

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

SAYAH SALIH

Sur le thème

Etude complète des ambiguïtés des paramètres de l'hamiltonien de la bande ν_4 de la molécule $^{12}\text{CD}_4$

Soutenu le : 03/07/2019 devant le jury composé de :

Mr. BOUDALI Abdelkader	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 2018 – 2019

Dédicaces

A mon très cher père « MOHAMMED »

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour
mon éducation et mon bien être.*

A ma très chère mère « KHADIDJA »

*Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la
bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du
dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier
pour moi.*

*Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et
bonheur.*

*A toute les roses de vie qui aidé moi et en courage pour le succès : ma mère
A mon très cher frère : BOUBAKER, QADA (JALALE)*

A mes très chères sœurs :

Hania , Khayera, Rekaya, Zana, mahjouba, aicha .

A toute la famille SAYAH et CHAHTOU

A tout mes chères amis

Spécialement : « ABD ELHADI , NORDINE , FATEH , ABD EL HAKE »

A toute la promotion du Spectroscopie 2018-2019

Spécialement : « BARKAT , MEZOUAR , FADILA »

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier **ALLAH** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur : Monsieur **KAAROUR**, pour sa disponibilité, sa patience, son précieux conseil et son aide qui ont contribué à orienter et à réaliser notre recherche et notre réflexion durant toute la période du travail.*

Nous remercions de tout cœur les enseignants de département de science de la matière.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

*Un remerciement exceptionnel pour **Messadi Tayfoure** et **Madani Abd Kader***

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction	1
I. Symétrie moléculaire :	3
I.1. Introduction :.....	3
I.2. Symétries et Groupes:.....	3
I.2.1.Symétrie moléculaire :	3
I.2.2.Opérations de symétrie :	4
I.2.3. Eléments de symétrie et opérations de symétrie :	4
I.2.4.Différents types d'opération de symétrie :	5
I.3.Les groupes ponctuels finis de symétrie :.....	8
I-4 molécules tetraedriques.....	11
I.5 représentation d'un groupe et notions de caractères :	12
I-6- Les modes normaux de vibration des molécules Tétraédriques :.....	15
II- Hamiltonien de vibration-rotation d'une molécule :.....	21
II.1 Hamiltonien d'une molécule isolé :	21
II.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer :.....	21
II.1.2 Propriété générale de L'Hamiltonien :.....	23
II.1.3 L'énergie à l'approximation zéro :	24
II.1.3.1 L'Hamiltonien vibrationnel	24
II.1.3.2 l'Hamiltonien rotationnels.....	25
II-2 : Hamiltonien de vibration-rotation d'une molécule.....	26
II.2.1- L'Hamiltonien rovibrationnel des molécules XY₄.....	26
II.2.1.1- opérateur rotationnels :	27
II.2.1.2-Opérateurs vibrationnels :	27
II.2.1.3- Opérateurs rovibrationnels :.....	29
II.2.3- Expression des paramètres de l'hamiltonien :.....	29
III- Méthodes numériques utilisées dans les analyses des données	
Expérimentales.....	31
III.1 Ajustement des paramètres de l'Hamiltonien par la méthode des	
moindres carrés itératives :	31
III.2. PROGRAMMES UTILISEES :.....	33
III.2.1. Installation de XTDS et explication des instructions.....	33

III.3. Programmes utilisés	39
III.3.1. Programme de codage des opérateurs rovibrationnel de l'hamiltonien effectif	39
III.3.2. Programme de codage des fonctions de base.....	40
III.3.3. Programme de calcul et stockage des éléments matriciels non nuls de l'hamiltonien rovibrationnel effectif	41
III.3.4. Programme qui calcule les valeurs et vecteurs propres d'un hamiltonien effectif.....	42
III.3.5. Programme de calcul du spectre (fréquences et moment de transition).....	42
III.3.6. Programme qui calcule le spectre de transition.....	43
III.4. programme d'attribution.....	44
IV.ANALYSE DES POSITIONS DES RAISS	47
IV.1. Données expérimentales	47
IV.2THEORIE: Modèle tensoriel de l'Hamiltonien.....	47
IV.3.Analyse de ν_4 -GS.....	49
IV.4.ETUDE PRELIMINAIRE DES AMBIGUITES DES PARAMETRES DE TYPE q^2J^4 DE LA MOLECULE $^{12}\text{CD}_4$	62
CONCLUSION.....	69

Introduction

La spectroscopie moléculaire joue un rôle important dans l'étude et l'identification des systèmes moléculaires qui composent les atmosphères terrestres et planétaires. Parmi les systèmes moléculaires qui occupent une place importante dans le domaine de la recherche, les molécules tétraédriques XY_4 , et dans ce travail on s'est intéressé à la molécule $^{12}CD_4$ et plus précisément à son spectre d'absorption infrarouge.

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 .

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 tendit que Kirschner et al [8], Ozeir [9] et Hilico, Champion et Pierre [10] développent des formalismes s'appliquant aux états excités.

Tous les travaux antérieurs ont contribué et ont conduits 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 $^{12}CD_4$ dans la région qui s'étend de 918 cm^{-1} à 1268 cm^{-1} (bande ν_4). Nous analyserons les 520 fréquences de raies relatives à cette étude.

Cette analyse nous permet de déterminer un jeu de paramètres de l'hamiltonien, pour suite étudier leurs ambiguïtés.

Dans le premier chapitre, on va exposer les notions de symétrie moléculaires et la théorie de groupe, éléments essentielles à la spectroscopie moléculaire.

Dans le deuxième chapitre nous allons expliciter toutes les formules permettant de construire l'Hamiltonien des molécules tétraédriques XY_4

Dans le troisième chapitre, nous donnons les méthodes d'analyses utilisés qui permettant à calculer les fréquences de la bande nu 4 à partir des paramètres de l'Hamiltonien déterminés et décrire aussi les programmes et logiciels et les s utilisés à savoir XTDS et SPEVIEW.

Le dernier chapitre sera consacré à l'étude de la bande ν_4 et les ambiguïtés sur les paramètres de l'Hamiltonien et après que nous décrirons les logiciels et les programmes utilisés au cours de ce travail, nous allons donner les résultats que nous avons obtenus lors de cette étude. Une interprétation et une conclusion de ces résultats seront ensuite données à la fin de ce chapitre.

I. Symétrie moléculaire :

I.1. Introduction :

Une opération de symétrie est un déplacement, selon des règles bien définies, d'un point ou d'un ensemble de points, par rapport à un élément géométrique qui peut être un point (centre), une droite (axe) ou un plan.

Bien que l'opération soit toujours liée logiquement à l'élément, il convient de ne pas confondre ces deux notions. Le symbole mathématique de l'opération est l'opérateur.

Le produit \hat{O} de deux (ou plusieurs) opérations \hat{O}_1 et \hat{O}_2 est l'opération résultant de l'exécution successive de ces opérations ; symboliquement

$\hat{O} = \hat{O}_1.\hat{O}_2$ signifie qu'on a transformé un objet selon \hat{O}_2 puis que le résultat obtenu est à son tour transformé selon \hat{O}_1 .

Si une molécule coïncide avec elle-même après avoir subi une opération de Symétrie \hat{O} par rapport à un élément O, on dit qu'elle admet cet élément O comme élément de symétrie. Dans la suite, pour ne pas alourdir l'écriture, on utilisera le même symbole pour désigner l'élément et l'opération.

L'opération identité, en général notée E correspond à la transformation de chaque point en lui-même.[13]

I.2. Symétries et Groupes:

I.2.1.Symétrie moléculaire :

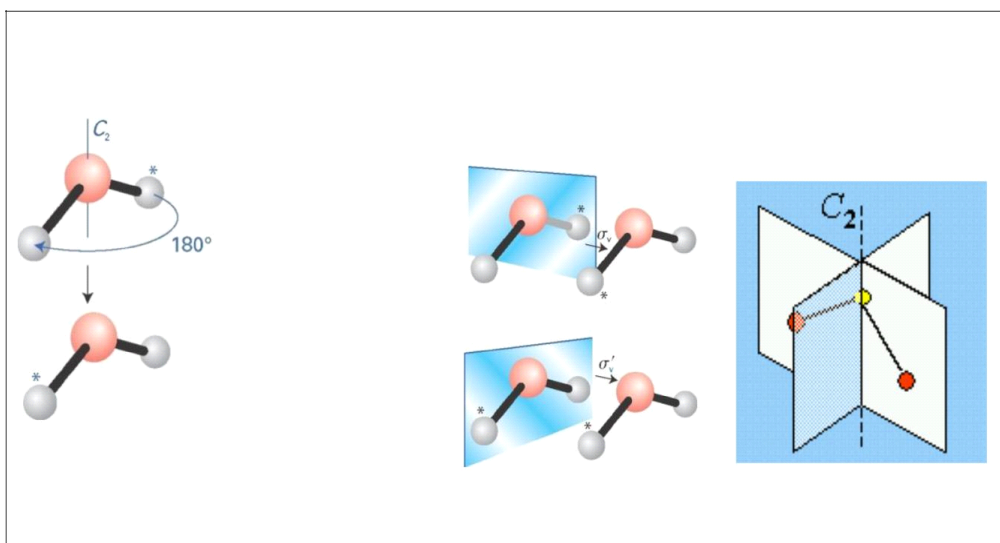
L'élément de symétrie est l'objet par rapport à quel on effectue une opération de symétrie, cet élément peut être une droite, un plan ou un point, l'élément de symétrie par rapport auquel la rotation a été effectuée est une droite perpendiculaire au plan de l'objet au point, Chaque élément de symétrie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

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

I.2.2. Opérations de symétrie :

Une **opération de symétrie** est une action qui laisse un objet identique après son application. 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. [14]

Figure (1) : La rotation de 180° d'une molécule d'eau autour d'un axe la laisse inchangée, ainsi que la 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.2.3. Eléments de symétrie et opérations de symétrie :

Elément de symétrie : une entité géométrique par rapport à laquelle s'effectue (ent) une ou plusieurs opération (s) de symétrie (par rapport à un point, à une droite, un plan, etc.).
Différence notable entre éléments de symétrie et opération de symétrie

Tableau (1) : La symétrie d'une molécule est déterminée par la totalité des opérations de symétrie qu'elle possède.

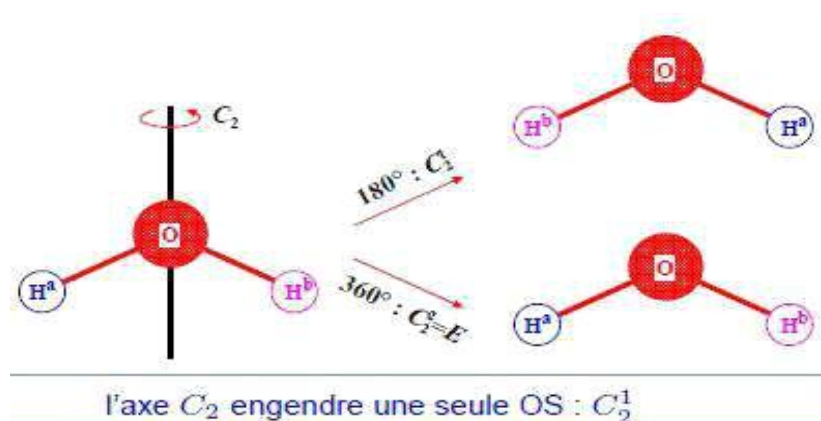
Elément de symétries	Opération
Axe de rotation, C_n	Rotation d'un angle de $2\pi/n$ par rapport à l'axe de rotation C_n
Axe de rotation impropre, S_n	Rotation de $2\pi/n$ puis réflexion par rapport au plan perpendiculaire à l'axe C_n
Plan vertical, σ_v	Reflexion / plan
Plan horizontal, σ_h	Réflexion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

I.2.4. Différents types d'opération de symétrie :

L'identité : L'identité E est une opération de symétrie qui consiste à ne rien faire à la molécule. Ainsi, chaque atome reste dans sa position de symétrie

Axe propres de rotation C_n : Un axe propre de symétrie est une droite autour de laquelle on effectue une rotation propre de symétrie.

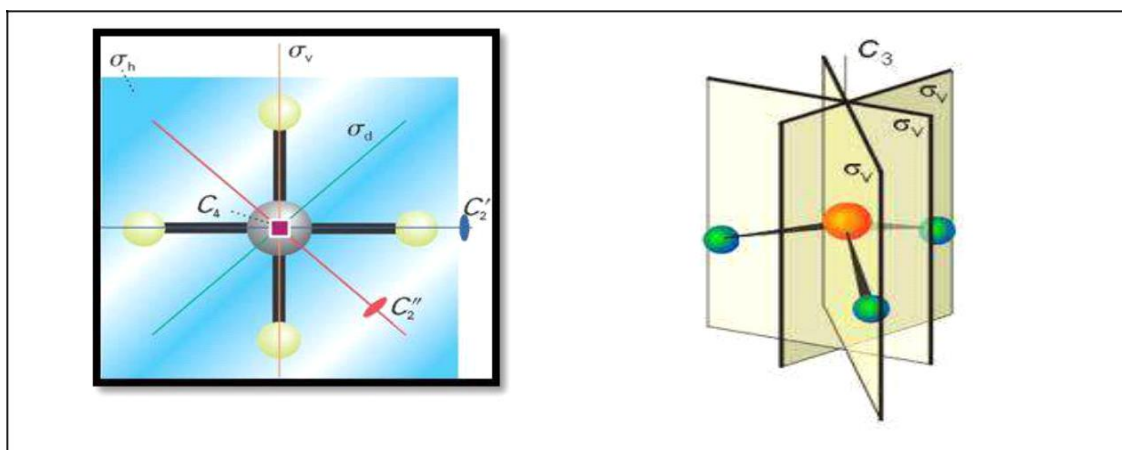
La molécule d'eau possède une structure plane, les deux hydrogènes et l'oxygène appartiennent au même plan, une rotation propre de $\alpha=180^\circ$ autour de l'axe bissecteur de l'angle H_1-O-H_2 laisse la molécule inchangée. Cette rotation est associée à l'axe propre de rotation C_2 d'ordre $n=2\pi/2=2\pi/\pi=2$

Figure(2) : L'effet de rotation de l'axe C_2 .**Plans de symétries σ :**

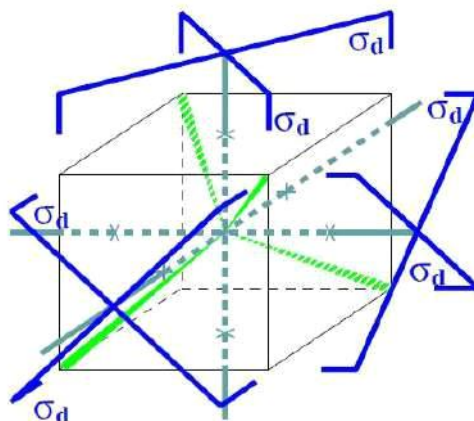
Il existe trois types de plan de symétrie selon son positionnement par rapport à l'axe principal :

Plan σ_h : Le plan de symétrie est noté σ_h s'il est perpendiculaire à l'axe principal. la lettre " h " en indice signifie horizontal

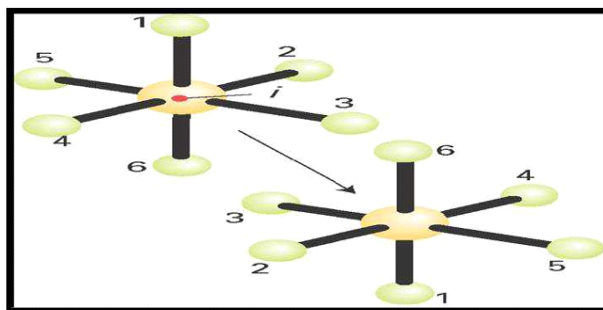
Plan σ_v : Le plan de symétrie est noté σ_v s'il contient l'axe principal, la lettre " v " en indice signifie vertical.

Figure(3) : Effet de l'opération de symétrie plan.

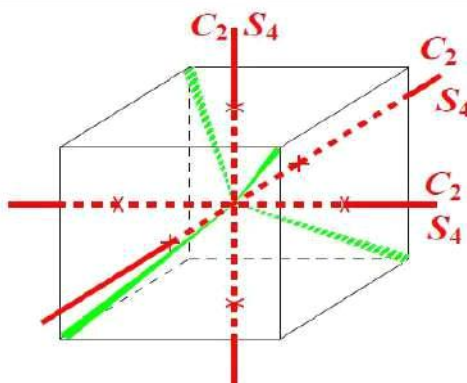
Plan σ_d : Le plan de symétrie est noté σ_d s'il contient l'axe principal et au même temps il est bissecteur d'un angle formé par deux axes C_2 , la lettre " d " en indice signifie diagonal.

Figure (4): Les plans σ_d 

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

Figure(5) : Effet de l'opération d'inversion i sur la molécule de SF_6 

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

Figure(6) : Rotation impropre S_4 

I.3. Les groupes ponctuels finis de symétrie :

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

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

1)-les groupes C_n :

Quand il n'existe qu'un axe C_n et aucun autre élément de symétrie à part I, on dit que l'objet appartient au groupe ponctuel C_n .

2)-les groupes S_n :

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

S_2 : équivalent à i est noté C_i Ex : $\text{Cl Br HC-CH Br Cl trans}$;

S_4 : implique C_2 ;

S_6 : implique C_3 et i etc. ;

3)-les groupes C_{nv} :

Une axe C_n et n plans verticaux σ_v passant par l'axe

C_{1v} : un seul plan de symétrie, ce qui s'écrit conventionnellement C_s ;

C_{2v} : H_2O ion formicates HCOO^- "ionique";

C_{3v} : NH_3 ; CH_3Cl ;

C_{4v} : $PtCl_4^{2-}$

C_{5v} : les molécules X_5Y_{10} non planes.

C_{∞} : les molécules linéaires asymétriques (HCN).

4)-les groupes D_n :

Un axe C_n plus n axe C_2 répartis régulièrement dans un plan perpendiculaire à C_n , le Symbole D vient du mot "dièdre".

D_1 : équivalent à C_2 ;

D_2 : souvent désigné par V (de *vierergruppe* ; $D_2 \equiv V$).

5)-les groupes C_{nh} : Un axe C_n plus un plan σ_h perpendiculaire à C_n

C_{1h} : équivalent à C_s . EX ion $C_2H_2Cl_2$ transe N_2F_2 transe.

6)-les groupes D_{nh} :

Un axe C_n plus n axes C_2 perpendiculaires à C_n plus n plans σ_d passant par C_n et bissecteur des n C_2 ce groupe dérive donc de D_n avec en plus les n plans σ_d .

D_{1d} : ne peut exister, car σ_d n'a pas de sens s'il est tout seul ;

D_{2d} : s'écrit aussi V_d . EX l'allène $CH_2=C=CH_2$; Les plans contenant les $=CH_2$ étant perpendiculaire.

7)-le groupe D_{nh} :

Un axe C_n plus σ_v faisant entre eux un angle de $2\pi/2n$ comme dans C_{nv} , plus un plan σ_h normale C_n , Ces éléments de symétrie entretiennent aussi la présence de n C_2 qui sont les intersections de σ_v avec la σ_h .

D_{1h} : identique à C_{2v} ;

D_{2h} : s'écrit également V_h EX C_2H_4 plan ;

D_{3h} : les molécules planes NO_3^- , CO_3^{2-} ;

D_h : les modèles linéaires symétriques CO_2 .

8)-les groupes T :

Ce sont les groupes tétraédriques qui font partie des groupes cubiques, les groupes tétraédriques se subdivisent en trois groupes :

les groupe T : D_2 + quatre axes C_3 disposés comme dans le tétraèdre régulier EX le néopentane $C(CH_3)_4$; Ce groupe est donc de symétrie inférieure à celle du tétraèdre régulier.

-le groupe T_d : l'un des groupes les plus importants c'est celui du tétraèdre régulier (D_2), plus 4 C_3 plus 6 σ_d bissectant chaque paire de C_3 EX : NH_4^+ , CH_4 .

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

9)-le groupe O :

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

-le groupe O :

Les éléments de symétrie sont : $3C_4$ mutuellement perpendiculaires plus $4C_3$ respectivement de même orientation que le C_2 et le C_3 du tétraèdre .En conséquence le groupe O possède aussi $6C_2$ en plus des C_2 coïncidant avec les C_4 .Ce groupe est moins symétrique que l'octaèdre régulier.

-les groupe O_h : c'est le groupe de l'octaèdre régulier qui dérive du groupe O en lui ajoutant un centre d'inversion donc : $O + I \rightarrow O_h$

Ex : SF_6 , $Pt Cl^-$, ect

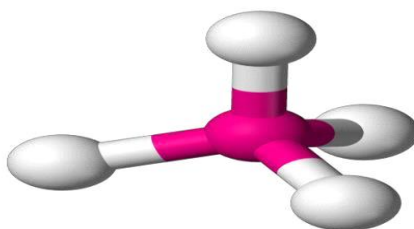
Tableau(2) : Les systèmes d'axes et de plans de symétrie des groupes ponctuels sont résumés dans le tableau suivant :

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

I-4-Molécules tétraédriques :

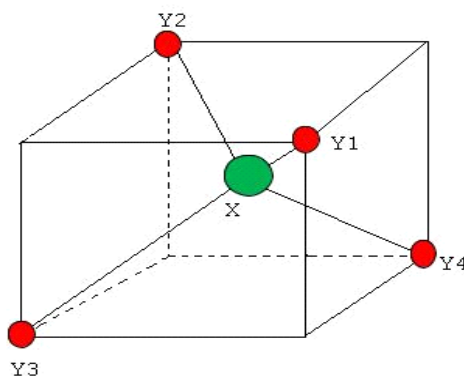
Une molécule tétraédrique est une molécule qui est constituée d'un atome central X , et d'un groupe de 4 atomes de Y (voir figure 7).

Figure(7) : Molécule tétraédrique



Sa configuration d'équilibre est un tétraèdre régulier, ou les atomes Y , occupent les sommets. La (figure 8) montre la disposition tétraédrique.

Figure(8) : Configuration d'équilibre de la molécule XY_4 .



Coordonnées des atomes Y : $Y_1 (a, a, a)$; $Y_2 (-a, -a, a)$; $Y_3 (a, -a, -a)$; $Y_4 (-a, a, -a)$

Une molécule XY_4 contient 5 atomes, elle a 15 degrés de liberté :

- 3 degrés de liberté correspondent à la translation de la molécule.
-
- 3 degrés de liberté à sa rotation autour de son centre d'inertie.
-
- 9 degrés de liberté restant correspondent aux vibrations de la molécule.

I.5. représentation d'un groupe et notions de caractères :

Considérons un groupe de symétrie \mathbf{G} quelconque contient g éléments de symétrie et k classe ($k \leq g$). L'opération de symétrie R peut être considérée comme un opérateur O_R transforme tout vecteur Ψ de n'importe quel espace fonctionnel F à un vecteur Ψ' de ce même espace ($O_R \Psi = \Psi'$). Supposons qu'une base de l'espace fonctionnel (Ψ_1, \dots, Ψ_n). On peut décrire l'effet de O_R sur tout vecteur de base :

$$O_R \Psi_k = \sum_{j=1}^n [D(R)]_{jk} \Psi_j$$

avec : $k=1, \dots, n$

Les coefficients $[D(R)]_{jk}$ peuvent s'écrire suivant une matrice carrée D à n ligne et n colonne. Le nombre $[D(R)]_{jk}$ est l'élément appartenant à la $j^{\text{ème}}$ ligne et la $k^{\text{ème}}$ colonne.

On dit que :

- L'ensemble des matrices de tous les éléments du groupe \mathbf{G} que c'est une **représentation** du groupe \mathbf{G} .
- Les fonctions Ψ_1, \dots, Ψ_n constituent **la base** de la représentation.
- Le nombre n de ces fonctions est **la dimension** de la représentation.

- La somme des éléments diagonaux (la trace) de la matrice représentant l'élément g du groupe est son **caractère** Noté $\chi(g)$ tel que :

$$\chi(g) = k \quad (I.4)$$

- La matrice de transformation identique est diagonale dans toutes les représentations. Ces éléments diagonaux sont égaux à 1.
-
- Le caractère χ est donc simplement égal à la dimension de la représentation.
-
- le group **G** possède exactement k représentations irréductibles $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_k$, dont les dimensions : k_1, k_2, \dots, k_k . Satisfont la relation :
-
-

$$k_1^2 + k_2^2 + \dots + k_k^2 = g \quad (I.5)$$

Théorie des caractères

soient :

$\chi_i^{(\mu)}$: Le caractère d'un élément appartenant à la classe k_i dans la représentation irréductible Γ_μ .

Le caractère $\chi_i^{(\mu)}$ des différentes représentations irréductibles satisfait les relations suivantes :

$$\sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{*(\mu)} \chi_i^{(\nu)} = g \delta_{\mu\nu} \quad (I.6)$$

où :

$\chi_i^{*(\mu)}$: Le Complexe conjugué de $\chi_i^{(\mu)}$.

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

G : Le nombre d'éléments de symétrie du groupe **G**.

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

$\chi_i^{(\nu)}$: Le caractère d'un élément de symétrie appartenant à la classe k_i dans la représentation Γ_ν .

$\delta_{\mu\nu}$: Le symbole de kronecker.

L'énumération des représentations irréductibles Γ_μ . Contenant dans une représentation réductible Γ est :

$$a_{\mu} = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{*(\mu)} \chi^{(\Gamma)} \quad (\text{I.7})$$

a_{μ} : Le nombre de fois où Γ_{μ} apparaît dans la représentation réductible Γ . [13]

La méthode des opérateurs de projection nous permet de déterminer une base qui sert à décomposer une représentation réductible comme suit :

$$P^{(\mu)} f_g^{(\nu)} = \frac{g}{n_{\mu}} \delta_{\mu\nu} \delta_{ig} f_i^{(\mu)} \quad (\text{I.8})$$

$$\text{tel que :} \quad P^{(\mu)} = \sum \chi^{*(\mu)}(g).g \quad (\text{I.9})$$

$P^{(\mu)}$: Opérateur de projection dans la base de la représentation irréductible Γ_{μ}

$f_g^{(\nu)}$: Vecteurs de base de la représentation irréductible Γ_{ν} .

$\chi_i^{*(\mu)}$: Le Complexe conjugué de $\chi_i^{(\mu)}$.

$\delta_{\mu\nu}, \delta_{ig}$: Symboles de kronecker.

$f_i^{(\mu)}$: Vecteurs de base de la représentation irréductible Γ_{μ} .

n_{μ} : La dimension de la représentation irréductible Γ_{μ} .

Le caractère d'une symétrie R dans Γ_0 est :

$$\chi_0(R) = \sum_{i=1}^{3n} [D_0(R)]_{ii} \quad (\text{I.10})$$

avec :

$[D_0(R)]_{ii}$: Définissent les éléments diagonaux d'une matrice à 3n colonnes et 3n lignes.

L'ensemble des matrices $[D_0(R)]$ représentant tous les éléments du groupe ponctuel de la molécule forme une représentation Γ du groupe ponctuel. [15]

Le caractère d'une symétrie R vérifie :

$$\chi_0(R) = n_R \chi_R \quad (\text{I.11})$$

où :

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

$$\chi(R) = 1 + 2\cos(\alpha) \quad \text{si } R = C(\alpha) \quad (\text{I.12})$$

$$\chi(R) = -1 + 2\cos(\alpha) \quad \text{si } R = S(\alpha) \quad (\text{I.13})$$

Le caractère $\chi_t(R)$ vaut :

$$\chi_t(R) = \chi_R \quad (\text{I.14})$$

Le tableau ci-dessous présente les caractères de quelques opérations de symétrie.

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

I-6- 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

$$a_{\mu} = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i k \chi_i^{\mu} \chi_i^r \quad (\text{I-1})$$

g : est l'ordre du groupe.

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

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

χ_i^r : 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).

Tableau (4): L'analyse de Γ_{vib}

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

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

χ_R : caractère correspondant à la symétrie R.

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

Exemple : réduction de la représentation de t_d de $^{12}\text{CD}_4$

Tableau(5): Table de caractères du groupe T_d .

T_d	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^r	9	0	1	-1	3

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

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

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

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

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

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

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 , $^{12}\text{CD}_4$ 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 $^{12}\text{CD}_4$ a 24 éléments de symétrie groupés en 5 classes conjuguées. Toutes les symétries de T_d laissent le noyau de carbone invariant mais déplacent un nombre n_R variable de noyaux D 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 C_3 autour des liaisons C-D qui ne laissent qu'un noyau D en sa position initiale (sans compter le noyau du carbone C) et pour lesquelles $n_R = 2$. les rotations C_2 autour des axes d'ordre 2 qui déplacent tous les noyaux D et pour lesquelles $n_R = 1$. Les rotations impropres S_4 autour des mêmes axes pour lesquelles $n_R = 1$. Les symétries σ_d par rapport aux plans contenant deux liaisons C-D qui laissent deux noyaux D invariants et pour lesquelles $n_R = 3$.

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

Caractères χ_{vib} pour les symétries du groupe T_d

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
n_R : nombres d'atomes non déplacées par l'opération R	5	2	1	1	3
χ_R : caractère de la symétrie R	3	3	-1	-1	1
χ_{vib} : caractères de la représentation Γ_{vib} de T_d	9	0	0	-1	3

À l'aide de la table de caractères du groupe T_d on décompose la représentation Γ_{vib} en quatre représentations irréductibles [15]

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

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 poliades bien définie, avec chaque poliade P_n défini par le nombre entier n en tant que :

$$n = 2(v_1 + v_3) + v_2 + v_4$$

Où le $v_i = 0, 1, 2, \dots$ ($i = 1$ à 4) sont les nombres quantiques vibrationnels. P_0 est l'état fondamental (GS). Chaque ensemble (v_1, v_2, v_3, v_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 [15].

Ainsi :

- Le niveau de base où tous les v_i sont nuls, est noté GS (Ground State) ou P_0
- La diade (v_2, v_4) sera notée P_1
- La pentade $(2v_4, v_2+v_4, v_1, 2v_2, v_3)$ sera notée P_2
- L'octade $(3v_4, v_2+2v_4, v_1+v_4, v_3+v_4, 2v_2+v_4, v_1+v_2, v_2+v_3, 3v_2)$ 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 $O(3) \supset T_d$ [16].

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:

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

L'énergie correspondante s'écrit :

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

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

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

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

$$\psi = \psi_t \psi_s \psi_{rv} \quad (\text{II. 6})$$

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.

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:

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

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 :

$$P_\alpha = \sum_{k,l} \zeta_{k,l}^\alpha Q_k P_l \quad (\text{II} \cdot 8)$$

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

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

ζ_{kl}^α : 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.

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

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

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

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 où 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 $\psi_{v_s}, \psi_{v_s, l_s}, \psi_{v_s, l_s, m_s}$

où,

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

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

ψ_{v_s, l_s, m_s} : sont les fonctions d'onde de l'oscillateur triplement dégénérée

II.1.3.2 l'Hamiltonien rotationnels :

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

$$H_r = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{J_{\alpha\alpha}^2}{I_{\alpha\alpha}^e} \quad (\text{II. 14})$$

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

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

L'énergie rotationnelle pour une molécule toupie sphérique

$$E_r = B_e J(J + 1) \quad (\text{II. 15})$$

Où $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\alpha\alpha}^e}$ est 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.

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 T_d** . [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 **R** et d'opérateurs vibrationnels **V** , s'écrivant d'une manière générale par:

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

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 **T_d**, donc de symétrie **A₁** . Ils sont aussi hermétique, et invariant dans un renversement du temps. Le

degré de ces opérateurs par rapport aux variables $Q_{sr} , p_{sr} , p_{\alpha}$

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

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

II.2.1-1 opérateur rotationnels :

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

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

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

p_{α} , il représente des tenseurs sphériques irréductibles de rang K .

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

Γ = désigne la symétrie des représentations.

n = distingue les représentations de même symétrie

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

II.2.1-2 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 T_d de l'oscillateur s .

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

$C=A_1$ pour $s=1$ et $\sigma=1$

$C=E$ pour $s=2$ et $\sigma=1,2$

$C=F_2$ pour $s=3$ ou 4 et $\sigma=1, 2,3$

En couplant n_s opérateurs $a_s^{+ (C)}$, on obtient un opérateur de création de symétrie Γ_1 noté $a_{n_s}^{(\alpha_1, \Gamma_1)}$

$$a_{n_s}^{(\alpha_1, \Gamma_1)} = \left[\frac{a^{+c} \otimes a^{+c} \otimes a^{+c} \otimes \dots \otimes a^{+c}}{n_s \text{ opérateurs}} \right] (\alpha_1, \Gamma_1) \quad (\text{II. 24})$$

En couplant m_s opérateurs $a_s^{(c)}$, on obtient un opérateur d'annihilation de symétrie Γ_2 noté $a_{m_s}^{(\alpha_2, \Gamma_2)}$

$$a_{m_s}^{(\alpha_2, \Gamma_2)} = \left[\frac{a^c \otimes a^c \otimes a^c \otimes \dots \otimes a^c}{m_s \text{ opérateurs}} \right] (\alpha_2, \Gamma_2) \quad (\text{II. 25})$$

-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

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

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

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

II.2.1-3- 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 XY₄ 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] :

$$T_{\{n_s | m_s\}}^{\Omega(kg, n\Gamma)_{\Gamma_1 \Gamma_2}} = (R^{\Omega(k, n\Gamma)} \otimes (-1)^k V_{\{n_s | m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma)})^{A1} \quad (\text{II. 28})$$

Le degré de ces opérateurs est :

$$d = \Omega + \sum (n_s + m_s) \quad (\text{II. 29})$$

II.2.3- 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 :

$$H = \sum t_{\{n_s | m_s\}}^{\Omega(kg, n\Gamma)_{\Gamma_1 \Gamma_2}} \cdot T_{\{n_s | m_s\}}^{\Omega(kg, n\Gamma)_{\Gamma_1 \Gamma_2}} \quad (\text{II. 30})$$

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

$$T_{\{n_s | m_s\}}^{\Omega(kg, n\Gamma)_{\Gamma_1 \Gamma_2}} = (R^{\Omega(k, n\Gamma)} \otimes (-1)^k V_{\{n_s | m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma)})^{A1} \quad (\text{II. 31})$$

où B : est donné par [19] :

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

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'écrivent en fonction de p paramètres t_j ($j=1, \dots, p$) de la façon suivante :

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

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, y_n^0), on peut toujours écrire

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

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 :

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

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

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

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

$$\frac{\partial(\sum e_i^2)}{\partial \beta_l} = 0 \quad \forall \quad l = 1 \dots \dots p \quad (\text{III.5})$$

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

et l'équation (II.5) devient :

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

Sous forme matricielle cette dernière équation peut s'écrire :

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

d'où on tire la matrice des paramètres :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 :

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

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

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

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 indique 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.

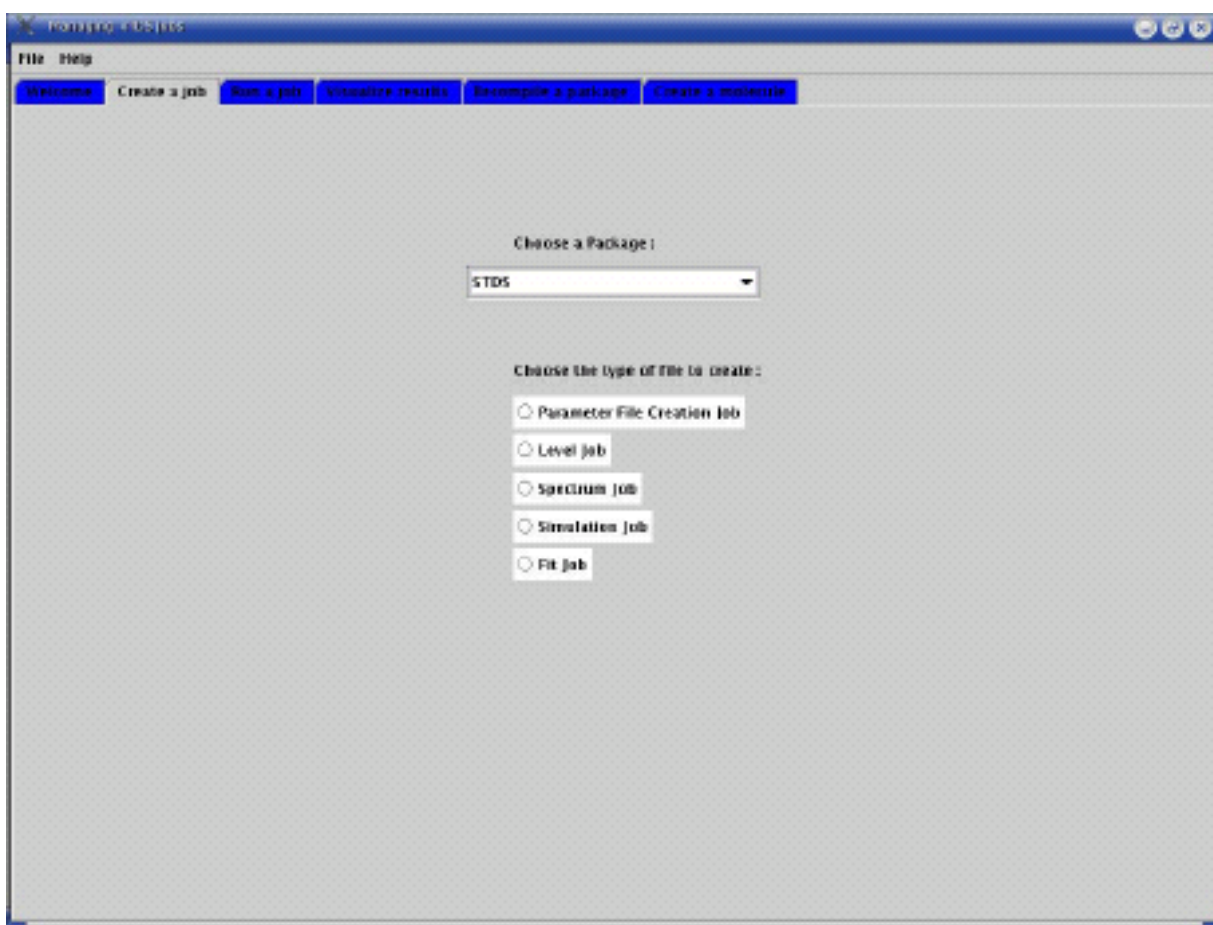


image 1 : première fenêtre de l'exécution de XTDS

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- Fmin (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.

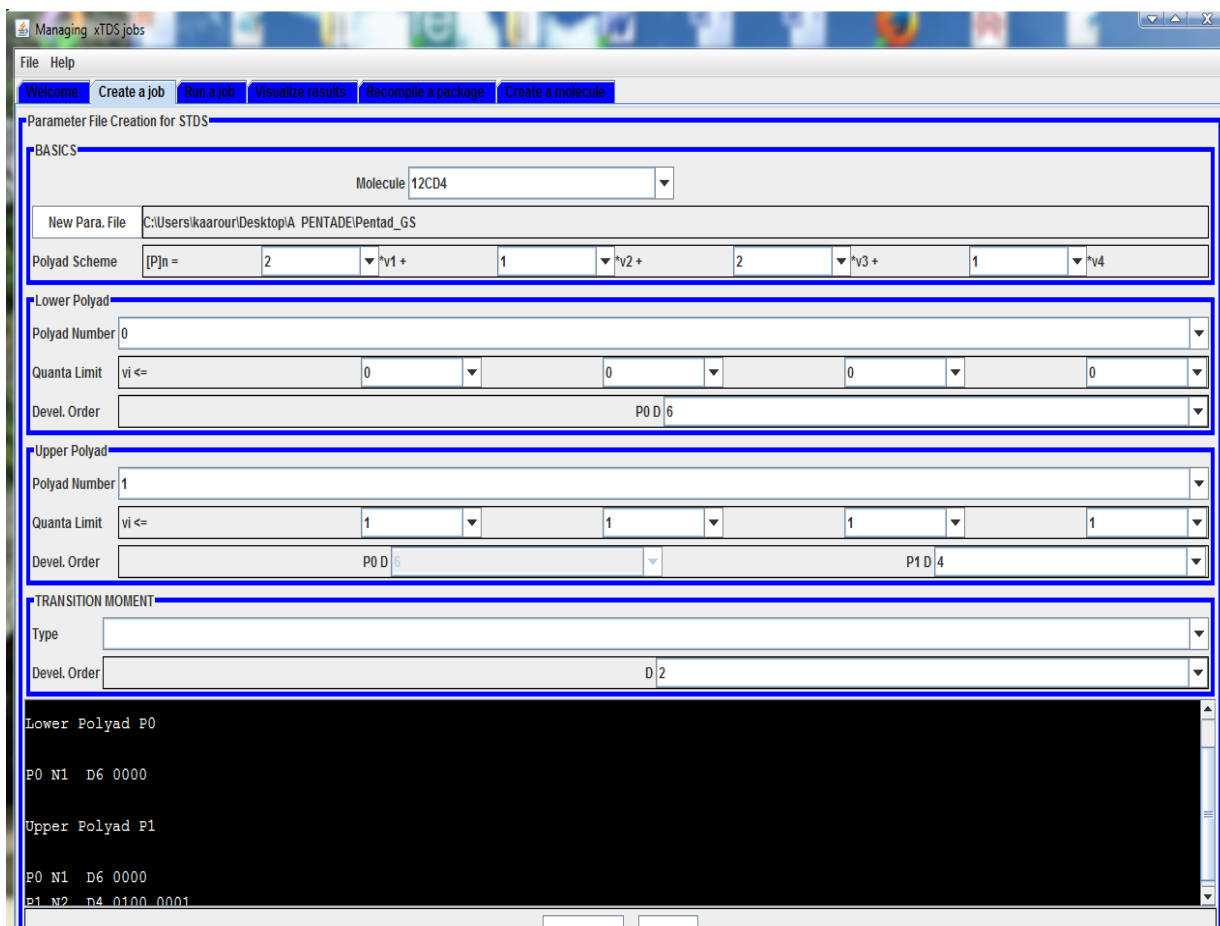


image 2 :deuxième fenêtre de l'exécution de XTDS

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

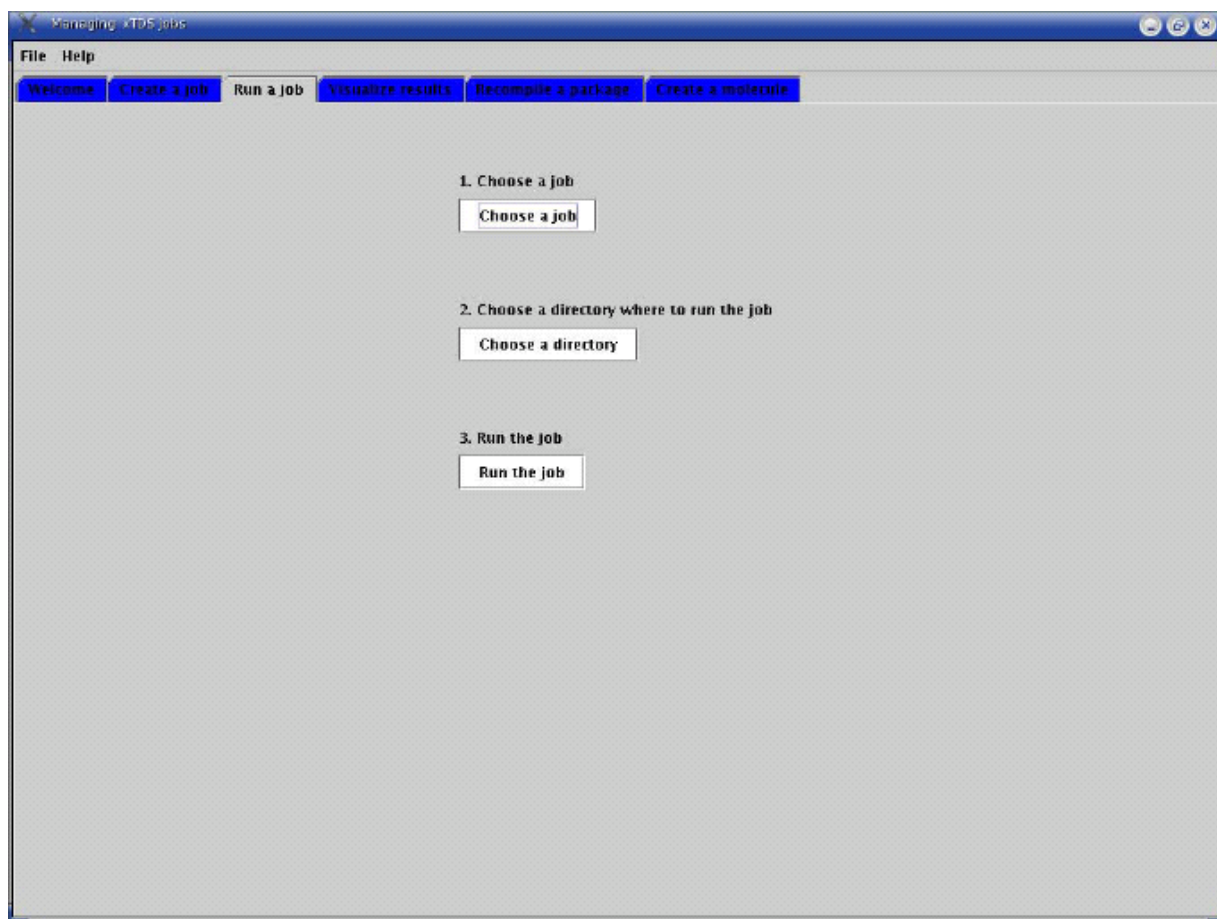


image 3 : troisième fenêtre de l'exécution de XTDS

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'entrée) (job-spe-) son exécution permet d'obtenir :

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

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

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

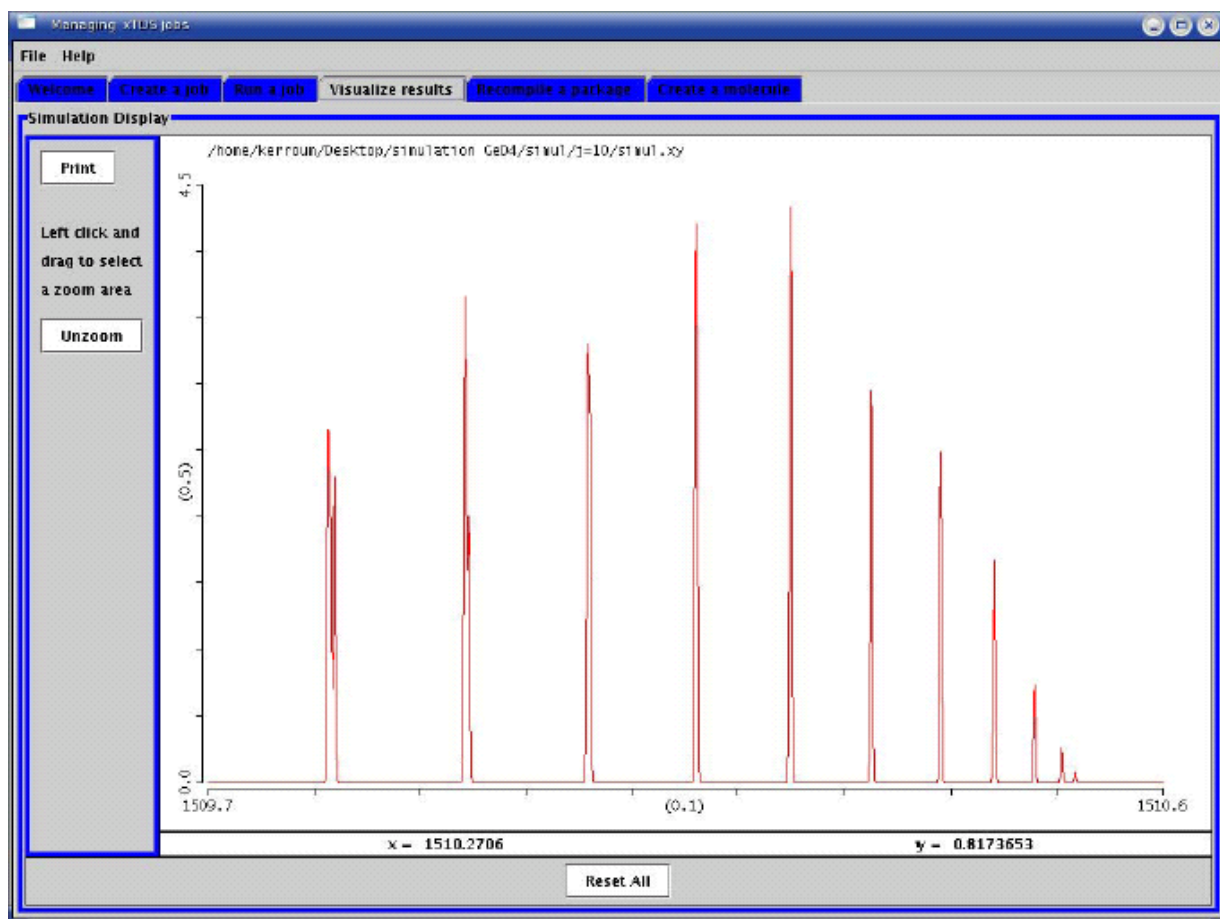


image (4) :quatrième fenêtre de l'exécution de XTDS

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 la 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 .

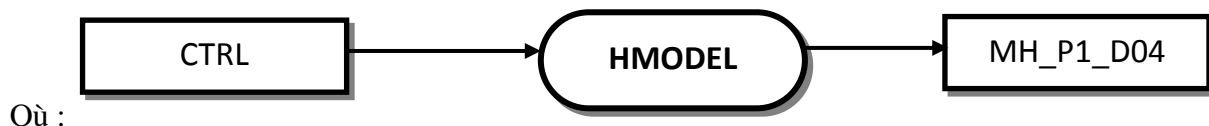
Où :

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 :



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

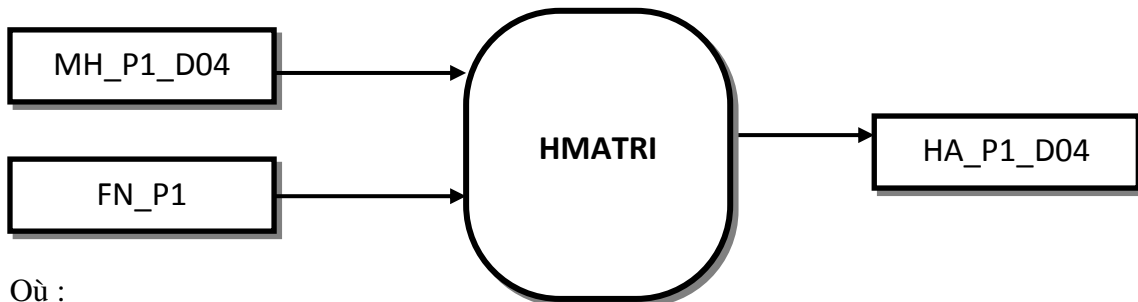
A partir de la formule suivant :

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \left[\Psi_r(j, n'' C_r'') \otimes \Psi_v(C_v'') \right]^{(C)} \middle| T_{\{n_s\} \{m_s\}}^{\Omega(k, n\Gamma)} \middle| \left[\Psi_r(j, n' C_r') \otimes \Psi_v(C_v') \right]^{(C)} \right\rangle = \\
 & \frac{1}{\sqrt{I}} (-1)^{\Gamma + C + C_r' + C_r''} \begin{pmatrix} C_v' & C_r' & C \\ C_r'' & C_v'' & \Gamma \end{pmatrix} \left\langle \Psi_r(j, n'' C_r'') \middle| R^{\Omega(k, n\Gamma)} \middle| \Psi_r(j, n' C_r') \right\rangle \\
 & \left\langle \Psi_v(C_v'') \middle| V^{(\Gamma)} \middle| \Psi_v(C_v') \right\rangle
 \end{aligned} \quad (\text{III-13})$$

.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

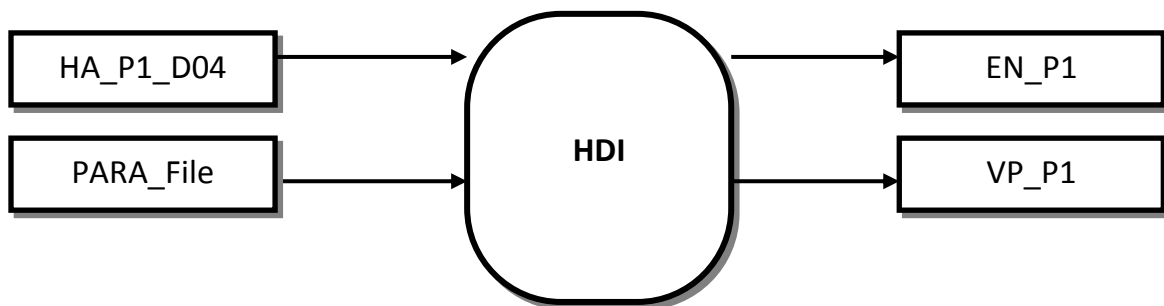
Nuls de l'hamiltonien rovibrationnel.

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.

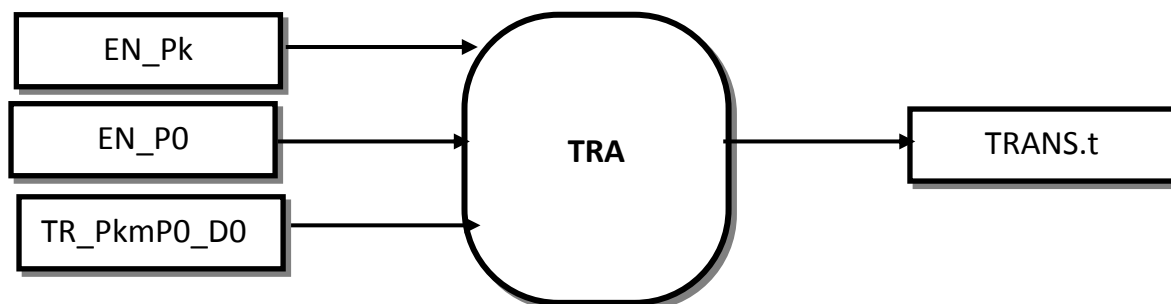
III.3.5. Programme de calcul du spectre (fréquences et moment de transition)

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_P0 : 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_PkmP0_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 :

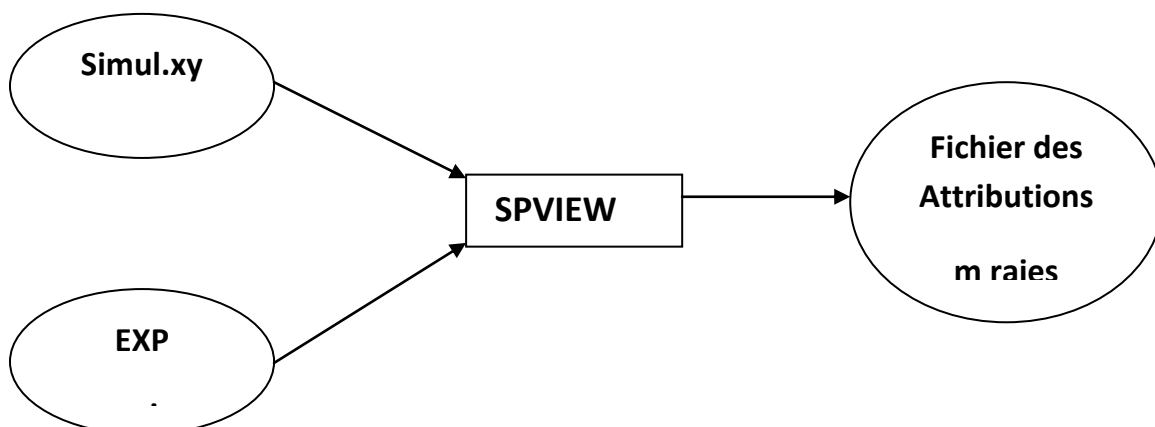
Un spectre expérimental non réattribué, ne contient en général, pour chaque raie, que la fréquence et l'intensité. La précision expérimentale sur chaque raie peut aussi être délivrée dans le spectre expérimental, où en général, elle sera utilisée dans l'expression du poids statistique.

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 au 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 ν_s sont nuls ($\nu_1 ; \nu_2 ; \nu_3 ; \nu_4$) = (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.

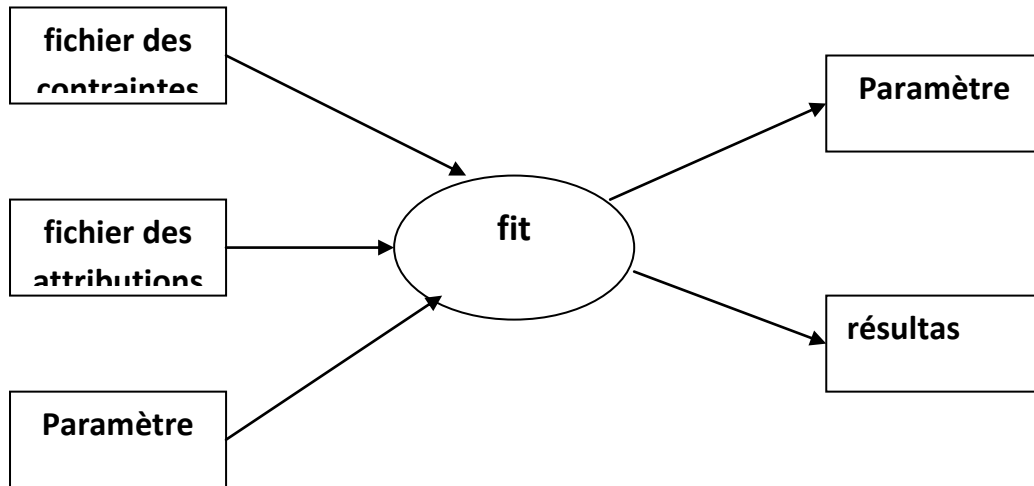
Le " - " oblige le programme d'analyse à ne pas
Prendre en charge la raie.

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.

IV. ANALYSE DES POSITIONS DES RAIES

IV.1. Données expérimentales :

Le spectre infrarouge relatif aux différentes bandes des molécules XY_4 est généralement enregistré à l'aide du spectromètre à transformée de Fourier. Après préparation de l'échantillon, il est soumis à une irradiation lumineuse polychromatique. Les échanges d'énergies entre les molécules de l'échantillon et le champ électromagnétique se feront non seulement en quanta mais aussi si les deux phénomènes sont en résonance.

Macroscopiquement chaque raie absorbée a une fréquence et une intensité, qui se traduit, microscopiquement par une transition entre un niveau d'énergie inférieur vers un niveau d'énergie supérieure. Cette transition n'est possible que si les règles de sélection rovibrationnelles sont satisfaites.

Lors d'un précédent travail, A. Valentin et al [23] ont enregistré et analysé les nombres d'ondes des raies de transitions entre la diade et le niveau de base GS. Dans cette étude et puisque A. Valentin et al [23] n'avaient pas en leurs possessions des données expérimentales sur les transitions GS-GS, il était obligé de fixer les paramètres relatifs au niveau de base et de déterminer ceux relatifs à la diade.

À partir de cette étude, et parce que SPVIEW permet de tracer (à partir d'un fichier expérimental contenant les nombres d'onde et les intensités) une ligne verticale "Pick" (représentant la raie expérimentale), nous comparons ces raies expérimentales aux raies calculées, ce qui nous permet d'attribuer 520 raies relatives à la bande ν_4 de la molécule ($^{12}\text{CD}_4$).

Ce fichier de 520 raies constitue notre première source de données expérimentales.

Dans notre étude, nous nous sommes proposés de déterminer les paramètres relatifs à la bande ν_4 , tout en fixant les 10 paramètres du niveau de base GS [24,25,26].

IV.2 THEORIE: Modèle tensoriel de l'Hamiltonien :

La molécule $^{12}\text{CD}_4$, et comme toutes les molécules tétraédriques possède les modes de vibration stretching $\nu_1(A_1)/\nu_3(F_2)$ et bending $\nu_2(E)/\nu_4(F_2)$. Les modes $\nu_3(F_2)$ et $\nu_4(F_2)$ sont

triplement dégénérés tandis que le mode $\nu_2(E)$ est doublement dégénéré et le mode $\nu_1(A_1)$ est non dégénéré.

Comme avec toutes les molécules tétraédriques XY_4 , $^{12}CD_4$ possède les modes stretching $\nu_1(A_1)$ et $\nu_3(F_2)$ et les modes bending $\nu_2(E)$ et $\nu_4(F_2)$. Le mode $\nu_1(A_1)$ est un oscillateur non dégénéré, tandis que le mode $\nu_2(E)$ est doublement dégénéré et que les deux modes $\nu_3(F_2)$ et $\nu_4(F_2)$ sont triplement dégénérés. Les fréquences fondamentales présentent une relation approximative simple: $\nu_1(A_1) \simeq \nu_3(F_2) \simeq 2\nu_2(E) \simeq 2\nu_4(F_2)$, et cette relation conduit à une structure polyad bien définie, chaque polyad P_n défini par le entier n comme:

$$n = 2(\nu_1 + \nu_3) + \nu_2 + \nu_4 \quad (IV-1)$$

où $\nu_i = 0, 1, 2, \dots$ ($i = 1$ à 4) sont les nombres quantiques vibrationnels. P_0 est l'état fondamental (GS) ou Monad. Chaque ensemble de nombres quantiques vibrationnels (c'est-à-dire $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$) définit un niveau vibratoire. En raison de la dégénérescence de trois des vibrations normales, chaque niveau vibratoire contient un certain nombre de sous-niveaux vibrationnels, dont les symétries peuvent être déterminées au moyen de méthodes théoriques de groupe [15].

Le modèle théorique utilisé dans cet article est basé sur le formalisme tensoriel tétraédrique développé à Dijon, en France. Les détails concernant les notations et les constructions des opérateurs sont décrits dans les références. [11 ,12 ,16,27,28,29,30]

Considérons une molécule XY_4 pour laquelle les niveaux de vibration sont regroupés dans une série de polyads P_k ($k = 0, \dots, n$) tels que définis ci-dessus. Si l'étude est dans un schéma polyad, l'opérateur Hamiltonien effectif peut être construit sous la forme suivante:

$$\tilde{H} = \tilde{H}_{\{P_0\}} + \tilde{H}_{\{P_1\}} + \dots + \tilde{H}_{\{P_k\}} \quad (IV-2)$$

Dans ce travail, où la bande isolée ν_4 sera étudiée, nous utilisons l'Hamiltonien effectif suivant:

$$\tilde{H}^{(\nu_3)} = \tilde{H}_{\{GS\}}^{(\nu_4)} + \tilde{H}_{\{\nu_4\}}^{(\nu_4)} \quad (IV-3)$$

Chaque terme de cette dernière équation est défini par [19-23]:

$$\tilde{H} = \sum_{\text{tous les indices}} \tilde{t}_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}} T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}} \quad (\text{IV-4})$$

$\tilde{t}_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}}$ sont les paramètres effectifs de l'Hamiltonien, et qui sont déterminés par l'analyse des données expérimentales et les $T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}}$ sont les opérateurs rovibrationnels.

L'ordre de développement est définie par :

$$\Omega_H = \Omega + \Omega_v - 2 \quad (\text{IV-5})$$

Où Ω_v est le degré dans les opérateurs d'annihilation de de création.

Pour déterminer les fonctions propres, il est commode de diagonaliser numériquement la matrice de l'Hamiltonien effectif :

$$\tilde{H}^{eff} | \psi_{\sigma}^{j, \alpha} \rangle = E | \psi_{\sigma}^{j, \alpha} \rangle \quad (\text{IV-6})$$

$\alpha=1, 2, \dots$ est le nombre des fonctions d'ondes dans le même bloc J.

Afin de calculer les intensités de transition (comme dans le cas, par exemple, de la spectroscopie d'absorption infrarouge), l'opérateur du moment dipolaire est développé de la même manière que pour l'Hamiltonien. Dans ce travail en utilisant un moment dipolaire développé à l'ordre zéro avec les mêmes méthodes .

IV.3.Analyse de ν_4 -GS

$\tilde{H}_{\{GS\}}^{(\nu_4)}$ et $\tilde{H}_{\{\nu_4\}}^{(\nu_4)}$ sont développés aux ordres 6 et 6 respectivement. la bande froide ν_4 est étudiée dans ce travail, est ceci en utilisant une source de donnée enregistré à Wuppertal (Source: La source de donnée est le Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne, Dijon, France). Le développement de l'Hamiltonien effectif $\tilde{H}^{(\nu_4)}$ donne 37 paramètres $\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_v\Gamma_{v'}}$, parmi lesquels 10 sont relatifs au niveau de base GS. Ces paramètres sont déterminés par l'analyse des positions des raies expérimentales.

Dans ce travail nous utilisons SPVIEW (pour les attributions) et XTDS (pour les analyses) [25]. SPVIEW est une application multiplateforme Java qui nous permet, d'une part de visualiser des spectres expérimentaux et simulés à haute résolution (format ASCII), et d'autres parts, de pouvoir attribuer des raies.

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

Avec les logiciels inclus dans XTDS, nous avons analysés les 520 données expérimentales, et parmi les 37 paramètres du type $\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}}$ utilisés dans le développement de l'Hamiltonien effectif $\tilde{H}^{(\nu_4)}$, 26 paramètres sont déterminés.

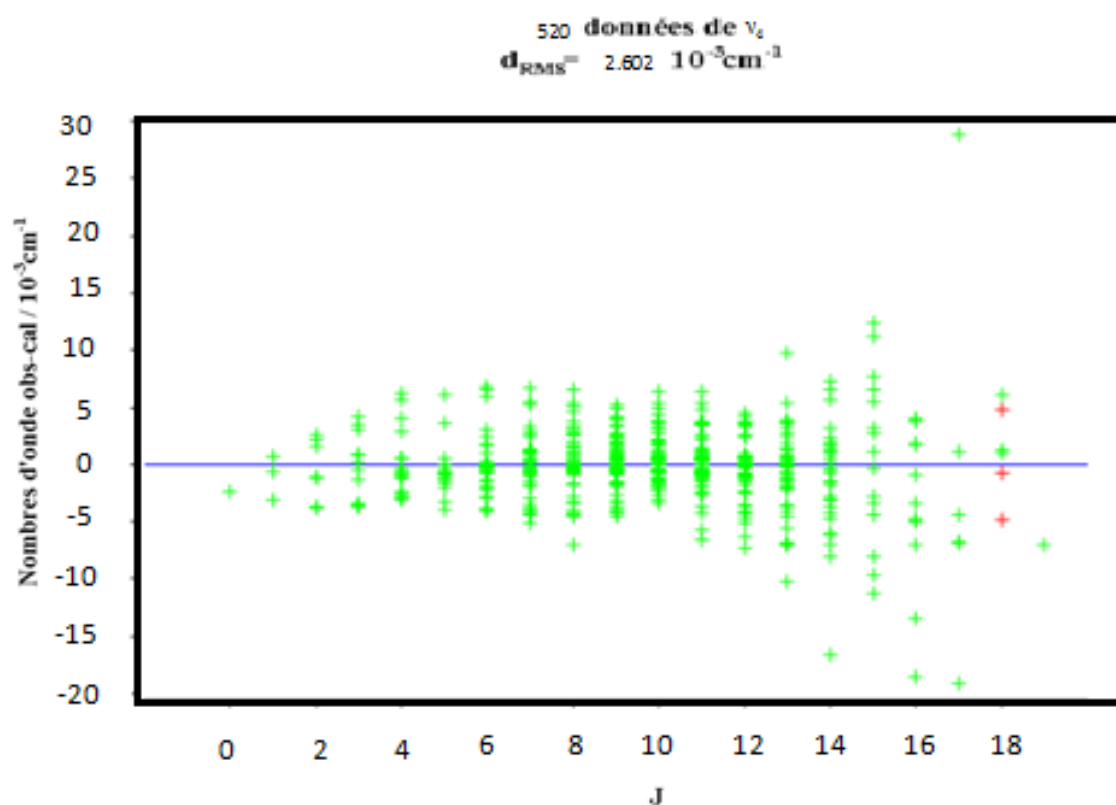
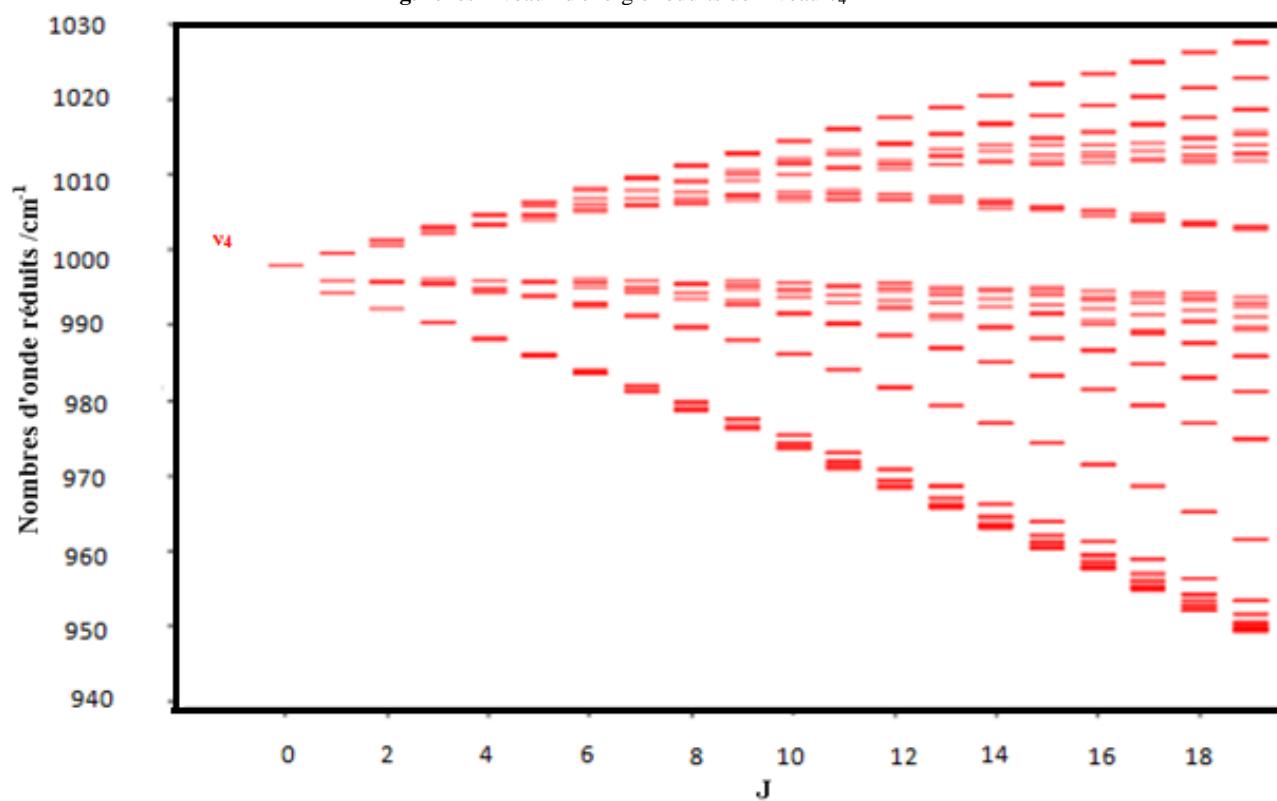
Un nombre total de $N = 520$ positions de raies expérimentales a été utilisé. La méthode des moindres carrés non linéaire minimise la déviation standard:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\tilde{\nu}_i^e - \tilde{\nu}_i^c}{\Delta \tilde{\nu}_i^e} \right)^2} \quad (\text{IV-7})$$

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

La Figure 1 montre les différences entre positions de raies observées et calculées pour les différentes Transitions de la bande ν_4 , et la figure 2 montre les niveaux d'énergies supérieurs réduits pour la bande froide ν_4 définis par :

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{red}^c &= \tilde{\nu}^c - \sum_{\Omega} t_{\{GS\}\{GS\}}^{\Omega(0,0A_1)A_1A_1} (J(J+1))^2 \\ &= \frac{E}{hc} - B_0 J(J+1) + D_0 J^2(J+1)^2 - \dots \end{aligned} \quad (\text{IV-8})$$

Fig. 1. L'écart des raies calculées-observées et statistiques des différentes transitions de ν_4 .Fig. 2. Les niveaux d'énergie réduits de niveau ν_4 

XTDS permet d'ajuster les paramètres de l'Hamiltonien, en utilisant des données attribuées par "SPVIEW". A partir du spectre expérimental, on a déterminé l'ensemble des paramètres (Tab 01) de l'Hamiltonien relatif à la bande ν_4 -GS de la molécule $^{12}\text{CD}_4$, à l'ordre 6 pour le niveau GS et à l'ordre 6 pour le niveau ν_4 . D'où 10 paramètres relatifs au niveau GS et 27 autres relatifs au niveau ν_4 . En utilisant le logiciel SPVIEW développé à Dijon, nous avons attribué 520 raies expérimentales, qui nous ont permis de déterminer parmi les 27 relatifs au niveau ν_4 , 26 paramètres avec un $\text{EQM}=2.602 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

L'ensemble des paramètres sont regroupés dans le tableau 01, où la 1^{ère} colonne correspond au nombre de paramètre, la 2^{ème} contient les caractéristiques rovibrationnelles de chaque paramètre et les autres colonnes contiennent les valeurs des paramètres pour différents ordre de développement (4, 5 et 6 respectivement) où la déviation standard est indiquée entre parenthèses.

Notons ici que lorsqu'on donne la valeur (0.*), cela veut dire que, ce paramètre a été éliminé car sa valeur est nulle. Les dix premiers paramètres t_i ($t_i=1, 2, \dots, 10$) sont relatifs au niveau de base GS et sont fixés, durant l'analyse, aux valeurs de la référence [24].

Tableau 1: Valeurs des paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande ν_4 de $^{12}\text{CD}_4$, avec $J_{\text{sup}} \leq 20$.

i	$\Omega(K,n\Gamma)$	$n_s \Gamma_1$	$m_s \Gamma_2$	Γ	Hmn	Value/cm ⁻¹	St.Dev./cm ⁻¹
1	2(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	02	0.26327202000E+01	0.0000000E+00
2	4(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	04	-0.27566000000E-04	0.0000000E+00
3	4(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	04	-0.74567790000E-06	0.0000000E+00
4	6(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	06	0.69400000000E-09	0.0000000E+00
5	6(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	06	-0.20080100000E-10	0.0000000E+00
6	6(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1	06	-0.64303000000E-11	0.0000000E+00
7	8(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	08	0.10400000000E-12	0.0000000E+00
8	8(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	08	-0.52420000000E-15	0.0000000E+00
9	8(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1	08	-0.34680000000E-15	0.0000000E+00
10	8(8,0A1)	0000A1	0000A1	A1	08	-0.28940000000E-16	0.0000000E+00
11	0(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	20	0.99787317264E+03	0.3458777E-03
12	1(1,0F1)	0001F2	0001F2	F1	21	0.37713724959E+01	0.2799035E-03
13	2(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	22	-0.44623624673E-01	0.1281279E-04
14	2(2,0E)	0001F2	0001F2	E	22	0.63301876559E-01	0.3286876E-04
15	2(2,0F2)	0001F2	0001F2	F2	22	-0.62962900001E-01	0.2504223E-04
16	3(1,0F1)	0001F2	0001F2	F1	23	0.10708668428E-02	0.2408806E-05
17	3(3,0F1)	0001F2	0001F2	F1	23	0.86178877642E-03	0.1671327E-05
18	4(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	24	0.29175119709E-04	0.1283557E-06
19	4(2,0E)	0001F2	0001F2	E	24	0.19090928919E-04	0.2191310E-06
20	4(2,0F2)	0001F2	0001F2	F2	24	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
21	4(4,0A1)	0001F2	0001F2	A1	24	0.97649041105E-05	0.7193474E-07
22	4(4,0E)	0001F2	0001F2	E	24	0.27995954360E-04	0.2421560E-06
23	4(4,0F2)	0001F2	0001F2	F2	24	0.39743119101E-05	0.1711851E-06
24	5(1,0F1)	0001F2	0001F2	F1	25	0.64769245801E-07	0.7366684E-08
25	5(3,0F1)	0001F2	0001F2	F1	25	0.44329800498E-06	0.1200582E-07
26	5(5,0F1)	0001F2	0001F2	F1	25	0.16651992825E-06	0.1211920E-07
27	5(5,1F1)	0001F2	0001F2	F1	25	-0.60187791045E-06	0.7464739E-08
28	6(0,0A1)	0001F2	0001F2	A1	26	-0.23594518122E-07	0.3875189E-09
29	6(2,0E)	0001F2	0001F2	E	26	0.12424898236E-07	0.4364333E-09
30	6(2,0F2)	0001F2	0001F2	F2	26	0.46711808651E-08	0.3399782E-09
31	6(4,0A1)	0001F2	0001F2	A1	26	0.82128362827E-08	0.8276510E-10
32	6(4,0E)	0001F2	0001F2	E	26	0.15550084241E-07	0.3577992E-09
33	6(4,0F2)	0001F2	0001F2	F2	26	0.85750178172E-08	0.5484465E-09
34	6(6,0A1)	0001F2	0001F2	A1	26	-0.28938501483E-08	0.7139185E-10
35	6(6,0E)	0001F2	0001F2	E	26	-0.13302747455E-08	0.3567859E-09
36	6(6,0F2)	0001F2	0001F2	F2	26	0.13896213432E-07	0.4296603E-09
37	6(6,1F2)	0001F2	0001F2	F2	26	-0.16151243402E-08	0.3697767E-09

Avec ces paramètres ($\Omega_{\text{max}}=6$), qui sont déterminés avec une déviation standard de 2,670. 10^{-3} cm^{-1} , nous avons fait un calcul du spectre complet de $^{12}\text{CD}_4$ jusqu'à $J \leq 20$ de la bande froide ν_4 . 2858 transitions calculées à $T=78 \text{ °K}$

XTDS et SPVIEW., qui permettent de simuler des spectres, nous ont permis de vérifier et de comparer le spectre expérimental au spectre simulé pour différentes régions de la bande froide ν_4 de $^{12}\text{CD}_4$. La figure 3 illustre quelques comparaisons entre les deux spectres calculé et expérimental, et les 520 données expérimentales comparées avec les raies calculées sont reportée dans la Tableau 2.

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

Fig.3. Comparaison entre spectre expérimental et spectre simulé.

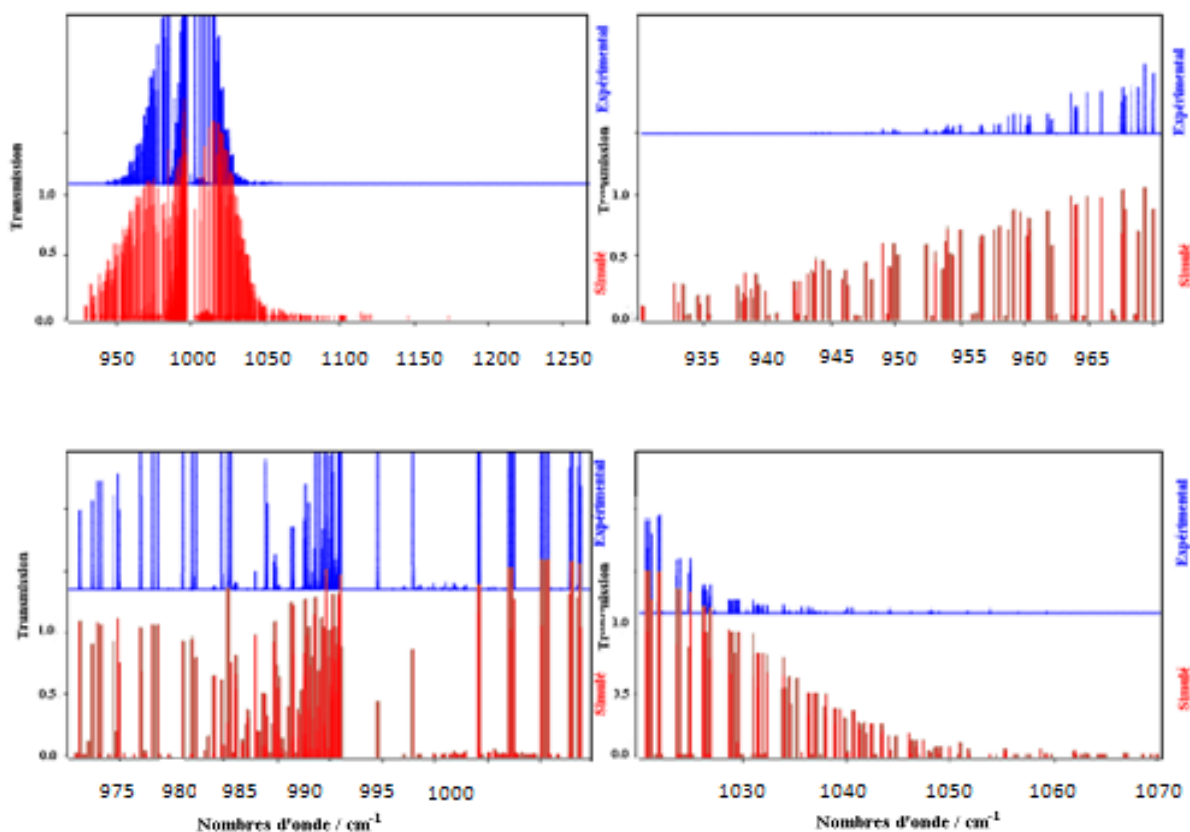


Tableau 2: Les 520 raies expérimentales attribuées comparées aux raies calculées de ν_4 de $^{12}\text{CD}_4$.

exp Nombre d'onde exp. / 10^{-3}cm^{-1}	$\sigma_{\text{exp}} - \sigma_{\text{cal}}$ / 10^{-3}cm^{-1}	σ_{cal} Nombre d'onde cal. / 10^{-3}cm^{-1}	E_{sup} Niveaux d'énergie sup. / 10^{-3}cm^{-1}	Caractéristiques Rovibrationnelle s des niveaux inférieures			Caractéristiques Rovibrationnelle s des niveaux supérieures			Branches
				J_{inf}	C	N	J_{sup}	C	N	
992.605900	0.657	992.605243	997.870573	1	F1	1	0	F2	1	P
999.494200	-2.375	999.496575	999.496575	0	A1	1	1	A2	1	R
989.155800	2.591	989.153209	1004.948498	2	E	1	1	E	1	P
988.944300	1.603	988.942697	1004.738052	2	F2	1	1	F1	1	P
984.836600	0.779	984.835821	1016.424887	3	A2	1	2	A1	1	P
995.712700	-1.139	995.713839	1011.509128	2	E	1	2	E	1	Q
995.895000	-1.090	995.896090	1011.691445	2	F2	1	2	F1	1	Q
1001.078000	2.177	1001.075823	1016.871178	2	F2	1	2	F1	2	Q
1002.818200	-3.103	1002.821303	1008.086633	1	F1	1	2	F2	1	R
985.615400	3.439	985.611961	1017.200439	3	F1	1	2	F2	2	P
996.167900	-0.431	996.168331	1027.757397	3	A2	1	3	A1	1	Q
982.244300	5.699	982.238601	1034.881070	4	A1	1	3	A2	1	P
1006.093000	-3.888	1006.096888	1021.892178	2	E	1	3	E	1	R
981.683600	2.934	981.680666	1034.323919	4	E	1	3	E	2	P
1006.045100	-3.729	1006.048829	1021.844184	2	F2	1	3	F1	1	R
990.252100	-3.344	990.255444	1021.844184	3	F2	1	3	F1	1	Q
1002.078300	0.819	1002.077481	1033.666221	3	F2	1	3	F1	3	Q
974.569000	-0.734	974.569734	1027.213966	4	F2	1	3	F1	2	P
981.022600	0.611	981.021989	1033.666221	4	F2	1	3	F1	3	P
995.257900	-1.290	995.259190	1026.847668	3	F1	1	3	F2	1	Q
1002.986000	4.163	1002.981837	1034.570315	3	F1	1	3	F2	2	Q
981.931400	4.011	981.927389	1034.570315	4	F1	1	3	F2	2	P
1009.086000	-3.658	1009.089658	1040.678724	3	A2	1	4	A1	1	R
994.414400	-1.177	994.415577	1047.058046	4	A1	1	4	A2	1	Q
994.967500	-0.989	994.968489	1047.611742	4	E	1	4	E	1	Q
1003.540500	0.591	1003.539909	1056.183162	4	E	1	4	E	2	Q
968.652200	-1.357	968.653557	1047.611742	5	E	1	4	E	1	P
977.225500	0.523	977.224977	1056.183162	5	E	1	4	E	2	P
1009.208000	-3.595	1009.211595	1040.800334	3	F2	1	4	F1	1	R
1017.105300	35.190	1017.070110	1048.658850	3	F2	1	4	F1	2	R
996.013800	-0.818	996.014618	1048.658850	4	F2	1	4	F1	2	Q
978.126300	3.547	978.122753	1057.078656	5	F2	1	4	F1	3	P
1009.314600	-3.692	1009.318292	1040.906770	3	F1	1	4	F2	1	R
1003.280800	-0.370	1003.281170	1055.924096	4	F1	1	4	F2	3	Q
1004.871000	6.203	1004.864797	1057.507723	4	F1	1	4	F2	4	Q
976.964800	-0.688	976.965488	1055.924096	5	F1	2	4	F2	3	P
978.558800	6.098	978.552702	1057.507723	5	F1	1	4	F2	4	P
974.379600	3.026	974.376574	1084.900100	6	A2	1	5	A1	1	P
1012.573300	-2.795	1012.576095	1065.218564	4	A1	1	5	A2	1	R
972.482900	-2.829	972.485729	1083.015509	6	A1	1	5	A2	2	P
1012.359600	-2.964	1012.362564	1065.005817	4	E	1	5	E	1	R
995.669700	-0.868	995.670568	1074.628753	5	E	1	5	E	2	Q
974.938700	6.477	974.932223	1085.454180	6	E	1	5	E	3	P
1012.136000	-2.495	1012.138495	1064.782726	4	F2	1	5	F1	1	R
1004.882300	0.042	1004.882258	1083.838161	5	F2	1	5	F1	3	Q
962.437500	-0.169	962.437669	1072.965365	6	F2	2	5	F1	2	P
973.310400	-0.065	973.310465	1083.838161	6	F2	2	5	F1	3	P
974.822200	5.925	974.816275	1085.338622	6	F2	1	5	F1	4	P
1012.446200	-3.042	1012.449242	1065.092169	4	F1	1	5	F2	1	R
1022.198600	-1.000	1022.199600	1074.842526	4	F1	1	5	F2	3	R
1030.764300	-2.352	1030.766652	1083.409578	4	F1	1	5	F2	4	R
993.675900	-0.324	993.676224	1072.631246	5	F1	1	5	F2	2	Q
995.883100	-0.817	995.883917	1074.842526	5	F1	2	5	F2	3	Q
962.102300	-0.143	962.102443	1072.631246	6	F1	1	5	F2	2	P
972.878800	-1.976	972.880776	1083.409578	6	F1	1	5	F2	4	P
992.932400	1.688	992.930712	1103.454238	6	A2	1	6	A1	1	Q
1006.821800	2.485	1006.819315	1117.342841	6	A2	1	6	A1	2	Q

956.108900	1.339	956.107561	1103.454238	7 A2	1	6 A1	1 P
969.998700	2.536	969.996164	1117.342841	7 A2	1	6 A1	2 P
996.059800	-0.562	996.060362	1106.590142	6 A1	1	6 A2	1 Q
1015.151900	-1.283	1015.153183	1094.111368	5 E	1	6 E	1 R
1037.175100	-3.189	1037.178289	1116.136474	5 E	1	6 E	3 R
1005.611500	-3.016	1005.614516	1116.136474	6 E	1	6 E	3 Q
968.783000	-2.881	968.785881	1116.136474	7 E	1	6 E	3 P
1015.504400	-1.597	1015.505997	1094.461899	5 F2	1	6 F1	1 R
1026.772500	-0.760	1026.773260	1105.729163	5 F2	1	6 F1	3 R
983.932000	-2.203	983.934203	1094.461899	6 F2	2	6 F1	1 Q
992.683400	1.033	992.682367	1103.204715	6 F2	1	6 F1	2 Q
995.200700	-0.767	995.201467	1105.729163	6 F2	2	6 F1	3 Q
1006.021900	-1.534	1006.023434	1116.545781	6 F2	1	6 F1	4 Q
955.856700	1.209	955.855491	1103.204715	7 F2	2	6 F1	2 P
958.379100	-0.840	958.379940	1105.729163	7 F2	2	6 F1	3 P
969.194700	-1.857	969.196557	1116.545781	7 F2	2	6 F1	4 P
971.109100	5.262	971.103838	1118.443686	7 F2	1	6 F1	5 P
1015.085800	-1.187	1015.086987	1094.045595	5 F1	2	6 F2	1 R
1015.672600	-2.131	1015.674731	1094.629752	5 F1	1	6 F2	2 R
1036.615000	-3.948	1036.618948	1115.573970	5 F1	1	6 F2	4 R
984.099000	-1.950	984.100950	1094.629752	6 F1	1	6 F2	2 Q
1005.041300	-3.868	1005.045168	1115.573970	6 F1	1	6 F2	4 Q
1008.121800	6.759	1008.115041	1118.643843	6 F1	1	6 F2	5 Q
947.275600	-1.452	947.277052	1094.629752	7 F1	2	6 F2	2 P
958.792400	-0.823	958.793223	1106.145924	7 F1	2	6 F2	3 P
968.217400	-3.869	968.221269	1115.573970	7 F1	2	6 F2	4 P
971.311500	6.632	971.304868	1118.643843	7 F1	1	6 F2	5 P
1018.558500	-1.392	1018.559892	1129.083418	6 A2	1	7 A1	1 R
1031.053300	-0.816	1031.054116	1141.577642	6 A2	1	7 A1	2 R
981.735000	-1.741	981.736741	1129.083418	7 A2	1	7 A1	1 Q
994.229900	-1.065	994.230965	1141.577642	7 A2	1	7 A1	2 Q
1017.888900	0.221	1017.888679	1128.418459	6 A1	1	7 A2	1 R
967.754000	6.559	967.747441	1157.147902	8 A1	1	7 A2	2 P
1018.776800	-0.105	1018.776905	1129.298862	6 E	1	7 E	1 R
1031.884000	-3.896	1031.887896	1142.409854	6 E	1	7 E	2 R
1042.905100	-4.047	1042.909147	1153.431105	6 E	1	7 E	3 R
981.947800	-0.469	981.948269	1129.298862	7 E	1	7 E	1 Q
1006.076600	-3.912	1006.080512	1153.431105	7 E	1	7 E	3 Q
1009.571800	5.547	1009.566253	1156.916846	7 E	1	7 E	4 Q
952.986700	-0.279	952.986979	1142.409854	8 E	2	7 E	2 P
964.004000	-4.230	964.008230	1153.431105	8 E	2	7 E	3 P
967.520200	5.090	967.515110	1156.916846	8 E	1	7 E	4 P
1018.107200	0.088	1018.107112	1128.634808	6 F2	2	7 F1	1 R
1018.723000	-0.288	1018.723288	1129.245635	6 F2	1	7 F1	2 R
1031.557200	-0.555	1031.557755	1142.080102	6 F2	1	7 F1	4 R
1044.828400	-0.054	1044.828454	1155.356150	6 F2	2	7 F1	6 R
981.285700	0.116	981.285584	1128.634808	7 F2	2	7 F1	1 Q
981.896600	0.188	981.896412	1129.245635	7 F2	2	7 F1	2 Q
991.395400	3.265	991.392135	1138.731984	7 F2	1	7 F1	3 Q
994.730600	-0.278	994.730878	1142.080102	7 F2	2	7 F1	4 Q
1005.744800	-5.120	1005.749920	1153.099144	7 F2	2	7 F1	5 Q
1008.017600	1.299	1008.016301	1155.356150	7 F2	1	7 F1	6 Q
1008.008100	1.174	1008.006926	1155.356150	7 F2	2	7 F1	6 Q
939.209900	-0.806	939.210706	1128.634808	8 F2	2	7 F1	1 P
949.321000	3.172	949.317828	1138.731984	8 F2	1	7 F1	3 P
952.665400	-0.546	952.665946	1142.080102	8 F2	1	7 F1	4 P
952.655700	-0.300	952.656000	1142.080102	8 F2	2	7 F1	4 P
963.670500	-4.542	963.675042	1153.099144	8 F2	2	7 F1	5 P
965.943200	1.206	965.941994	1155.356150	8 F2	1	7 F1	6 P
1017.988600	0.014	1017.988586	1128.517388	6 F1	1	7 F2	1 R
1032.678000	-0.281	1032.678281	1143.207084	6 F1	1	7 F2	3 R
991.259600	2.513	991.257087	1138.596061	7 F1	1	7 F2	2 Q
995.853800	-0.583	995.854383	1143.207084	7 F1	2	7 F2	3 Q
1006.841200	-3.519	1006.844719	1154.183694	7 F1	1	7 F2	4 Q
949.180200	2.934	949.177266	1138.596061	8 F1	2	7 F2	2 P
964.761500	-3.399	964.764899	1154.183694	8 F1	2	7 F2	4 P
967.610700	5.428	967.605272	1157.006537	8 F1	1	7 F2	5 P
1021.188100	2.925	1021.185175	1168.531852	7 A2	1	8 A1	1 R
958.714900	-4.179	958.719079	1195.459263	9 A2	1	8 A1	2 P
989.684300	2.608	989.681692	1179.082153	8 A1	1	8 A2	1 Q
1007.721400	-4.441	1007.725841	1197.126302	8 A1	1	8 A2	2 Q
942.355100	2.748	942.352352	1179.082153	9 A1	1	8 A2	1 P
960.392000	-4.501	960.396501	1197.126302	9 A1	1	8 A2	2 P
1020.865100	0.776	1020.864324	1168.214918	7 E	1	8 E	1 R
1037.511500	-0.125	1037.511625	1184.862219	7 E	1	8 E	3 R

989.806500	3.714	989.802786	1179.204523	8 E	1	8 E	2 Q
995.438800	-0.543	995.439343	1184.862219	8 E	2	8 E	3 Q
1009.284200	-0.126	1009.284326	1198.707202	8 E	2	8 E	4 Q
948.139300	-0.961	948.140261	1184.862219	9 E	1	8 E	3 P
961.985200	-0.044	961.985244	1198.707202	9 E	1	8 E	4 P
1020.972700	1.315	1020.971385	1168.320609	7 F2	2	8 F1	1 R
1021.760300	0.238	1021.760062	1169.099911	7 F2	1	8 F1	2 R
1035.661900	-0.394	1035.662294	1183.002142	7 F2	1	8 F1	3 R
1048.511700	-4.220	1048.515920	1195.855769	7 F2	1	8 F1	5 R
1048.502200	-4.345	1048.506545	1195.855769	7 F2	2	8 F1	5 R
978.907500	1.047	978.906453	1168.320609	8 F2	1	8 F1	1 Q
979.686100	0.345	979.685755	1169.099911	8 F2	1	8 F1	2 Q
993.587400	-0.586	993.587986	1183.002142	8 F2	1	8 F1	3 Q
995.700900	-0.447	995.701347	1185.125448	8 F2	2	8 F1	4 Q
1006.437600	-4.013	1006.441613	1195.855769	8 F2	1	8 F1	5 Q
946.264000	0.100	946.263900	1183.002142	9 F2	2	8 F1	3 P
948.422500	-0.462	948.422962	1185.125448	9 F2	1	8 F1	4 P
948.386400	-0.806	948.387206	1185.125448	9 F2	2	8 F1	4 P
959.113300	-4.226	959.117526	1195.855769	9 F2	2	8 F1	5 P
963.927700	4.191	963.923509	1200.625996	9 F2	1	8 F1	6 P
1020.711600	1.317	1020.710283	1168.062983	7 F1	2	8 F2	1 R
1021.851200	1.047	1021.850153	1169.189128	7 F1	1	8 F2	2 R
1036.271000	0.589	1036.270411	1183.609385	7 F1	1	8 F2	4 R
1048.984700	-4.345	1048.989045	1196.328020	7 F1	1	8 F2	5 R
1051.136700	-0.616	1051.137316	1198.476290	7 F1	1	8 F2	6 R
979.771700	1.367	979.770333	1169.189128	8 F1	2	8 F2	2 Q
989.764100	3.255	989.760845	1179.162111	8 F1	1	8 F2	3 Q
994.191300	0.710	994.190590	1183.609385	8 F1	2	8 F2	4 Q
1009.074700	-0.325	1009.075025	1198.476290	8 F1	1	8 F2	6 Q
1009.057000	-0.496	1009.057496	1198.476290	8 F1	2	8 F2	6 Q
942.441900	3.298	942.438602	1179.162111	9 F1	2	8 F2	3 P
942.429800	3.450	942.426350	1179.162111	9 F1	3	8 F2	3 P
946.886600	0.723	946.885877	1183.609385	9 F1	2	8 F2	4 P
946.874300	0.675	946.873625	1183.609385	9 F1	3	8 F2	4 P
959.588300	-3.960	959.592260	1196.328020	9 F1	3	8 F2	5 P
961.752200	-0.582	961.752782	1198.476290	9 F1	2	8 F2	6 P
964.053200	4.858	964.048342	1200.750003	9 F1	1	8 F2	7 P
995.831100	-0.698	995.831798	1232.571982	9 A2	1	9 A1	1 Q
1012.774500	2.629	1012.771871	1249.512055	9 A2	1	9 A1	2 Q
960.279000	2.751	960.276249	1249.512055	10 A2	1	9 A1	2 P
1024.932100	2.595	1024.929505	1214.329966	8 A1	1	9 A2	1 R
1040.637600	1.725	1040.635875	1230.036336	8 A1	1	9 A2	2 R
1056.599500	-1.572	1056.601072	1246.001533	8 A1	1	9 A2	3 R
977.602600	2.434	977.600166	1214.329966	9 A1	1	9 A2	1 Q
993.308300	1.764	993.306536	1230.036336	9 A1	1	9 A2	2 Q
1009.270100	-1.633	1009.271733	1246.001533	9 A1	1	9 A2	3 Q
940.760800	1.738	940.759062	1230.036336	10 A1	1	9 A2	2 P
956.722500	-1.759	956.724259	1246.001533	10 A1	1	9 A2	3 P
1023.514000	2.570	1023.511430	1212.934305	8 E	2	9 E	1 R
1024.828800	0.337	1024.828463	1214.230200	8 E	1	9 E	2 R
1039.941300	0.081	1039.941219	1229.342956	8 E	1	9 E	3 R
1054.364500	-3.268	1054.367768	1243.769505	8 E	1	9 E	4 R
1054.343900	-2.730	1054.346630	1243.769505	8 E	2	9 E	4 R
977.508600	0.358	977.508242	1214.230200	9 E	1	9 E	2 Q
992.620900	-0.098	992.620998	1229.342956	9 E	1	9 E	3 Q
1007.044900	-2.647	1007.047547	1243.769505	9 E	1	9 E	4 Q
954.477500	-2.702	954.480202	1243.769505	10 E	2	9 E	4 P
960.411800	3.654	960.408146	1249.642880	10 E	1	9 E	5 P
1023.446500	1.976	1023.444524	1212.868625	8 F2	2	9 F1	1 R
1024.023300	4.634	1024.018666	1213.432822	8 F2	1	9 F1	2 R
1042.723400	-0.002	1042.723402	1232.137558	8 F2	1	9 F1	4 R
1053.857600	-1.850	1053.859450	1243.273606	8 F2	1	9 F1	5 R
1057.854900	-0.929	1057.855829	1247.279931	8 F2	2	9 F1	6 R
976.698500	3.920	976.694580	1213.432822	9 F2	2	9 F1	2 Q
988.044700	2.428	988.042272	1224.744759	9 F2	1	9 F1	3 Q
995.398900	-0.415	995.399315	1232.137558	9 F2	2	9 F1	4 Q
1010.576800	-0.644	1010.577444	1247.279931	9 F2	1	9 F1	6 Q
1010.541200	-0.488	1010.541688	1247.279931	9 F2	2	9 F1	6 Q
935.482700	2.129	935.480571	1224.744759	10 F2	2	9 F1	3 P
942.873500	0.130	942.873370	1232.137558	10 F2	2	9 F1	4 P
942.845100	0.191	942.844909	1232.137558	10 F2	3	9 F1	4 P
953.978700	-2.257	953.980957	1243.273606	10 F2	3	9 F1	5 P
958.015100	-0.643	958.015743	1247.279931	10 F2	2	9 F1	6 P
960.371300	3.341	960.367959	1249.603032	10 F2	1	9 F1	7 P
1023.737300	0.949	1023.736351	1213.155146	8 F1	2	9 F2	1 R

1024.867200	1.505	1024.865695	1214.266960	8 F1	1	9 F2	2 R
1040.114000	0.217	1040.113783	1229.515048	8 F1	1	9 F2	4 R
1040.096100	-0.153	1040.096253	1229.515048	8 F1	2	9 F2	4 R
1042.255900	-7.080	1042.262980	1231.664246	8 F1	1	9 F2	5 R
1042.245400	-0.051	1042.245451	1231.664246	8 F1	2	9 F2	5 R
976.432200	0.563	976.431637	1213.155146	9 F1	2	9 F2	1 Q
976.420400	1.014	976.419386	1213.155146	9 F1	3	9 F2	1 Q
977.544900	1.448	977.543452	1214.266960	9 F1	2	9 F2	2 Q
987.997500	1.692	987.995808	1224.697469	9 F1	1	9 F2	3 Q
992.792100	0.560	992.791540	1229.515048	9 F1	2	9 F2	4 Q
992.779700	0.412	992.779288	1229.515048	9 F1	3	9 F2	4 Q
994.940200	-0.537	994.940737	1231.664246	9 F1	2	9 F2	5 Q
994.928200	-0.285	994.928485	1231.664246	9 F1	3	9 F2	5 Q
1007.532700	-3.192	1007.535892	1244.237552	9 F1	1	9 F2	6 Q
1007.510400	-3.644	1007.514044	1244.237552	9 F1	2	9 F2	6 Q
1007.498500	-3.292	1007.501792	1244.237552	9 F1	3	9 F2	6 Q
1010.156300	-1.649	1010.157949	1246.859609	9 F1	1	9 F2	7 Q
1010.134400	-1.701	1010.136101	1246.859609	9 F1	2	9 F2	7 Q
1010.122400	-1.449	1010.123849	1246.859609	9 F1	3	9 F2	7 Q
935.431500	1.716	935.429784	1224.697469	10 F1	1	9 F2	3 P
940.229300	0.558	940.228742	1229.515048	10 F1	2	9 F2	4 P
954.948100	-3.146	954.951246	1244.237552	10 F1	2	9 F2	6 P
957.590400	-1.525	957.591925	1246.859609	10 F1	1	9 F2	7 P
957.571800	-1.503	957.573303	1246.859609	10 F1	2	9 F2	7 P
1026.073500	2.374	1026.071126	1262.811310	9 A2	1	10 A1	1 R
1064.559000	-0.603	1064.559603	1301.299787	9 A2	1	10 A1	3 R
986.139500	-0.663	986.140163	1275.375969	10 A2	1	10 A1	2 Q
1012.063300	-0.681	1012.063981	1301.299787	10 A2	1	10 A1	3 Q
954.267500	-0.663	954.268163	1301.299787	11 A2	1	10 A1	3 P
1026.505200	-1.830	1026.507030	1263.236831	9 A1	1	10 A2	1 R
1046.256800	-0.219	1046.257019	1282.986820	9 A1	1	10 A2	2 R
973.957300	-2.257	973.959557	1263.236831	10 A1	1	10 A2	1 Q
1026.866000	5.251	1026.860749	1263.582706	9 E	1	10 E	1 R
1047.418600	0.333	1047.418267	1284.140224	9 E	1	10 E	3 R
1059.648700	0.411	1059.648289	1296.370246	9 E	1	10 E	4 R
974.298800	5.397	974.293403	1263.582706	10 E	2	10 E	1 Q
986.101100	-2.218	986.103318	1275.338052	10 E	1	10 E	2 Q
1007.081400	0.457	1007.080943	1296.370246	10 E	2	10 E	4 Q
949.295500	0.687	949.294813	1296.370246	11 E	2	10 E	4 P
953.641300	-1.940	953.643240	1300.680731	11 E	1	10 E	5 P
1026.151800	1.952	1026.149848	1262.888091	9 F2	2	10 F1	1 R
1027.869500	-0.251	1027.869751	1264.572238	9 F2	1	10 F1	2 R
1044.025400	-0.249	1044.025649	1280.728136	9 F2	1	10 F1	4 R
1064.192800	-1.926	1064.194726	1300.932969	9 F2	2	10 F1	7 R
975.308000	-0.050	975.308050	1264.572238	10 F2	2	10 F1	2 Q
986.113700	-1.786	986.115486	1275.350559	10 F2	1	10 F1	3 Q
991.463900	-0.048	991.463948	1280.728136	10 F2	2	10 F1	4 Q
995.594500	-0.333	995.594833	1284.859020	10 F2	2	10 F1	5 Q
995.565900	-0.471	995.566371	1284.859020	10 F2	3	10 F1	5 Q
1007.697800	-0.451	1007.698251	1296.962438	10 F2	2	10 F1	6 Q
1011.638600	-1.719	1011.640319	1300.932969	10 F2	3	10 F1	7 Q
933.657800	-0.406	933.658206	1280.728136	11 F2	3	10 F1	4 P
949.892100	-0.408	949.892508	1296.962438	11 F2	3	10 F1	6 P
953.896400	-1.372	953.897772	1300.932969	11 F2	2	10 F1	7 P
956.712400	1.432	956.710968	1303.704152	11 F2	1	10 F1	8 P
1026.254000	1.843	1026.252157	1262.987917	9 F1	3	10 F2	1 R
1026.792600	4.116	1026.788484	1263.511993	9 F1	2	10 F2	2 R
1027.921000	1.810	1027.919190	1264.620851	9 F1	1	10 F2	3 R
1044.285200	0.853	1044.284347	1280.986007	9 F1	1	10 F2	4 R
1046.990000	1.029	1046.988971	1283.724731	9 F1	3	10 F2	5 R
1059.280300	1.312	1059.278988	1296.002497	9 F1	2	10 F2	6 R
1059.267900	1.163	1059.266737	1296.002497	9 F1	3	10 F2	6 R
1062.674000	-1.573	1062.675573	1299.377233	9 F1	1	10 F2	7 R
975.355000	1.833	975.353167	1264.620851	10 F1	1	10 F2	3 Q
991.719200	0.877	991.718323	1280.986007	10 F1	1	10 F2	4 Q
991.700200	0.499	991.699701	1280.986007	10 F1	2	10 F2	4 Q
1006.735800	0.987	1006.734813	1296.002497	10 F1	1	10 F2	6 Q
1010.108200	-1.349	1010.109549	1299.377233	10 F1	1	10 F2	7 Q
1010.089700	-1.227	1010.090927	1299.377233	10 F1	2	10 F2	7 Q
933.932000	1.033	933.930967	1280.986007	11 F1	2	10 F2	4 P
948.925800	1.124	948.924676	1296.002497	11 F1	3	10 F2	6 P
952.320800	-1.393	952.322193	1299.377233	11 F1	2	10 F2	7 P
956.768700	2.161	956.766539	1303.759155	11 F1	1	10 F2	8 P
1030.860900	-3.324	1030.864224	1320.100030	10 A2	1	11 A1	1 R
1047.842600	-1.931	1047.844531	1337.080337	10 A2	1	11 A1	2 R

1065.735100	2.022	1065.733078	1354.968885	10	A2	1	11	A1	3	R
973.064800	-3.606	973.068406	1320.100030	11	A2	1	11	A1	1	Q
990.046800	-1.913	990.048713	1337.080337	11	A2	1	11	A1	2	Q
1007.939800	2.539	1007.937261	1354.968885	11	A2	1	11	A1	3	Q
944.894600	2.444	944.892156	1354.968885	12	A2	1	11	A1	3	P
1029.213000	6.451	1029.206549	1318.483823	10	A1	1	11	A2	1	R
1064.308600	4.365	1064.304235	1353.581508	10	A1	1	11	A2	2	R
943.495600	4.445	943.491155	1353.581508	12	A1	2	11	A2	2	P
953.140400	0.593	953.139807	1363.106737	12	A1	1	11	A2	3	P
1028.827400	-0.054	1028.827454	1318.116757	10	E	2	11	E	1	R
1030.911600	0.370	1030.911230	1320.145965	10	E	1	11	E	2	R
973.108900	0.425	973.108475	1320.145965	11	E	1	11	E	2	Q
990.296400	0.600	990.295800	1337.333290	11	E	1	11	E	3	Q
995.069600	0.365	995.069235	1342.144669	11	E	2	11	E	4	Q
1011.067000	-0.640	1011.067640	1358.105130	11	E	1	11	E	5	Q
1011.029000	-0.696	1011.029696	1358.105130	11	E	2	11	E	5	Q
948.051100	-0.764	948.051864	1358.105130	12	E	2	11	E	5	P
953.085800	-0.242	953.086042	1363.053654	12	E	1	11	E	6	P
1028.721700	1.286	1028.720414	1318.013064	10	F2	3	11	F1	1	R
1029.679300	4.983	1029.674317	1318.938505	10	F2	2	11	F1	2	R
1030.895600	-0.662	1030.896262	1320.131335	10	F2	1	11	F1	3	R
1048.005700	-0.471	1048.006171	1337.241244	10	F2	1	11	F1	5	R
1051.784100	0.673	1051.783427	1341.047615	10	F2	2	11	F1	6	R
1065.136600	3.038	1065.133562	1354.397750	10	F2	2	11	F1	7	R
1068.551600	-0.702	1068.552302	1357.787376	10	F2	1	11	F1	8	R
1068.522100	-1.088	1068.523188	1357.787376	10	F2	2	11	F1	8	R
1070.886900	-1.402	1070.888302	1360.180951	10	F2	3	11	F1	9	R
971.874000	5.425	971.868575	1318.938505	11	F2	3	11	F1	2	Q
973.095400	-0.739	973.096139	1320.131335	11	F2	2	11	F1	3	Q
984.067400	-5.705	984.073105	1331.066290	11	F2	1	11	F1	4	Q
990.205500	-0.547	990.206047	1337.241244	11	F2	2	11	F1	5	Q
990.170600	-0.714	990.171314	1337.241244	11	F2	3	11	F1	5	Q
993.978500	0.815	993.977685	1341.047615	11	F2	3	11	F1	6	Q
1007.366000	3.447	1007.362553	1354.397750	11	F2	2	11	F1	7	Q
1007.331300	3.480	1007.327820	1354.397750	11	F2	3	11	F1	7	Q
1010.751100	-1.079	1010.752179	1357.787376	11	F2	2	11	F1	8	Q
1010.716600	-0.846	1010.717446	1357.787376	11	F2	3	11	F1	8	Q
1013.186900	-0.866	1013.187766	1360.180951	11	F2	1	11	F1	9	Q
944.317700	3.417	944.314283	1354.397750	12	F2	3	11	F1	7	P
947.729700	-0.734	947.730434	1357.787376	12	F2	2	11	F1	8	P
947.702900	-1.009	947.703909	1357.787376	12	F2	3	11	F1	8	P
950.158300	-0.846	950.159146	1360.180951	12	F2	1	11	F1	9	P
1028.922400	-0.553	1028.922953	1318.209259	10	F1	2	11	F2	1	R
1050.857200	0.420	1050.856780	1340.124464	10	F1	1	11	F2	4	R
1050.838500	0.342	1050.838158	1340.124464	10	F1	2	11	F2	4	R
1064.696600	3.787	1064.692813	1353.960497	10	F1	1	11	F2	6	R
1064.678000	3.809	1064.674191	1353.960497	10	F1	2	11	F2	6	R
971.153500	-0.719	971.154219	1318.209259	11	F1	2	11	F2	1	Q
971.766100	2.514	971.763586	1318.818626	11	F1	2	11	F2	2	Q
984.054600	-6.565	984.061165	1331.053780	11	F1	1	11	F2	3	Q
993.069800	0.376	993.069424	1340.124464	11	F1	2	11	F2	4	Q
995.374300	-0.361	995.374661	1342.452481	11	F1	3	11	F2	5	Q
1006.886500	3.824	1006.882676	1353.960497	11	F1	3	11	F2	6	Q
1012.785200	-2.403	1012.787603	1359.780219	11	F1	1	11	F2	7	Q
1012.699900	-2.498	1012.702398	1359.780219	11	F1	3	11	F2	7	Q
943.877300	4.151	943.873149	1353.960497	12	F1	3	11	F2	6	P
949.751700	-2.373	949.754073	1359.780219	12	F1	2	11	F2	7	P
953.104500	-0.062	953.104562	1363.071942	12	F1	1	11	F2	8	P
1032.522500	6.453	1032.516047	1379.547671	11	A2	1	12	A1	1	R
1056.200600	0.394	1056.200206	1403.231829	11	A2	1	12	A1	2	R
1073.744100	-0.019	1073.744119	1420.775743	11	A2	1	12	A1	3	R
969.491400	20.458	969.470942	1379.547671	12	A2	1	12	A1	1	Q
993.155600	0.500	993.155100	1403.231829	12	A2	1	12	A1	2	Q
1010.699200	0.186	1010.699014	1420.775743	12	A2	1	12	A1	3	Q
942.490800	-0.010	942.490810	1420.775743	13	A2	1	12	A1	3	P
995.452300	-0.101	995.452401	1405.542755	12	A1	2	12	A2	2	Q
1013.980400	-3.717	1013.984117	1423.951047	12	A1	1	12	A2	3	Q
1013.857100	-3.593	1013.860693	1423.951047	12	A1	2	12	A2	3	Q
945.720300	-3.536	945.723836	1423.951047	13	A1	1	12	A2	3	P
1031.357100	-0.991	1031.358091	1378.433524	11	E	2	12	E	1	R
1032.360600	-2.587	1032.363187	1379.400678	11	E	1	12	E	2	R
1055.123800	0.346	1055.123454	1402.160944	11	E	1	12	E	4	R
1069.977200	3.523	1069.973677	1417.011167	11	E	1	12	E	5	R
969.345000	-2.411	969.347411	1379.400678	12	E	2	12	E	2	Q
992.108000	0.322	992.107678	1402.160944	12	E	2	12	E	4	Q

1006.961700	3.799	1006.957901	1417.011167	12	E	2	12	E	5	Q
1014.436300	-0.056	1014.436356	1424.403968	12	E	1	12	E	6	Q
938.700700	3.844	938.696856	1417.011167	13	E	2	12	E	5	P
946.183000	0.324	946.182676	1424.403968	13	E	1	12	E	6	P
1031.499200	-4.309	1031.503509	1378.573439	11	F2	3	12	F1	1	R
1032.423200	1.212	1032.421988	1379.457185	11	F2	2	12	F1	2	R
1055.360500	0.746	1055.359754	1402.394951	11	F2	2	12	F1	5	R
1055.326100	1.079	1055.325021	1402.394951	11	F2	3	12	F1	5	R
1057.550200	0.266	1057.549934	1404.585131	11	F2	2	12	F1	6	R
1057.515800	0.599	1057.515201	1404.585131	11	F2	3	12	F1	6	R
1070.399800	3.591	1070.396209	1417.431405	11	F2	2	12	F1	7	R
1074.432100	0.572	1074.431528	1421.466725	11	F2	2	12	F1	8	R
969.400900	0.657	969.400243	1379.457185	12	F2	2	12	F1	2	Q
970.824800	-4.240	970.829040	1380.850845	12	F2	1	12	F1	3	Q
988.629700	-2.547	988.632247	1398.654052	12	F2	1	12	F1	4	Q
992.338700	0.691	992.338009	1402.394951	12	F2	2	12	F1	5	Q
994.528800	0.611	994.528189	1404.585131	12	F2	2	12	F1	6	Q
994.502300	0.636	994.501664	1404.585131	12	F2	3	12	F1	6	Q
1007.378100	3.637	1007.374463	1417.431405	12	F2	2	12	F1	7	Q
1011.409800	0.017	1011.409783	1421.466725	12	F2	2	12	F1	8	Q
1011.383100	-0.158	1011.383258	1421.466725	12	F2	3	12	F1	8	Q
939.125200	3.691	939.121509	1417.431405	13	F2	3	12	F1	7	P
949.449400	-2.052	949.451452	1427.601298	13	F2	1	12	F1	9	P
1031.299700	-0.324	1031.300024	1378.377844	11	F1	3	12	F2	1	R
1031.856800	4.853	1031.851947	1378.906988	11	F1	2	12	F2	2	R
1033.873600	-1.498	1033.875098	1380.867714	11	F1	1	12	F2	3	R
1051.766700	-0.079	1051.766779	1398.759395	11	F1	1	12	F2	5	R
1069.544300	3.655	1069.540645	1416.595686	11	F1	2	12	F2	7	R
1074.943000	0.555	1074.942445	1422.020265	11	F1	3	12	F2	8	R
1077.204100	-0.711	1077.204811	1424.282632	11	F1	3	12	F2	9	R
970.840100	-1.468	970.841568	1380.867714	12	F1	2	12	F2	3	Q
988.733200	-0.049	988.733249	1398.759395	12	F1	2	12	F2	5	Q
995.012700	0.279	995.012421	1405.099769	12	F1	3	12	F2	6	Q
1006.512000	3.662	1006.508338	1416.595686	12	F1	3	12	F2	7	Q
1011.994400	0.281	1011.994119	1422.020265	12	F1	2	12	F2	8	Q
1014.314400	-0.852	1014.315252	1424.282632	12	F1	1	12	F2	9	Q
1014.194100	-1.184	1014.195284	1424.282632	12	F1	3	12	F2	9	Q
938.280600	3.552	938.277048	1416.595686	13	F1	4	12	F2	7	P
943.755600	0.304	943.755296	1422.020265	13	F1	3	12	F2	8	P
946.058800	-0.823	946.059623	1424.282632	13	F1	2	12	F2	9	P
949.472700	-1.454	949.474154	1427.623642	13	F1	1	12	F2	10	P
1034.084300	-10.629	1034.094929	1444.171657	12	A2	1	13	A1	1	R
992.985700	2.797	992.982903	1471.267836	13	A2	1	13	A1	2	Q
945.797100	-3.722	945.800822	1497.331281	14	A2	1	13	A1	3	P
1033.801300	-1.012	1033.802312	1443.892666	12	A1	2	13	A2	1	R
1036.810800	-0.359	1036.811159	1446.778089	12	A1	1	13	A2	2	R
1055.344000	3.288	1055.340712	1465.307642	12	A1	1	13	A2	3	R
968.550300	-0.577	968.550877	1446.778089	13	A1	1	13	A2	2	Q
987.084100	3.669	987.080431	1465.307642	13	A1	1	13	A2	3	Q
939.931300	6.461	939.924839	1491.599282	14	A1	1	13	A2	4	P
1034.511400	2.578	1034.508822	1444.562088	12	E	2	13	E	1	R
1055.253700	-1.832	1055.255532	1465.223143	12	E	1	13	E	3	R
1062.686400	0.615	1062.685785	1472.739051	12	E	2	13	E	4	R
1074.799500	-5.196	1074.804696	1484.857962	12	E	2	13	E	5	R
987.000000	-1.852	987.001852	1465.223143	13	E	1	13	E	3	Q
994.424600	-0.140	994.424740	1472.739051	13	E	2	13	E	4	Q
1012.233800	-0.167	1012.233967	1490.548277	13	E	2	13	E	6	Q
938.857400	-0.286	938.857686	1490.548277	14	E	2	13	E	6	P
1033.937400	-4.289	1033.941689	1444.025155	12	F2	3	13	F1	1	R
1034.437800	0.699	1034.437101	1444.494043	12	F2	2	13	F1	2	R
1035.240600	2.511	1035.238089	1445.259895	12	F2	1	13	F1	3	R
1062.209200	1.056	1062.208144	1472.265086	12	F2	2	13	F1	6	R
1074.446900	-6.281	1074.453181	1484.510123	12	F2	2	13	F1	7	R
1079.484700	-0.089	1079.484789	1489.506594	12	F2	1	13	F1	8	R
991.323900	-6.967	991.330867	1469.603741	13	F2	2	13	F1	5	Q
991.293800	-0.045	991.293845	1469.603741	13	F2	3	13	F1	5	Q
993.992800	0.588	993.992212	1472.265086	13	F2	2	13	F1	6	Q
993.955900	0.710	993.955190	1472.265086	13	F2	3	13	F1	6	Q
1015.692600	2.433	1015.690167	1493.840014	13	F2	1	13	F1	9	Q
937.794300	0.052	937.794248	1489.506594	14	F2	3	13	F1	8	P
942.220300	2.319	942.217981	1493.840014	14	F2	2	13	F1	9	P
1035.153000	-7.367	1035.160367	1445.186513	12	F1	2	13	F2	2	R
1055.283000	-0.057	1055.283057	1465.250437	12	F1	1	13	F2	5	R
1059.209400	-1.396	1059.210796	1469.236942	12	F1	2	13	F2	6	R
1075.265900	-4.071	1075.269971	1485.296117	12	F1	2	13	F2	8	R

987.027300	-0.128	987.027428	1465.250437	13	F1	2	13	F2	5	Q
990.970900	-1.074	990.971974	1469.236942	13	F1	3	13	F2	6	Q
995.109600	0.811	995.108789	1473.427426	13	F1	4	13	F2	7	Q
1007.027000	-4.148	1007.031148	1485.296117	13	F1	3	13	F2	8	Q
1012.734900	1.329	1012.733571	1490.956580	13	F1	2	13	F2	9	Q
1012.639300	1.357	1012.637943	1490.956580	13	F1	4	13	F2	9	Q
939.273800	1.559	939.272241	1490.956580	14	F1	2	13	F2	9	P
942.033800	-0.428	942.034228	1493.659353	14	F1	1	13	F2	10	P
1079.001200	-35.022	1079.036222	1557.321155	13	A2	1	14	A1	3	R
1037.890600	-16.607	1037.907207	1516.134418	13	A1	1	14	A2	1	R
1062.988200	-6.946	1062.995146	1541.222358	13	A1	1	14	A2	2	R
989.540900	-7.014	989.547914	1541.222358	14	A1	1	14	A2	2	Q
1036.395400	-4.579	1036.399979	1514.714290	13	E	2	14	E	1	R
1037.976100	1.809	1037.974291	1516.195582	13	E	1	14	E	2	R
1063.383000	0.619	1063.382381	1541.603673	13	E	1	14	E	4	R
989.913600	0.519	989.913081	1541.603673	14	E	2	14	E	4	Q
994.509300	1.227	994.508073	1546.263508	14	E	3	14	E	5	Q
1011.837900	-1.798	1011.839698	1563.595134	14	E	3	14	E	6	Q
933.260100	-0.329	933.260429	1563.595134	15	E	2	14	E	6	P
1036.467800	-6.912	1036.474712	1514.784608	13	F2	3	14	F1	1	R
1037.015200	-5.564	1037.020764	1515.293638	13	F2	2	14	F1	2	R
1058.725200	5.298	1058.719902	1536.869748	13	F2	1	14	F1	5	R
1079.349700	-32.611	1079.382311	1557.655185	13	F2	2	14	F1	8	R
992.311400	1.936	992.309464	1544.021810	14	F2	3	14	F1	6	Q
1013.342900	-2.856	1013.345756	1564.967789	14	F2	2	14	F1	9	Q
934.663700	-2.860	934.666560	1564.967789	15	F2	3	14	F1	9	P
1036.322600	-1.800	1036.324400	1514.643037	13	F1	4	14	F2	1	R
1037.139000	-0.811	1037.139811	1515.404779	13	F1	3	14	F2	2	R
1037.950200	-3.647	1037.953847	1516.176856	13	F1	2	14	F2	3	R
1058.755800	9.794	1058.746006	1536.895494	13	F1	1	14	F2	5	R
1063.235000	-2.194	1063.237194	1541.460203	13	F1	2	14	F2	6	R
1066.977100	-1.390	1066.978490	1545.243459	13	F1	3	14	F2	7	R
993.492600	-1.470	993.494070	1545.243459	14	F1	3	14	F2	7	Q
1011.481100	-3.056	1011.484156	1563.233545	14	F1	3	14	F2	9	Q
935.468500	11.264	935.457236	1565.744839	15	F1	2	14	F2	10	P
1062.085600	22.807	1062.062793	1613.593252	14	A2	1	15	A1	2	R
1039.811100	6.843	1039.804257	1591.478701	14	A1	1	15	A2	1	R
1071.351300	-4.314	1071.355614	1623.030058	14	A1	1	15	A2	2	R
1038.836800	-0.831	1038.837631	1590.593066	14	E	3	15	E	1	R
1039.636600	-12.515	1039.649115	1591.339707	14	E	2	15	E	2	R
1062.107600	31.196	1062.076404	1613.606453	14	E	1	15	E	4	R
991.309000	-3.322	991.312322	1621.647027	15	E	2	15	E	5	Q
1038.791700	1.167	1038.790533	1590.549468	14	F2	4	15	F1	1	R
1039.297700	-6.079	1039.303779	1591.016125	14	F2	3	15	F1	2	R
1040.689600	7.266	1040.682334	1592.304367	14	F2	2	15	F1	3	R
1062.100200	28.359	1062.071841	1613.602025	14	F2	1	15	F1	6	R
1067.031500	3.160	1067.028340	1618.650373	14	F2	2	15	F1	7	R
988.352300	3.156	988.349144	1618.650373	15	F2	3	15	F1	7	Q
994.392800	2.774	994.390026	1624.790295	15	F2	4	15	F1	8	Q
1038.929800	-4.671	1038.934471	1590.683860	14	F1	3	15	F2	1	R
1040.658200	-6.183	1040.664383	1592.289508	14	F1	1	15	F2	3	R
1066.856800	-7.997	1066.864797	1618.489922	14	F1	1	15	F2	5	R
988.194300	-8.020	988.202320	1618.489922	15	F1	2	15	F2	5	Q
993.853000	1.078	993.851922	1624.247489	15	F1	4	15	F2	7	Q
1041.207700	11.023	1041.196677	1671.600767	15	A2	2	16	A1	1	R
1043.388800	37.196	1043.351604	1673.564281	15	A2	1	16	A1	2	R
1041.403800	5.510	1041.398290	1671.787314	15	A1	1	16	A2	1	R
992.060700	1.682	992.059018	1706.231953	16	A1	2	16	A2	3	Q
1041.813000	-9.631	1041.822631	1672.157336	15	E	2	16	E	1	R
1043.363400	12.425	1043.350975	1673.567582	15	E	1	16	E	2	R
1041.251700	9.439	1041.242261	1671.642531	15	F2	4	16	F1	1	R
1043.372100	20.853	1043.351247	1673.566467	15	F2	2	16	F1	3	R
1074.008000	11.813	1073.996187	1704.297416	15	F2	3	16	F1	7	R
1012.981000	-3.428	1012.984428	1727.071001	16	F2	2	16	F1	10	Q
1015.413200	4.096	1015.409104	1729.648753	16	F2	4	16	F1	11	Q
1041.308400	7.363	1041.301037	1671.696604	15	F1	4	16	F2	1	R
1041.749800	-11.292	1041.761092	1672.102574	15	F1	3	16	F2	2	R
1042.351700	9.031	1042.342669	1672.630271	15	F1	2	16	F2	3	R
1044.045600	-18.533	1044.064133	1758.237068	16	A1	2	17	A2	1	R
989.094400	-4.424	989.098824	1792.248058	17	E	2	17	E	5	Q
1046.046500	82.617	1045.963883	1759.950174	16	F2	1	17	F1	4	R
1073.982600	3.710	1073.978890	1787.965182	16	F2	1	17	F1	6	R
984.900900	-6.721	984.907621	1787.965182	17	F2	2	17	F1	6	Q
1073.960700	3.938	1073.956762	1787.945289	16	F1	2	17	F2	7	R
1046.838100	16.951	1046.821149	1849.935283	17	A2	1	18	A1	1	R

992.949700	1.285	992.948415	1890.298450	18	F2	4	18	F1	9	Q
1081.730100	1.204	1081.728896	1884.777086	17	F1	3	18	F2	8	R
987.476200	0.993	987.475207	1884.777086	18	F1	3	18	F2	8	Q
993.410400	6.023	993.404377	1890.861145	18	F1	4	18	F2	9	Q
1049.193900	-4.873	1049.198773	1946.467325	18	F2	3	19	F1	3	R
1101.701700	-0.737	1101.702437	1999.052473	18	F2	4	19	F1	11	R
992.030400	-7.075	992.037475	1988.849193	19	F2	5	19	F1	10	Q

IV.4.ETUDE PRELIMINAIRE DES AMBIGUITES DES PARAMETRES DE TYPE q^2J^4 DE LA MOLECULE $^{12}\text{CD}_4$:

Sur la base des 520 données expérimentales de la bande fondamentale ν_4 (de symétrie F_2) de la molécule $^{12}\text{CD}_4$, l'ambiguïté de l'Hamiltonien effectif pour les états triplement dégénérés (F_2) est étudiée

On montrera qu'il est en bon accord avec le résultat théorique, et que tous les paramètres du type q^2J^4 ne peuvent être déterminés d'une façon unique sur la base des 520 données

[31,32] ces paramètres ne peuvent pas être par conséquent des constantes spectroscopiques.

Le but de ce paragraphe est de faire une étude préliminaire numérique complète sur les ambiguïtés des paramètres de type q^2J^4 . Cette étude, qui est basée sur une série d'analyses des 520 énergies expérimentales de ν_4 de la molécule $^{12}\text{CD}_4$, elle nous permet de vérifier les conclusions théoriques basées sur les transformations PTZ [31,20]

et d'obtenir les constantes spectroscopiques de type q^2J^4 pour l'état (0001) de $^{12}\text{CD}_4$, utiles dans le raffinement des champs de forces moléculaires.

L'origine de ce type d'ambiguïtés, est que l'Hamiltonien n'est pas déterminé d'une façon unique et sans ambiguïtés, seulement par la connaissance des valeurs propres. En général, toute procédure de perturbation telle que la transformation de contact est ambiguë [31, 32] pour la même raison.

Pour éclaircir tout ceci, considérons une transformation unitaire d'un Hamiltonien effectif dans une base de fonctions d'ondes de vibration-rotation associé à un état considéré F_2 :

$$\tilde{H}^{eff} = \exp(iS)H^{eff}\exp(-iS) \quad (IV-9)$$

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

$$\tilde{\psi}_{J\Gamma n}^{eff} = \exp(iS)\psi_{J\Gamma n}^{eff} \quad (IV-10)$$

Les transformations définies par l'équation (12), affecte les valeurs des paramètres à l'ordre $\Omega \geq 4$, $\Gamma \neq A_1$, et la transformation de l'Hamiltonien effectif H^{eff} a la même forme, exactement que celle de (4), et mêmes chose pour les valeurs propres $E_{J\Gamma n}$. Cependant, il a une autre base propre pour certains paramètres $t_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}}$, ce qui est résumé dans le tableau (3), où les paramètres $t_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}}$ ne coïncident pas avec les paramètres $\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}}$ pour $\Omega \geq 4$, $\Gamma \neq A_1$.

Tableau 3 : Schéma de la transformation $\exp(iS)$.

	Hamiltonien effectif	Ensemble de paramètres	Valeurs propres	Fonctions propres
Avant $\exp(iS)$	H^{eff}	$t_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}}$	$E_{J\Gamma n}$	$\psi_{J\Gamma n}^{eff}$
Après $\exp(iS)$	\tilde{H}^{eff}	$\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}}$	$E_{J\Gamma n}$	$\tilde{\psi}_{J\Gamma n}^{eff}$

Si, on change un paramètre de type q^2J^4 , par exemple $t^{4(2, 0F_2)}$, de manière arbitraire, les paramètres doivent varier corrélativement selon les équation de PTZ :

$$\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}} = t_{\{s\}\{s'\}}^{\Omega(k,n\Gamma)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}} \quad (si \ \Omega \leq 3) \text{ or } (si \ \Omega = 4 \text{ et } \Gamma = A_1) \quad (IV-11)$$

$$\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{4(k,n\Gamma)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}} = t_{\{s\}\{s'\}}^{4(k,n\Gamma)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}} + d_{\{s\}\{s'\}}^{4(k,n\Gamma)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}} \left(\tilde{t}_{\{s\}\{s'\}}^{4(2,0F_2)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}} - t_{\{s\}\{s'\}}^{4(2,0F_2)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}} \right) \quad (IV-12)$$

Les valeurs des énergies propres sont inchangées pour des valeurs des constantes $d_{\{n_s\}\{m_s\}}^{4(k,n\Gamma)\Gamma_\nu\Gamma_{\nu'}}$ théoriques suivantes [31, 32]

$$d_{\{s\}\{s'\}}^{4(2,0E)} = -1; \quad d_{\{s\}\{s'\}}^{4(4,0E)} = \sqrt{7/3}; \quad d_{\{s\}\{s'\}}^{4(4,0F_2)} = \sqrt{21/4} \quad (\text{IV-13})$$

On change légèrement la valeur du paramètre $t^{4(2, 0F_2)}$ de L'Hamiltonien développé à l'ordre 6 ($\Omega_{\max}=6$), et à chaque fois on le fixe pour faire une analyse et on enregistre la variation des autres paramètres $t^{4(2, 0F_2)}$, $t^{4(2, 0E)}$ et $t^{4(4, 0F_2)}$, et on note la valeur de la déviation standard. Puis, on refait le même travail pour différents ordres de développement de l'Hamiltonien ($\Omega_{\max}=4$ et $\Omega_{\max}=5$). Les résultats obtenus sont reportés au tableau 04.

Le comportement des paramètres ajustés obéit aux équations linéaires (15) avec une précision raisonnable, alors que le paramètre $t^{4(2, 0F_2)}$ varie dans son ordre de grandeur des valeurs négatives aux valeurs positives, y compris zéro.

Cependant, les paramètres expérimentales $d^{4(k, n\Gamma)}$ des équations PTZ dépendent dans une certaine mesure de l'écart type moyen obtenu dans l'ajustement. On a constaté que leurs valeurs approchent des valeurs théoriques (16) si la précision de l'ajustement est comparable à la précision expérimentale. Sinon, on observe une tendance systématique des valeurs expérimentales des coefficients $d^{4(k, n\Gamma)}$.

Ce point est assez important pour l'utilisation des valeurs ajustées des paramètres $t^{4(2,0F_2)}$ avec $\Gamma \neq A_1$ pour affiner les champs de forces moléculaires (puisque les formules relatives à $t^{4(2,0F_2)}$ aux paramètres moléculaires sont disponibles). En effet, la procédure de transformation des contacts est déjà disponible pour le calcul de tous les paramètres de la fonction potentielle jusqu'à l'ordre 8.

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

En utilisant les résultats du tableau 04, on trace, point par point, les valeurs des paramètres $t^{4(2, 0F_2)}$, $t^{4(2, 0E)}$ et $t^{4(4, 0F_2)}$ en fonction des valeurs du paramètre $t^{4(2, 0F_2)}$. Les figures montrent que, les valeurs des paramètres $t^{4(2,0F_2)}$, $t^{4(2,0E)}$ et $t^{4(4,0F_2)}$ appartiennent à une droite, comme

l'indique les équations (14) et (15). Donc, nos résultats sont en bon accord avec la théorie, car la variation de chaque paramètre est linéaire, et les transformations PTZ sont vérifiées.

Le calcul de la pente de chaque droite permet d'obtenir les valeurs expérimentales des $d^{4(k,n\Gamma)}$, et qui sont en bon accord avec les résultats théoriques. Les résultats sont regroupés dans le tableau 05.

Table 4 : Valeurs des paramètres analysés de la bande ν_4 de la molécule $^{12}\text{CD}_{4, (j_{\max}=20, \Omega_{\max}=4, 5, 6)}$.

i	$t_i = t^{\Omega(k,n\Gamma)} (\text{cm}^{-1})$	Valeurs de t_i avec $\Omega \leq 4$	Valeurs de t_i avec $\Omega \leq 5$	Valeurs de t_i avec $\Omega \leq 6$
1	$t_i = t^{2(0,0A1)}/10^{+1}$	0.26327202000	0.26327202000	0.26327202000
2	$t_i = t^{4(0,0A1)}/10^{-4}$	-0.27566000000	-0.27566000000	-0.27566000000
3	$t_i = t^{4(0,0A1)}/10^{-6}$	-0.74567790000	-0.74567790000	-0.74567790000
4	$t_i = t^{6(0,0A1)}/10^{-9}$	0.69400000000	0.69400000000	0.69400000000
5	$t_i = t^{6(4,0A1)}/10^{-10}$	-0.20080100000	-0.20080100000	-0.20080100000
6	$t_i = t^{6(6,0A1)}/10^{-11}$	-0.64303000000	-0.64303000000	-0.64303000000
7	$t_i = t^{8(0,0A1)}/10^{-12}$	0.10400000000	0.10400000000	0.10400000000
8	$t_i = t^{8(4,0A1)}/10^{-15}$	-0.52420000000	-0.52420000000	-0.52420000000
9	$t_i = t^{8(6,0A1)}/10^{-15}$	-0.34680000000	-0.34680000000	-0.34680000000
10	$t_i = t^{8(8,0A1)}/10^{-16}$	-0.28940000000	-0.28940000000	-0.28940000000
11	$t_i = t^{0(0,0A1)}/10^{+3}$	0.99780746374	0.99784456425	0.99787317264
12	$t_i = t^{1(1,0F1)}/10^{+1}$	0.37256760592	0.37703760534	0.37713724959
13	$t_i = t^{2(0,0A1)}/10^{-1}$	-0.42927471485	-0.43640414625	-0.44623624673
14	$t_i = t^{2(2,0E)}/10^{-1}$	0.60226987317	0.61912737644	0.63301876559
15	$t_i = t^{2(2,0F2)}/10^{-1}$	-0.59343291755	-0.62092877938	-0.62962900001
16	$t_i = t^{3(1,0F1)}/10^{-2}$	0.76289494562	0.10421344425	0.10708668428
17	$t_i = t^{3(3,0F1)}/10^{-3}$	0.65413982705	0.72696997328	0.86178877642
18	$t_i = t^{4(0,0A1)}/10^{-4}$	0.16950517421	0.19714393033	0.29175119709
19	$t_i = t^{4(2,0E)}/10^{-4}$	0.18356255685	0.13938497308 ^F	0.19090928919
20	$t_i = t^{4(4,0F2)}/10^{-5}$	-0.60934400913	-0.34028556945	0.*
21	$t_i = t^{4(4,0A1)}/10^{-5}$	0.36115215516	0.47633733212	0.97649041105
22	$t_i = t^{4(4,0E)}/10^{-4}$	0.23085970179	0.15422569369	0.27995954360
23	$t_i = t^{4(4,0F2)}/10^{-6}$	-0.46537818916	0.24110472814	0.39743119101
24	$t_i = t^{5(1,0F1)}/10^{-6}$	0.*	0.11079084129	0.64769245801
25	$t_i = t^{5(3,0F1)}/10^{-6}$	0.*	0.79846296861	0.44329800498
26	$t_i = t^{5(5,0F1)}/10^{-7}$	0.*	0.63874740754	0.1665199282
27	$t_i = t^{5(5,1F1)}/10^{-6}$	0.*	-0.40587653819	-0.60187791045
28	$t_i = t^{6(0,0A1)}/10^{-7}$	0.*	0.*	-0.23594518122
29	$t_i = t^{6(2,0E)}/10^{-8}$	0.*	0.*	0.12424898236
30	$t_i = t^{6(2,0F2)}/10^{-8}$	0.*	0.*	0.46711808651
31	$t_i = t^{6(4,0A1)}/10^{-8}$	0.*	0.*	0.82128362827
32	$t_i = t^{6(4,0E)}/10^{-8}$	0.*	0.*	0.15550084241
33	$t_i = t^{6(4,0F2)}/10^{-8}$	0.*	0.*	0.85750178172
34	$t_i = t^{6(6,0A1)}/10^{-8}$	0.*	0.*	-0.28938501483
35	$t_i = t^{6(6,0E)}/10^{-9}$	0.*	0.*	-0.13302747455
36	$t_i = t^{6(6,0F2)}/10^{-8}$	0.*	0.*	0.13896213432
37	$t_i = t^{6(6,1F2)}/10^{-8}$	0.*	0.*	-0.16151243402
	d_{RMS}/cm^{-1}	51.185	20.446	2.602
	Standard Dev.	51.948	20.847	2.670

Fig. 4. Comportement de la déviation standard et des angles entre les $t^{4(2,0F2)}$, $t^{4(2,0E)}$ et $t^{4(4,0F2)}$ en fonction du paramètre $t^{4(2,0F2)}$ pour l'ordre de développement de l'Hamiltonien $\Omega_{\max}=4$

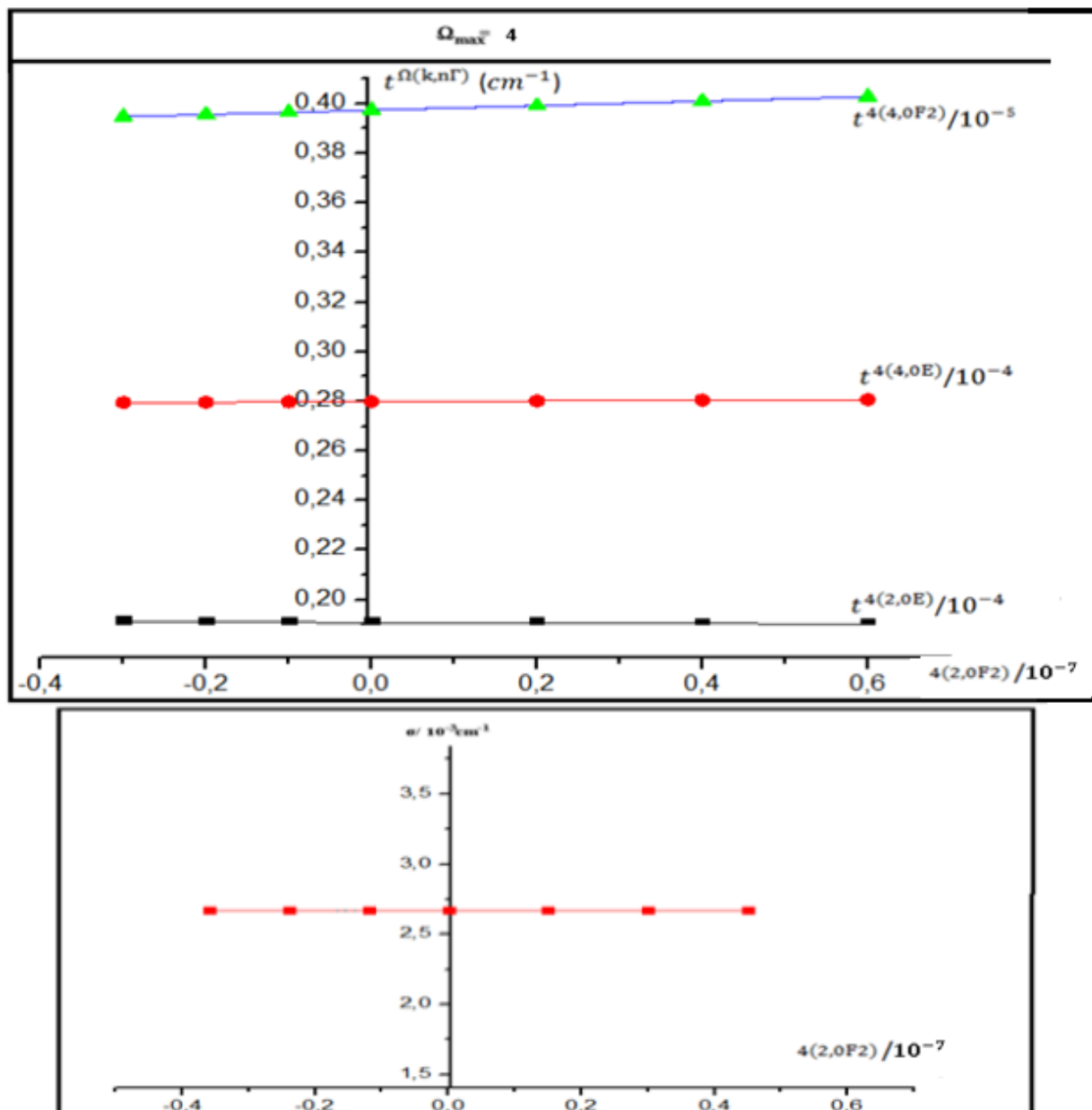


Fig. 5. Comportement de la déviation standard et des angles entre les $t^{4(2,0F2)}$, $t^{4(2,0E)}$ et $t^{4(4,0F2)}$ en fonction du paramètre $t^{4(2,0F2)}$ pour l'ordre de développement de l'Hamiltonien $\Omega_{\max}=5$

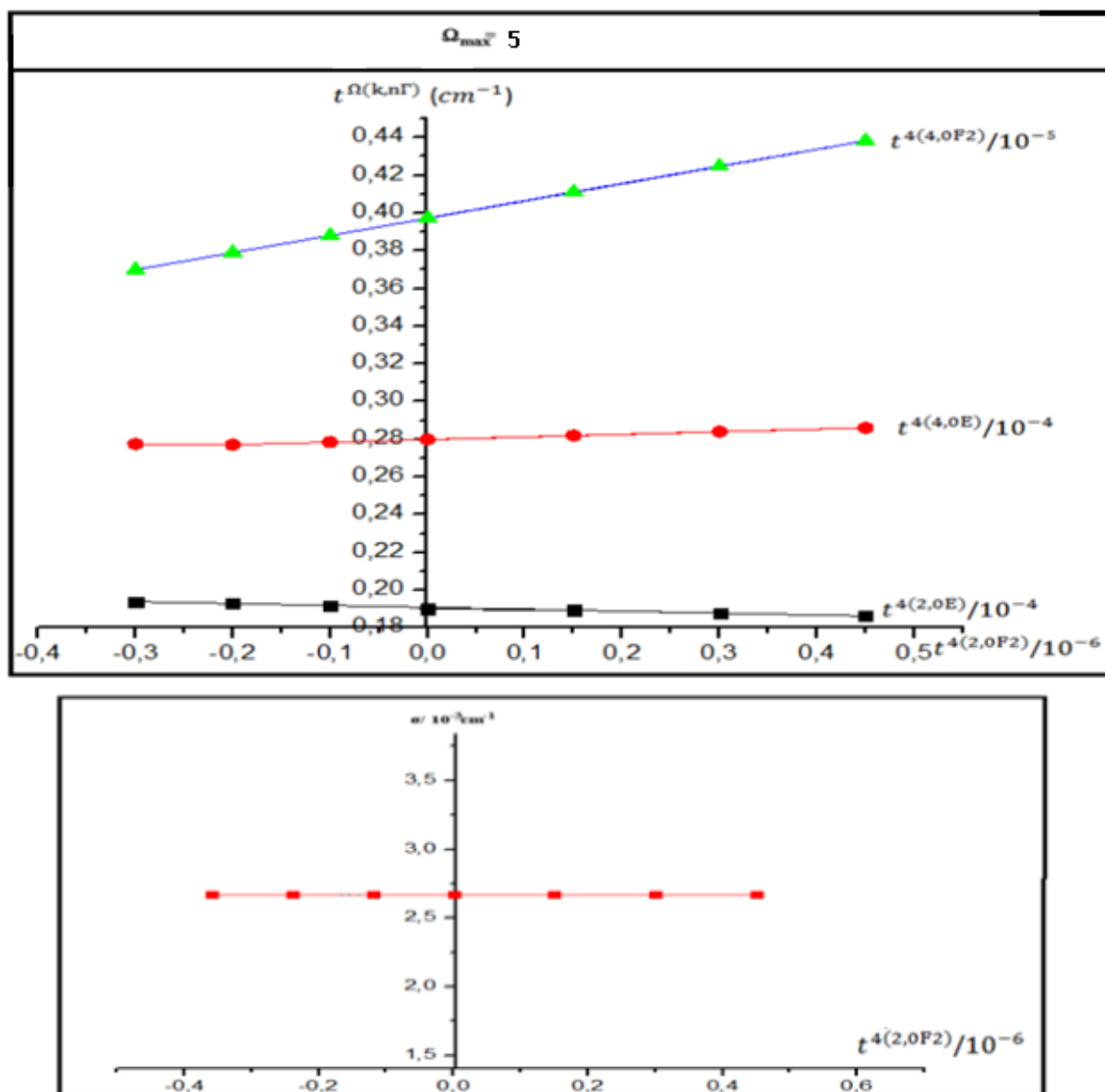


Fig. 6. Comportement de la déviation standard et des angles entre les $t^{4(2,0F2)}$, $t^{4(2,0E)}$ et $t^{4(4,0F2)}$ en fonction du paramètre $t^{4(2,0F2)}$ pour l'ordre de développement de l'Hamiltonien $\Omega_{\max}=6$

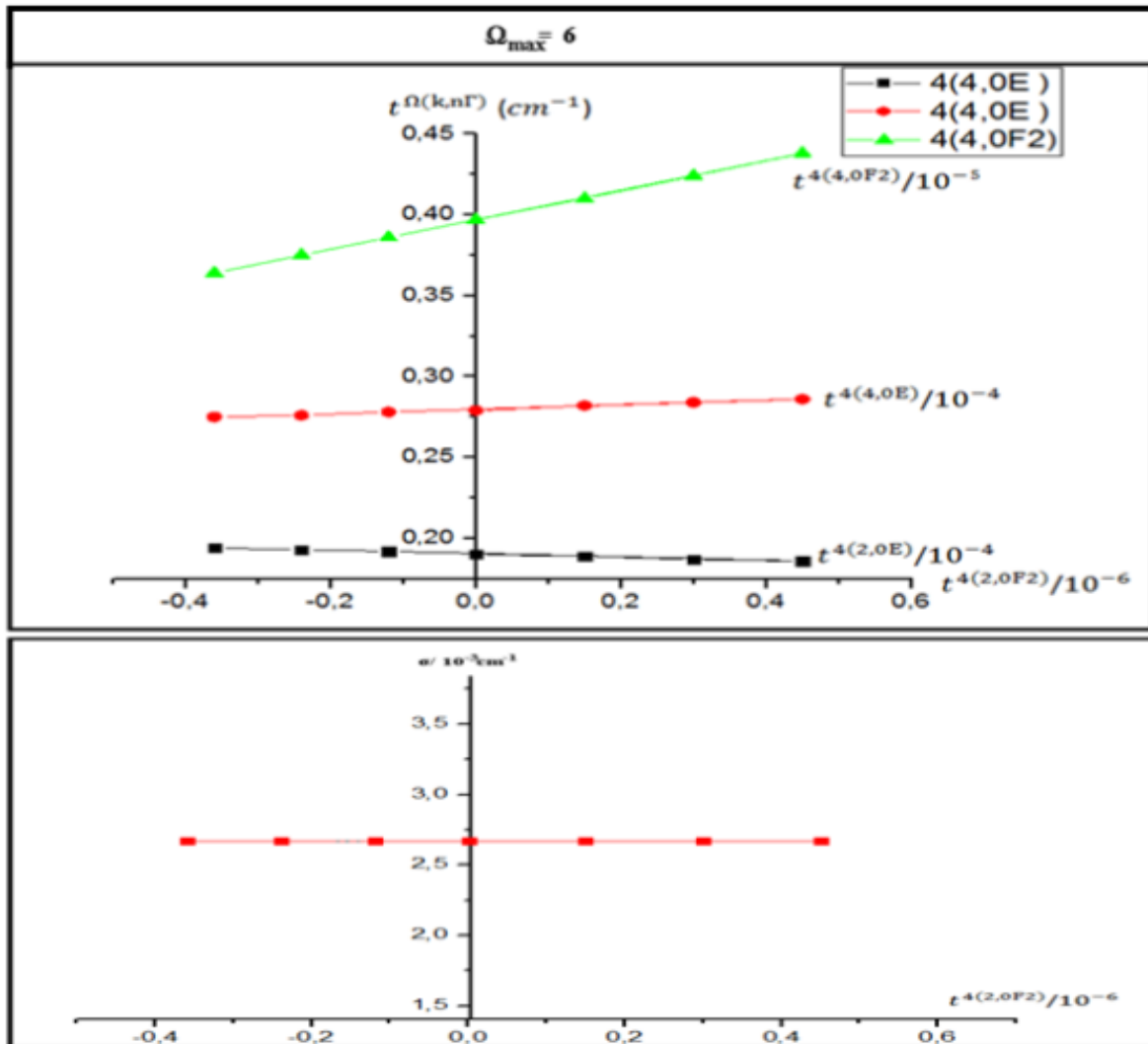


Table 5 : Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales des pentes $d^{4(k,n\Gamma)}$

$d^{4(k,n\Gamma)}$	Théorique	Expérimental	Expérimental	Expérimental
		$\Omega_{\max} = 4$	$\Omega_{\max} = 5$	$\Omega_{\max} = 6$
$d^{4(2,0E)}$	-1	-1.0007 \pm 0.007	-1.0088 \pm 0.0088	-0.9998 \pm 0.0002
$d^{4(4,0E)}$	$\sqrt{7/3} = 1.5275$	1.4953 \pm 0.0322	1.3890 \pm 0.1385	0.9051 \pm 0.6224
$d^{4(4,0F2)}$	$\sqrt{21/4} = 1.1456$	0.9043 \pm 0.2413	0.9136 \pm 0.232	0.9051 \pm 0.2405

CONCLUSION

Dans ce travail, on a fait une analyse complète du spectre des transitions rovibrationnelles de la bande ν_4 de la molécule $^{12}\text{CD}_4$, dans la région ($918\text{-}1268\text{ cm}^{-1}$). En utilisant un ensemble de 37 (dont 10 sont relatifs au niveau de base GS) paramètres de l'Hamiltonien développé à l'ordre 6.

Sur la base d'un spectre expérimental, et l'utilisation des deux logiciels XTDS et SPVIEW, on a pu attribuer 520 raies, qui nous ont permis ensuite de déterminer parmi les 33 paramètres relatifs au niveau ν_4 , 26 paramètres avec un $\text{EQM} = 2.672 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ très proche de la précision expérimentale, pour une valeur de $J_{\text{max}}=20$

Sur la base de notre ensemble de 520 ajustements de données expérimentales pour ν_4 de $^{12}\text{CD}_4$, les ambiguïtés de l'Hamiltonien effectif de l'état triplement dégénéré F_2 sont vérifiées, que, et en accord avec la théorie. Aucun des paramètres de type q^2J^4 ne peut être déterminé à partir de données expérimentales d'une manière unique, et ces paramètres ne peuvent pas être considérés comme des constantes spectroscopiques.

Et pour surmonter cette question, au moins deux façons de régulariser les modèles mathématiquement mal définis correspondants sont connus. On peut soit ajuster des paramètres invariants qui sont indépendants dans la base de l'Hamiltonien effectif, à condition que la précision expérimentale soit atteinte [33], ou fixer un sous-ensemble de paramètres ambigus à des valeurs ab-initio comme décrit dans la réf. [34].

Comme perspective, après ce travail, les effets de couplage de résonance sur l'ambiguïté des paramètres $^{12}\text{CD}_4$ empiriques seront bientôt étudiés [35, 36].

REFERENCES

- [1] Shaffer W.H , Nielson H.H et Thomas L.H. (1939) phys. rev. 57, 128.
[2] Jahn H.A. (1938). Proc. R. soc. A168, 469
[3] K. T. Hecht, J. Mol, Spectrosc, 5, 355, (1960).
[4] J. Moret Bailly, can. Phys., 15,237 (1961).
[5] K. T. Hecht, J. Mol, Spectrosc, 5, 390, (1960).
[6] J. Moret Bailly, thèse d'état, université de Bourgogne, Dijon, France, (1961).
[7] Dorney .A.J et Watson .J. (1972) J. Mol. Spectrosc. 42. 135
[8] Kirschner. S. M et Watson. J. K. G. (1973) J. Mol. Spectrosc. 47. 347
[9] Ozeir. I. (1974) J. Mol. Spectrosc. 53. 336
[10] Hilicot. J. C. , Champion. J. P et Pierre. G. (1976) J. Mol. Spectrosc. 19. 247
[11] Jean Paul Champion, thèse d'état, université de Bourgogne, Dijon, France, (1978).
[12] M, Loete, thèse d'état, université de Bourgogne, Dijon, France, (1961).
[13] : p .chaquin LCT.UPMC (opération et éléments de symétrie moléculaire
[14] D. S. Scholland, «La symétrie moléculaire » ; collection ''Enseignement de chimie'' GOULLIER VILARS.
- [15] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra, vol. II, Van Nostrand, Toronto, 1945.
[16] 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).

REFERENCES

- [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.