

REPUBLIQUE ALGERIENNE EMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE 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

OUARDI Mohamed Esseddik

Sur le thème

Prédiction du spectre de la bande isolée $v_1 + v_3$ à partir de l'étude de la pentade de $^{12}CD_4$

Soutenu le : 08/07/2021 devant le jury composé de :

Mr. ELKEURTI Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mr. MESKINE Mohamed	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. KAAROUR Abdelkrim	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
Mr. DJAAFRI Abdelkader	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinateur
Mr. ZEMOULI Mostefa	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinateur

Année Universitaire 2020 – 2021

Remerciements

Je remercie Allah, tout puissant, de m'avoir donné la santé, la patience et la force pour poursuivre mes études, ainsi que le courage pour pouvoir réaliser cet humble travail malgré les circonstances.

J'adresse mon remerciement le plus profond à mon encadreur, le professeur Monsieur Mohamed Meskine, je le remercie pour sa patience, de m'avoir guidé et encadré afin de mener à bien cette recherche et ce mémoire. Je remercie les membres du jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance au département de physique de l'université Dr. Tahar Moulay de Saida.

Je remercie mes professeurs à l'université Dr. Tahar Moulay de Saida durant le long de mon cursus au sein de l'établissement.

Dédicaces

Je dédie le présent travail spécialement à mon modèle, mon exemple, mon père décédé récemment, le professeur Monsieur **OKKACHA OUARDI**, qui a dédié sa vie à sa famille et ses enfants, ainsi qu'à la science et la physique, il a ménagé temps, argent et effort afin de me voir réussir dans mon parcours, aujourd'hui il n'est plus parmi nous – Allah yrahmou – mais je suis sûr qu'il serait fier de moi ;

A ma mère, mes frères et sœurs ;

A ceux qui ont cru en moi, qui m'ont encouragé de près ou de loin.

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I - Notions de spectroscopie infrarouge

<i>I - Introduction</i>	4
<i>II - Vibration moléculaire</i>	4
<i>II.1 - Vibration des molécules polyatomiques</i>	4
<i>III - Rotation moléculaire</i>	5
<i>III.1 - Rotation des molécules polyatomiques</i>	5
<i>IV - Spectre infrarouge des molécules polyatomiques</i>	7
<i>IV.1 - Absorption</i>	7
<i>IV.2 - Emission</i>	8
<i>V - Hamiltonien de rotation-vibration</i>	8
<i>V.1 - En mécanique classique</i>	8
<i>V.2 - En mécanique quantique</i>	11
<i>VI - Modes normaux de vibration des molécules tétraédriques</i>	14

Chapitre II - Forme Tensorielle de l'Hamiltonien

<i>I - Fonctions d'onde et opérateurs rotationnels</i>	21
<i>II - Fonctions d'onde et opérateurs élémentaires vibrationnels</i>	21
<i>III - Opérateurs vibrationnels</i>	21
<i>III.1 - Opérateurs diagonaux en v_s</i>	22
<i>III.2 - Opérateurs non diagonaux en v_s</i>	22
<i>III.3 - Eléments matriciels des opérateurs vibrationnels</i>	23
<i>IV - Opérateurs rovibrationnels</i>	24
<i>IV.1 - éléments matriciels</i>	24
<i>V - Paramètres de l'hamiltonien, paramètres de niveau</i>	24

Chapitre III - Méthode d'analyse et programmes utilisés

<i>I - Méthode numérique utilisée dans l'analyse des données expérimentales</i>	27
<i>I.1 - Ajustement des paramètres de l'Hamiltonien par la méthode des moindres carrés itérative</i>	27
<i>I.2 - Détermination des paramètres du moment dipolaire</i>	29
<i>II - Programmes utilisés</i>	34
<i>II.1 - Installation de XTDS/SPVIEW et explication des instructions</i>	34

Chapitre IV - prédiction du spectre de la bande isolée v_1+v_3 de la molécule $^{12}\text{CD}_4$

<i>I - Introduction</i>	43
<i>II - Données expérimentales</i>	43
<i>III - Prédiction et résultats</i>	45
<i>IV - Statistiques partielles</i>	53

Conclusion

Références

56

Liste des figures

Figure I-1. Energie de vibration harmonique/anharmonique	5
Figure I-2. Les transitions de rotation, Branches P, Q et R	7
Figure I-3. Configuration d'équilibre de la molécule XY ₄	14
Figure I-4. Les vibrations normales d'une molécule XY ₄	19
Figure III-1. Organigramme des programmes utilisés dans le calcul	35
Figure III-2. Première fenêtre de l'exécution de XTDS	37
Figure III-3. Deuxième fenêtre de l'exécution de XTDS	38
Figure III-4. Troisième fenêtre de l'exécution de XTDS	39
Figure III-5. Quatrième fenêtre de l'exécution de XTDS	40
Figure III-6. Schéma du fonctionnement de SPVIEW	41
Figure III-7. Schéma du fonctionnement du programme « fit »	41
Figure IV-1. Spectre des transitions rovibrationnelles de la bande v ₁ +v ₃ de la molécule ¹² CD ₄	45
Figure IV-2. Positions des raies et attributions	46
Figure IV-3. Comparaison entre le spectre expérimental et le spectre simulé	46
Figure IV-4. Branche P des spectres	47
Figure IV-5. Branche Q des spectres	47
Figure IV-6. Branche R des spectres	48
Figure IV-7. Répartition des niveaux d'énergies de la bande v ₁ +v ₃ de la molécule ¹² CD ₄	53

Liste des tableaux

Tableau I-1. Table de caractères du groupe T_d	15
Tableau I-2. Table des caractères de la représentation réductible Γ_{3N} du groupe T_d	16
Tableau I-3. Table des représentations réductibles Γ_{elong} du groupe T_d	17
Tableau IV-1. Paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande $v_1 + v_3$ de la molécule $^{12}CD_4$	44
Tableau IV-2. Informations sur le spectre Infrarouge de la bande $v_1 + v_3$ de la molécule $^{12}CD_4$	45
Tableau IV-3. Prédiction du spectre calculé des transitions rovibrationnelles de la bande $v_1 + v_3$ de la molécule $^{12}CD_4$	59
Tableau IV-4. 2 données du niveau v_1	54
Tableau IV-5. 32 données du niveau v_3	54

Introduction générale

La spectroscopie moléculaire joue un rôle important dans l'étude et l'identification des systèmes moléculaires que contiennent les atmosphères terrestre et planétaire. Parmi ces systèmes on trouve les molécules tétraédriques **XY₄**. On s'intéresse dans ce travail à la molécule ¹²CD₄ du groupe *T_d* et plus précisément au spectre d'absorption infrarouge de cette dernière.

La spectroscopie infrarouge est une des techniques employées pour identifier des composés et pour déterminer la composition d'un échantillon, elle se base sur l'interaction des rayonnements infrarouges avec les molécules et leurs vibrations et rotations.

Afin de comprendre les propriétés d'un système moléculaire, il est essentiel de connaître ses états propres, ce qui fait de la spectroscopie un outil expérimental irremplaçable, car elle fournit :

- ❖ Les énergies associées aux transitions entre ces états.
- ❖ La possibilité de ces transitions sous l'effet d'une radiation électromagnétique.
- ❖ Les intensités associées à ces transitions.

Le laboratoire de physique de l'université de Bourgogne de Dijon travaille depuis longtemps sur la spectroscopie des molécules toupies sphériques (dont le groupe *T_d* [1]). Les études de spectres menées par le laboratoire utilisent la théorie des groupes et le calcul algébrique tensoriel. Ils ont mis au point des logiciels **TDS** (Top Data System) afin d'étudier les spectres de molécules de symétrie *T_d* (*STDS* [2]). Ces outils informatiques sont utilisés pour le calcul des spectres avec une haute résolution et l'ajustement des paramètres du modèle.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier la bande $\nu_1 + \nu_3$ de la molécule ¹²CD₄, la prédiction du spectre de cette bande isolée montre un grand intérêt pour la spectroscopie.

Dans le premier chapitre, nous allons exposer les notions fondamentales de la spectroscopie infrarouge tel que la vibration moléculaire, rotation moléculaire, spectre infrarouge, Hamiltonien de rotation-vibration, on prend comme application la détermination des modes normaux de vibration des molécules tétraédriques.

Introduction générale

Dans le deuxième chapitre, nous allons développer l'Hamiltonien sous une forme tensorielle, ainsi que les fonctions d'onde et les opérateurs rovibrationnels.

Nous allons, ensuite, exposer la méthode d'analyse utilisée qui servira à calculer les paramètres de l'Hamiltonien et les fréquences de la bande en question, et aussi décrire le fonctionnement des programmes et les logiciels utilisés ; à savoir **XTDS** et **SPVIEW**.

Le dernier chapitre sera dédié à l'étude de la bande v_1+v_3 de la molécule $^{12}\text{CD}_4$ et le calcul des paramètres de l'Hamiltonien à partir des paramètres de la pentade de cette dernière en utilisant les deux logiciels décrits dans le chapitre précédent.

On terminera ce mémoire avec une conclusion et perspectives.

CHAPITRE I

NOTIONS DE SPECTROSCOPIE

INFRAROUGE

I. Introduction

La spectroscopie est le domaine d'étude qui consiste à observer, mesurer et interpréter les spectres électromagnétiques produits par un corps qui émet ou absorbe une énergie rayonnante.

Dans ce chapitre, nous allons exposer les notions de vibration, rotation, symétrie moléculaire et la théorie des groupes, éléments essentiels à la spectroscopie moléculaire et à notre travail.

II. Vibration moléculaire

Lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique, une vibration moléculaire se produit, dans ce cas la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et de rotation. Un tel phénomène survient, quand la molécule absorbe un photon ($h\nu$) correspondant à une fréquence de vibration ν .

Les vibrations moléculaires sont essentiellement observées dans le proche infrarouge entre 0.8 et $2.5 \mu\text{m}$; $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, on parle de spectroscopie infrarouge mais ces vibrations sont, aussi, observées par la spectroscopie Raman.

II.1 Vibration des molécules polyatomiques

L'étude des mouvements vibratoires des molécules polyatomiques est complexe, du fait que les longueurs et les angles de liaisons varient lorsque la molécule se déforme. Pour une molécule non-linéaire de N atomes, il faut donc $3N$ coordonnées pour définir la position de tous les atomes, 3 coordonnées pour la position du centre de masse qui correspondent au mouvement de translation de la molécule et 3 coordonnées pour définir les mouvements de rotation.

Il reste donc $3N-6$ coordonnées (degrés de liberté) pour décrire les mouvements autres que la rotation et la translation, ce sont les mouvements de vibration de la molécule.

Pour une molécule possédant N atomes, l'énergie de vibration est donnée par :

$$E_{vib} = \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad (I.1)$$

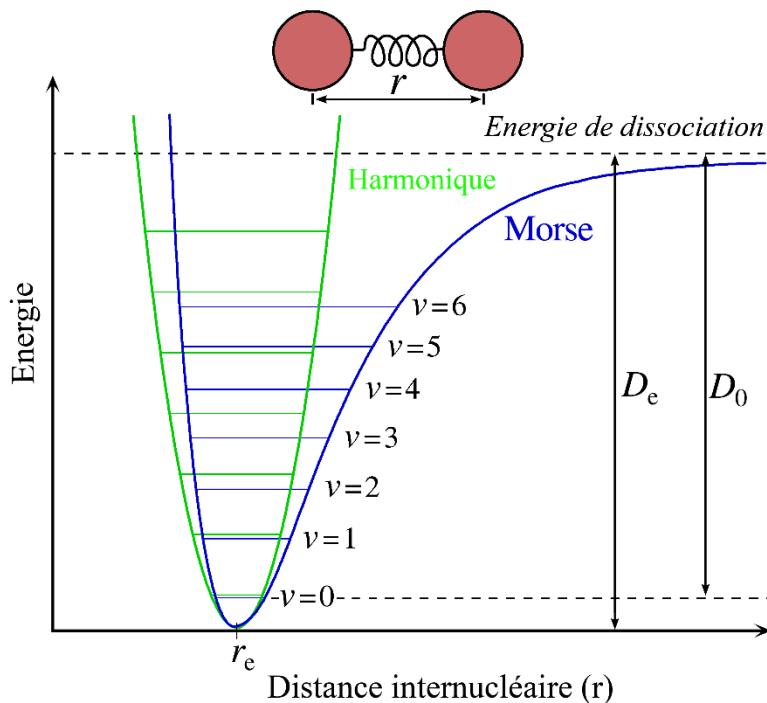


Figure I-1. Energie de vibration harmonique / anharmonique

III Rotation moléculaire

Lorsque l'énergie d'une molécule varie, on peut observer des raies spectrales. Cette variation d'énergie se manifeste souvent par l'émission de photon. Donc l'apparition de raies dans une molécule a les mêmes causes que dans les atomes. Cependant, la spectroscopie moléculaire est largement plus complexe que celle atomique. En effet, dans une molécule, les raies peuvent être dues aux transitions électroniques, ou aux mouvements de rotation et/ou de vibration.

Il existe trois manières pour obtenir les spectres expérimentaux : la spectroscopie d'émission, d'absorption et par spectroscopie Raman.

III.1 Rotation des molécules polyatomiques

Tout corps possède 3 axes principaux d'inertie a , b et c passant par le centre de masse et perpendiculaires 2 à 2. L'axe c est tel que le moment d'inertie du corps est maximal, l'axe a correspond à la valeur minimale du moment d'inertie. Les moments I_a , I_b et I_c sont appelés moments principaux d'inertie du corps, on a : $I_a \leq I_b \leq I_c$

En fonction de leur symétrie, il existe différents types de rotateurs moléculaires : linéaires, sphériques, symétriques et asymétriques.

Concernant le rotateur sphérique (CH_4 , SF_6 , ...), lorsque $I_a = I_b = I_c = I$, on a une molécule à symétrie sphérique. L'énergie de la molécule est :

$$E_r = \frac{1}{2I} \times p^2 \quad (I.2)$$

avec $p^2 = p_a^2 + p_b^2 + p_c^2$

$p = \sqrt{J(J+1)}\cdot\hbar$: est l'amplitude du moment angulaire or celle-ci est quantifiée.

\hbar : est la constante de Planck réduite $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Avec la constante de Planck $h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$

$$E_{rJ} = \frac{1}{2I}J(J+1)\hbar^2 = hB.J(J+1) \quad ; \quad B \text{ en Hz} ; \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

Ou :

$$E_{rJ} = hBc.J(J+1) \quad ; \quad B \text{ en } m^{-1} ; \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

La distance entre deux niveaux rotationnels successifs est :

$$\Delta E_{rJ} = hB[(J+1) + (J+2) - J(J+1)] \quad (I.3)$$

$$\Delta E_{rJ} = 2hB(J+1)$$

$$\nu = \frac{\Delta E_{rJ}}{h} = 2B.(J+1)$$

$$\sigma = 2B(J+2) - 2B(J+1) = 2B \quad (I.4)$$

Alors, la distance entre deux raies consécutives est $2B$.

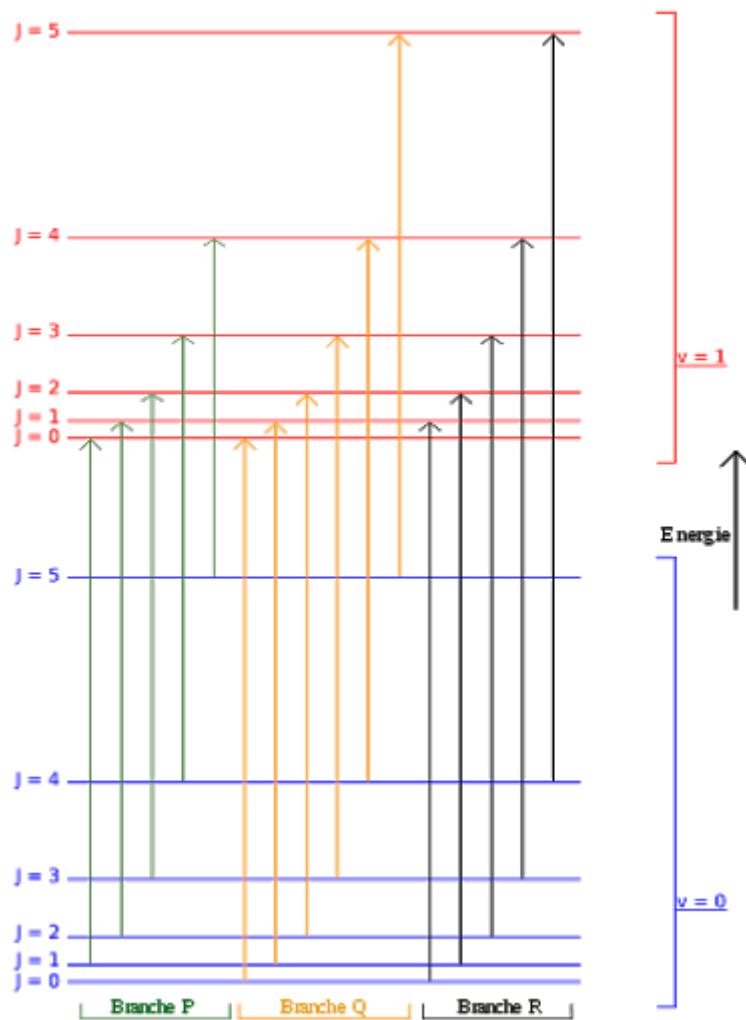


Figure I-2. Les transitions de rotation, Branches P, Q et R

IV. Spectre infrarouge des molécules polyatomiques

La spectroscopie moléculaire est un outil principal d'analyse du rayonnement émis, absorbé ou diffusé par un composé constitué de molécules en fonction de sa fréquence (ou de son énergie).

IV.1 Absorption

L'absorption atomique est le phénomène observé lorsqu'un atome à l'état fondamental absorbe un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde spécifique et passe à un état excité, en lui apportant exactement le quantum d'énergie ΔE tel que :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu_{21} \quad (I.5)$$

IV.2. Émission

L'émission atomique est le phénomène observé lorsqu'un rayonnement électromagnétique est émis par des atomes ou des ions excités qui retournent à l'état fondamental, tel que :

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu_{21} \quad (I.6)$$

Dans ce travail, on s'intéresse à la spectroscopie IR, qui se repose sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par un échantillon, on peut déterminer la partie du rayonnement absorbé par la mesure de ce qui a été transmis. Cette radiation électromagnétique a été découverte en **1800** par *Frédéric Wilhelm Herschel*, le domaine infrarouge est situé entre la région du spectre visible et micro-onde, il s'étend de **0,8 à 1000 μm** ($10 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$), et peut être divisé en trois catégories selon leurs longueurs d'onde :

- Proche infrarouge : 0,8 à 2,5 μm ; $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
- Moyen infrarouge : 2,5 à 25 μm ; $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$
- Lointain infrarouge : 25 à 1000 μm ; $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$

V. Hamiltonien de Rotation-vibration

L'équation fondamentale de la mécanique quantique non relativiste (équation de Schrödinger) [3]. L'Hamiltonien de ce système s'écrit : alors (En coordonnées sphériques r , θ et φ) :

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left[\frac{\partial^2\Psi}{r^2\partial_{\varphi^2}} \right] + V(r, \theta, \varphi) \quad (I.7)$$

Avec :

H : Opérateur énergie.

$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left[\frac{\partial^2\Psi}{r^2\partial_{\varphi^2}} \right]$: Opérateur énergie cinétique.

$V(r, \theta, \varphi)$: Opérateur énergie potentielle.

r : Distance interatomique.

Dans le cas du rotateur rigide symétrique, l'énergie potentielle $V=0$ et l'équation d'onde de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ Devient :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu}\left[\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}\right]=E\Psi \quad (I.8)$$

Avec :

Ψ : La fonction d'onde.

E : L'énergie du rotateur.

μ : La masse réduite.

h : La constante de Planck.

Pour trouver les niveaux d'énergie de notre molécule, il faut résoudre l'équation de Schrödinger, $V = 0$ puisque l'énergie potentielle de l'ensemble matériel est nulle [4,5].

La résolution de l'équation montre que les seules valeurs possibles d' E_J :

$$E_J = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad \text{Avec } I = \mu r^2$$

J : est un nombre quantique de rotation qui peut prendre les valeurs : $J=1, 2, 3\dots$

Oscillateur harmonique

L'énergie de vibration comme toutes les énergies des molécules, est quantifiée et peut être calculée à partir de l'équation de Schrödinger [6].

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V\Psi = E\Psi \quad (I.9)$$

Dans le cas de ce système à une dimension x et du potentiel harmonique $V = \frac{1}{2}Kx^2$, elle s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(X) + \frac{1}{2}Kx^2\Psi(X) = E\Psi(X) \quad (I.10)$$

On rappelle les résultats de cette équation. Les valeurs propres de l'énergie totale E sont de la forme :

$$E_V = (\nu + \frac{1}{2})\frac{\hbar}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{Avec } \nu = 0,1,2$$

En utilisant la fréquence de l'oscillateur harmonique $\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$, on obtient :

$$E_V = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu_{vib} \quad (I.11)$$

Avec :

K: Constante de force de liaison

μ : Masse réduite.

ν : Nombre quantique vibrationnel est un nombre entier positif ou nul : $\nu = 0, 1, 2, \dots$

Oscillateur anharmonique

Le modèle de l'oscillateur harmonique étant très simple, il ne permet pas d'expliquer complètement certains phénomènes. L'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique croît quand la distance internucléaire augmente, signifie que l'énergie potentielle est infinie pour des atomes très éloignés les uns des autres. Pour un oscillateur anharmonique, les niveaux d'énergie sont donnés par :

$$E_V = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu_{vib} - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_{vib} x_e \quad (I.12)$$

x_e : Constante d'anharmonicité.

Energie de rotation-vibration

Les mouvements de rotation et de vibration de la molécule sont traduits par le spectre de rotation-vibration. La molécule est considérée comme un oscillateur harmonique et un rotateur rigide. Si on exprime la somme des niveaux d'énergie de l'état fondamental initial on obtient :

$$E_{V,r} = E_{Vib} + E_{rot} \quad (I.13)$$

$$E_{vib} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu_{vib} \quad (I.14)$$

$$E_{rot} = BJ(J+1)hc \quad (I.15)$$

Avec :

$B = \frac{\hbar}{8Ic\pi^2}$: Constante de rotation.

$I = \mu r^2$: Moment d'inertie de la molécule.

r : Distance interatomique.

ν et J sont les nombres quantiques des vibrations et des rotations

Le rayonnement IR émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle.

La molécule se trouve dans un état initial caractérisé par J et ν . La transition la portera à un état excité caractérisé par J' et ν' .

- $J \rightarrow J + 1$: branche R (Riche)
- $J \rightarrow J - 1$: branche P (Pauvre).
- A la transition interdite $J = 0 \rightarrow J' = 0$ (vibration pure) correspond sur le spectre la branche Q.

La notation $H_{m,n}$ introduit par *Aliev* et *Watson* [7,8] qui permet d'identifier très facilement les différents termes, est donné par :

$$H = \sum_{m,n} H_{m,n} (Q_k, p_k) \quad (I.16)$$

Q_k : coordonnées normales

p_k : moment conjugué de la coordonnée normale Q_k .

m : Indique le degré des opérateurs vibrationnels p_k et Q_k .

n : Indique le degré des opérateurs rotationnels p_α .

$$H = H_V + H_r + H_{V,r} \quad (I.17)$$

Avec :

- H_V : Somme des Hamiltoniens relatifs à des oscillateurs harmoniques indépendants.

$$H_V = \frac{hc}{2} \sum_{s\sigma} \omega_s (P_{s\sigma}^2 + q_{s\sigma}^2) \quad (I.18)$$

$P_{s\sigma} = -\frac{\partial}{\partial q_{s\sigma}}$: Moment conjugués

$q_{s\sigma}$: Coordonnées normales sans dimension.

s : Désigne les modes normaux de vibration.

σ : Désigne les composantes des oscillateurs harmoniques.

ω_s : Désigne le nombre d'onde de l'oscillateur (cm^{-1}).

H_r : L'hamiltonien du rotateur rigide

$$H_r = hc \sum_{\alpha} B_{\alpha} P_{\alpha}^2 \quad (I.19)$$

$B_{\alpha} = \frac{\hbar^2}{2hcl_{\alpha}}$: Constante d'inertie d'équilibre ($\alpha = x, y, z$).

$H_{V,r}$: Fait intervenir les termes d'interaction entre la rotation et la vibration ainsi que les termes anharmoniques du potentiel.

Dans l'Hamiltonien utilisé, on tient compte de la rotation pure, de la distorsion centrifuge, et des effets de non-rigidité moléculaire (rotation interne).

En 1927, Born et Oppenheimer [9] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Les électrons réagissent, par conséquent, quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

L'énergie totale d'une molécule en mouvement peut donc s'exprimer sous la forme :

$$E_T = E_{Vib} + E_{rot} + E_{ele} \quad (I.20)$$

Avec :

$$\Delta E_{ele} > \Delta E_{Vib} > \Delta E_{rot}$$

Pour l'énergie rovibrationnelle d'une molécule, en réalité les vibrations moléculaires ne peuvent être traitées indépendamment de la rotation, et d'après *Darling* et *Denison* [11], la relation :

$$E_{V,r} = E_V + E_r \quad (I.21)$$

Dans le cas du rotateur rigide et l'oscillateur harmonique :

$$E_{V,r} = h\nu_{vib} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + BJ(J+1)hc \quad (I.22)$$

ν et J sont les nombres quantiques des vibrations et des rotations.

L'Hamiltonien de rotation-vibration H_{rv} de *Darling-Dennison* [11] simplifié par Watson [12] s'écrit :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} (J_\alpha - p_\alpha) \mu_{\alpha\alpha} (J_\alpha - p_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} P_K^2 - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + V \quad (I.23)$$

Avec :

J_α : Composantes du moment angulaire total.

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

p_α : Composantes du moment angulaire vibrationnel.

$$p_\alpha = \sum_{kl} \zeta_{kl}^\alpha Q_k P_l$$

α Et β désignent les axes moléculaires x, y, 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

$$P_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$$

ζ_{kl}^α : Constante de Coriolis

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

VI. Modes normaux de vibration des molécules tétraédriques

La molécule à étudier est une molécule XY_4 qui possède une configuration d'équilibre d'un tétraèdre régulier, au sommet duquel se trouvent les atomes Y, et au centre duquel se trouve l'atome X. Le groupe de symétrie de cette molécule est le groupe T_d [13,14].

Une molécule XY_4 contient 5 noyaux, donc 15 degrés de liberté :

- 3 relatifs à la translation
- 3 relatifs à la rotation
- 9 relatifs à la vibration.

Les 9 coordonnées normales sans dimensions $q_{s\alpha}$ qui les décrivent respectivement par : $q_1, (q_{21}, q_{22}), (q_{3x}, q_{3y}, q_{3z}), (q_{4x}, q_{4y}, q_{4z})$ associées aux molécules XY_4 correspondent à 4 modes normaux de vibration.

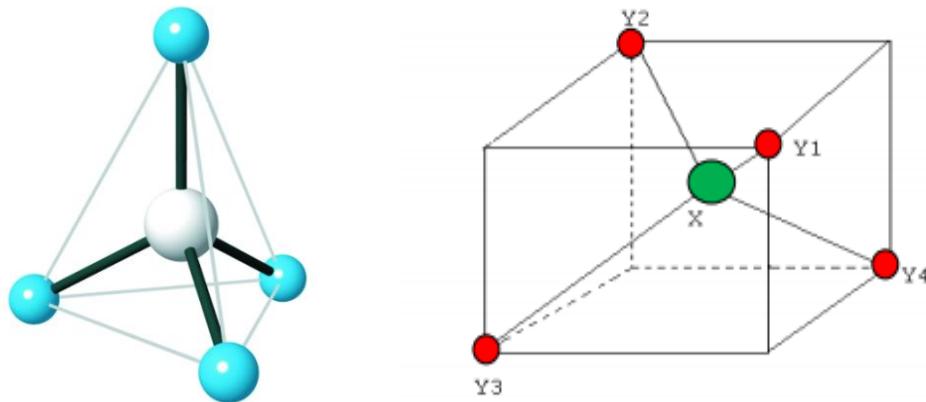


Figure I-3. Configuration d'équilibre de la molécule XY_4 .

Coordonnées des atomes Y : $Y1 (a, a, a)$; $Y2 (-a, -a, a)$; $Y3 (a, -a, -a)$; $Y4 (-a, a, -a)$

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 les modes de vibration qui composent un mouvement désordonné mais on peut toujours le décomposer dans les modes de vibration de la molécule (formant ainsi une combinaison linéaire de modes). Il est donc important de connaître ces modes. On a donc :

- $3N - 6$ degrés de liberté pour une molécule non linéaire.
- $3N - 5$ degrés de liberté pour une molécule linéaire.

On trouve 9 modes de vibration. Pour trouver la représentation réductible (Γ_{RR}) du groupe T_d , on utilise la formule de réduction suivante :

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R)^* \chi_i(R) n_R \quad (I. 24)$$

Avec :

$\chi_i(R)$: Le caractère de la représentation irréductible d'indice i pour un élément de symétrie.

$\chi(R)$: Le caractère de la représentation réductible pour un élément de symétrie.

h : L'ordre de groupe (nombre d'opération de symétrie qu'il contient).

n_R : L'ordre de la classe de symétrie considérée.

a_i : Le nombre de fois que la représentation irréductible d'indice i apparaît dans la représentation réductible.

Tableau I-1. Table de caractères du groupe T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Coordonnées de déplacement
A_1	1	1	1	1	1	$X^2 + Y^2 + Z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2Z^2 - X^2 - Y^2, X^2 - Y^2)$
F_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
F_2	3	0	-1	-1	1	(X, Y, Z)
						(XY, XZ, YZ)

Tableau I-2. Table des caractères de la représentation réductible Γ_{3N} du groupe T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Nombre d'atomes non déplacés	5	2	1	1	3
Contribution au caractère	3	0	-1	-1	1
Γ_{3N}	15	0	-1	-1	3

En utilisant la formule précédente, on obtient :

$$a(A_1) = \frac{1}{24} [(1 * 115) + (8 * 1 * 0) + (+3 * 1 * (-1)) + (6 * 1 * (-1)) + (6 * 1 * 3)] = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24} [(1 * 1 * 15) + (8 * 1 * 0) + (3 * 1 * (-1)) + (6 * (-1) * (-1)) + (6 * (-1) * 3)] = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24} [(1 * 2 * 15) + (8 * (-1) * 0) + (3 * 2 * (-1)) + (6 * 0 * (-1)) + (6 * 0 * 3)] = 1$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24} [(1 * 3 * 15) + (8 * 0 * 0) + (3 * (-1) * (-1)) + (6 * 1 * (-1)) + (6 * (-1) * 3)] = 1$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24} [(1 * 3 * 15) + (8 * 0 * 0) + (3 * (-1) * (-1)) + (6 * (-1) * (-1)) + (6 * 1 * 3)] = 3$$

On peut écrire Γ_{3N} en fonction des représentations irréductibles dans le groupe T_d de la manière suivante :

$$\Gamma_{3N} = A_1 + E + F_1 + 3F_2 \quad (I.25)$$

L'utilisation de la théorie de groupe T_d donne 4 vibrations normales pour les molécules tétraédriques XY_4 :

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{T,R} \quad (I.26)$$

A partir de la table des caractères du groupe T_d , on obtient :

$$\Gamma_{T,R} = F_2 + F_1$$

Donc :

$$\Gamma_{vib} = A_1 + E + 2F_2 \quad (I.27)$$

Avec :

$\Gamma_{T,R}$: La représentation de la translation et de la rotation.

Alors :

ν_1 Vibration complètement symétrique non dégénérée de symétrie A_1 , active en Raman.

ν_2 Vibration doublement dégénérée de symétrie E , active en Raman.

ν_3 et ν_4 Vibration triplement dégénérée de symétrie F_2 , active en I.R et en Raman.

La détermination du la nature du mouvement de chaque mode de vibration :

Tableau I-3. Table des représentations réductibles Γ_{elong} du groupe T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Coordonnées internes non déplacés	4	1	0	0	2
Contribution au caractère	1	1	1	1	1
$\Gamma_{\text{elongation}}$	4	1	0	0	2

En utilisant la formule précédente, on obtient :

$$a(A_1) = \frac{1}{24}[(1 * 1 * 4) + (8 * 1 * 1) + (3 * 1 * 0) + (6 * 1 * 0) + (6 * 1 * 2)] = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{24}[(1 * 1 * 4) + (8 * 1 * 1) + (3 * 1 * 0) + (6 * (-1) * 0) + (6 * (-1) * 2)] = 0$$

$$a(E) = \frac{1}{24}[(1 * 2 * 4) + (8 * (-1) * 1) + (3 * 2 * 0) + (6 * 0 * 0) + (6 * 0 * 2)] = 0$$

$$a(F_1) = \frac{1}{24}[(1 * 3 * 4) + (8 * 0 * 1) + (3 * (-1) * 0) + (6 * 1 * 0) + (6 * (-1) * 2)] = 0$$

$$a(F_2) = \frac{1}{24}[(1 * 3 * 4) + (8 * 0 * 1) + (3 * (-1) * 0) + (6 * (-1) * 0) + (6 * 1 * 2)] = 1$$

Donc Γ_{elong} s'écrit :

$$\Gamma_{\text{elong}} = A_1 + F_2 \quad (I.28)$$

On obtient :

ν_1 et ν_2 sont des vibrations d'allongements.

ν_2 et ν_4 sont des vibrations de déformation angulaires ou pliage.

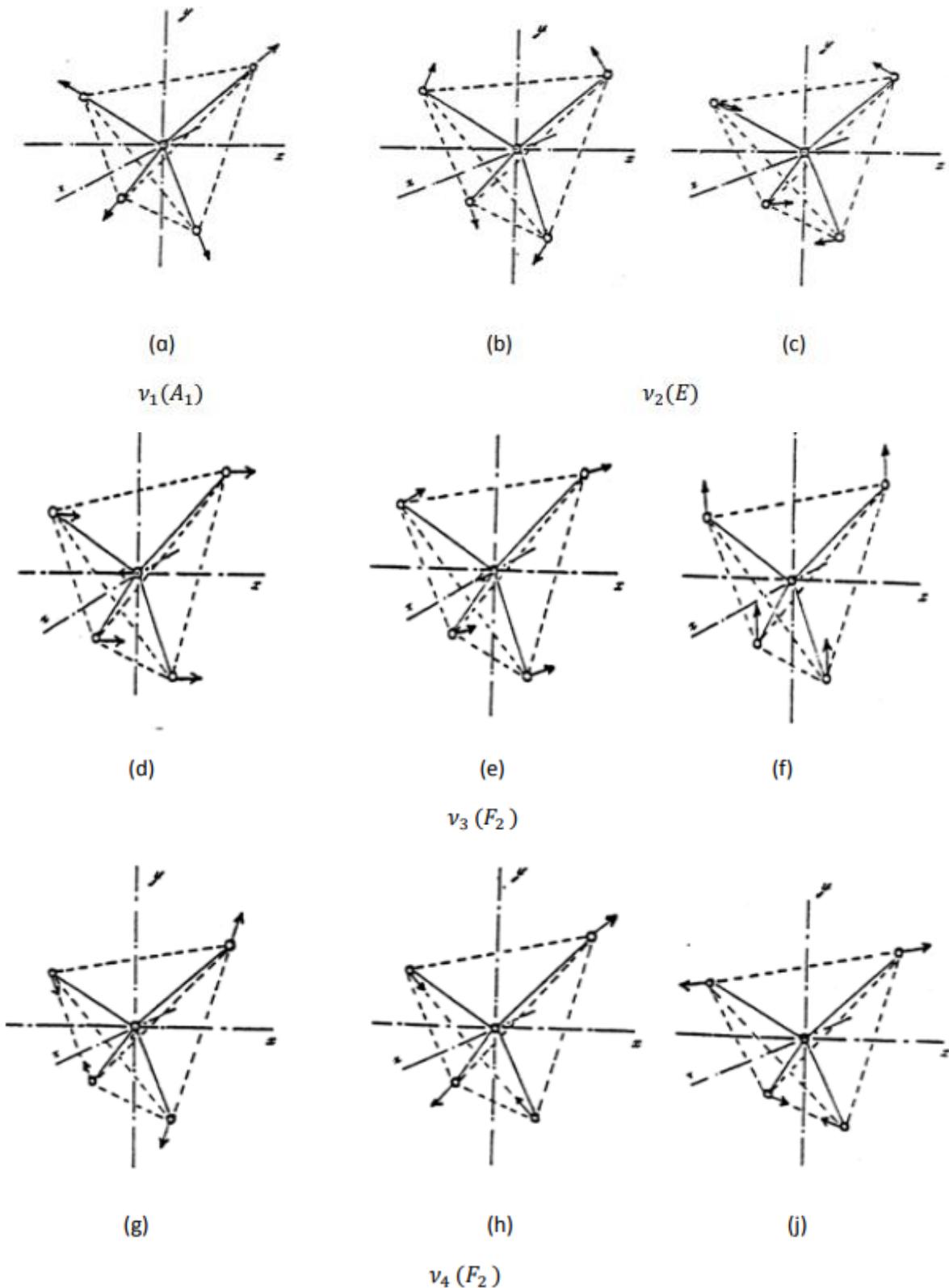


Figure I-4. Les vibrations normales d'une molécule XY_4 .

CHAPITRE II

FORME TENSORIELLE DE L'HAMILTONIEN

I. Fonctions d'onde et opérateurs rotationnels

Les opérateurs rotationnels [15], tensoriels dans T_d sont données par :

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

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

Les éléments matriciels réduits dans T_d sont donnés par :

$$\langle \psi_r^{(J,n''c''r)} | R^{\Omega(k,n\Gamma)} | \psi_r^{(J,n'c'r)} \rangle = \\ (-1)^j K_{(n\Gamma \ n'c'r \ n''c''r)}^{(K \ J \ J)} \left[-\frac{4J(J+1)}{\sqrt{3}} \right]^{\frac{(\Omega-K)}{2}} \times \left[\frac{K! (2J+K+1)!}{(2K-1)!! (2J-K)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (II.2)$$

Où $(2K-1)!! = (2K-1)(2K-3) \dots (2 \text{ ou } 1)$

II. Fonctions d'onde et opérateurs élémentaires vibrationnels

Les opérateurs vibrationnels élémentaires sont les opérateurs annihilation et création et création définis par :

$$e_{s\sigma} = \left(\frac{m\omega}{2h} \right)^{\frac{1}{2}} q_{s\sigma} + i(2m\hbar\omega)^{\frac{1}{2}} p_{s\sigma} \quad (II.3)$$

Et son adjoint $a_{s\sigma}^+$ où s distingue les différentes vibrations fondamentales ($s = 1, 2, 3, 4$) et σ les composantes des vibrations générées.

Les coordonnées normales [16] $q_{s\sigma}$ et leurs moments conjugués $p_{s\sigma}$ sont les composantes de tenseur du groupe T_d [1], ainsi les $a_{s\sigma}$ et $a_{s\sigma}^+$, pour s fixé, sont des opérateurs tensoriels dans T_d que l'on notera $a_s^{(C)}$ et $a_{s\sigma}^{+(c)}$ ($C = A_1, E, F_2, F_2$ respectivement pour $s = 1, 2, 3, 4$).

III. Opérateurs vibrationnels

Pour construire les opérateurs vibrationnels, nous choisissons un schéma de couplage *non symétrisé*. Cette méthode, qui n'enlève rien à la généralité de l'Hamiltonien, présente l'avantage de limiter à une valeur finie le nombre de termes du développement de l'hamiltonien

intervenant dans un état vibrationnel déterminé. De ce fait il est facile de relier entre eux les paramètres relatifs aux différents états vibrationnels de la molécule.

Ce schéma consiste à coupler d'abord les opérateurs création entre eux pour former un tenseur de symétrie Γ_1 puis tous les opérateurs annihilation pour former un opérateur de symétrie Γ_2 .

Les deux tenseurs ainsi obtenus, sont couplés pour former l'opérateur vibrationnel final de symétrie Γ .

III.1. Opérateurs diagonaux en v_s

Les opérateurs diagonaux par rapport aux nombres quantiques vibrationnels principaux v_s , sont obtenus par couplage d'un nombre égal d'opérateurs création et annihilation relatifs à chaque mode de vibration.

Parmi ceux-ci figurent l'opérateur identité $I^{(A1)}$, les opérateurs de degré 2 ($a_s^{+(C)} \times a_s^{(C)T}$), et d'une manière générale les opérateurs du type :

$$\left(\left(\prod_s a_{n_s}^+ \right)^{(x_1 \Gamma_1)} \times \left(\prod_s a_{n_s}^- \right)^{(x_2 \Gamma_2)} \right)^{(\Gamma)} \quad (II.4)$$

Avec : $a_{n_s}^+ = a_s^{+(c)} \underbrace{\times \dots \times a_s^{+(c)}}_{n_s}$ et $a_{n_s}^- = a_s^{(c)} \underbrace{\times \dots \times a_s^{(c)}}_{n_s}$

Le symbole \prod désigne le produit tensoriel dans T_d . Les indices α_1 et α_2 permettent de distinguer les tenseurs de même symétrie. Dans le cas du couplage de deux tenseurs au plus, les indices α_1 et α_2 ne prennent qu'une seule valeur, et peuvent ainsi être omis.

Le symbole ne définit pas complètement le schéma de couplage choisi pour les opérateurs de création et d'annihilation. Ce schéma de couplage intermédiaire a une importance secondaire, il convient de le préciser dans chaque cas particulier.

III.2. Opérateurs non diagonaux en v_s

Les opérateurs non diagonaux en v_s sont obtenus par couplage d'opérateurs création et annihilation en nombre inégal. Leur forme générale est la suivante :

$$\left(\left(\prod_s a_{n_s}^+ \right)^{(x_1 \Gamma_1)} \times \left(\prod_s a_{m_s}^- \right)^{(x_2 \Gamma_2)} \right)^{(\Gamma)} \quad (II.5)$$

Avec $n_s \neq m_s$.

III.3. Éléments matriciels des opérateurs vibrationnels

Le système de fonctions de base peut être choisi de façon arbitraire. Nous utiliserons les fonctions de base, qui permettent le calcul des éléments matriciels par le théorème de Wigner-Eckart. Ces fonctions de base doivent alors être construites sous forme tensorielle suivant le même schéma de couplage que celui des opérateurs.

Les fonctions de base seront notées sous la forme condensée :

$$\Psi_{\nu}^{(C\nu)} = \left(\prod_s \Psi_{\nu_s} \right)^{(\alpha C\nu)} \quad (II.6)$$

Où \prod représente le schéma de couplage. L'indice α permet de distinguer les fonctions de même symétrie.

Les Ψ_{ν_s} désignent les fonctions vibrationnelles de l'oscillateur s dans l'état ν_s

Les éléments matriciels réduits non nuls de l'opérateur a_{n_s+} sont de la forme $\langle \nu_s | a_{n_s+} | \nu_s - n_s \rangle$ avec $\nu_s - n_s \geq 0$. De même, les éléments matriciels réduits non nuls de l'opérateur a_{m_s} sont de la forme $\langle \nu_s - m_s | a_{m_s} | \nu_s \rangle$ avec $\nu_s - m_s \geq 0$. Par suite, les seuls éléments matriciels réduits non nuls sont du type :

$$\langle \left(\prod_s \Psi_{\nu_s}'' \right)^{(C''\nu)} \Big| {}^{\varepsilon}V_{\{n_s\},\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)} \Big| \left(\prod_s \Psi_{\nu_s}' \right)^{(C'\nu)} \rangle \quad (II.7)$$

Avec $\nu_s'' \geq n_s$ et $\nu_s' \geq m_s$ pour tout s .

De plus, dans le cas particulier où $\nu_s'' = n_s$ et $\nu_s' = m_s$ pour tout s , les seuls éléments matriciels réduits non nuls sont obtenus pour $\Gamma_1 = C''\nu$ et $\Gamma_2 = C'\nu$ et vice versa.

On constate ainsi que les opérateurs vibrationnels construits par *couplages non symétrisés* sont directement associés à des sous-niveaux de symétrie bien déterminés. Ainsi, ${}^{\varepsilon}V_{\{n_s\},\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)}$ est un opérateur d'interaction pure entre les sous-niveaux de symétrie Γ_1 de l'état $\nu_s'' = n_s$ et les sous-niveaux de symétrie Γ_2 de l'état $\nu_s' = m_s$. De même, dans l'état $\nu_s = n_s$, l'opérateur ${}^{\varepsilon}V_{\{n_s\},\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)}$ n'agit que sur les sous-niveaux de symétrie Γ_1 .

Grâce à cette propriété, il est commode, de normaliser les opérateurs V par la relation :

$$e^{-i\Phi} \left\langle \left(\prod_s \Psi_{\nu_s}'' \right)^{(C''\nu)} \middle\| \bigvee_{\{n_s\}, \{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma)} \middle\| \left(\prod_s \Psi_{\nu_s}' \right)^{(C'\nu)} \right\rangle = \delta_{C''\nu \Gamma_1} \delta_{C'\nu \Gamma_2} \quad (II.8)$$

Les relations donnant les éléments matriciels réduits d'un produit tensoriel d'opérateurs en fonction de ces opérateurs élémentaires permettent le calcul des éléments matriciels réduits de tous les opérateurs \bigvee .

IV. Opérateurs rovibrationnels

L'Hamiltonien d'une molécule quelconque est totalement symétrique dans le groupe de recouvrement de la molécule. En particulier les opérateurs rovibrationnels des molécules toupies sphériques XY_4 , sont totalement symétriques dans le groupe T_d . Ils doivent également vérifier les propriétés d'herméticité et d'invariance dans un renversement du temps.

Leur forme générale est :

$$T_{(n_s)(m_s)}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = \left(R^{\Omega(K,n\Gamma)} \times \bigvee_{\{n_s\}, \{m_s\}}^{(-1)^K} \right)^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)} \quad (II.9)$$

Les fonctions d'onde rovibrationnelles couplées suivant le même schéma s'expriment sous la forme :

$$\Psi_{\sigma}^{(C)} = \left(\Psi_r^{(J,nC\nu)} \times \left(\prod_s \Psi_{\nu_s} \right)^{(C\nu)} \right)_{\sigma}^{(C)} \quad (II.10)$$

IV.1 Éléments matriciels

Les éléments matriciels réduits des opérateurs T s'expriment en fonction des éléments matriciels réduits rotationnels et vibrationnels par le théorème de Wigner-Eckart appliquée dans T_d .

V. Paramètres de l'hamiltonien, paramètres de niveau

Les paramètres de l'hamiltonien sont les coefficients du développement en fonction des opérateurs matriciels :

$$H = \sum_{tous\ les\ indices} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad (II.11)$$

Lorsque l'on étudie un ou plusieurs sous-niveaux vibrationnels, on considère la restriction de H au sous-espace correspondant. Les restrictions des opérateurs T à ce sous-espace ont des propriétés qui permettent de regrouper certains termes du développement de H : d'une part, de nombreux éléments matriciels sont nuls a priori ; d'autre part, les restrictions des opérateurs T construits à partir du même opérateur rotationnel (Ω, K, n, Γ fixés) sont proportionnels. Ainsi la matrice hamiltonienne dans l'état $\{v_s\}$ de symétrie $C_1 \oplus C_2 \oplus \dots \oplus C_n$ est une combinaison linéaire des matrices de base S :

$$\mathcal{H}_{\{v_s\}} = \sum_{\substack{\Omega, K, n, \Gamma \\ CiCj}} x_{\{v_s\}CiCj}^{\Omega(K, n\Gamma)} S_{CiCj}^{\Omega(K, n\Gamma)} \quad (II. 12)$$

Où C_i et C_j parcourent $\{C_1, \dots, C_n\}$ avec $i \leq j$.

Les x définissent les paramètres de l'état $\{v_s\}$. ils sont liés, aux paramètres de l'hamiltonien t par la relation linéaire :

$$x_{\{v_s\}CiCj}^{\Omega(K, n\Gamma)} = \sum_{ns \Gamma_1 \Gamma_2} e^{-i\Phi} \left\langle \left(\prod_s \Psi_{v_s} \right)^{(C \ 1)} \middle\| \bigvee_{\{n_s\}, \{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (\Gamma)} \middle\| \left(\prod_s \Psi_{v_s} \right)^{(C \ 2)} \right\rangle t_{\{n_s\}, \{m_s\}}^{\Omega(K, n\Gamma) \Gamma_1 \Gamma_2} \quad (II. 13)$$

Avec $n_s \leq v_s$ pour tout s .

CHAPITRE III

**MÉTHODE D'ANALYSE ET PROGRAMMES
UTILISÉS**

I. Méthode numérique utilisée dans l'analyse des données expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons décrire la méthode d'analyse qu'on a utilisé dans la détermination de l'Hamiltonien et du moment dipolaire. Ces paramètres seront utilisés dans notre travail afin de prédire et étudier les intensités en fonction de la température.

I.1. Ajustement des paramètres de l'Hamiltonien par la méthode des moindres carrés itérative

Concernant la détermination des paramètres de l'Hamiltonien à partir d'un ensemble de fréquences observées, on utilise la méthode des moindres carrés itérative.

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

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

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

Si ces grandeurs physiques sont observées (y_1^0, \dots, y_n^0), on peut toujours écrire

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

Où ϵ_i représentent les résidus.

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

Pour ajuster les paramètres β_j par la méthode des moindres carrés, on résout le système :

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

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

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

$\sum_{i=1}^n e_i^2$ est extremum si sa différentielle totale est nulle, c'est-à-dire si

$$\frac{\partial \sum_i^2 e}{\partial \beta_l} \quad \forall \quad l = 1 \dots \dots p \quad (III.5)$$

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

Et l'équation (III.5) devient :

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

Sous forme matricielle :

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

D'où, la matrice des paramètres :

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

$[X]$ 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 (III.5) n'est qu'une condition d'extremum, mais on montre qu'elle donne uniquement des minimums de $\sum_{i=1}^n e_i^2$

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

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

Où $[p]$ est la matrice (**n,n**) diagonale dont les termes sont les poids statistiques p_i . si la précision de la Kième mesure est plus grande que celles de la hième, le poids p_k sera plus grand que p_h .

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

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

Où $n-p$ est le nombre de degrés de liberté du système.

La matrice de variance des paramètres s'écrit :

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

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

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

I.2. Détermination des paramètres du moment dipolaire

I.2.1 Linéarisation du problème

L'intensité d'une transition entre deux niveaux d'énergie rovibrationnels n et m s'écrit

$$S_{mn} = A_{mn} \left| \sum_{(j)} \mu^j \ll n|M_z^j|m \gg \right|^2 \quad (III. 13)$$

Les μ^j sont les paramètres du moment dipolaire que l'on se propose de déterminer.

A_{mn} ne dépendent pas des paramètres μ^j , $\ll n|M_z^j|m \gg$ sont les éléments matriciels du moment dipolaire dans la base propre et dans le repère moléculaire

S_{nm} dépend quadratiquement des paramètres μ^j . Le problème est rendu linéairement en prenant la racine carrée :

$$\epsilon_{nm}\sqrt{S_{nm}} = \sqrt{A_{nm}} \sum_{(j)} \mu^j \ll n|M_z^j|m \gg \quad (III.14)$$

Ou :

$$\epsilon_{nm} \sqrt{\frac{S_{nm}}{A_{nm}}} = \sum_{(j)} \mu^j M_{nm}^j \quad (III.15)$$

Avec

$$M_{nm}^j = \ll n|M_z^j|m \gg \quad (III.16)$$

Et

$$\epsilon_{nm} = signe \left(\sum_{(j)} \mu^j M_{nm}^j \right) \quad (III.17)$$

La détermination de ϵ_{nm} ne pose pas de problème si l'un des termes du développement du moment dipolaire est prépondérant. En effet, si

$$|\mu^l M_{nm}^l| > \left| \sum_{j \neq l} \mu^j M_{nm}^j \right| \quad (III.18)$$

Alors

$$\epsilon_{nm} = signe (\mu^l M_{nm}^l) \quad (III.19)$$

Si de plus, on choisit $\mu^l > 0$, alors :

$$\epsilon_{nm} = signe (M_{nm}^l) \quad (III.20)$$

Notons que cette hypothèse sur le signe de l'un des paramètres n'est restrictive dans la mesure où les paramètres sont définis à un signe global près.

Pour simplifier l'écriture, changeons l'indice de la transition **n m** en **i**. la formule (III.15) devient :

$$\epsilon_i \sqrt{\frac{S_i}{A_i}} = \sum_j \mu_j M_{ij} \quad (III.21)$$

Et si on pose $y_i^c = \epsilon_i \sqrt{\frac{S_i}{A_i}}$ l'équation précédente devient :

$$y_i^c = \sum_j \mu_j M_{ij} \quad (III. 22)$$

Ainsi, on s'est ramené au modèle linéaire. D'après le paragraphe précédent, les paramètres du moment dipolaire, coefficients de la matrice (μ), ajustés par la technique des moindres carrées pondérées sont données par :

$$(\mu) = ([M]^T [P] [M])^{-1} [M]^T [P] (y^0) \quad (III. 23)$$

Où $[P]$ est la matrice (n,m) des poids statistiques p_i associés aux observés y_i^0 avec

$$y_i^0 = \epsilon_i \sqrt{\frac{S_i^0}{A_i}} \quad (III. 24)$$

Dans toutes les études que nous avons faites, nous avons choisi de prendre comme poids statistique :

$$p_i = \frac{n_i}{\sigma_i^2} \quad (III. 25)$$

Où σ_i est la précision de l'observée y_i^0 et n_i est le nombre de mesures de y_i^0 . Cela revient à donner aux transitions mesurées plusieurs fois et ayant une précision meilleure.

$[M]$ est la matrice des coefficients M_{ij}

y_i^0 est la matrice-colonne des observées.

I.2.2 Estimation des erreurs

La variance de la distribution des erreurs de mesure est estimée par l'expression

$$\sigma^2 = \sum_i n_i \frac{(y_i^0 - y_i^c)^2}{\sigma_i^2} \quad (III. 26)$$

Et sous forme matricielle :

$$\sigma^2 = \frac{1}{\sum_i n_i} [(y^0) - (\mu)[M]]^T [P] [(y^0) - (\mu)[M]] \quad (III. 27)$$

Dans l'hypothèse où les seules erreurs sont des erreurs de mesure, ce qui suppose que le modèle théorique est parfait, $y_i^0 - y_i^c$ correspond à σ_i , et l'équation devient :

$$\sigma^2 \simeq 1 \quad (III.28)$$

L'écart type $\Delta\mu_j$ sur le paramètre μ_j est estimé à partir de la matrice de variance-covariance définie par :

$$[\theta] = \sigma^2 ([M]^T [P] [M])^{-1} \quad (III.29)$$

Et

$$\Delta\mu_j = \sqrt{\theta_{jj}} \quad (III.30)$$

Pour s'informer sur la structure des données et sur le modèle, on utilise la matrice de corrélation qui s'obtient en normalisant la matrice de variance-covariance :

$$C_{ij} = \frac{\theta_{ij}}{\theta_{ii}\theta_{jj}} \quad (III.31)$$

C_{ij} donne la corrélation entre les paramètres μ_i et μ_j est la précision absolue sur l'observée y_i^0 , or ce dont nous disposons, en ce qui concerne le problème de la détermination des paramètres du moment dipolaire, est la précision relative σ_i^0 sur l'intensité s_i^0 :

$$y_i^0 = \sqrt{\frac{S_i^0}{A_i}} \quad \text{implique} \quad \frac{\Delta y_i^0}{y_i^0} = \frac{1}{2} \frac{\Delta S_i^0}{S_i^0}$$

Or

$$y_i^0 = \sqrt{\frac{s_i^0}{A_i}} \quad \text{implique} \quad \frac{\Delta y_i^0}{y_i^0} = \frac{1}{2} \frac{\Delta s_i^0}{s_i^0}, \quad \Delta y_i^0 = \frac{1}{2} \sigma_i^0 y_i^0$$

$$\text{D'où} \quad \Delta y_i^0 = \frac{1}{2} \sigma_i^0 y_i^0$$

La formule (III.26) devient alors :

$$\sigma^2 = \frac{4}{\sum_i n_i} \sum_i n_i \left(\frac{\sqrt{S_i^0 - \sqrt{S_i^c}}}{\sigma_i^0 \sqrt{S_i^0}} \right)^2 \quad (III.32)$$

Pour juger la qualité des résultats, nous utilisons également :

- L'écart relatif sur les intensités (comparables à σ_i^0)

$$\sigma'_i = \frac{S_i^0 - S_i^c}{S_i^c} \quad (III.33)$$

- L'écart quadratique moyen associé :

$$E.Q.M = \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n (\sigma'_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (III.34)$$

- La moyenne des carrés de précisions individuelles σ_i^0

$$\sigma_{exp}^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sigma_i^{02} \quad (II.35)$$

Ce qui renseigne sur la précision globale.

I.2.3 Transmission des erreurs

A l'issue d'une erreur où un ensemble de **p** paramètres ont été ajustés à partir d'un ensemble de **n** données expérimentales généralement sélectionnées, on peut finalement utiliser ces paramètres pour calculer les intensités s_i^c de l'ensemble du spectre, comportant **N** transitions (pour **J_{max}** donné).

La précision absolue sur y_i^c est donnée par :

$$\sigma_{y_i^c} = \left[\sum_{ik} M_{ij} M_{ik} e_{jk} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (III.36)$$

Où les **M** sont définies dans la formule (III.16) et les **e** sont les coefficients de la matrice de variance-covariance.

Et puisque $s_i^c = A_i y_i^{c2}$, la précision relative sur l'intensité calculée est donnée par :

$$\sigma_{s_i^c} = \frac{2\sigma_{y_i^c}}{y_i^c} \quad (III.37)$$

II. PROGRAMMES UTILISÉS

II.1. Installation de XTDS/SPVIEW et explication des instructions

Le logiciel **XTDS** est un ensemble de programmes développé à l'université de Bourgogne, Dijon. Afin d'étudier les molécules, dans notre cas, on va utiliser **STDS**[2] (Spherical Top Data Software) dans le but d'étudier le groupe T_d (molécules tétraédriques XY_4).

On peut schématiser le travail du logiciel dans l'organigramme suivant :

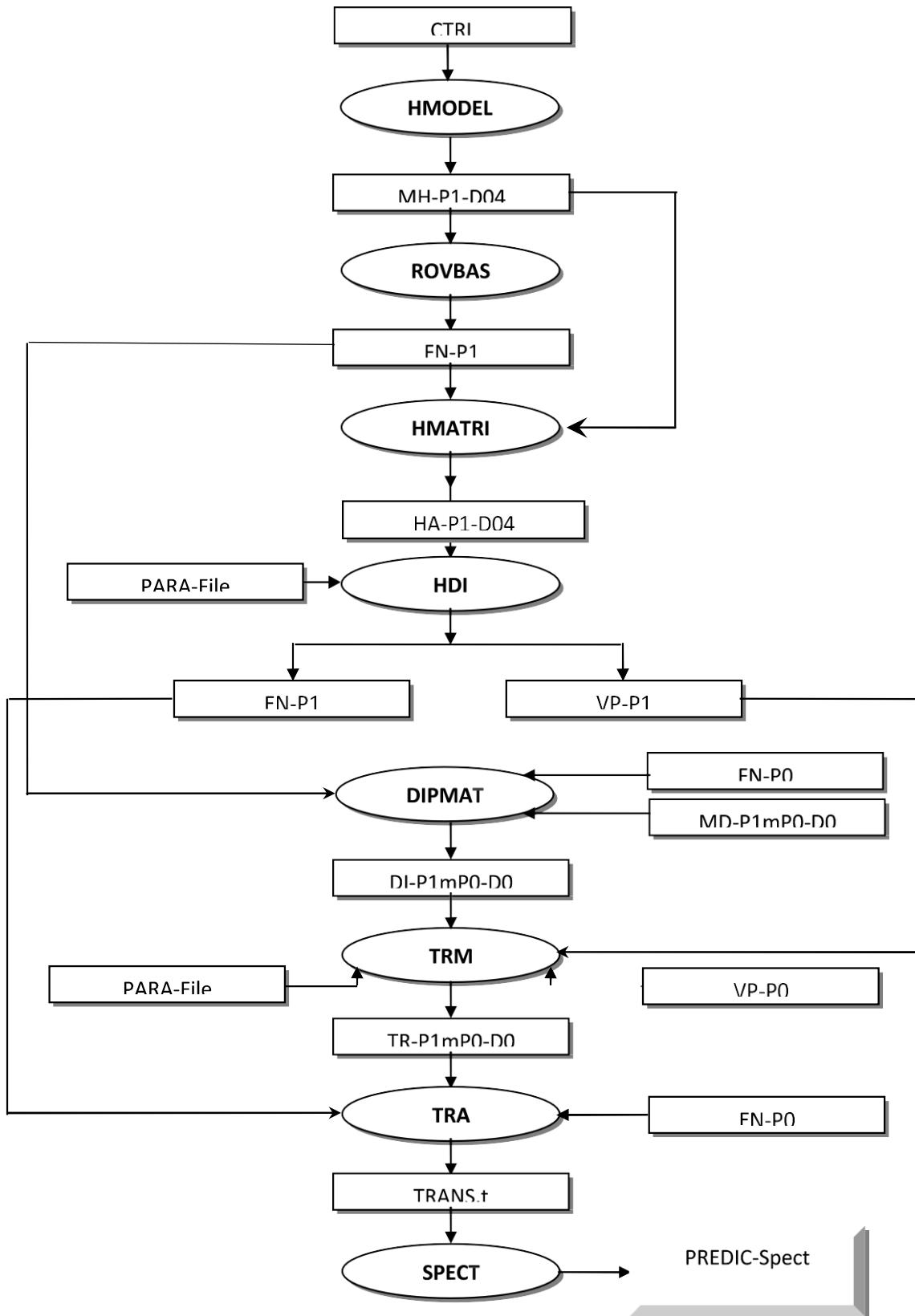


Figure III-1. Organigramme des programmes utilisés dans le calcul.

- CTRL : fichier de control qui contient toutes les informations sur la restriction à étudier.
- **HMODEL** : programme de codage des opérateurs rovibrationnels de l'Hamiltonien.
- MH_P1_D04 : ce fichier contient le codage des opérateurs rovibrationnels.
- **ROVBAS** : programme de codage des fonctions de base.
- FN_P1 : ce fichier contient les éléments matriciels vibrationnels réduits.
- **HMATRI** : programme de calcul de stockage des éléments matriciels non nuls de l'Hamiltonien rovibrationnel.
- HA_P1_D04 : ce fichier contient les éléments matriciels non nuls de l'Hamiltonien rovibrationnel.
- **HDI** : programme de calcul des valeurs et vecteurs propres d'un Hamiltonien.
- PARA-File : ce fichier contient les paramètres de l'Hamiltonien.
- EN_P1 : ce fichier contient les valeurs propres de l'Hamiltonien.
- VP_P1 : ce fichier contient les vecteurs propres de l'Hamiltonien.
- **DIPMAT** : Programme de calcul et de stockage des éléments matriciels non nuls de tenseur moment dipolaire.
- FN_P0 : fichier des valeurs propres de la polyade P0
- MD_P1mP0_D0 : fichier des éléments matriciels codés de tenseur de la polarisabilité
- DI_P1mP0_D0 : fichier des éléments matriciels non nuls tenseur de moment dipolaire
- **TRM** : Programme de calcul des éléments matriciels du moment de transition dans la base propre.
- VP_P0 : fichier contenant les vecteurs propres de la polyade P0.
- TR_P1mP0_D0 : Fichier contenant les éléments matriciels du moment de transition.
- **TRA** : Programme de calcul du spectre.
- TRANS.t : fichier contenant les fréquences et les éléments matriciels réduits du moment de la transition
- **SPECT** : Programme de calcul du spectre de transition.
- PREDIC_spect : Fichier contenant la prédition totale du spectre de la bande

Nous avons téléchargé **XTDS** ; ensemble de logiciels développés au niveau de laboratoire de physique à l'université de bourgogne. Il permet de faire toutes sortes d'études spectroscopiques concernant les molécules tétraédriques T_d , en utilisant la programmation **Java** pour son exécution. Il permet de :

- Analyser les fréquences d'un spectre infrarouge ou Raman.

- Analyser les intensités du spectre.
- Faire des prédictions de spectre et dessiner ainsi :
 - o Le spectre (raies en traits).
 - o La simulation du spectres (formes de raies).
 - o Le diagramme énergétique.

Il faut tout d'abord télécharger et installer tous les logiciels liés à l'exécution des interfaces **Java** à partir du site

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

L'installation de **XTDS** doit être faite exactement comme indiqué dans le fichier « **Readme.txt** ».

Quand on exécute **XTDS**, la première fenêtre qui apparaît est celle donnée en fig. III-2, où il faut tout d'abord sélectionner « **create a job** » , ce qui va nous permettre de choisir quel package on veut utiliser (**STDS**, **HTDS**, ...), quelle molécule nous allons étudier et quel travail on veut exécuter.

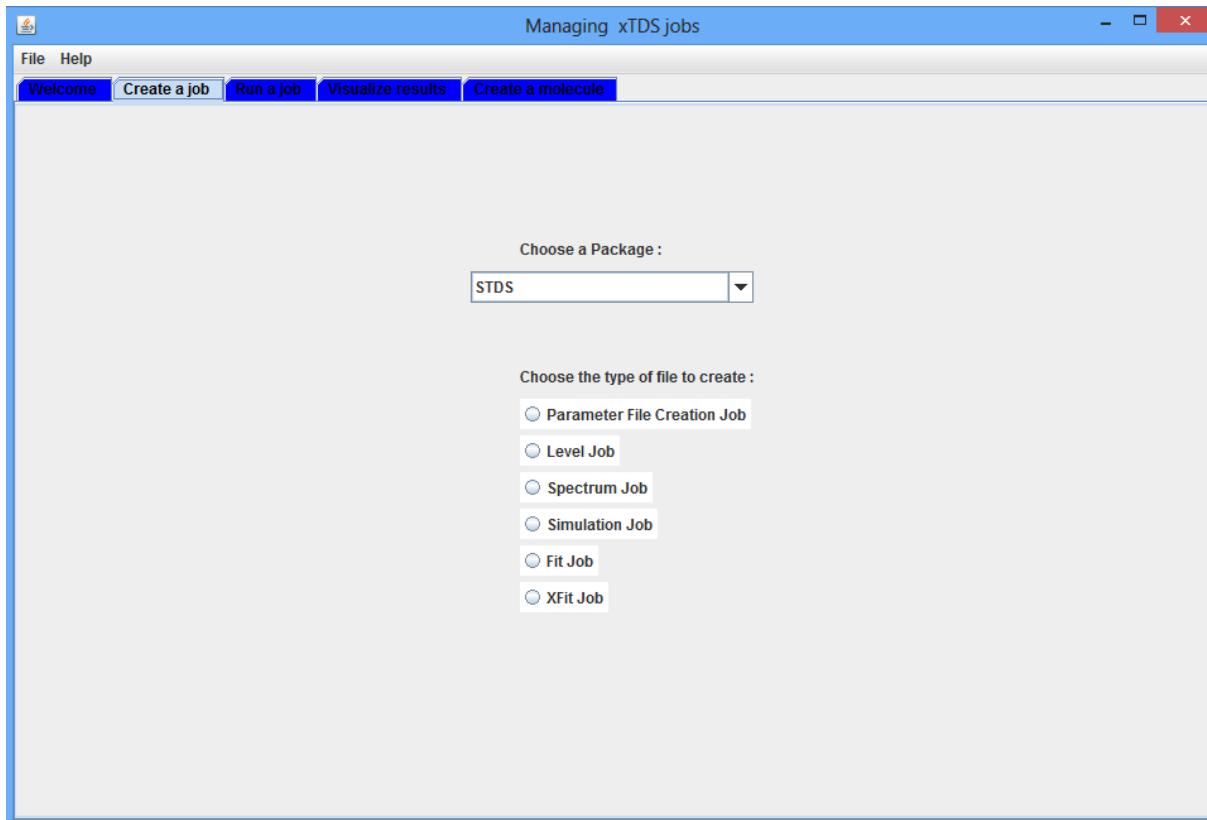


Figure III-2. Première fenêtre de l'exécution de **XTDS**.

Notons que dans notre étude, il faut choisir le package **STDS (Spherical Top Data Software)** puisqu'il s'agit d'une molécule **XY₄**, et par exemple pour calculer le spectre de la molécule, on crée d'abord un fichier paramètres « **Parameter File Creation Job** » -fig. III.3-

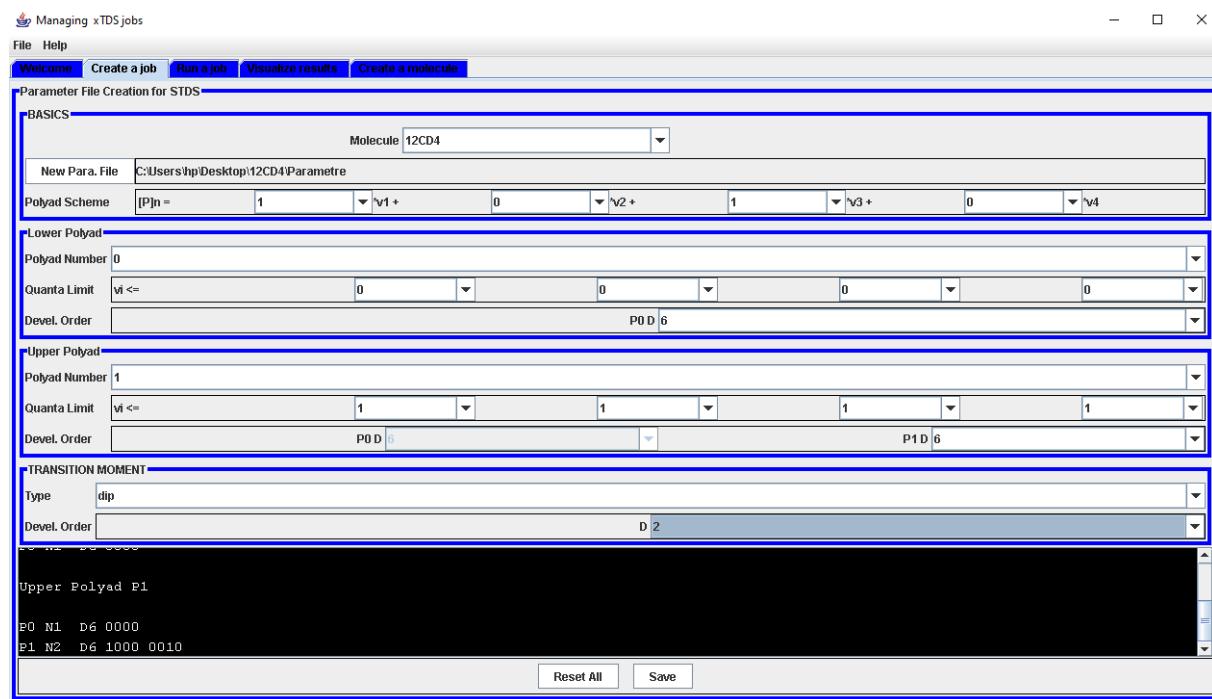


Figure III-3. Deuxième fenêtre de l'exécution de **XTDS**.

Ensuite on sélectionne « **Save** », on aura par la suite un fichier « **job_par_.bat** » qu'on va lancer et, par la suite, trouver notre fichier de paramètres « **Parameter file** » qui contient les paramètres de notre molécule.

On calcule par exemple le spectre de la molécule, on choisit dans la première fenêtre « **spectrum.job** »

Une fois qu'on a rempli tout ce qu'il y'a dans « **create a job** » nous pouvons calculer une simulation du spectre -fig. III.4- où on introduit les informations suivantes :

- Molécule à étudier.
- Jmax.
- Caractéristiques des niveaux inférieur et supérieur (codées).
- L'ordre de développement de l'Hamiltonien.
- Le type de transition.

- Fmax (fréquence maximale en cm^{-1}).
- Fmin (fréquence minimale en cm^{-1}).
- Température de vibration.
- Température de rotation.
- Seuil d'intensité.
- L'ordre de développement de tenseur de polarisabilité.

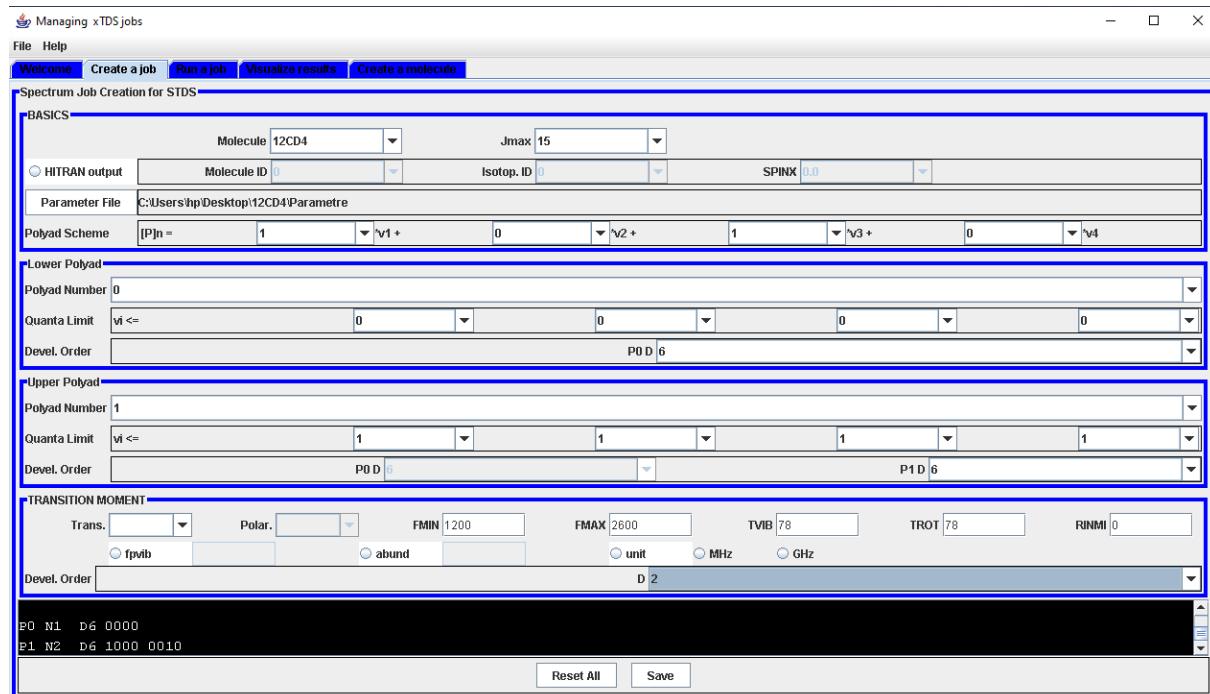


Figure III-4. Troisième fenêtre de l'exécution de XTDS.

On sauvegarde les fichiers dans un dossier « spectre », ensuite on lance le job « job_cal.bat » à partir de l'onglet « run a job ».

Ainsi, on obtient les fichiers suivants :

- *Debug.t*
- *Jener.t*
- *Jener.xy*
- *Job_cal_out*
- *Spectr.t*
- *Spectr.xy*

Ensuite, dans l'onglet « **Visualize Results** », on choisit « spectr.xy file » et on sélectionne le fichier « spectr.xy » obtenu précédemment.

On obtient, alors, une figure visionnant la forme du spectre expérimental de la molécule étudiée. -fig.III-5-

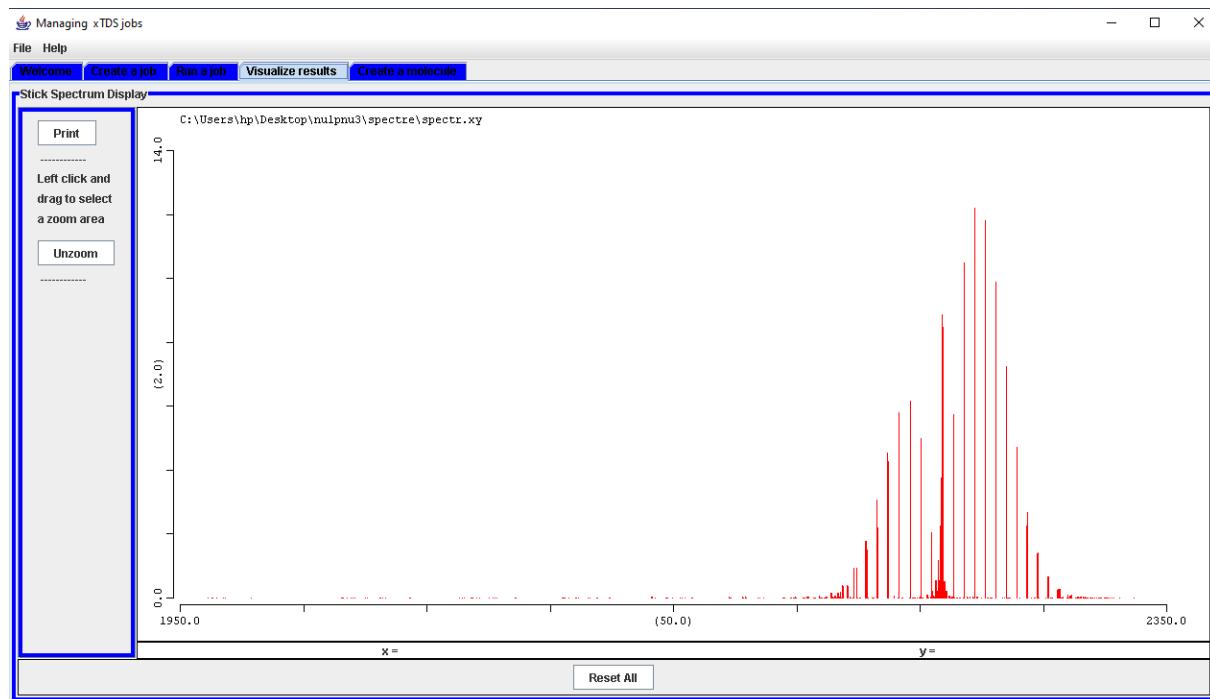


Figure III-5. Quatrième fenêtre de l'exécution de XTDS.

Une fois le spectre calculé, nous allons devoir faire les attributions. Ce processus se fait manuellement, on calcule d'abord le spectre avec des paramètres plus ou moins proches des vrais paramètres de l'Hamiltonien, en comparant les spectres expérimental et calculé, on attribue les raies expérimentales dont on est sûrs à des raies calculées et on les analyse.

Chaque jeu de paramètres déterminé nous permettra de calculer un spectre plus proche et refaire une autre attribution, et ainsi de suite.

Le logiciel **SPVIEW** que nous allons utiliser, nous permet d'attribuer automatiquement les raies et d'avoir un fichier d'attribution que l'on utilisera dans l'analyse.

On peut schématiser **SPVIEW** comme suit :

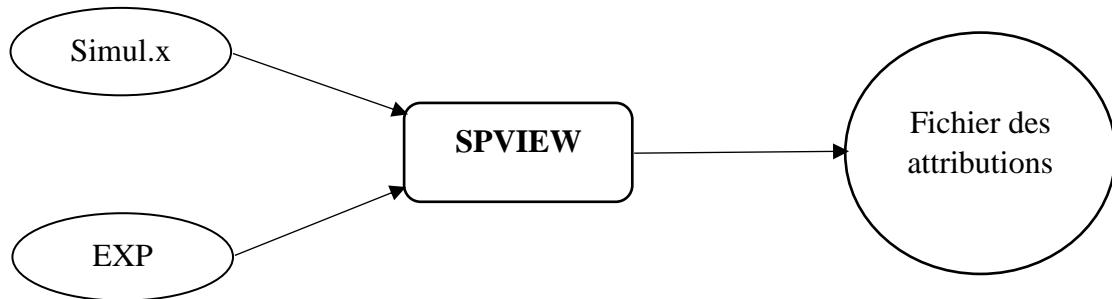


Figure III-6. Schéma du fonctionnement de SPVIEW.

En lançant SPVIEW, on charge le fichier « Simul.xy » et le fichier Expérimental, on pourra facilement attribuer les raies par la suite.

Il nous restera ensuite qu'à calculer le nouveau fichier paramètre grâce à la partie du « fit » du logiciel XTDS qui sert à analyser, soit les fréquences d'un spectre soit les intensités, il peut être schématisé comme suit :

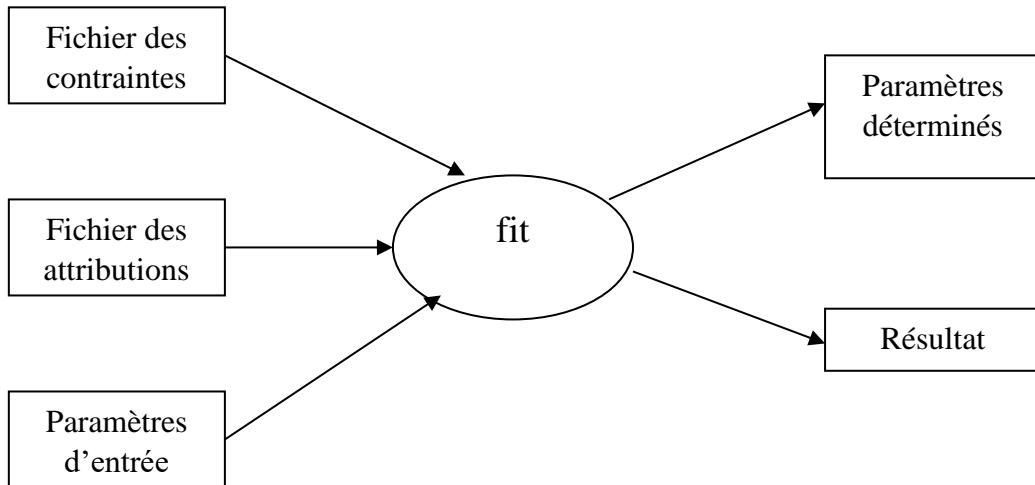


Figure III-7. Schéma du fonctionnement du programme « fit ».

CHAPITRE IV

PRÉDICTION DU SPECTRE DE LA BANDE ISOLÉE $v_1 + v_3$ DE LA MOLÉCULE $^{12}\text{CD}_4$

I. Introduction

En partant d'un spectre expérimental, on peut calculer certains paramètres de l'Hamiltonien et, par la suite, les niveaux d'énergies. Dès que l'on détermine les positions des raies, nous allons calculer les paramètres du moment dipolaire de ces molécules, ensuite les intensités rovibrationnelles. Grace aux logiciels SPVIEW et XTDS, nous pouvons déterminer d'une part, les paramètres de l'Hamiltonien et d'une autre, ceux du moment dipolaire.

Dans ce chapitre, on va présenter les résultats de l'étude préliminaire de la bande isolée v_1+v_3 de la molécule $^{12}\text{CD}_4$.

Avant de présenter le résultat de notre travail, nous allons d'abord donner les données expérimentales utilisées comme source, et que l'on a analysés dans cette étude.

II. Données expérimentales

Dans le tableau 1, on donne les paramètres de départ de l'Hamiltonien prises comme source, ceux déterminés par Pr. OUARDI Okkacha, Dr. MESKINE Mohamed et Dr. KAAROUR Abdelkrim [17] dans notre étude tel que :

i : indice permettant de numérotter les différents paramètres.

$\Omega(K, n\Gamma)$: les caractéristiques de l'opérateur relatif au paramètre i.

ns : nombre de couplages de \hat{a}^+ afin de former un tenseur de symétrie Γ_1 .

ms : nombre de couplages de \hat{a}^- afin de former un tenseur de symétrie Γ_2 .

Γ : symétrie de l'opérateur rovibrationnel.

Hmn : degré du polynôme rovibrationnel.

Value : valeur en (cm^{-1})

St. Dev. : écart quadratique.

Tableau IV-1. Paramètres de l'Hamiltonien relatif à la bande v_1+v_3 de la molécule $^{12}\text{CD}_4$.

i	$\Omega(K,n\Gamma)$	$n_s \Gamma_1$	$m_s \Gamma_2$	Γ	Hmn	Frdm	Value/cm-1	St.Dev./cm-1
1	2(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	02	249	0.26326571886E+01	0.4467301E-05
2	4(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	04	111	-0.26452017090E-04	0.1317400E-06
3	4(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	04	278	-0.73159946885E-06	0.7619345E-08
4	6(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	06	87	-0.72964813243E-08	0.1313981E-08
5	6(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	06	168	0.64549987309E-10	0.5063289E-10
6	6(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1	06	909	-0.22788140204E-10	0.1366416E-10
7	8(0,0A1)	0000A1	0000A1	A1	08	159	0.19358571326E-10	0.3805550E-11
8	8(4,0A1)	0000A1	0000A1	A1	08	281	0.99364304558E-13	0.6804939E-13
9	8(6,0A1)	0000A1	0000A1	A1	08	385	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
10	8(8,0A1)	0000A1	0000A1	A1	08	841	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
11	0(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1	20	2	0.20713005790E+04	0.5916389E-01
12	2(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1	22	4	-0.11139296720E-01	0.1081693E-02
13	4(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1	24	83	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
14	4(4,0A1)	1000A1	1000A1	A1	24	423	-0.50037185363E-06	0.9640443E-07
15	6(0,0A1)	1000A1	1000A1	A1	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
16	6(4,0A1)	1000A1	1000A1	A1	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
17	6(6,0A1)	1000A1	1000A1	A1	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
18	2(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2	22	20	-0.18098838384E-01	0.1062566E-02
19	3(3,0F2)	1000A1	0010F2	F2	23	111	0.17871802681E-03	0.2539847E-04
20	4(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2	24	139	-0.59700329475E-05	0.1004443E-05
21	4(4,0F2)	1000A1	0010F2	F2	24	297	-0.44255627743E-05	0.1106483E-05
22	5(3,0F2)	1000A1	0010F2	F2	25	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
23	5(5,0F2)	1000A1	0010F2	F2	25	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
24	6(2,0F2)	1000A1	0010F2	F2	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
25	6(4,0F2)	1000A1	0010F2	F2	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
26	6(6,0F2)	1000A1	0010F2	F2	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
27	6(6,1F2)	1000A1	0010F2	F2	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
28	0(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	20	0	0.22523628579E+04	0.2497437E+00
29	1(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1	21	1	0.12639514685E+01	0.1506888E-01
30	2(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	22	7	-0.14593595948E-01	0.1765530E-03
31	2(2,0E)	0010F2	0010F2	E	22	58	0.64247040558E-02	0.4314269E-04
32	2(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2	22	7	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
33	3(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1	23	113	0.17053666068E-04	0.1942852E-05
34	3(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1	23	291	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
35	4(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	24	206	-0.63264134148E-06	0.1096303E-06
36	4(2,0E)	0010F2	0010F2	E	24	22	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
37	4(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2	24	223	-0.32544881954E-06	0.1028720E-06
38	4(4,0A1)	0010F2	0010F2	A1	24	504	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
39	4(4,0E)	0010F2	0010F2	E	24	468	-0.47005173812E-06	0.1065455E-06
40	4(4,0F2)	0010F2	0010F2	F2	24	47	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
41	5(1,0F1)	0010F2	0010F2	F1	25	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
42	5(3,0F1)	0010F2	0010F2	F1	25	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
43	5(5,0F1)	0010F2	0010F2	F1	25	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
44	5(5,1F1)	0010F2	0010F2	F1	25	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
45	6(0,0A1)	0010F2	0010F2	A1	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
46	6(2,0E)	0010F2	0010F2	E	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
47	6(2,0F2)	0010F2	0010F2	F2	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
48	6(4,0A1)	0010F2	0010F2	A1	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
49	6(4,0E)	0010F2	0010F2	E	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
50	6(4,0F2)	0010F2	0010F2	F2	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
51	6(6,0A1)	0010F2	0010F2	A1	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
52	6(6,0E)	0010F2	0010F2	E	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
53	6(6,0F2)	0010F2	0010F2	F2	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00
54	6(6,1F2)	0010F2	0010F2	F2	26	0	0.00000000000E+00	0.0000000E+00

III. Prédiction et résultats

Ce jeu de données expérimentales nous a permis d'obtenir un spectre dans la fenêtre 1200.0 - 2600.0 cm^{-1} , pour une valeur maximale du nombre quantique rotationnel $J_{\max} = 15$ avec un écart quadratique moyen de $0.585 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Tableau IV-2. Informations sur le spectre IR de la bande v_1+v_3 de la molécule $^{12}\text{CD}_4$.

Nombre de transitions calculées	742
Première transition	1961.317445 1.61E-03 P 11 F1
Transition la plus intense	2272.254446 1.22E+01 R 2 F2
Dernière transition	2336.687465 1.69E-03 R 12 F2
Fenêtre J_0 effective	0 - 14
Transition la plus intense à J_{\max}	2318.006224 9.90E-03 R 14 F2
Intensité sommet	0.43e+03

Le spectre résultant est présenté sous forme de raies réparties selon trois branches suivant les règles de sélection rovibrationnelles.

- P pour $\Delta J = -1$.
- Q pour $\Delta J = 0$.
- R pour $\Delta J = +1$.

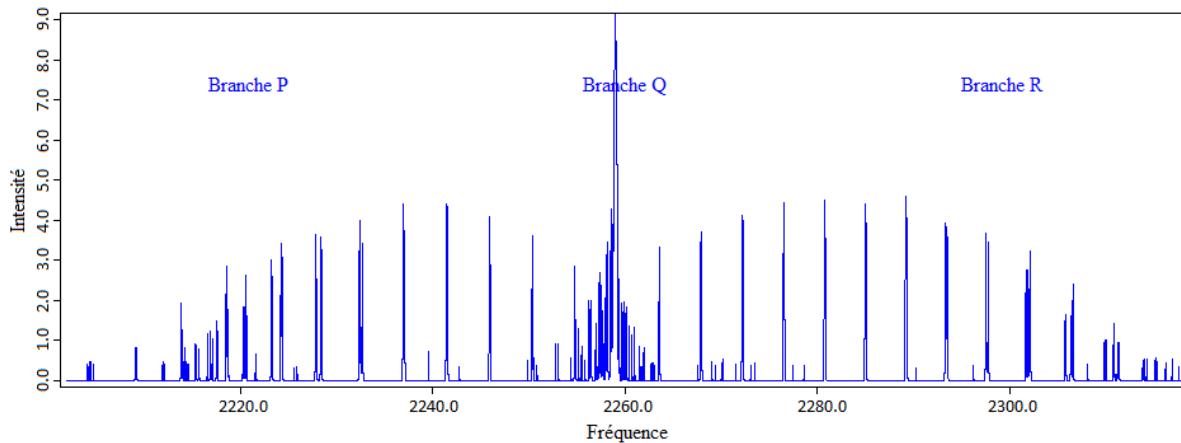


Figure IV-1. Spectre des transitions rovibrationnelles de la bande v_1+v_3 de la molécule $^{12}\text{CD}_4$.

En superposant ce spectre et le spectre expérimental, on a pu ajuster les paramètres avec un écart quadratique égal à $0.585 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, nous avons effectué 34 attributions.

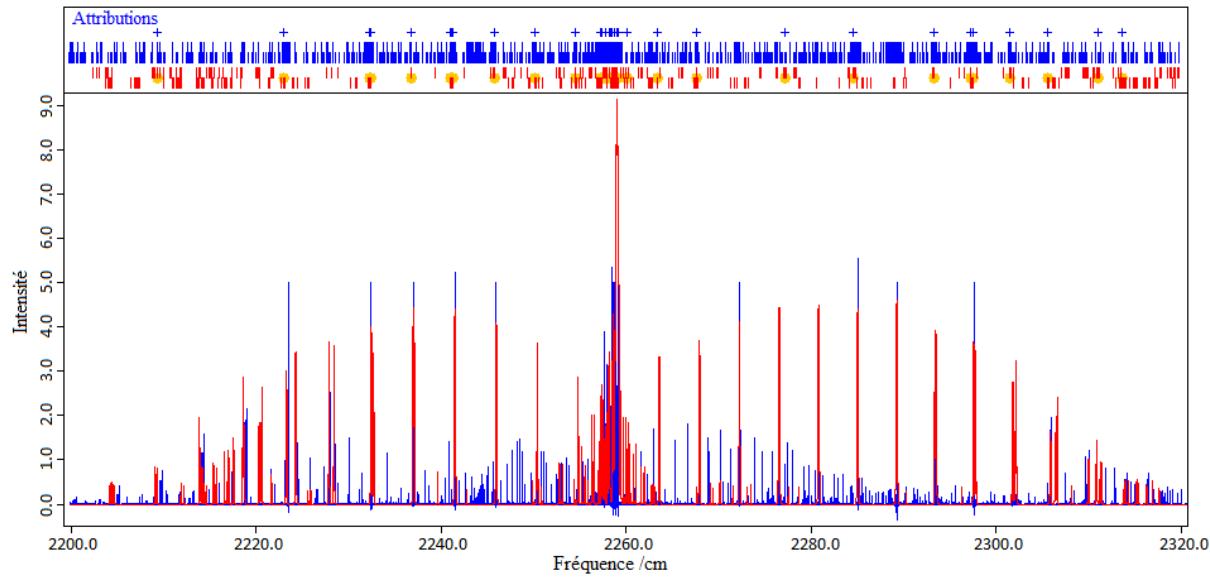


Figure IV-2. Positions des raies et attributions.

Après avoir attribué à chaque raie calculée une raie expérimentale, nous avons effectué un calcul, afin d'obtenir un nouveau jeu de paramètres, ce dernier nous a permis d'obtenir un nouveau spectre et de le comparer au spectre expérimental (initial).

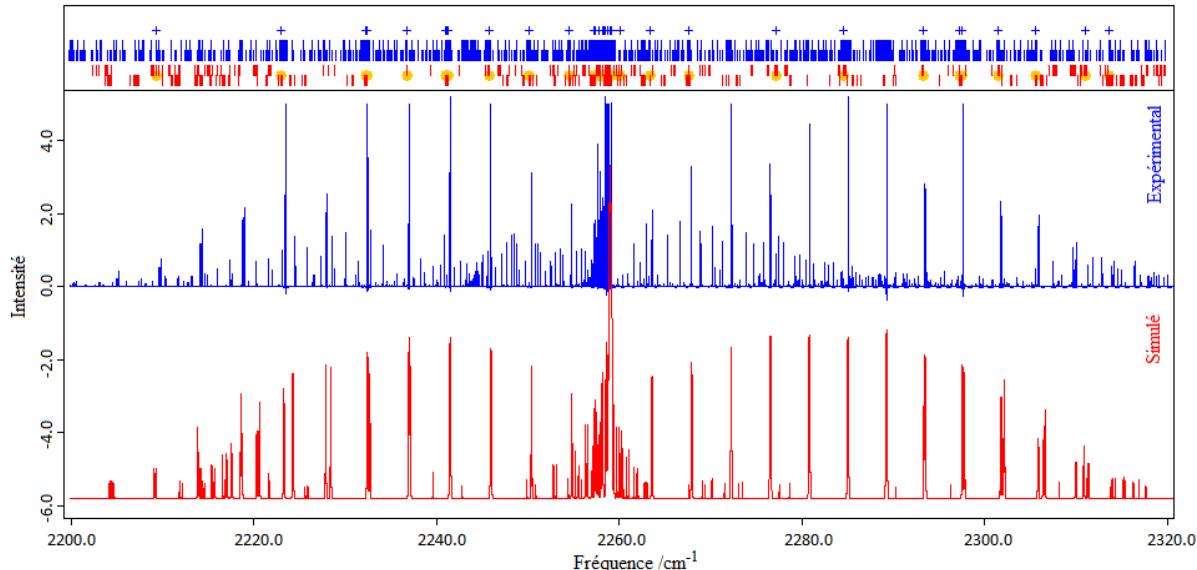
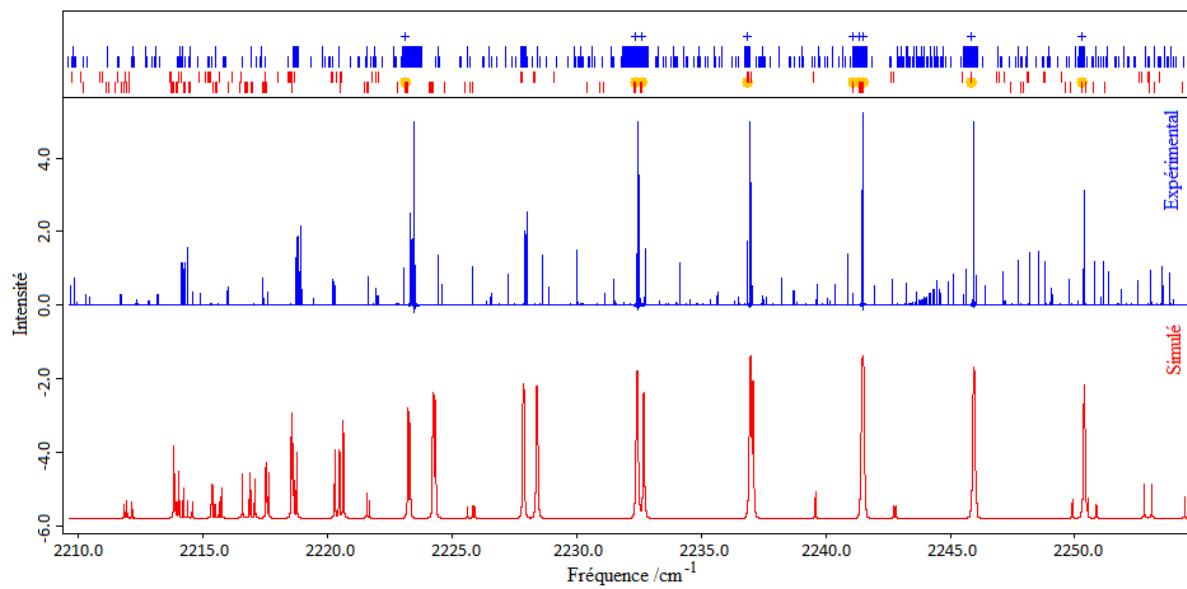
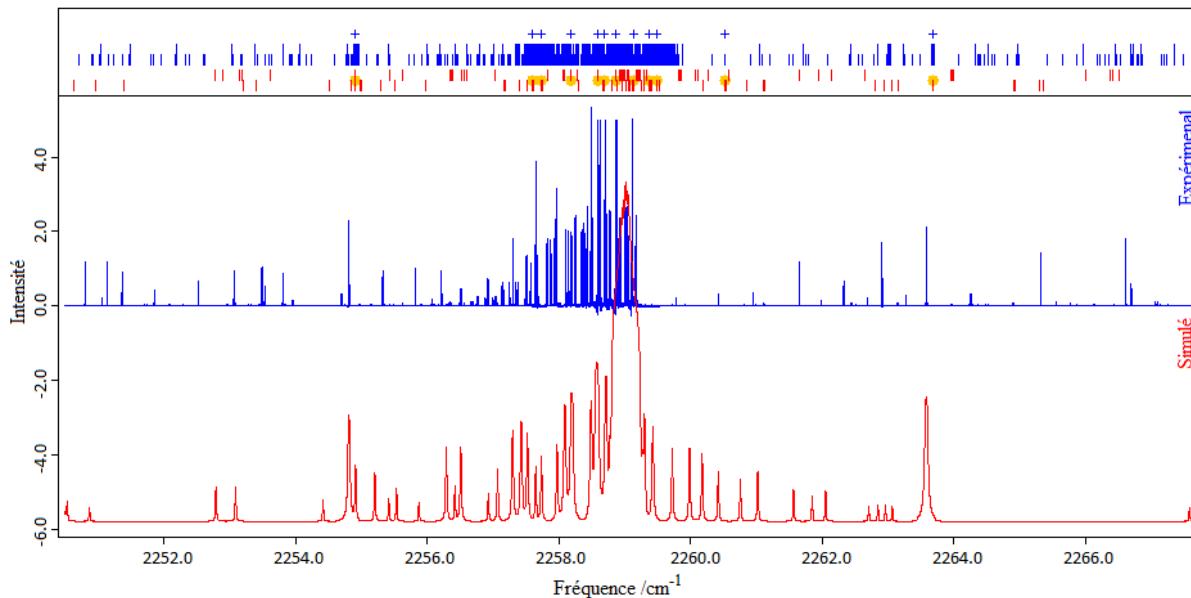
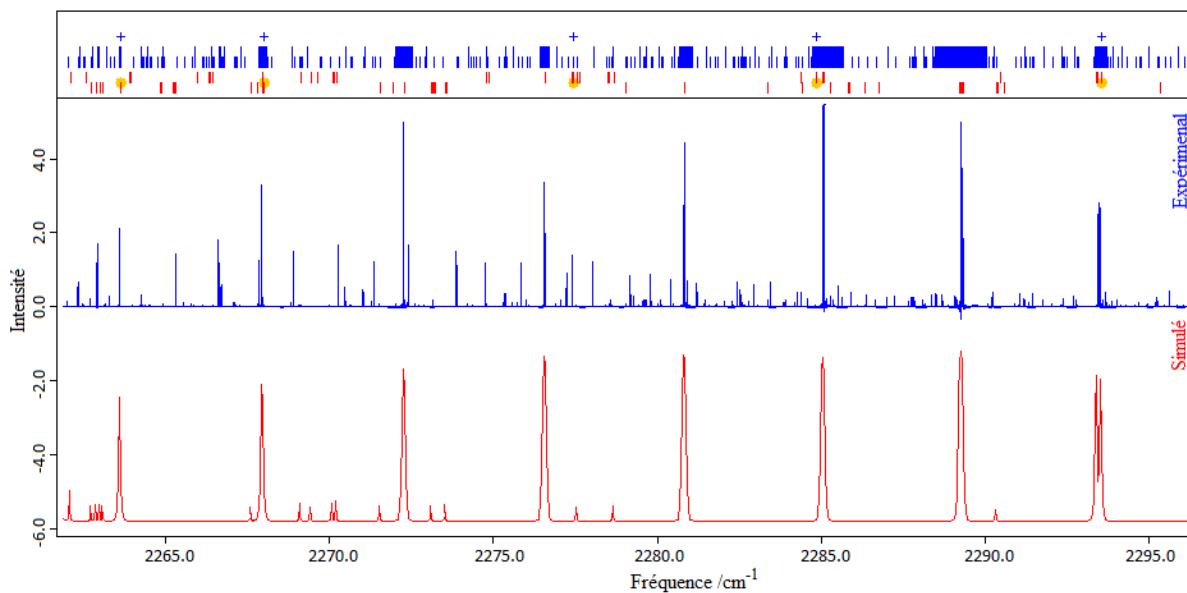


Figure IV-3. Comparaison entre le spectre expérimental et le spectre simulé.

Afin de mieux montrer la comparaison entre le spectre expérimental et le spectre calculé, nous effectuons un Zoom sur les trois branches du spectre dans la figure....

**Figure IV-4.** Branche P des spectres.**Figure IV-5.** Branche Q des spectres.

**Figure IV-6.** Branche R des spectres.

Dans le tableau IV-3, On reporte un ensemble de transitions rovibrationnelles (parmi les 742 calculées) du spectre calculé de la bande $v_1 + v_3$ de la molécule $^{12}\text{CD}_4$.

Les colonnes du tableau représentent :

- **1^{ère} colonne** : les fréquences des transitions rovibrationnelles en cm^{-1} .
- **2^{ème} colonne** : les intensités calculées pour chaque transition en $\text{atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- **3^{ème} colonne** : la branche de raie spécifique à chaque transition.
- **4^{ème} et 9^{ème} colonnes** : nombre quantique rotationnel du niveau vibrationnel inférieur et supérieur respectivement.
- **5^{ème} et 10^{ème} colonnes** : la symétrie du niveau vibrationnel inférieur et supérieur respectivement.
- **6^{ème} et 11^{ème} colonnes** : l'indice permettant la distinction entre deux niveaux de même symétrie.
- **7^{ème} et 12^{ème} colonnes** : l'indice de niveau vibrationnel inférieur et supérieur respectivement.
- **8^{ème} et 13^{ème} colonnes** : pourcentage de vibration du niveau inférieur et supérieur respectivement.
- **14^{ème} colonne** : l'énergie du niveau inférieur.
- **15^{ème} colonne** : la population du niveau inférieur.

Tableau IV-3. Prédiction du spectre calculé des transitions rovibrationnelles de la bande v₁+v₃ de la molécule ¹²CD₄.

Fréquence	Intensité	J''	C''	n'' # vib''	J C n # vib	Énergie inférieure	Population inférieure
2254.812291	2.04E+00	P 1	F1	1 1 100%	0 F2 1 2 100%	5.265209	0.432680E-01
2263.583248	5.73E+00	R 0	A1	1 1 100%	1 A2 1 2 100%	0.000000	0.132448E-01
2250.376822	3.33E+00	P 2	E	1 1 100%	1 E 1 2 100%	15.794951	0.395884E-01
2250.389188	4.99E+00	P 2	F2	1 1 100%	1 F1 1 2 100%	15.795015	0.593825E-01
2253.308494	7.45E-03	P 2	F2	1 1 100%	1 F1 2 1 100%	15.795015	0.593825E-01
2259.196569	6.18E+00	Q 1	F1	1 1 100%	1 F2 1 2 100%	5.265209	0.432680E-01
2245.968570	5.14E+00	P 3	A2	1 1 100%	2 A1 1 2 100%	31.588450	0.517703E-01
2255.416633	3.42E-02	Q 2	E	1 1 100%	2 E 1 1 99%	15.794951	0.395884E-01
2259.192000	5.62E+00	Q 2	E	1 1 100%	2 E 2 2 99%	15.794951	0.395884E-01
2245.940746	6.17E+00	P 3	F2	1 1 100%	2 F1 2 2 100%	31.588129	0.621247E-01
2265.914249	6.02E-03	R 1	F1	1 1 100%	2 F2 1 1 99%	5.265209	0.432680E-01
2267.931589	1.05E+01	R 1	F1	1 1 100%	2 F2 2 2 100%	5.265209	0.432680E-01
2239.591585	4.81E-02	P 3	F1	1 1 100%	2 F2 1 1 99%	31.587872	0.621250E-01
2245.958207	6.12E+00	P 3	F1	1 1 100%	2 F2 3 2 99%	31.587872	0.621250E-01
2259.080272	7.40E+00	Q 3	A2	1 1 100%	3 A1 1 2 100%	31.588450	0.517703E-01
2221.582201	4.05E-02	P 4	A1	1 1 100%	3 A2 1 1 99%	52.641606	0.451402E-01
2241.532092	4.80E+00	P 4	A1	1 1 100%	3 A2 2 2 99%	52.641606	0.451402E-01
2272.249663	8.13E+00	R 2	E	1 1 100%	3 E 1 2 100%	15.794951	0.395884E-01
2241.450923	3.87E+00	P 4	E	1 1 100%	3 E 2 2 100%	52.642380	0.361116E-01
2258.600893	3.74E-03	R 2	F2	1 1 100%	3 F1 1 1 100%	15.795015	0.593825E-01
2272.254446	1.22E+01	R 2	F2	1 1 100%	3 F1 2 2 100%	15.795015	0.593825E-01
2242.807778	1.18E-02	Q 3	F2	1 1 100%	3 F1 1 1 100%	31.588129	0.621247E-01
2259.112563	8.86E+00	Q 3	F2	1 1 100%	3 F1 3 2 100%	31.588129	0.621247E-01
2262.542334	1.18E-03	Q 3	F2	1 1 100%	3 F1 4 2 100%	31.588129	0.621247E-01
2221.752564	1.77E-03	P 4	F2	1 1 100%	3 F1 1 1 100%	52.643344	0.541665E-01
2241.487119	5.80E+00	P 4	F2	1 1 100%	3 F1 4 2 100%	52.643344	0.541665E-01
2242.732048	1.17E-02	Q 3	F1	1 1 100%	3 F2 1 1 100%	31.587872	0.621250E-01
2259.133656	8.86E+00	Q 3	F1	1 1 100%	3 F2 2 2 100%	31.587872	0.621250E-01
2221.677863	2.05E-02	P 4	F1	1 1 100%	3 F2 1 1 100%	52.642057	0.541678E-01
2241.484619	5.78E+00	P 4	F1	1 1 100%	3 F2 3 2 100%	52.642057	0.541678E-01
2247.076809	7.13E-03	R 3	A2	1 1 100%	4 A1 1 1 100%	31.588450	0.517703E-01
2276.554341	9.85E+00	R 3	A2	1 1 100%	4 A1 2 2 100%	31.588450	0.517703E-01
2259.036835	6.45E+00	Q 4	A1	1 1 100%	4 A2 1 2 100%	52.641606	0.451402E-01
2225.846114	1.20E-02	Q 4	E	1 1 100%	4 E 1 1 100%	52.642380	0.361116E-01
2259.039576	5.15E+00	Q 4	E	1 1 100%	4 E 2 2 100%	52.642380	0.361116E-01
2199.531414	5.82E-03	P 5	E	1 1 100%	4 E 1 1 100%	78.957080	0.271634E-01
2237.004225	3.03E+00	P 5	E	1 1 100%	4 E 3 2 100%	78.957080	0.271634E-01
2246.973968	3.58E-03	R 3	F2	1 1 100%	4 F1 1 1 100%	31.588129	0.621247E-01
2276.547821	1.18E+01	R 3	F2	1 1 100%	4 F1 2 2 100%	31.588129	0.621247E-01
2284.328071	1.41E-03	R 3	F2	1 1 100%	4 F1 4 2 100%	31.588129	0.621247E-01
2225.918753	1.05E-02	Q 4	F2	1 1 100%	4 F1 1 1 100%	52.643344	0.541665E-01
2259.023576	7.73E+00	Q 4	F2	1 1 100%	4 F1 3 2 100%	52.643344	0.541665E-01
2199.607269	5.11E-03	P 5	F2	1 1 100%	4 F1 1 1 100%	78.954828	0.407468E-01
2236.961373	4.54E+00	P 5	F2	1 1 100%	4 F1 4 2 100%	78.954828	0.407468E-01
2276.539452	1.18E+01	R 3	F1	1 1 100%	4 F2 2 2 100%	31.587872	0.621250E-01
2284.336660	4.16E-03	R 3	F1	1 1 100%	4 F2 4 2 100%	31.587872	0.621250E-01

2225.611758	1.03E-02	Q 4	F1	1 1 100%	4 F2 1 1 99%	52.642057	0.541678E-01
2259.038322	7.73E+00	Q 4	F1	1 1 100%	4 F2 3 2 100%	52.642057	0.541678E-01
2199.299862	3.21E-02	P 5	F1	1 1 100%	4 F2 1 1 99%	78.953953	0.407474E-01
2199.296316	1.10E-03	P 5	F1	2 1 100%	4 F2 1 1 99%	78.957500	0.407448E-01
2229.169824	1.44E-03	P 5	F1	2 1 100%	4 F2 2 2 100%	78.957500	0.407448E-01
2236.970579	2.66E-01	P 5	F1	1 1 100%	4 F2 4 2 100%	78.953953	0.407474E-01
2236.967032	4.28E+00	P 5	F1	2 1 100%	4 F2 4 2 100%	78.957500	0.407448E-01
2237.091107	4.25E+00	P 5	F1	1 1 100%	4 F2 5 2 99%	78.953953	0.407474E-01
2237.087560	2.65E-01	P 5	F1	2 1 100%	4 F2 5 2 99%	78.957500	0.407448E-01
2232.407280	2.56E+00	P 6	A2	1 1 100%	5 A1 1 2 100%	110.522340	0.224165E-01
2280.786600	8.23E+00	R 4	A1	1 1 100%	5 A2 1 2 100%	52.641606	0.451402E-01
2290.309088	1.06E-02	R 4	A1	1 1 100%	5 A2 2 2 100%	52.641606	0.451402E-01
2222.899676	3.29E-03	P 6	A1	1 1 100%	5 A2 1 2 100%	110.528530	0.224140E-01
2232.422164	2.56E+00	P 6	A1	1 1 100%	5 A2 2 2 100%	110.528530	0.224140E-01
2230.518812	1.53E-03	R 4	E	1 1 100%	5 E 1 1 99%	52.642380	0.361116E-01
2280.813697	6.59E+00	R 4	E	1 1 100%	5 E 2 2 100%	52.642380	0.361116E-01
2285.262012	1.04E-03	R 4	E	1 1 100%	5 E 3 2 100%	52.642380	0.361116E-01
2290.565160	1.65E-03	R 4	E	1 1 100%	5 E 4 2 99%	52.642380	0.361116E-01
2204.204111	8.13E-03	Q 5	E	1 1 100%	5 E 1 1 99%	78.957080	0.271634E-01
2258.947311	3.87E+00	Q 5	E	1 1 100%	5 E 3 2 100%	78.957080	0.271634E-01
2172.640416	1.58E-02	P 6	E	1 1 100%	5 E 1 1 99%	110.520776	0.179337E-01
2232.686764	2.03E+00	P 6	E	1 1 100%	5 E 4 2 99%	110.520776	0.179337E-01
2231.199964	8.46E-03	R 4	F2	1 1 100%	5 F1 2 1 100%	52.643344	0.541665E-01
2280.815107	9.88E+00	R 4	F2	1 1 100%	5 F1 3 2 100%	52.643344	0.541665E-01
2290.327532	2.40E-03	R 4	F2	1 1 100%	5 F1 5 2 100%	52.643344	0.541665E-01
2204.118523	1.65E-02	Q 5	F2	1 1 100%	5 F1 1 1 99%	78.954828	0.407468E-01
2258.904429	5.80E+00	Q 5	F2	1 1 100%	5 F1 4 2 100%	78.954828	0.407468E-01
2172.552187	1.78E-02	P 6	F2	1 1 100%	5 F1 1 1 99%	110.521164	0.269004E-01
2172.546888	7.46E-03	P 6	F2	2 1 100%	5 F1 1 1 99%	110.526463	0.268978E-01
2173.322144	1.48E-03	P 6	F2	1 1 100%	5 F1 2 1 100%	110.521164	0.269004E-01
2173.316845	1.68E-03	P 6	F2	2 1 100%	5 F1 2 1 100%	110.526463	0.268978E-01
2232.449713	8.67E-01	P 6	F2	1 1 100%	5 F1 5 2 100%	110.521164	0.269004E-01
2232.444414	2.21E+00	P 6	F2	2 1 100%	5 F1 5 2 100%	110.526463	0.268978E-01
2232.705335	2.19E+00	P 6	F2	1 1 100%	5 F1 6 2 99%	110.521164	0.269004E-01
2232.700036	8.61E-01	P 6	F2	2 1 100%	5 F1 6 2 99%	110.526463	0.268978E-01
2231.026673	1.34E-03	R 4	F1	1 1 100%	5 F2 1 1 100%	52.642057	0.541678E-01
2280.802354	9.88E+00	R 4	F1	1 1 100%	5 F2 2 2 100%	52.642057	0.541678E-01
2290.336629	6.70E-03	R 4	F1	1 1 100%	5 F2 5 2 100%	52.642057	0.541678E-01
2204.711230	1.68E-02	Q 5	F1	2 1 100%	5 F2 1 1 100%	78.957500	0.407448E-01
2258.858828	5.80E+00	Q 5	F1	1 1 100%	5 F2 3 2 100%	78.953953	0.407474E-01
2258.855282	1.84E-02	Q 5	F1	2 1 100%	5 F2 3 2 100%	78.957500	0.407448E-01
2258.968657	1.80E-02	Q 5	F1	1 1 100%	5 F2 4 2 100%	78.953953	0.407474E-01
2258.965111	5.78E+00	Q 5	F1	2 1 100%	5 F2 4 2 100%	78.957500	0.407448E-01
2173.141170	3.03E-03	P 6	F1	1 1 100%	5 F2 1 1 100%	110.527561	0.268972E-01
2222.916851	2.02E-03	P 6	F1	1 1 100%	5 F2 2 2 100%	110.527561	0.268972E-01
2232.451126	3.07E+00	P 6	F1	1 1 100%	5 F2 5 2 100%	110.527561	0.268972E-01
2177.840307	1.67E-02	Q 6	A2	1 1 100%	6 A1 1 1 98%	110.522340	0.224165E-01
2258.716027	3.18E+00	Q 6	A2	1 1 100%	6 A1 2 2 100%	110.522340	0.224165E-01
2265.261307	3.45E-03	Q 6	A2	1 1 100%	6 A1 3 2 99%	110.522340	0.224165E-01
2141.017243	1.64E-02	P 7	A2	1 1 100%	6 A1 1 1 98%	147.345404	0.131135E-01
2221.892963	2.49E-03	P 7	A2	1 1 100%	6 A1 2 2 100%	147.345404	0.131135E-01
2228.438244	1.50E+00	P 7	A2	1 1 100%	6 A1 3 2 99%	147.345404	0.131135E-01

2179.192554	1.70E-02	Q 6	A1	1 1 100%	6 A2 1 1	99%	110.528530	0.224140E-01
2258.988595	3.18E+00	Q 6	A1	1 1 100%	6 A2 2 2	99%	110.528530	0.224140E-01
2211.057503	5.83E-03	R 5	E	1 1 100%	6 E 1 1	100%	78.957080	0.271634E-01
2285.041564	4.83E+00	R 5	E	1 1 100%	6 E 2 2	100%	78.957080	0.271634E-01
2296.291995	4.72E-03	R 5	E	1 1 100%	6 E 4 2	100%	78.957080	0.271634E-01
2258.563385	2.56E+00	Q 6	E	1 1 100%	6 E 3 2	100%	110.520776	0.179337E-01
2142.665265	1.66E-03	P 7	E	1 1 100%	6 E 1 1	100%	147.349319	0.104900E-01
2216.649325	1.08E-03	P 7	E	1 1 100%	6 E 2 2	100%	147.349319	0.104900E-01
2227.899756	1.22E+00	P 7	E	1 1 100%	6 E 4 2	100%	147.349319	0.104900E-01
2209.613579	1.11E-03	R 5	F2	1 1 100%	6 F1 1 1	99%	78.954828	0.407468E-01
2285.053548	7.25E+00	R 5	F2	1 1 100%	6 F1 2 2	100%	78.954828	0.407468E-01
2290.433623	1.27E-03	R 5	F2	1 1 100%	6 F1 4 2	100%	78.954828	0.407468E-01
2296.784411	2.84E-03	R 5	F2	1 1 100%	6 F1 6 2	99%	78.954828	0.407468E-01
2178.047243	4.86E-03	Q 6	F2	1 1 100%	6 F1 1 1	99%	110.521164	0.269004E-01
2178.041944	1.28E-02	Q 6	F2	2 1 100%	6 F1 1 1	99%	110.526463	0.268978E-01
2258.591147	3.77E+00	Q 6	F2	1 1 100%	6 F1 3 2	100%	110.521164	0.269004E-01
2258.585848	6.90E-02	Q 6	F2	2 1 100%	6 F1 3 2	100%	110.526463	0.268978E-01
2258.867287	6.68E-02	Q 6	F2	1 1 100%	6 F1 4 2	100%	110.521164	0.269004E-01
2258.861988	3.76E+00	Q 6	F2	2 1 100%	6 F1 4 2	100%	110.526463	0.268978E-01
2265.212776	3.14E-03	Q 6	F2	2 1 100%	6 F1 6 2	99%	110.526463	0.268978E-01
2141.229762	1.10E-02	P 7	F2	1 1 100%	6 F1 1 1	99%	147.338645	0.157381E-01
2141.220454	6.59E-03	P 7	F2	2 1 100%	6 F1 1 1	99%	147.347953	0.157354E-01
2222.049806	1.63E-03	P 7	F2	1 1 100%	6 F1 4 2	100%	147.338645	0.157381E-01
2227.849798	6.24E-01	P 7	F2	1 1 100%	6 F1 5 2	100%	147.338645	0.157381E-01
2227.840489	1.20E+00	P 7	F2	2 1 100%	6 F1 5 2	100%	147.347953	0.157354E-01
2228.400594	1.19E+00	P 7	F2	1 1 100%	6 F1 6 2	99%	147.338645	0.157381E-01
2228.391285	6.16E-01	P 7	F2	2 1 100%	6 F1 6 2	99%	147.347953	0.157354E-01
2209.837960	2.91E-03	R 5	F1	2 1 100%	6 F2 1 1	99%	78.957500	0.407448E-01
2210.981711	6.35E-03	R 5	F1	2 1 100%	6 F2 2 1	100%	78.957500	0.407448E-01
2285.010362	6.93E+00	R 5	F1	1 1 100%	6 F2 3 2	100%	78.953953	0.407474E-01
2285.006816	3.06E-01	R 5	F1	2 1 100%	6 F2 3 2	100%	78.957500	0.407448E-01
2285.058146	3.07E-01	R 5	F1	1 1 100%	6 F2 4 2	100%	78.953953	0.407474E-01
2285.054599	6.94E+00	R 5	F1	2 1 100%	6 F2 4 2	100%	78.957500	0.407448E-01
2296.276209	1.48E-02	R 5	F1	1 1 100%	6 F2 6 2	100%	78.953953	0.407474E-01
2296.272662	1.43E-03	R 5	F1	2 1 100%	6 F2 6 2	100%	78.957500	0.407448E-01
2296.774351	1.23E-03	R 5	F1	1 1 100%	6 F2 7 2	99%	78.953953	0.407474E-01
2296.770804	2.58E-03	R 5	F1	2 1 100%	6 F2 7 2	99%	78.957500	0.407448E-01
2178.267899	1.25E-02	Q 6	F1	1 1 100%	6 F2 1 1	99%	110.527561	0.268972E-01
2179.411651	5.27E-03	Q 6	F1	1 1 100%	6 F2 2 1	100%	110.527561	0.268972E-01
2258.930001	3.82E+00	Q 6	F1	1 1 100%	6 F2 5 2	100%	110.527561	0.268972E-01
2265.200743	2.31E-03	Q 6	F1	1 1 100%	6 F2 7 2	99%	110.527561	0.268972E-01
2141.457691	1.54E-02	P 7	F1	1 1 100%	6 F2 1 1	99%	147.337769	0.157384E-01
2142.587801	1.21E-03	P 7	F1	2 1 100%	6 F2 2 1	100%	147.351410	0.157344E-01
2216.612906	4.08E-03	P 7	F1	2 1 100%	6 F2 3 2	100%	147.351410	0.157344E-01
2222.119793	1.39E-03	P 7	F1	1 1 100%	6 F2 5 2	100%	147.337769	0.157384E-01
2227.892393	4.36E-02	P 7	F1	1 1 100%	6 F2 6 2	100%	147.337769	0.157384E-01
2227.878752	1.78E+00	P 7	F1	2 1 100%	6 F2 6 2	100%	147.351410	0.157344E-01
2228.390535	1.76E+00	P 7	F1	1 1 100%	6 F2 7 2	99%	147.337769	0.157384E-01
2228.376894	4.29E-02	P 7	F1	2 1 100%	6 F2 7 2	99%	147.351410	0.157344E-01
2289.294696	3.93E+00	R 6	A2	1 1 100%	7 A1 1 2	100%	110.522340	0.224165E-01
2295.312589	1.15E-03	R 6	A2	1 1 100%	7 A1 2 2	100%	110.522340	0.224165E-01
2258.489525	1.87E+00	Q 7	A2	1 1 100%	7 A1 2 2	100%	147.345404	0.131135E-01

2184.839932	8.07E-03	R	6	A1	1 1 100%	7 A2 1 1	99%	110.528530	0.224140E-01
2289.281794	3.92E+00	R	6	A1	1 1 100%	7 A2 2 2	100%	110.528530	0.224140E-01
2303.188088	2.86E-03	R	6	A1	1 1 100%	7 A2 3 2	99%	110.528530	0.224140E-01
2105.969186	9.56E-03	P	8	A1	1 1 100%	7 A2 1 1	99%	189.399276	0.684183E-02
2224.317341	7.91E-01	P	8	A1	1 1 100%	7 A2 3 2	99%	189.399276	0.684183E-02
2289.209140	3.13E+00	R	6	E	1 1 100%	7 E 2 2	100%	110.520776	0.179337E-01
2302.127957	6.94E-03	R	6	E	1 1 100%	7 E 4 2	100%	110.520776	0.179337E-01
2303.107159	4.06E-03	R	6	E	1 1 100%	7 E 5 2	99%	110.520776	0.179337E-01
2147.245168	1.10E-02	Q	7	E	1 1 100%	7 E 1 1	98%	147.349319	0.104900E-01
2258.938081	1.48E+00	Q	7	E	1 1 100%	7 E 3 2	99%	147.349319	0.104900E-01
2266.278617	7.31E-03	Q	7	E	1 1 100%	7 E 5 2	99%	147.349319	0.104900E-01
2105.193921	5.01E-03	P	8	E	1 1 100%	7 E 1 1	98%	189.400565	0.547334E-02
2105.172872	1.88E-03	P	8	E	2 1 100%	7 E 1 1	98%	189.421615	0.547121E-02
2210.308302	2.12E-03	P	8	E	2 1 100%	7 E 2 2	100%	189.421615	0.547121E-02
2216.886834	2.87E-03	P	8	E	1 1 100%	7 E 3 2	99%	189.400565	0.547334E-02
2216.865785	1.08E-03	P	8	E	2 1 100%	7 E 3 2	99%	189.421615	0.547121E-02
2223.248168	1.44E-01	P	8	E	1 1 100%	7 E 4 2	100%	189.400565	0.547334E-02
2223.227119	4.95E-01	P	8	E	2 1 100%	7 E 4 2	100%	189.421615	0.547121E-02
2224.227370	4.89E-01	P	8	E	1 1 100%	7 E 5 2	99%	189.400565	0.547334E-02
2224.206320	1.40E-01	P	8	E	2 1 100%	7 E 5 2	99%	189.421615	0.547121E-02
2186.566508	7.51E-03	R	6	F2	2 1 100%	7 F1 2 1	100%	110.526463	0.268978E-01
2289.199402	3.25E+00	R	6	F2	1 1 100%	7 F1 3 2	100%	110.521164	0.269004E-01
2289.194103	1.44E+00	R	6	F2	2 1 100%	7 F1 3 2	100%	110.526463	0.268978E-01
2289.282336	1.45E+00	R	6	F2	1 1 100%	7 F1 4 2	100%	110.521164	0.269004E-01
2289.277037	3.26E+00	R	6	F2	2 1 100%	7 F1 4 2	100%	110.526463	0.268978E-01
2302.218911	1.09E-02	R	6	F2	1 1 100%	7 F1 7 2	100%	110.521164	0.269004E-01
2302.213613	8.09E-03	R	6	F2	2 1 100%	7 F1 7 2	100%	110.526463	0.268978E-01
2303.237667	2.67E-03	R	6	F2	1 1 100%	7 F1 8 2	98%	110.521164	0.269004E-01
2146.794314	6.08E-03	Q	7	F2	1 1 100%	7 F1 1 1	98%	147.338645	0.157381E-01
2146.785006	1.11E-02	Q	7	F2	2 1 100%	7 F1 1 1	98%	147.347953	0.157354E-01
2149.745018	1.24E-03	Q	7	F2	2 1 100%	7 F1 2 1	100%	147.347953	0.157354E-01
2258.191070	2.18E+00	Q	7	F2	1 1 100%	7 F1 5 2	100%	147.338645	0.157381E-01
2258.181762	6.29E-02	Q	7	F2	2 1 100%	7 F1 5 2	100%	147.347953	0.157354E-01
2258.830843	5.88E-02	Q	7	F2	1 1 100%	7 F1 6 2	99%	147.338645	0.157381E-01
2258.821535	2.16E+00	Q	7	F2	2 1 100%	7 F1 6 2	99%	147.347953	0.157354E-01
2266.420186	4.38E-03	Q	7	F2	1 1 100%	7 F1 8 2	98%	147.338645	0.157381E-01
2266.410877	8.28E-03	Q	7	F2	2 1 100%	7 F1 8 2	98%	147.347953	0.157354E-01
2104.720069	1.23E-02	P	8	F2	1 1 100%	7 F1 1 1	98%	189.412890	0.820814E-02
2107.670129	1.38E-03	P	8	F2	2 1 100%	7 F1 2 1	100%	189.422841	0.820663E-02
2210.297724	3.74E-03	P	8	F2	2 1 100%	7 F1 3 2	100%	189.422841	0.820663E-02
2216.116824	1.43E-03	P	8	F2	1 1 100%	7 F1 5 2	100%	189.412890	0.820814E-02
2216.756597	5.27E-03	P	8	F2	1 1 100%	7 F1 6 2	99%	189.412890	0.820814E-02
2223.327185	1.18E-02	P	8	F2	1 1 100%	7 F1 7 2	100%	189.412890	0.820814E-02
2223.317234	9.44E-01	P	8	F2	2 1 100%	7 F1 7 2	100%	189.422841	0.820663E-02
2224.345940	9.29E-01	P	8	F2	1 1 100%	7 F1 8 2	98%	189.412890	0.820814E-02
2224.335989	1.13E-02	P	8	F2	2 1 100%	7 F1 8 2	98%	189.422841	0.820663E-02
2184.346026	3.43E-03	R	6	F1	1 1 100%	7 F2 1 1	98%	110.527561	0.268972E-01
2186.399771	5.24E-03	R	6	F1	1 1 100%	7 F2 2 1	99%	110.527561	0.268972E-01
2289.272788	4.71E+00	R	6	F1	1 1 100%	7 F2 3 2	100%	110.527561	0.268972E-01
2302.115992	1.51E-03	R	6	F1	1 1 100%	7 F2 6 2	100%	110.527561	0.268972E-01
2303.138216	3.33E-03	R	6	F1	1 1 100%	7 F2 7 2	99%	110.527561	0.268972E-01
2147.535818	1.20E-03	Q	7	F1	1 1 100%	7 F2 1 1	98%	147.337769	0.157384E-01

2147.522177	1.09E-02	Q 7	F1	2 1 100%	7 F2 1 1	98%	147.351410	0.157344E-01
2149.575922	6.68E-03	Q 7	F1	2 1 100%	7 F2 2 1	99%	147.351410	0.157344E-01
2258.091616	2.24E+00	Q 7	F1	1 1 100%	7 F2 4 2	100%	147.337769	0.157384E-01

IV. Statistiques partielles

Les niveaux d'énergies de la bande $v_1 + v_3$ de la molécule $^{12}\text{CD}_4$ sont réparties selon la valeur de J en trois branches distinctes.

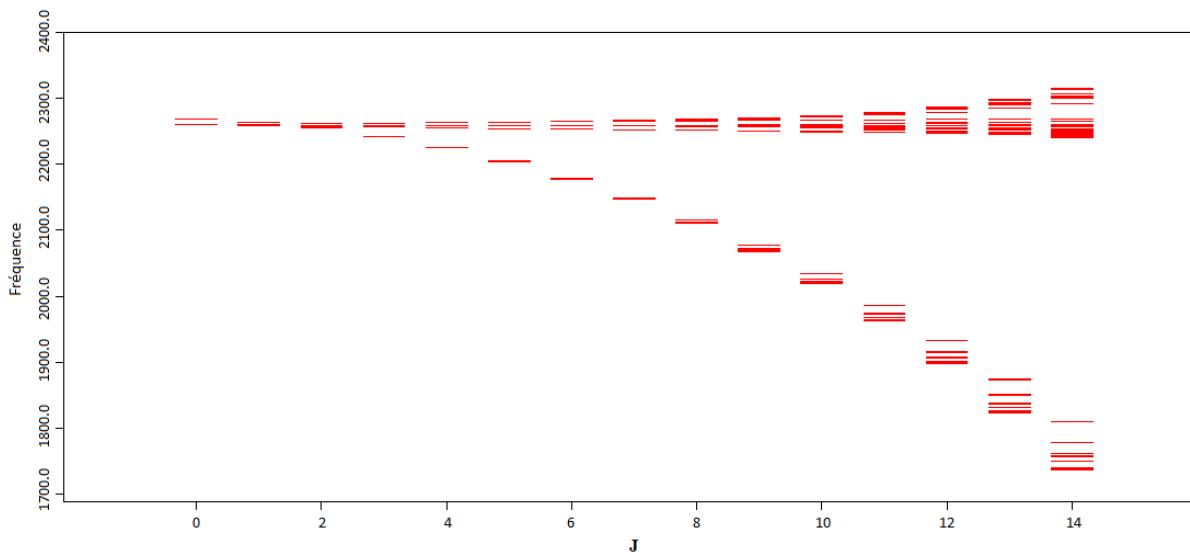


Figure IV-7. Répartition des niveaux d'énergies de la bande $v_1 + v_3$ de la molécule $^{12}\text{CD}_4$ selon la valeur de J_{sup} .

Ces niveaux sont calculés par la relation :

$$E_{réd} = E - B_0 J(J + 1) + \dots \quad (IV.1)$$

$$\tilde{\nu}_{réd}^C = \tilde{\nu}^C - \sum_{\Omega} t_{\{GS\}\{GS\}}^{\Omega(0,0A_1)A_1A_1} \cdot (J(J + 1))^{\frac{\Omega}{2}} \quad (IV.2)$$

$$\tilde{\nu}_{réd}^C = \frac{E}{hc} - B_0 J(J + 1) + D_0 J^2(J + 1)^2 + \dots \quad (IV.3)$$

La valeur numérique de la constante rotationnelle B_0 a été déterminée par G. Pierre et al [18] grâce à l'analyse IR, elle vaut :

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 CI_0} = (0.26327286870E + 01 \pm 0.00000000E + 00) \text{ cm}^{-1} \quad (IV.4)$$

B_0 est la valeur du paramètre qui correspond à $i=1$ dans le tableau des paramètres de l'Hamiltonien

$$t_{\{0\}\{0\}}^{2(0,0A_1)A_1A_1} = B_0 = 0.26327286870E + 01 \text{ cm}^{-1} \quad (IV.5)$$

Nous allons pouvoir, par la suite, prédire l'origine des transitions rovibrationnelles de ce spectre, en attribuant les caractéristiques d'une raie calculée à une raie observée expérimentalement.

Les données calculées peuvent être réparties entre la bande v_1 ($1000 \leq 0000$) et la bande v_2 ($0010 \leq 0000$).

Les tableaux IV-4 et IV-5 nous montrent la répartition des niveaux d'énergie réduits en fonction du nombre quantique de rotation **J**

Tableau IV-4. 2 Données du niveau v_1

Jsup	Nombre de données	Précision théorique	Nombre cumulé de données	Écart quadratique partiel	MEAN DEV.	Écart quadratique total
6	1	0.000130	1	0.000000	0.000000	0.000000
8	1	0.000410	2	0.000000	0.000000	0.000000

Tableau IV-5. 32 données du niveau v_3

Jsup	Nombre de données	Précision théorique	Nombre cumulé de données	Écart quadratique partiel	Écart quadratique moyen	Écart quadratique total
1	2	0.000000	2	0.000003	0.000001	0.000003
4	2	0.000026	4	0.000046	-0.000036	0.000017
5	2	0.000063	6	0.000064	0.000057	0.000024
7	3	0.000240	9	0.000112	-0.000050	0.000028
8	3	0.000410	12	0.000058	0.000034	0.000028
9	1	0.000656	13	0.000020	-0.000020	0.000028
10	4	0.001000	17	0.000373	-0.000143	0.000031
11	3	0.001464	20	0.000171	0.000069	0.000031
12	2	0.002074	22	0.000398	0.000279	0.000032
13	5	0.002856	27	0.000764	0.000289	0.000034
14	5	0.003842	32	0.001165	-0.000302	0.000036

CONCLUSION

Conclusion générale

Dans ce travail préliminaire, nous avons pu entreprendre une prédition du spectre infrarouge de la bande isolée $v_1 + v_3$ de la molécule $^{12}\text{CD}_4$, dans la région $1200 - 2600 \text{ cm}^{-1}$, en utilisant les propriétés tétraédriques de l'Hamiltonien moléculaire rovibrationnel et les logiciels XTDS et SPVIEW.

Pour calculer les fréquences du spectre infrarouge de $v_1 + v_3$ de la molécule $^{12}\text{CD}_4$, nous avons utilisé un jeu de paramètres de l'Hamiltonien relatif à cette bande.

- 10 paramètres relatifs au niveau de base.
- 7 paramètres du niveau v_1 .
- 10 paramètres de l'interaction entre les niveaux v_1 et v_3 .
- 27 paramètres du niveau v_3 .

Ce jeu de paramètres nous a permis d'obtenir un spectre dans la fenêtre $1200 - 2600 \text{ cm}^{-1}$, pour une valeur maximale de nombre quantique rotationnel $Jmax = 15$, avec un écart quadratique moyen de $0.585 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Pour juger la qualité de notre travail, et de dire qu'on a obtenu le bon jeu de paramètres de l'Hamiltonien, on a fait une comparaison entre les deux spectres calculé et expérimental.

Comme perspectives, nous pouvons dans les travaux à venir améliorer les résultats obtenus en effectuant d'avantages d'attributions pour, ensuite, prédire toutes les valeurs de l'Hamiltonien de cette molécule et d'étudier les ambiguïtés des paramètres de type q2j4 de la bande v_3 .

REFERENCES

Références

- [1] J-P. Champion, G. Pierre, F. Michelot, and J. Moret Bailly. Can. J. Phys, 55. 512. (1977).
<https://doi.org/10.1139/p77-070>
- [2] Ch. Wenger and J.-P. Champion, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Volume 59, Issues 3–5,p: 471- 480 (1998).
[https://doi.org/10.1016/S0022-4073\(97\)00106-4](https://doi.org/10.1016/S0022-4073(97)00106-4)
- [3] R. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Moleküle. Ann. der Phys. 389, 457-484(1927).
<https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [4] Peter. F. Bernath. (Spectra of atoms and molecules). Oxford university press. (1995).
http://www.chemistry.uoc.gr/lapkin/Bernath_Spectra%20of%20Atoms%20and%20Molecules.pdf
- [5] Christian J. Ducauze, Arlette Baillet-Guffroy and Douglas N. Rutledge.
(Spectroscopies moléculaires: Spectres électroniques et spectres de vibrations). Agro Paris Tech. Université Paris-Sud XI.
<http://www2.agroparistech.fr/IMG/pdf/SPECTROSCOPIES MOLECULAIRES avec Noms auteurs 24-3-2009-2.pdf>
- [6] S. Svanberg. (Atomic and molecular spectroscopy. Basic aspect and practical applications). Fourth edition. Springer. ISSN 1439-2674. (1943).
<https://www.springer.com/gp/book/9783540203827>
- [7] M. R. Aliev and J. K.G. Watson. (Molecular spectroscopy: modern research). Ed. K. Narahari Rao. Volume 3. Academic press, San Diego, P: 1-67. (1985). ISBN: 0-12-580643-4
- [8] M. R. Aliev and J. K.G. Watson. J. mol.Spectrosc. Volume 75. Issue 01 . P: 150-160. (1979).
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(79\)90156-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(79)90156-5)
- [9] P.BARCHEWITZ ,Spectroscopie Atomique et Moléculaire, MASSON (1971).
- [10] Marie-Pierre Gaigeot. (Interaction dans la matière et méthodes théoriques de chimie quantiques). Université d'Evry val d'Essonne, France. (2009).
<https://core.ac.uk/download/pdf/40112728.pdf>

Références

- [11] B.T.Darling et D.M.Dennison, Phys.Review 57, 128, (1940).
<https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.57.128>
- [12] J.K.G.Watson, mol .Phys.15, 479, (1968).
- [13] D. S. Scholland, «La symétrie moléculaire » ; collection "Enseignement de chimie" GAUTHIER-VILARS, (1971).
- [14] M. Meskine, Thèse de DOCTORAT, Université de SAIDA, Janvier (2015).
<http://rdoc.univ-sba.dz/handle/123456789/1547>
- [15] Moret BAILLY J..can.phys.15.237.(1961)
- [16] M.Loëte ,Theorie des intensités absolues des transitions de vibration-rotation des molécules XY₄ ,Thèse Dijon (1984).
- [17] Okkacha Ouardi, Mohamed Meskine, and Abdelkrim Karrou, Can. J. Phys. 95: 412–422 (2017)
<http://dx.doi.org/10.1139/cjp-2016-0859>
- [18] S. R. McDowell, L.J. Leon, Radziemski, H. Flicker, H. W. Galbraith, R. C. Kennedy, N. G. Nereson, B. J. Krohn, J. P. Aldridge, and J. D. King, J. Chem. Phys. 69, 1513 (1978).
<https://doi.org/10.1063/1.436778>

Résumé. Dans cette étude, nous avons entrepris une prédition du spectre infrarouge de la bande isolée v_1+v_3 à partir de l'étude de la pentade de la molécule $^{12}\text{CD}_4$, dans la région $1200 - 2600 \text{ cm}^{-1}$, en utilisant les propriétés symétriques des molécules tétraédriques dans l'écriture de l'Hamiltonien moléculaire et les logiciels XTDS et SPVIEW. On a utilisé un jeu de 54 paramètres de l'Hamiltonien (10 relatifs au niveau de base, 07 relatifs au niveau v_1 , 27 relatifs au niveau v_3 et 10 paramètres relatifs à l'interaction entre les niveaux v_1 et v_3). Ce jeu de paramètres nous a permis d'obtenir un spectre dans la fenêtre $1200 - 2600 \text{ cm}^{-1}$, pour une valeur maximale du nombre quantique rotationnel $J_{max} = 15$, avec un écart quadratique moyen de $0,585 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Dans une deuxième partie de ce travail, nous avons comparé le spectre expérimental de la pentade de $^{12}\text{CD}_4$ à celui que l'on a calculé au préalable, afin d'obtenir le spectre de la bande $v_1 + v_3$.

Mots clé : $^{12}\text{CD}_4$, spectroscopie infrarouge, formalisme tétraédrique tensoriel, EQM, XTDS, SPVIEW.

Abstract. In this study, we undertook a prediction of the infrared spectrum of the isolated band v_1+v_3 from the study of the pentad of the molecule $^{12}\text{CD}_4$, in the region $1200 - 2600 \text{ cm}^{-1}$, using the symmetric properties of tetrahedral molecules in the writing of the molecular Hamiltonian and the XTDS and SPVIEW softwares. We used a set of 54 parameters from the Hamiltonian (10 relating to the basic level, 07 relating to the level v_1 , 27 relating to the level v_3 and 10 parameters relating to the interaction between the levels v_1 and v_3). This set of parameters allowed us to obtain a spectrum in the window $1200 - 2600 \text{ cm}^{-1}$, for the maximum value of the rotational quantum number $J_{max} = 15$, with a mean square deviation of $0,585 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. In a second part of this work, we compared the experimental spectrum of the pentad of the molecule $^{12}\text{CD}_4$ to the one that we calculated beforehand, in order to obtain the spectrum of the band $v_1 + v_3$.

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

ملخص: في هذه الدراسة، قمنا بتتبؤ طيف الأشعة تحت الحمراء للشريط المعزول v_1+v_3 انطلاقاً من دراسة $^{12}\text{CD}_4$ pentad في المنطقة $1200 - 2600 \text{ cm}^{-1}$ باستخدام الخصائص المتاظرة للجزيئات رباعية السطوح في كتابة معامل هاميلتون الجزيئي وبرنامجي SPVIEW و XTDS. استخدمنا مجموعة من 54 معامل هاميلتون (10 معاملات تتعلق بالمستوى الأساسي، 07 تتعلق بالمستوى v_1 ، 27 تتعلق بالمستوى v_3 و 10 معاملات تتعلق بالتفاعل بين المستويات v_1 و v_3). سمحت لنا هذه المجموعة من المعاملات بالحصول على طيف في النافذة $1200 - 2600 \text{ cm}^{-1}$ لقيمة قصوى للعدد الكمي الدوراني $J_{max} = 15$ ، مع متوسط انحراف مربع يقدر بـ $0,585 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. في الجزء الثاني من هذا العمل، قمنا بالمقارنة بين الطيف التجاري للجزيء $^{12}\text{CD}_4$ و الطيف الذي قمنا بحسابه، من أجل الحصول على طيف الشريط $v_1 + v_3$.

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