85.737111
921.451041	6.02E+00	R	3	F1	1	1	100%	4	F2	1	2	99%	34.303188
908.719712	5.13E+00	Q	4	F1	1	1	100%	4	F2	2	2	97%	57.165784
893.246690	4.29E+00	P	5	F1	2	1	100%	4	F2	3	2	95%	85.743303
895.871289	4.54E+00	P	5	F1	1	1	100%	4	F2	4	2	99%	85.735095
891.724712	7.61E+00	P	6	A2	1	1	100%	5	A1	1	2	97%	120.011431
924.121044	1.10E+01	R	4	A1	1	1	100%	5	A2	1	2	99%	57.164738
888.608092	7.14E+00	P	6	A1	1	1	100%	5	A2	2	2	91%	120.025737
941.842885	7.43E-01	P	6	A1	1	1	100%	5	A2	3	1	90%	120.025737
923.849892	4.37E+00	R	4	E	1	1	100%	5	E	1	2	99%	57.166532
909.992617	3.73E+00	Q	5	E	1	1	100%	5	E	2	2	99%	85.742333
892.701565	3.10E+00	P	6	E	1	1	100%	5	E	3	2	99%	120.007843
923.557732	6.55E+00	R	4	F2	1	1	100%	5	F1	1	2	98%	57.168772
907.704287	5.30E+00	Q	5	F2	1	1	100%	5	F1	2	2	95%	85.737111
889.959753	4.30E+00	P	6	F2	2	1	100%	5	F1	3	2	94%	120.020970
892.498992	4.61E+00	P	6	F2	1	1	100%	5	F1	4	2	98%	120.008734
942.074616	3.07E-01	P	6	F2	2	1	100%	5	F1	7	1	91%	120.020970
923.960412	6.55E+00	R	4	F1	1	1	100%	5	F2	1	2	99%	57.165784
907.228189	5.33E+00	Q	5	F1	1	1	100%	5	F2	2	2	95%	85.735095
910.302743	5.61E+00	Q	5	F1	2	1	100%	5	F2	3	2	99%	85.743303
889.250766	4.29E+00	P	6	F1	1	1	100%	5	F2	4	2	93%	120.023501
941.985142	3.58E-01	P	6	F1	1	1	100%	5	F2	7	1	90%	120.023501
906.242501	8.53E+00	Q	6	A2	1	1	100%	6	A1	1	2	93%	120.011431
927.246868	4.88E-01	Q	6	A2	1	1	100%	6	A1	2	2	95%	120.011431
978.348914	5.17E-01	Q	6	A2	1	1	100%	6	A1	3	1	88%	120.011431
887.263768	6.88E+00	P	7	A2	1	1	100%	6	A1	2	2	95%	159.994530
938.365815	5.85E-01	P	7	A2	1	1	100%	6	A1	3	1	88%	159.994530
910.528390	9.44E+00	Q	6	A1	1	1	100%	6	A2	1	2	99%	120.025737

925.952256	4.48E+00	R	5	E	1	1	100%	6	E	1	2	98%	85.742333
905.743992	3.46E+00	Q	6	E	1	1	100%	6	E	2	2	92%	120.007843
885.195917	2.69E+00	P	7	E	1	1	100%	6	E	3	2	91%	160.003486
926.404657	6.71E+00	R	5	F2	1	1	100%	6	F1	1	2	98%	85.737111
905.885895	5.14E+00	Q	6	F2	1	1	100%	6	F1	2	2	92%	120.008734
909.298562	5.44E+00	Q	6	F2	2	1	100%	6	F1	3	2	97%	120.020970
885.882014	4.03E+00	P	7	F2	2	1	100%	6	F1	4	2	92%	160.000354
889.137073	4.40E+00	P	7	F2	1	1	100%	6	F1	5	2	97%	159.978914
938.303839	3.81E-01	P	7	F2	2	1	100%	6	F1	8	1	88%	160.000354
925.867851	6.71E+00	R	5	F1	2	1	100%	6	F2	1	2	98%	85.743303
926.613463	6.73E+00	R	5	F1	1	1	100%	6	F2	2	2	98%	85.735095
909.895792	5.54E+00	Q	6	F1	1	1	100%	6	F2	3	2	98%	120.023501
884.278744	4.00E+00	P	7	F1	2	1	100%	6	F2	4	2	89%	160.008306
889.499072	4.48E+00	P	7	F1	1	1	100%	6	F2	5	2	98%	159.976915
938.074207	5.56E-01	P	7	F1	2	1	100%	6	F2	8	1	87%	160.008306
928.875095	1.09E+01	R	6	A2	1	1	100%	7	A1	1	2	98%	120.011431
907.888843	8.47E+00	Q	7	A2	1	1	100%	7	A1	2	2	96%	159.994530
975.734690	4.93E-01	Q	7	A2	1	1	100%	7	A1	3	1	93%	159.994530
928.024694	1.09E+01	R	6	A1	1	1	100%	7	A2	1	2	97%	120.025737
1014.629182	3.19E-01	R	6	A1	1	1	100%	7	A2	3	1	95%	120.025737
886.403253	6.84E+00	P	8	A1	1	1	100%	7	A2	2	2	97%	205.633882
929.138767	4.37E+00	R	6	E	1	1	100%	7	E	1	2	98%	120.007843
909.085530	3.40E+00	Q	7	E	1	1	100%	7	E	2	2	97%	160.003486
880.001686	2.35E+00	P	8	E	2	1	100%	7	E	3	2	87%	205.685128
885.970199	2.69E+00	P	8	E	1	1	100%	7	E	4	2	96%	205.636799
934.590265	4.12E-01	P	8	E	2	1	100%	7	E	6	1	84%	205.685128
928.301640	6.53E+00	R	6	F2	2	1	100%	7	F1	1	2	97%	120.020970
929.073556	6.54E+00	R	6	F2	1	1	100%	7	F1	2	2	98%	120.008734
904.183680	4.71E+00	Q	7	F2	1	1	100%	7	F1	3	2	90%	159.978914
908.612463	5.05E+00	Q	7	F2	2	1	100%	7	F1	4	2	96%	160.000354
980.504687	3.30E-01	Q	7	F2	1	1	100%	7	F1	10	1	85%	159.978914
879.455990	3.53E+00	P	8	F2	2	1	100%	7	F1	5	2	86%	205.687931
883.274213	3.69E+00	P	8	F2	1	1	100%	7	F1	6	2	93%	205.665193
934.561070	6.46E-01	P	8	F2	2	1	100%	7	F1	9	1	84%	205.687931
934.818408	3.94E-01	P	8	F2	1	1	100%	7	F1	10	1	85%	205.665193
928.151817	6.53E+00	R	6	F1	1	1	100%	7	F2	1	2	97%	120.023501
903.992591	4.78E+00	Q	7	F1	1	1	100%	7	F2	2	2	90%	159.976915
910.201011	5.32E+00	Q	7	F1	2	1	100%	7	F2	3	2	98%	160.008306
980.472184	3.15E-01	Q	7	F1	1	1	100%	7	F2	9	1	85%	159.976915
881.225236	3.60E+00	P	8	F1	2	1	100%	7	F2	4	2	89%	205.675799
886.138678	4.06E+00	P	8	F1	1	1	100%	7	F2	5	2	97%	205.635721
934.773300	4.37E-01	P	8	F1	2	1	100%	7	F2	9	1	85%	205.675799
930.836271	1.01E+01	R	7	A2	1	1	100%	8	A1	1	2	97%	159.994530
873.957601	4.95E+00	P	9	A2	1	1	100%	8	A1	2	2	82%	257.060951
931.284952	1.22E+00	P	9	A2	1	1	100%	8	A1	4	1	80%	257.060951
901.954728	7.02E+00	Q	8	A1	1	1	100%	8	A2	1	2	88%	205.633882
975.776553	3.28E-01	Q	8	A1	1	1	100%	8	A2	3	1	92%	205.633882
982.873393	6.04E-01	Q	8	A1	1	1	100%	8	A2	4	1	82%	205.633882
876.635551	5.08E+00	P	9	A1	1	1	100%	8	A2	2	2	86%	257.037219
931.470057	7.54E-01	P	9	A1	1	1	100%	8	A2	4	1	82%	257.037219
930.437304	4.05E+00	R	7	E	1	1	100%	8	E	1	2	97%	160.003486
902.127575	2.78E+00	Q	8	E	1	1	100%	8	E	2	2	88%	205.636799
909.575881	3.15E+00	Q	8	E	2	1	100%	8	E	3	2	97%	205.685128
879.415062	2.11E+00	P	9	E	1	1	100%	8	E	4	2	92%	257.019295
930.571375	6.07E+00	R	7	F2	2	1	100%	8	F1	1	2	97%	160.000354
931.549137	6.08E+00	R	7	F2	1	1	100%	8	F1	2	2	98%	159.978914

906.976634	4.49E+00	Q	8	F2	1	1	100%	8	F1	3	2	94%	205.665193
909.952278	4.77E+00	Q	8	F2	2	1	100%	8	F1	4	2	98%	205.687931
874.592822	2.96E+00	P	9	F2	2	1	100%	8	F1	5	2	83%	257.056514
882.776119	3.52E+00	P	9	F2	1	1	100%	8	F1	6	2	96%	256.974794
931.310958	6.86E-01	P	9	F2	2	1	100%	8	F1	10	1	81%	257.056514
930.242765	6.08E+00	R	7	F1	2	1	100%	8	F2	1	2	97%	160.008306
931.657184	6.09E+00	R	7	F1	1	1	100%	8	F2	2	2	98%	159.976915
902.067317	4.18E+00	Q	8	F1	1	1	100%	8	F2	3	2	88%	205.635721
907.853451	4.43E+00	Q	8	F1	2	1	100%	8	F2	4	2	94%	205.675799
982.868354	3.79E-01	Q	8	F1	1	1	100%	8	F2	11	1	82%	205.635721
875.355477	2.94E+00	P	9	F1	3	1	100%	8	F2	5	2	85%	257.050840
879.012991	3.10E+00	P	9	F1	2	1	100%	8	F2	6	2	91%	257.022840
883.016204	3.55E+00	P	9	F1	1	1	100%	8	F2	7	2	96%	256.972906
931.331914	5.87E-01	P	9	F1	3	1	100%	8	F2	10	1	81%	257.050840
931.481235	3.72E-01	P	9	F1	2	1	100%	8	F2	11	1	82%	257.022840
910.101469	6.95E+00	Q	9	A2	1	1	100%	9	A1	1	2	98%	257.060951
879.446583	4.88E+00	P	10	A2	1	1	100%	9	A1	2	2	94%	313.984177
918.463301	3.44E-01	P	10	A2	1	1	100%	9	A1	3	1	92%	313.984177
934.211562	9.05E+00	R	8	A1	1	1	100%	9	A2	1	2	97%	205.633882
906.636942	6.15E+00	Q	9	A1	1	1	100%	9	A2	2	2	92%	257.037219
930.389329	6.57E-01	Q	9	A1	1	1	100%	9	A2	3	2	88%	257.037219
873.347628	4.08E+00	P	10	A1	1	1	100%	9	A2	3	2	88%	314.078919
928.253759	9.53E-01	P	10	A1	1	1	100%	9	A2	4	1	78%	314.078919
932.469546	3.61E+00	R	8	E	2	1	100%	9	E	1	2	96%	205.685128
934.091249	3.61E+00	R	8	E	1	1	100%	9	E	2	2	97%	205.636799
905.634482	2.52E+00	Q	9	E	1	1	100%	9	E	3	2	92%	257.019295
869.577670	1.59E+00	P	10	E	2	1	100%	9	E	4	2	80%	314.106400
879.705700	1.97E+00	P	10	E	1	1	100%	9	E	5	2	95%	313.981730
928.290502	4.42E-01	P	10	E	2	1	100%	9	E	8	1	77%	314.106400
932.385510	5.42E+00	R	8	F2	2	1	100%	9	F1	1	2	96%	205.687931
933.101549	5.42E+00	R	8	F2	1	1	100%	9	F1	2	2	97%	205.665193
899.904571	3.52E+00	Q	9	F2	1	1	100%	9	F1	3	2	85%	256.974794
909.493361	4.07E+00	Q	9	F2	2	1	100%	9	F1	4	2	97%	257.056514
985.379821	3.85E-01	Q	9	F2	1	1	100%	9	F1	11	1	79%	256.974794
868.801327	2.38E+00	P	10	F2	3	1	100%	9	F1	5	2	79%	314.114045
875.497080	2.60E+00	P	10	F2	2	1	100%	9	F1	6	2	90%	314.049021
879.627058	2.95E+00	P	10	F2	1	1	100%	9	F1	7	2	95%	313.982504
928.305594	3.69E-01	P	10	F2	2	1	100%	9	F1	11	1	79%	314.049021
928.283974	6.90E-01	P	10	F2	3	1	100%	9	F1	12	1	77%	314.114045
932.750727	5.40E+00	R	8	F1	2	1	100%	9	F2	1	2	96%	205.675799
934.135643	5.42E+00	R	8	F1	1	1	100%	9	F2	2	2	97%	205.635721
899.836628	3.54E+00	Q	9	F1	1	1	100%	9	F2	3	2	86%	256.972906
905.879538	3.71E+00	Q	9	F1	2	1	100%	9	F2	4	2	92%	257.022840
908.826927	3.93E+00	Q	9	F1	3	1	100%	9	F2	5	2	96%	257.050840
870.324303	2.36E+00	P	10	F1	2	1	100%	9	F2	6	2	82%	314.099554
874.764221	2.51E+00	P	10	F1	1	1	100%	9	F2	7	2	89%	314.057010
928.288290	3.05E-01	P	10	F1	1	1	100%	9	F2	11	1	79%	314.057010
928.312067	4.20E-01	P	10	F1	2	1	100%	9	F2	12	1	78%	314.099554
934.427618	7.72E+00	R	9	A2	1	1	100%	10	A1	1	2	96%	257.060951
1034.859378	3.20E-01	R	9	A2	1	1	100%	10	A1	4	1	91%	257.060951
897.561483	4.78E+00	Q	10	A2	1	1	100%	10	A1	2	2	83%	313.984177
934.693563	3.84E-01	Q	10	A2	1	1	100%	10	A1	3	2	89%	313.984177
988.007806	6.81E-01	Q	10	A2	1	1	100%	10	A1	5	1	77%	313.984177
871.938156	3.46E+00	P	11	A2	1	1	100%	10	A1	3	2	89%	376.739584
925.252400	5.55E-01	P	11	A2	1	1	100%	10	A1	5	1	77%	376.739584
934.968377	7.72E+00	R	9	A1	1	1	100%	10	A2	1	2	96%	257.037219

907.064364	5.50E+00	Q	10	A1	1	1	100%	10	A2	2	2	94%	314.078919
978.496108	4.11E-01	Q	10	A1	1	1	100%	10	A2	4	1	91%	314.078919
935.412103	3.09E+00	R	9	E	1	1	100%	10	E	1	2	96%	257.019295
897.505490	1.91E+00	Q	10	E	1	1	100%	10	E	2	2	83%	313.981730
908.704368	2.19E+00	Q	10	E	2	1	100%	10	E	3	2	95%	314.106400
863.718300	1.21E+00	P	11	E	2	1	100%	10	E	4	2	77%	376.839632
870.839114	1.33E+00	P	11	E	1	1	100%	10	E	5	2	88%	376.752980
925.479462	4.34E-01	P	11	E	2	1	100%	10	E	9	1	74%	376.839632
934.526067	4.63E+00	R	9	F2	2	1	100%	10	F1	1	2	96%	257.056514
936.629596	4.64E+00	R	9	F2	1	1	100%	10	F1	2	2	97%	256.974794
897.523922	2.87E+00	Q	10	F2	1	1	100%	10	F1	3	2	83%	313.982504
904.059887	3.04E+00	Q	10	F2	2	1	100%	10	F1	4	2	90%	314.049021
909.690476	3.41E+00	Q	10	F2	3	1	100%	10	F1	5	2	96%	314.114045
988.032811	3.72E-01	Q	10	F2	1	1	100%	10	F1	12	1	77%	313.982504
864.624590	1.84E+00	P	11	F2	3	1	100%	10	F1	6	2	78%	376.827062
871.285203	2.03E+00	P	11	F2	2	1	100%	10	F1	7	2	88%	376.747743
876.246343	2.35E+00	P	11	F2	1	1	100%	10	F1	8	2	93%	376.651796
925.267572	3.48E-01	P	11	F2	2	1	100%	10	F1	12	1	77%	376.747743
925.453297	5.92E-01	P	11	F2	3	1	100%	10	F1	13	1	74%	376.827062
934.653964	4.63E+00	R	9	F1	3	1	100%	10	F2	1	2	96%	257.050840
935.322354	4.64E+00	R	9	F1	2	1	100%	10	F2	2	2	96%	257.022840
936.689221	4.64E+00	R	9	F1	1	1	100%	10	F2	3	2	97%	256.972906
904.430559	2.95E+00	Q	10	F1	1	1	100%	10	F2	4	2	90%	314.057010
908.119491	3.16E+00	Q	10	F1	2	1	100%	10	F2	5	2	94%	314.099554
863.146117	1.84E+00	P	11	F1	3	1	100%	10	F2	6	2	76%	376.845083
868.692039	1.90E+00	P	11	F1	2	1	100%	10	F2	7	2	86%	376.793061
876.356382	2.37E+00	P	11	F1	1	1	100%	10	F2	8	2	93%	376.650496
925.332206	5.32E-01	P	11	F1	2	1	100%	10	F2	12	1	75%	376.793061
925.494745	6.74E-01	P	11	F1	3	1	100%	10	F2	13	1	73%	376.845083
939.141513	6.40E+00	R	10	A2	1	1	100%	11	A1	1	2	97%	313.984177
902.154329	3.96E+00	Q	11	A2	1	1	100%	11	A1	2	2	89%	376.739584
979.217721	4.04E-01	Q	11	A2	1	1	100%	11	A1	4	1	89%	376.739584
859.027984	2.28E+00	P	12	A2	1	1	100%	11	A1	3	2	75%	445.217634
922.796081	8.74E-01	P	12	A2	1	1	100%	11	A1	5	1	71%	445.217634
937.147551	6.44E+00	R	10	A1	1	1	100%	11	A2	1	2	95%	314.078919
856.941670	2.28E+00	P	12	A1	2	1	100%	11	A2	2	2	72%	445.248737
872.996061	3.02E+00	P	12	A1	1	1	100%	11	A2	3	2	92%	444.966994
908.733355	3.01E-01	P	12	A1	1	1	100%	11	A2	4	1	89%	444.966994
922.923859	1.01E+00	P	12	A1	2	1	100%	11	A2	5	1	70%	445.248737
936.663874	2.55E+00	R	10	E	2	1	100%	11	E	1	2	95%	314.106400
939.200670	2.56E+00	R	10	E	1	1	100%	11	E	2	2	97%	313.981730
902.525154	1.55E+00	Q	11	E	1	1	100%	11	E	3	2	88%	376.752980
908.960048	1.77E+00	Q	11	E	2	1	100%	11	E	4	2	95%	376.839632
864.228295	9.54E-01	P	12	E	2	1	100%	11	E	5	2	85%	445.164081
872.890086	1.21E+00	P	12	E	1	1	100%	11	E	6	2	92%	444.968549
922.548560	3.05E-01	P	12	E	2	1	100%	11	E	9	1	72%	445.164081
936.531654	3.86E+00	R	10	F2	3	1	100%	11	F1	1	2	95%	314.114045
937.721669	3.83E+00	R	10	F2	2	1	100%	11	F1	2	2	96%	314.049021
939.181903	3.84E+00	R	10	F2	1	1	100%	11	F1	3	2	97%	313.982504
895.064414	2.25E+00	Q	11	F2	1	1	100%	11	F1	4	2	81%	376.651796
902.389459	2.34E+00	Q	11	F2	2	1	100%	11	F1	5	2	88%	376.747743
907.483496	2.51E+00	Q	11	F2	3	1	100%	11	F1	6	2	93%	376.827062
990.757291	3.58E-01	Q	11	F2	1	1	100%	11	F1	13	1	75%	376.651796
858.172650	1.35E+00	P	12	F2	3	1	100%	11	F1	7	2	74%	445.233016
863.706182	1.40E+00	P	12	F2	2	1	100%	11	F1	8	2	84%	445.172471
867.702308	1.56E+00	P	12	F2	1	1	100%	11	F1	9	2	87%	445.092264

922.581383	4.73E-01	P	12	F2	2	1	100%	11	F1	14	1	72%	445.172471
922.855689	5.69E-01	P	12	F2	3	1	100%	11	F1	15	1	71%	445.233016
936.783142	3.83E+00	R	10	F1	2	1	100%	11	F2	1	2	95%	314.099554
937.566133	3.83E+00	R	10	F1	1	1	100%	11	F2	2	2	96%	314.057010
895.044906	2.25E+00	Q	11	F1	1	1	100%	11	F2	3	2	81%	376.650496
906.165117	2.58E+00	Q	11	F1	2	1	100%	11	F2	4	2	93%	376.793061
909.390615	2.71E+00	Q	11	F1	3	1	100%	11	F2	5	2	95%	376.845083
990.798947	3.53E-01	Q	11	F1	1	1	100%	11	F2	13	1	74%	376.650496
857.513058	1.36E+00	P	12	F1	3	1	100%	11	F2	6	2	73%	445.241876
866.988729	1.53E+00	P	12	F1	2	1	100%	11	F2	7	2	86%	445.102171
872.926619	1.81E+00	P	12	F1	1	1	100%	11	F2	8	2	92%	444.968020
922.893711	5.90E-01	P	12	F1	3	1	100%	11	F2	14	1	70%	445.241876
940.105602	5.10E+00	R	11	A2	1	1	100%	12	A1	1	2	95%	376.739584
906.373600	3.11E+00	Q	12	A2	1	1	100%	12	A1	2	2	90%	445.217634
931.727729	5.30E-01	Q	12	A2	1	1	100%	12	A1	3	2	82%	445.217634
857.716265	1.65E+00	P	13	A2	1	1	100%	12	A1	3	2	82%	519.229098
920.089075	7.26E-01	P	13	A2	1	1	100%	12	A1	5	1	69%	519.229098
892.474153	2.85E+00	Q	12	A1	1	1	100%	12	A2	1	2	79%	444.966994
909.463874	3.53E+00	Q	12	A1	2	1	100%	12	A2	2	2	95%	445.248737
993.640408	5.13E-01	Q	12	A1	1	1	100%	12	A2	5	1	72%	444.966994
862.862598	1.86E+00	P	13	A1	1	1	100%	12	A2	3	2	84%	519.097394
919.510007	4.02E-01	P	13	A1	1	1	100%	12	A2	5	1	72%	519.097394
938.653107	2.05E+00	R	11	E	2	1	100%	12	E	1	2	95%	376.839632
939.903230	2.04E+00	R	11	E	1	1	100%	12	E	2	2	95%	376.752980
892.488874	1.14E+00	Q	12	E	1	1	100%	12	E	3	2	79%	444.968549
904.843410	1.30E+00	Q	12	E	2	1	100%	12	E	4	2	91%	445.164081
851.702802	6.51E-01	P	13	E	2	1	100%	12	E	5	2	70%	519.296120
863.659580	7.65E-01	P	13	E	1	1	100%	12	E	6	2	85%	519.083890
920.456080	3.27E-01	P	13	E	2	1	100%	12	E	11	1	67%	519.296120
938.829031	3.05E+00	R	11	F2	3	1	100%	12	F1	1	2	95%	376.827062
939.981407	3.06E+00	R	11	F2	2	1	100%	12	F1	2	2	95%	376.747743
941.687530	3.07E+00	R	11	F2	1	1	100%	12	F1	3	2	96%	376.651796
900.303982	1.77E+00	Q	12	F2	1	1	100%	12	F1	4	2	87%	445.092264
905.172532	1.88E+00	Q	12	F2	2	1	100%	12	F1	5	2	91%	445.172471
908.151588	1.94E+00	Q	12	F2	3	1	100%	12	F1	6	2	93%	445.233016
852.324454	9.64E-01	P	13	F2	3	1	100%	12	F1	7	2	71%	519.286048
858.799402	1.01E+00	P	13	F2	2	1	100%	12	F1	8	2	82%	519.201583
869.470581	1.34E+00	P	13	F2	1	1	100%	12	F1	9	2	90%	518.920869
919.963114	3.93E-01	P	13	F2	2	1	100%	12	F1	14	1	69%	519.201583
920.405144	4.75E-01	P	13	F2	3	1	100%	12	F1	15	1	68%	519.286048
938.580378	3.08E+00	R	11	F1	3	1	100%	12	F2	1	2	95%	376.845083
939.286131	3.08E+00	R	11	F1	2	1	100%	12	F2	2	2	95%	376.793061
941.711636	3.07E+00	R	11	F1	1	1	100%	12	F2	3	2	96%	376.650496
892.483958	1.71E+00	Q	12	F1	1	1	100%	12	F2	4	2	79%	444.968020
900.463784	1.75E+00	Q	12	F1	2	1	100%	12	F2	5	2	86%	445.102171
908.858607	2.06E+00	Q	12	F1	3	1	100%	12	F2	6	2	94%	445.241876
993.594717	3.08E-01	Q	12	F1	1	1	100%	12	F2	14	1	72%	444.968020
851.093114	9.80E-01	P	13	F1	4	1	100%	12	F2	7	2	70%	519.305992
859.694538	1.04E+00	P	13	F1	3	1	100%	12	F2	8	2	83%	519.183547
863.446817	1.14E+00	P	13	F1	2	1	100%	12	F2	9	2	85%	519.087808
869.514054	1.34E+00	P	13	F1	1	1	100%	12	F2	10	2	90%	518.920051
919.878325	3.75E-01	P	13	F1	3	1	100%	12	F2	15	1	70%	519.183547
920.505473	5.05E-01	P	13	F1	4	1	100%	12	F2	16	1	67%	519.305992
940.915203	3.96E+00	R	12	A2	1	1	100%	13	A1	1	2	94%	445.217634
905.982341	2.54E+00	Q	13	A2	1	1	100%	13	A1	2	2	92%	519.229098
865.970822	1.59E+00	P	14	A2	1	1	100%	13	A1	3	2	88%	598.495378

940.564922	3.96E+00	R	12	A1	2	1	100%	13	A2	1	2	94%	445.248737
944.228494	3.95E+00	R	12	A1	1	1	100%	13	A2	2	2	96%	444.966994
898.328275	2.11E+00	Q	13	A1	1	1	100%	13	A2	3	2	85%	519.097394
935.619368	3.13E-01	Q	13	A1	1	1	100%	13	A2	4	2	82%	519.097394
855.893013	1.25E+00	P	14	A1	1	1	100%	13	A2	4	2	82%	598.823749
917.223141	4.77E-01	P	14	A1	1	1	100%	13	A2	6	1	68%	598.823749
941.473675	1.57E+00	R	12	E	2	1	100%	13	E	1	2	95%	445.164081
944.206582	1.58E+00	R	12	E	1	1	100%	13	E	2	2	96%	444.968549
898.192702	8.53E-01	Q	13	E	1	1	100%	13	E	3	2	85%	519.083890
908.038970	9.84E-01	Q	13	E	2	1	100%	13	E	4	2	92%	519.296120
845.314528	4.48E-01	P	14	E	3	1	100%	13	E	5	2	68%	599.008435
854.188222	4.70E-01	P	14	E	2	1	100%	13	E	6	2	81%	598.860569
866.006862	6.37E-01	P	14	E	1	1	100%	13	E	7	2	88%	598.494444
940.735902	2.38E+00	R	12	F2	3	1	100%	13	F1	1	2	94%	445.233016
941.379724	2.36E+00	R	12	F2	2	1	100%	13	F1	2	2	94%	445.172471
942.370335	2.36E+00	R	12	F2	1	1	100%	13	F1	3	2	95%	445.092264
889.832142	1.26E+00	Q	13	F2	1	1	100%	13	F1	4	2	78%	518.920869
903.835724	1.34E+00	Q	13	F2	2	1	100%	13	F1	5	2	89%	519.201583
907.387752	1.38E+00	Q	13	F2	3	1	100%	13	F1	6	2	92%	519.286048
844.809766	6.82E-01	P	14	F2	4	1	100%	13	F1	7	2	67%	599.016416
852.572740	6.85E-01	P	14	F2	3	1	100%	13	F1	8	2	80%	598.910183
859.600972	8.13E-01	P	14	F2	2	1	100%	13	F1	9	2	83%	598.704223
865.994983	9.55E-01	P	14	F2	1	1	100%	13	F1	10	2	88%	598.494753
917.656351	3.47E-01	P	14	F2	3	1	100%	13	F1	16	1	66%	598.910183
918.257849	4.02E-01	P	14	F2	4	1	100%	13	F1	17	1	64%	599.016416
940.638990	2.38E+00	R	12	F1	3	1	100%	13	F2	1	2	94%	445.241876
942.256480	2.36E+00	R	12	F1	2	1	100%	13	F2	2	2	95%	445.102171
944.214008	2.37E+00	R	12	F1	1	1	100%	13	F2	3	2	96%	444.968020
889.827471	1.26E+00	Q	13	F1	1	1	100%	13	F2	4	2	78%	518.920051
898.236557	1.27E+00	Q	13	F1	2	1	100%	13	F2	5	2	85%	519.087808
903.312754	1.40E+00	Q	13	F1	3	1	100%	13	F2	6	2	89%	519.183547
908.958890	1.55E+00	Q	13	F1	4	1	100%	13	F2	7	2	94%	519.305992
845.943979	6.74E-01	P	14	F1	3	1	100%	13	F2	8	2	68%	598.994645
854.845118	7.21E-01	P	14	F1	2	1	100%	13	F2	9	2	81%	598.846313
859.290686	8.05E-01	P	14	F1	1	1	100%	13	F2	10	2	83%	598.711273
918.145205	3.84E-01	P	14	F1	3	1	100%	13	F2	17	1	65%	598.994645
943.230181	2.96E+00	R	13	A2	1	1	100%	14	A1	1	2	94%	519.229098
887.109057	1.48E+00	Q	14	A2	1	1	100%	14	A1	2	2	76%	598.495378
999.366226	3.39E-01	Q	14	A2	1	1	100%	14	A1	6	1	69%	598.495378
838.116732	7.70E-01	P	15	A2	2	1	100%	14	A1	3	2	64%	684.372359
855.621528	9.34E-01	P	15	A2	1	1	100%	14	A1	4	2	81%	683.936097
916.175993	5.14E-01	P	15	A2	2	1	100%	14	A1	7	1	62%	684.372359
944.574345	2.93E+00	R	13	A1	1	1	100%	14	A2	1	2	95%	519.097394
901.397584	1.67E+00	Q	14	A1	1	1	100%	14	A2	2	2	87%	598.823749
839.675516	7.56E-01	P	15	A1	1	1	100%	14	A2	3	2	65%	684.338017
916.004670	4.88E-01	P	15	A1	1	1	100%	14	A2	6	1	62%	684.338017
942.694807	1.18E+00	R	13	E	2	1	100%	14	E	1	2	94%	519.296120
944.692270	1.17E+00	R	13	E	1	1	100%	14	E	2	2	95%	519.083890
887.105980	5.94E-01	Q	14	E	1	1	100%	14	E	3	2	76%	598.494444
901.961623	6.31E-01	Q	14	E	2	1	100%	14	E	4	2	87%	598.860569
908.112454	7.06E-01	Q	14	E	3	1	100%	14	E	5	2	92%	599.008435
847.668816	3.09E-01	P	15	E	2	1	100%	14	E	6	2	79%	684.214231
855.320620	3.67E-01	P	15	E	1	1	100%	14	E	7	2	81%	683.945053
942.785473	1.78E+00	R	13	F2	3	1	100%	14	F1	1	2	94%	519.286048
943.501110	1.77E+00	R	13	F2	2	1	100%	14	F1	2	2	94%	519.201583
946.720171	1.76E+00	R	13	F2	1	1	100%	14	F1	3	2	96%	518.920869

887.107007	8.91E-01	Q	14	F2	1	1	100%	14	F1	4	2	76%	598.494753
895.955218	8.99E-01	Q	14	F2	2	1	100%	14	F1	5	2	83%	598.704223
905.059762	1.08E+00	Q	14	F2	3	1	100%	14	F1	6	2	90%	598.910183
908.581916	1.09E+00	Q	14	F2	4	1	100%	14	F1	7	2	92%	599.016416
838.590998	4.57E-01	P	15	F2	4	1	100%	14	F1	8	2	65%	684.363651
849.790601	4.82E-01	P	15	F2	3	1	100%	14	F1	9	2	79%	684.137928
855.428957	5.55E-01	P	15	F2	2	1	100%	14	F1	10	2	81%	683.941892
862.422992	6.54E-01	P	15	F2	1	1	100%	14	F1	11	2	85%	683.676460
916.131267	3.05E-01	P	15	F2	4	1	100%	14	F1	18	1	62%	684.363651
942.604666	1.78E+00	R	13	F1	4	1	100%	14	F2	1	2	94%	519.305992
943.662746	1.77E+00	R	13	F1	3	1	100%	14	F2	2	2	94%	519.183547
944.657077	1.76E+00	R	13	F1	2	1	100%	14	F2	3	2	95%	519.087808
946.728757	1.76E+00	R	13	F1	1	1	100%	14	F2	4	2	96%	518.920051
896.002222	8.91E-01	Q	14	F1	1	1	100%	14	F2	5	2	83%	598.711273
901.747998	9.62E-01	Q	14	F1	2	1	100%	14	F2	6	2	87%	598.846313
906.778046	1.00E+00	Q	14	F1	3	1	100%	14	F2	7	2	90%	598.994645
839.102621	4.52E-01	P	15	F1	4	1	100%	14	F2	8	2	65%	684.352932
847.114094	4.55E-01	P	15	F1	3	1	100%	14	F2	9	2	79%	684.229678
851.031447	5.05E-01	P	15	F1	2	1	100%	14	F2	10	2	80%	684.106877
862.434574	6.54E-01	P	15	F1	1	1	100%	14	F2	11	2	85%	683.675997
916.077054	3.00E-01	P	15	F1	4	1	100%	14	F2	18	1	62%	684.352932
949.226205	2.13E+00	R	14	A2	1	1	100%	15	A1	1	2	95%	598.495378
893.604705	1.02E+00	Q	15	A2	1	1	100%	15	A1	2	2	82%	683.936097
908.557588	1.29E+00	Q	15	A2	2	1	100%	15	A1	3	2	92%	684.372359
845.047547	5.24E-01	P	16	A2	1	1	100%	15	A1	4	2	78%	775.034082
945.955427	2.13E+00	R	14	A1	1	1	100%	15	A2	1	2	94%	598.823749
905.672394	1.12E+00	Q	15	A1	1	1	100%	15	A2	2	2	87%	684.338017
840.954614	4.84E-01	P	16	A1	2	1	100%	15	A2	3	2	78%	775.198185
858.794111	7.26E-01	P	16	A1	1	1	100%	15	A2	4	2	82%	774.448904
913.326245	3.37E-01	P	16	A1	2	1	100%	15	A2	6	1	61%	775.198185
944.663654	8.57E-01	R	14	E	3	1	100%	15	E	1	2	94%	599.008435
945.708400	8.53E-01	R	14	E	2	1	100%	15	E	2	2	94%	598.860569
949.233385	8.52E-01	R	14	E	1	1	100%	15	E	3	2	95%	598.494444
893.638969	4.09E-01	Q	15	E	1	1	100%	15	E	4	2	82%	683.945053
903.716356	4.90E-01	Q	15	E	2	1	100%	15	E	5	2	89%	684.214231
944.606085	1.29E+00	R	14	F2	4	1	100%	15	F1	1	2	94%	599.016416
945.296748	1.29E+00	R	14	F2	3	1	100%	15	F1	2	2	94%	598.910183
947.023286	1.27E+00	R	14	F2	2	1	100%	15	F1	3	2	94%	598.704223
949.231004	1.28E+00	R	14	F2	1	1	100%	15	F1	4	2	95%	598.494753
884.328276	6.19E-01	Q	15	F2	1	1	100%	15	F1	5	2	75%	683.676460
893.627564	6.14E-01	Q	15	F2	2	1	100%	15	F1	6	2	82%	683.941892
899.919873	6.50E-01	Q	15	F2	3	1	100%	15	F1	7	2	85%	684.137928
907.946664	7.38E-01	Q	15	F2	4	1	100%	15	F1	8	2	91%	684.363651
842.681416	3.02E-01	P	16	F2	3	1	100%	15	F1	10	2	78%	775.134264
846.117414	3.30E-01	P	16	F2	2	1	100%	15	F1	11	2	78%	775.001462
851.426606	3.68E-01	P	16	F2	1	1	100%	15	F1	12	2	79%	774.773020
944.774828	1.29E+00	R	14	F1	3	1	100%	15	F2	1	2	94%	598.994645
945.804046	1.28E+00	R	14	F1	2	1	100%	15	F2	2	2	94%	598.846313
946.975734	1.27E+00	R	14	F1	1	1	100%	15	F2	3	2	94%	598.711273
884.327489	6.19E-01	Q	15	F1	1	1	100%	15	F2	4	2	75%	683.675997
899.665640	6.61E-01	Q	15	F1	2	1	100%	15	F2	5	2	85%	684.106877
904.101479	6.97E-01	Q	15	F1	3	1	100%	15	F2	6	2	88%	684.229678
907.219236	6.88E-01	Q	15	F1	4	1	100%	15	F2	7	2	90%	684.352932
851.304360	3.65E-01	P	16	F1	2	1	100%	15	F2	10	2	79%	774.778111
858.789664	4.32E-01	P	16	F1	1	1	100%	15	F2	11	2	82%	774.449244
946.567876	1.50E+00	R	15	A2	2	1	100%	16	A1	1	2	93%	684.372359

949.376531	1.48E+00	R	15	A2	1	1	100%	16	A1	2	2	94%	683.936097
897.839271	7.13E-01	Q	16	A2	1	1	100%	16	A1	3	2	83%	775.034082
838.816292	3.36E-01	P	17	A2	1	1	100%	16	A1	4	2	76%	871.614736
946.800402	1.50E+00	R	15	A1	1	1	100%	16	A2	1	2	93%	684.338017
881.502508	6.89E-01	Q	16	A1	1	1	100%	16	A2	2	2	73%	774.448904
904.684146	8.64E-01	Q	16	A1	2	1	100%	16	A2	3	2	89%	775.198185
847.204503	3.93E-01	P	17	A1	1	1	100%	16	A2	4	2	77%	871.196473
947.411471	5.99E-01	R	15	E	2	1	100%	16	E	1	2	93%	684.214231
949.331888	5.93E-01	R	15	E	1	1	100%	16	E	2	2	94%	683.945053
907.038806	3.18E-01	Q	16	E	3	1	100%	16	E	5	2	88%	775.339336
946.622488	9.02E-01	R	15	F2	4	1	100%	16	F1	1	2	93%	684.363651
947.949094	8.93E-01	R	15	F2	3	1	100%	16	F1	2	2	94%	684.137928
949.347367	8.90E-01	R	15	F2	2	1	100%	16	F1	3	2	94%	683.941892
951.732123	8.93E-01	R	15	F2	1	1	100%	16	F1	4	2	95%	683.676460
891.194932	4.04E-01	Q	16	F2	1	1	100%	16	F1	5	2	80%	774.773020
897.696299	4.24E-01	Q	16	F2	2	1	100%	16	F1	6	2	83%	775.001462
902.180052	4.68E-01	Q	16	F2	3	1	100%	16	F1	7	2	87%	775.134264
907.929753	4.99E-01	Q	16	F2	4	1	100%	16	F1	8	2	90%	775.350128
946.692029	9.02E-01	R	15	F1	4	1	100%	16	F2	1	2	93%	684.352932
947.323527	8.98E-01	R	15	F1	3	1	100%	16	F2	2	2	93%	684.229678
948.102349	8.93E-01	R	15	F1	2	1	100%	16	F2	3	2	93%	684.106877
951.734665	8.93E-01	R	15	F1	1	1	100%	16	F2	4	2	95%	683.675997
881.502726	4.14E-01	Q	16	F1	1	1	100%	16	F2	5	2	73%	774.449244
891.204575	4.04E-01	Q	16	F1	2	1	100%	16	F2	6	2	80%	774.778111
902.799082	4.44E-01	Q	16	F1	3	1	100%	16	F2	7	2	86%	775.164974
906.355657	4.35E-01	Q	16	F1	4	1	100%	16	F2	8	2	88%	775.327982
950.151020	1.01E+00	R	16	A2	1	1	100%	17	A1	1	2	93%	775.034082
900.226880	5.20E-01	Q	17	A2	1	1	100%	17	A1	2	2	85%	871.614736
949.190220	1.02E+00	R	16	A1	2	1	100%	17	A2	1	2	93%	775.198185
954.232778	1.01E+00	R	16	A1	1	1	100%	17	A2	2	2	95%	774.448904
888.711450	4.35E-01	Q	17	A1	1	1	100%	17	A2	3	2	79%	871.196473
948.638701	4.09E-01	R	16	E	3	1	100%	17	E	1	2	93%	775.339336
950.312880	4.06E-01	R	16	E	2	1	100%	17	E	2	2	93%	774.990243
954.230839	4.04E-01	R	16	E	1	1	100%	17	E	3	2	95%	774.449414
948.576217	6.14E-01	R	16	F2	4	1	100%	17	F1	1	2	93%	775.350128
949.527787	6.08E-01	R	16	F2	3	1	100%	17	F1	2	2	93%	775.134264
950.268061	6.05E-01	R	16	F2	2	1	100%	17	F1	3	2	93%	775.001462
951.706613	6.07E-01	R	16	F2	1	1	100%	17	F1	4	2	94%	774.773020
948.703618	6.11E-01	R	16	F1	4	1	100%	17	F2	1	2	93%	775.327982
949.381218	6.08E-01	R	16	F1	3	1	100%	17	F2	2	2	93%	775.164974
951.688518	6.07E-01	R	16	F1	2	1	100%	17	F2	3	2	94%	774.778111
954.231486	6.06E-01	R	16	F1	1	1	100%	17	F2	4	2	95%	774.449244
903.716418	3.30E-01	Q	17	F1	4	1	100%	17	F2	8	2	88%	871.751137
907.431810	3.18E-01	Q	17	F1	5	1	100%	17	F2	9	2	88%	871.950454
951.767082	6.70E-01	R	17	A2	1	1	100%	18	A1	1	2	93%	871.614736
954.040163	6.66E-01	R	17	A1	1	1	100%	18	A2	1	2	93%	871.196473
907.270845	3.36E-01	Q	18	A1	2	1	100%	18	A2	3	2	87%	974.162827
950.677193	4.06E-01	R	17	F2	4	1	100%	18	F1	1	2	93%	871.928117
951.604844	3.97E-01	R	17	F2	3	1	100%	18	F1	2	2	93%	871.666672
952.475677	3.98E-01	R	17	F2	2	1	100%	18	F1	3	2	93%	871.485934
956.724776	4.01E-01	R	17	F2	1	1	100%	18	F1	4	2	94%	870.797332
950.559583	4.06E-01	R	17	F1	5	1	100%	18	F2	1	2	93%	871.950454
951.216752	4.04E-01	R	17	F1	4	1	100%	18	F2	2	2	93%	871.751137
952.537867	4.00E-01	R	17	F1	3	1	100%	18	F2	3	2	93%	871.464607
954.050464	3.99E-01	R	17	F1	2	1	100%	18	F2	4	2	93%	871.192353
956.725406	4.01E-01	R	17	F1	1	1	100%	18	F2	5	2	94%	870.797085

952.682814	4.36E-01	R	18	A2	2	1	100%	19	A1	1	2	93%	974.129703
959.213715	4.28E-01	R	18	A2	1	1	100%	19	A1	2	2	94%	972.702773
952.518621	4.33E-01	R	18	A1	2	1	100%	19	A2	1	2	93%	974.162827
954.795815	4.26E-01	R	18	A1	1	1	100%	19	A2	2	2	93%	973.503327

Tableau IV-2 : spectre rovibrationnel relatif à $^{28}\text{SiH}_4$.

Dans ce **tableau (IV-2)**, les différentes colonnes représentent :

- **Première colonne** ;la fréquence de la raie(cm^{-1}).Cette valeur est calculée par programme ,et ceci quand les règles de sélection rovibrationnelles sont vérifiées ,en prenant la valeur du niveau supérieur (dyade)et en lui retranchant la valeur du niveau inférieur (niveau de base) :

$$h\nu_{if} = E_f - E_i$$

la valeur de E_i (ou E_f)est calculée par la formule $H=\sum T$ et après diagonalisation

- **Deuxième colonne** : l'intensité de la raie qui se calcule par la formule (**III- 26**), est donnée en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$.
- **Troisième colonne** : la branche de la raie.

Si $\Delta J = J_{\text{sup}} - J_{\text{inf}} = 1$ la branche est P

Si $\Delta J = J_{\text{sup}} - J_{\text{inf}} = 0$ la branche est Q

Si $\Delta J = J_{\text{sup}} - J_{\text{inf}} = +1$ la branche est R

Nous signalons que seulement ces trois branches interviennent dans les transitions infrarouges ,tandis qu'en Raman,d'autres règles de sélection rotationnelles s'ajoutent ($\Delta J = -2, -1, 0, 1, 2$) ,et l'opérateur intervenant dans l'écriture de l'intensité rovibrationnelles est l'opérateur polarisabilité au lieu du moment dipolaire .

- **Quatrième colonne** (respectivement **neuvième colonne**) :la valeur du nombre quantique rotationnel du niveau inférieur J_{inf} (respectivement la valeur du nombre quantique rationnel du niveau supérieures J_{sup}
- **Cinquième colonne** (**dixième colonne**) :la symétrie du niveau inférieur respectivement du niveau supérieurs

- **Sixième et septième colonne** (respectivement **onzième et douzième colonne**) : des Nombres quantiques qui permettent de différencier entre les niveaux différents ayant la même symétrie et même nombre quantique rationnel J et appartenant à la même branche
- **huitième** (respectivement **treizième**) : le pourcentage du niveau vibrationnel dans la polyade
- **Quatorzième colonne** : le niveau inférieur (de base)

Pour mieux comprendre la relation entre les spectres numériques et le spectre graphique (naturel). Nous avons illustré par la **figure 2**

Frequency cm-1	Intensity cm- 2.atm-1	#	j''	C''	n''	#	Vib	J	C	N	#	Vib	Lower Energycm- 1
907.750724	7.07E+02	p	1	F1	1	1	100%	0	F2	1	1	100%	5.718010

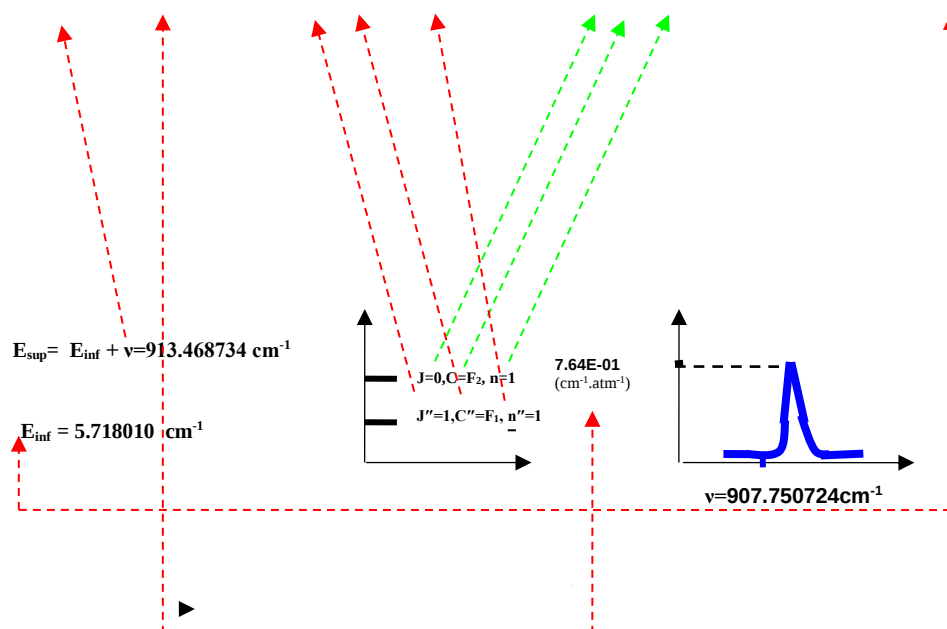


figure IV-2 : relation entre spectre numérique et spectre graphique

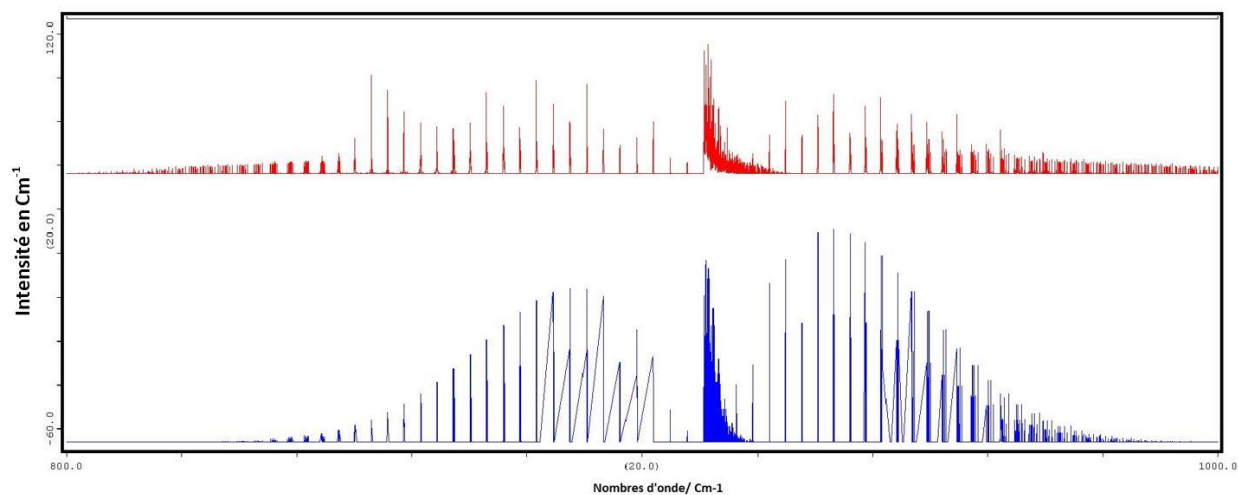
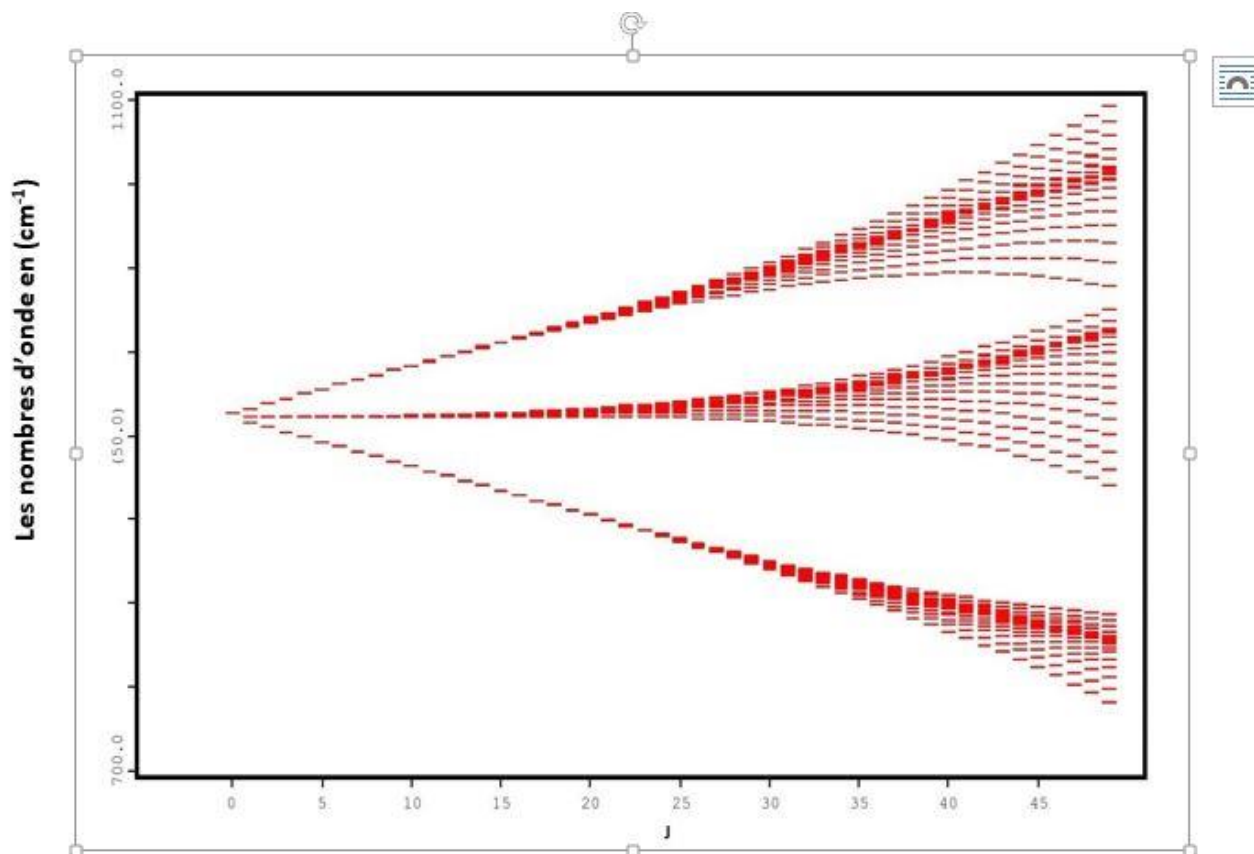


Figure IV-3 : spectre des transitions rovibrationnelle de la bande nu 4 de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$



FigureIV-4 : Diagramme énergétique de la bande nu4 de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié le spectre des transitions rovibrationnelles entre le niveau (0,0,0,1) et le niveau de base de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$. Cette étude a été menée de la façon suivante :

1/ nous avons fait tout d'abord une étude bibliographique sur tout ce qui concerne les molécules tétraédriques XY_4 et notamment les différentes écritures des opérateurs Hamiltonien et Moment dipolaire.

Notons qu'on ne s'est pas intéressé à l'opérateur Polarisabilité car l'étude est limitée dans le domaine infrarouge. L'étude de l'opérateur Polarisabilité est nécessaire quand on étudie le spectre en Raman.

2/ Parmi les écritures trouvées dans la littérature, nous avons choisis les modèles tensoriels développés au laboratoire de physique de l'Université de Bourgogne (DIJON FRANCE) car d'une part, c'est actuellement les seuls modèles qui interprètent avec une grande précision (pratiquement égale à celle de l'expérimentale) toute étude concernant les spectres rovibrationnels, et d'autre part ces modèles permettent d'étudier n'importe quelle bande chaude ou froide (en schéma isolé ou polyade) des molécules tétraédriques. Notons que, dans ces études et grâce aux logiciels développés au sein du laboratoire de Dijon, nous pouvons aller à des valeurs du nombre quantique rotationnel très grandes ($J=199$).

3/ Nous nous sommes ensuite intéressé à tout ce qui concerne la molécule $^{28}\text{SiH}_4$ et précisément où en sont les travaux sur cette molécule.

4/ Concernant notre étude, on s'est aperçu qu'une analyse a été déjà faite par Pierre et al. sur différentes bandes notamment la bande dyade -Gs de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$. Étant donné que dans cette étude, la précision sur les paramètres est très proche de zéro et que l'écart quadratique moyen est pratiquement égal à la précision expérimentale, nous avons choisis ces paramètres de l'Hamiltonien pour faire notre étude,

ces paramètres nous ont permis de prédire non seulement les fréquences déjà observées mais aussi toutes les fréquences possibles relatives à la bande $\text{Nu}_4\text{-GS}$.

Concernant les prédictions; nous avons utilisé des programmes STDS; puis nous les avons adaptés à notre niveau (micro-ordinateur du laboratoire); avec ces programmes, et comme on a montré auparavant, on peut :

- choisir les valeurs des paramètres t de l'Hamiltonien H
- choisir la valeur maximale du nombre quantique rotationnel (pour notre étude on a choisi la valeur $J_{\max}=50$).
- choisir les valeurs des températures vibrationnelle et rotationnelle avec lesquelles on a calculé les intensités (dans notre cas on a choisi $T_V=298K$ à $T_R=299K$).
- choisir le seuil de l'intensité à partir duquel on a calculé les intensités rovibrationnelles.

Comme perspective, et si on aura un spectre expérimental, nous pouvons faire une analyse globale du spectre rovibrationnel des différentes bandes de la molécule du silane dans le domaine infrarouge ou Raman.

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, (1961).
- [13] M. Meskine, Mémoire de MAGISTER, Université e SAIDA, Avril (2006). troisième édition, MIR ; MOSCOU (1974). Réimpression (1984).
- [14] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra, vol. II, Van Nostrand, Toronto, 1945.
- [15] J.-P Champion, Can.phys.55, 1802-1828(1977).
- [17] P.BARCHEWITZ, Spectroscopie Atomique et Moléculaire (MASSON 71)
- [18] B.T.Darling et D.M.Dennison, Phys.Rev.57, 128 (1940).
- [19] J.K.G.Watson, Mol .Phys.15, 479 (1968).
- [20] W.H .Childs et H.A.Jahn, Proc.Soc.A169 ,451(1939
- [21] J.C.Hilico,Phys.19, 328(1965).
- [22] J.Moret-Bailly, Cah.Phys.15,334(1965).
- [23] A. Valentin, J. Chazelas, and L. Henry, J. Mol. Spectrosc. 99, 63-86 (1983
- [24]. O. Ouardi, M.Meskine, A. Karrou, Can. J. Phys. Can. J. Phys. 95: 412–422 (2017)
- [25] O. Ouardi, A.Kaarour, M.Meskine, J. Mol. Spectrosc. 306 (2014) 26–32

- [26] O. Ouardi, A.Kaarour, J. Mol. Spectrosc. (2015), 312, 58–67
- [27] N. Cheblal, M. Loëte, V. Boudon, J. Mol. Spectrosc. 197 (1999) 222.
- [28] A. Nikitin, J. P.Champion, V.G. Tyuterev, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 82 (2003) 239.
- [29] V. Boudon, J.P. Champion, T. Gabard, M. Loëte, F. Michelot, G. Pierre, M. Rotger, C. Wenger, M. Rey, J. Mol. Spectrosc. 228 (2004) 620.
- [30] C. Wenger, J.P. Champion, J. Quant. Spectrosc.Radiat.Transfer 59 (1998) 471.
- [31]. I. Perevalov, VL.G.Tyuterev, and B.I.Zhilinskii, Dokl. Acad.NAUK SSSR 263, 868-872(1982).
- [32] V. I. Perevalov, VL.G.Tyuterev, and B.I Zhilinskii, J. Mol. Spectrosc. 103, 147-159 (1984).
- [33] L.G.Tyuterev, J. P. Champion, G.Pierre. V.I. Perevalov, J.Mol.Spectrosc.105 (1984) 113-138.
- [34] L.G.Tyuterev, S.A.Tashkun, M. Rey, R.Kochanov, A.V.Nikitin, T.Delahaye, J. Phys. Chem. A. 117 (2013) 13779-13805.
- [35] A. V. Nikitin, M. Rey, J. P. Champion and V. G. Tyuterev, Chem. Phys. Lett., 1984, 104, 455-461
- [36] A. V. Nikitin, M. Rey, J. P. Champion and V. G. Tyuterev, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 113 (2012), 1034-1042.

Résumé. Dans cette étude on s'est proposé d'étudier le spectre infrarouge de la bande ν_4 -Gs de la molécule du silane $^{28}\text{SiH}_4$. On a présenté le modèle théorique basé sur l'écriture tensoriel de l'Hamiltonien des molécules tétraédriques, qui utilisent les propriétés de symétrie de ces molécules. Les calculs et l'analyse ont été faits à l'aide des deux logiciels à savoir **XTDS** et **SPEVIEW**, en utilisant les 37 paramètres de l'Hamiltonien. On a calculé le spectre de la bande ν_4 pour une valeur de $J_{\max}=50$.

Mots clé : molécule tétraédrique XY_4 , XTDS, SPEVIEW, spectre infrarouge, symétrie moléculaire

Abstract . In this study we proposed to study the infrared spectrum of the ν_4 -Gs band of the silane molecule $^{28}\text{SiH}_4$. We presented the theoretical model based on the tensoriel writing of the Hamiltonian of tetrahedral molecules, which use the symmetry properties of these molecules. The calculations and the analysis are done using two software, namely XTDS and SPEVIEW, Using the 37 parameters of the Hamiltonian. The spectrum of the band ν_4 has been calculated for a value of $J_{\max} = 50$.

Keywords : tetrahedral molecule XY_4 , XTDS, SPEVIEW, infrared spectrum, molecular symmetry

ملخص. في هذه الدراسة اقترحنا دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لنطاق ν_4 -Gs لجزيء $^{28}\text{SiH}_4$. قدمنا النموذج النظري القائم على كتابة الموتر لهاميلتون لجزيئات رباعي السطوح ، والتي تستخدم خصائص التناظر لهذه الجزيئات. تم إجراء الحسابات و التحليل مستعملين البرمجيات XTDS SPEVIEW ، باستخدام 37 معامل هاميلتون تم حساب الطيف لنطاق ν_4 -Gs لجزيء $^{28}\text{SiH}_4$ من أجل $J_{\max}=50$.

الكلمات المفتاحية: جزيئات رباعية السطوح XY_4 , XTDS, SPEVIEW , طيف الأشعة تحت الحمراء , التناظر الجزيئي