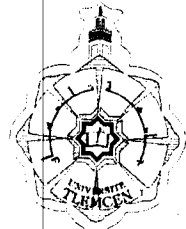


MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



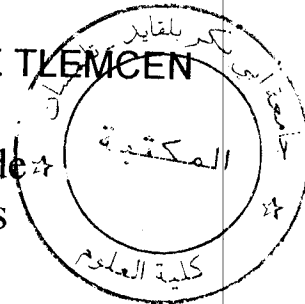
THÈSE

Doc/530-14/09

présentée à

L'UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAÏD DE TLEMCEN

En vue de l'obtention du grade de
Docteur Es-Sciences Physiques
(Mention Physique)



Inscrit Sous le N°:
Date la: 09 FEV. 2015
Code: 807

Par

TERKI-HASSAÏNE MOUNIR

Sur le sujet

**ANALYSE DES SPECTRES DES MOLECULES TOUPIES SPHERIQUES
CAS DE : LA BANDE ν_3 DE LA MOLECULE S_6F_6
LA TETRADE DE LA MOLECULE S_6H_4 ENTRE 2930 et 3300 cm^{-1}
et LA BANDE CHAUDE DE LA MOLECULE S_6H_4 ENTRE 2120 et 2270 cm^{-1} .**

Soutenue publiquement le : 07 /12 /1999 devant le jury d'examen :

MM. M. BENMOUNA	Professeur U. Tlemcen	Président
A. ADDOU	Professeur U. Mostaganem	Examineur
A. AOURAG	Professeur U. Sidi Bel Abbès	Examineur
B. BENAICHOUBA	Professeur U. Mostaganem	Examineur
G. PIERRE	Professeur U. Bourgogne	Directeur de Thèse
A. BABA-AHMED	Professeur U. Tlemcen	CoDirecteur de Thèse



Inscrit Sous le N°:
Date le: 27 FEV 2011
Code: 4593

A Mes Parents

Ma femme Leïla

Mes enfants :

- ✓ Ilyès
- ✓ Mériem
- ✓ Youcef

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	8
CHAPITRE I. Molécules toupies sphériques.....	10
1) Molécules du type toupie sphérique.....	11
1.1) Molécules tétraédriques XY_4	11
1.1.1) Cas de la molécule du méthane CH_4	15
1.1.2) Cas de la molécule du silane SiH_4	18
1.2) Molécules Octaédriques XY_6	20
1.2.1) Cas de la molécule Hexafluorure de Sélénium SeF_6	26
CHAPITRE II. Energie de Vibration-Rotation.....	28
1) Hamiltonien rovibrationnel.....	29
1.1) Introduction.....	29
1.2) Développement de l'Hamiltonien.....	30
1.2.1) Hamiltonien à l'ordre zéro.....	31
1.2.2) Développement de l'Hamiltonien.....	33
CHAPITRE III. Hamiltonien.....	36
1) Hamiltonien transformé.....	37
1.1) Principe de la méthode.....	38
1.2) Hamiltonien effectif.....	39
1.2.1) Cas de la tétrade du Silane (Bending-Stretching).....	39
1.3) Formalisme tétraédrique.....	42
1.3.1) Introduction.....	42
1.3.2) Opérateurs Rotationnels.....	42
1.3.3) Opérateurs Vibrationnels.....	42
1.3.4) Opérateurs Rovibrationnels.....	43
1.3.5) Hamiltonien Rovibrationnel sous forme tensorielle.....	43
1.3.6) Fonctions d'onde de base.....	44
1.3.7) Moment Dipolaire.....	44
1.3.8) Règles de Sélection.....	45
1.3.9) Intensité d'une raie d'absorption.....	45
1.3.9.1) Formule de conversion en température.....	47
CHAPITRE IV. Méthode d'ajustement.....	49
1) Introduction.....	50
2) Principe.....	50
3) Contraintes sur les paramètres.....	53
3.1) La liaison élastique.....	53
3.2) L'amortissement d'un paramètre.....	54
4) Précision sur les paramètres.....	54
5) Précision sur les fréquences.....	55

6) Statistiques	55
CHAPITRE V. Les logiciels pour l'étude des spectres.....	56
1) Introduction	57
2) Description des programmes.....	57
a) hmodel.....	57
b) rovbas.....	58
c) hmatri	58
d) hdiag.....	58
e) dipmod	58
f) dipmat	59
g) trmont.....	59
h) eqnorm	59
i) inten_rdn	59
j) paradj.....	59
k) cal_spect2.....	60
l) trace_cal	60
1.1) Elargissement naturel des raies.....	60
1.2) Fonction d'appareil	60
1.3) Elargissement Doppler.....	60
1.4) Elargissement dû à la pression.....	60
m) calequa	62
n) trace_cal_exp	62
CHAPITRE VI. Analyse de la bande ν_3 de la molécule SeF_6	78
Introduction	79
Les résultats publiés	80
CHAPITRE VII. Analyse de la Tétrade de la molécule du SiH_4 entre 2930 et 3300 cm^{-1}	88
Introduction	89
Les résultats publiés	90
CHAPITRE VIII. La bande chaude de la molécule du SiH_4 entre 2120 et 2270 cm^{-1}	118
1) Introduction	120
2) Théorie.....	123
3) Expérience.....	125
4) Attributions.....	125
REFERENCES.....	145
CONCLUSION - PERSPECTIVES.....	148

INTRODUCTION

La spectroscopie constitue un outil de base utilisé dans de nombreux domaines (Physique atmosphérique, planétologie, astrophysique ...) pour sonder le milieu auquel on s'intéresse. C'est une technique très compétitive pour la détermination à distance et non destructive de paramètres physiques. Elle permet en effet de mesurer de nombreuses propriétés du milieu (température, concentration, pression, composition, ...). Pour effectuer les mesures, tous les domaines du spectre électromagnétique sont utilisés :

... micro-onde, infrarouge, visible, ultraviolet, ...

Chaque région permettant de déterminer des paramètres du milieu différents et souvent complémentaires. C'est un travail considérable qui ne peut être mené à bien qu'en combinant au laboratoire techniques expérimentales de pointe et méthodes théoriques performantes.

Dès fois, il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes théoriques (Par exemple, il est souvent difficile de réaliser en Laboratoire des parcours d'absorption comparables à ceux que l'on rencontre dans les atmosphères). Dans ce cas la méthode théorique est inévitable.

Ces méthodes théoriques peuvent être du type *effectif*, c'est à dire utilisant un Hamiltonien dont on déterminera les constantes à partir des données expérimentales par ajustement.

Dans notre travail, nous avons utilisé le modèle théorique développé au *Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne*, pour l'étude de l'Hamiltonien de rotation-vibration des molécules du type *toupies sphériques* ($CH_4, SiH_4, OsO_4, SiF_4, SeF_6, SF_6, \dots$) qui présentent l'intérêt d'absorber dans la région d'émission des Lasers à CO_2 ou à N_2O , permettant ainsi l'observation de transitions d'absorption saturée, de double résonance infrarouge-infrarouge, ou infrarouge-microonde ainsi que des transitions multiphotoniques et de l'effet Stark.

Les spectres de vibration-rotation des molécules *toupies sphériques* sont extrêmement compliqués du fait du haut degré de dégénérescence des niveaux d'énergie à l'ordre d'approximation zéro. Cette dégénérescence ou quasi-dégénérescence résulte non seulement de la symétrie de la molécule mais aussi des résonances accidentelles.

Dans notre travail, nous nous sommes limités à l'analyse des spectres d'absorption, c'est à dire sans construire un modèle ni enregistrer des spectres expérimentaux. Le but de l'analyse est l'adaptation d'un modèle général aux données expérimentales à étudier, c'est à dire de reproduire bien sûr le mieux possible les données expérimentales et cela comporte beaucoup de difficultés

CHAPITRE I

MOLECULES TOUPIES SPHERIQUES

1) Molécules du type toupie sphérique

On appelle molécule du type toupie sphérique une molécule qui dans sa configuration d'équilibre a ses moments principaux d'inertie égaux par suite de la symétrie $I_{xx}^0 = I_{yy}^0 = I_{zz}^0$.

Exemple de molécules de type toupie sphérique :

Tableau 1

Groupe de symétrie	Type de molécule	Exemple
T_d	X_4 XY_4 X_4Y_4	P_4 $CH_4, SiH_4, GeH_4, CF_4, SiF_4, CCl_4, NH_4^+$ C_4H_4
O_h	XY_6 $X(YZ)_6$ X_8Y_8	$SF_6, SeF_6, UF_6, WF_6, MoF_6$ $Mo(CO)_6$ C_8H_8
I_h	$X_{12}Y_{12}$ $X_{20}Y_{20}$ X_{60}	$B_{12}H_{12}$ $C_{20}H_{20}$ C_{60}

1.1) Molécules tétraédriques XY_4

La configuration d'équilibre de la molécule XY_4 est un tétraèdre régulier, au sommet duquel se trouvent les atomes Y, et au centre duquel se trouve l'atome X (figure 1). Le groupe de symétrie de cette molécule est le groupe T_d .

Une molécule XY_4 contient 5 noyaux, donc 15 degrés de liberté dont 3 relatifs à la translation, 3 relatifs à la rotation et 9 relatifs à la vibration. Les 9 coordonnées normales sans dimensions $q_{s\sigma}$ qui les décrivent respectivement par : $q_1, (q_{21}, q_{22}), (q_{3x}, q_{3y}, q_{3z})$ et (q_{4x}, q_{4y}, q_{4z}) associées aux molécules XY_4 correspondent à 4 modes normaux de vibration (figure 2).

L'utilisation de la théorie des groupes donne quatre vibrations normales pour les molécules tétraédriques XY_4 :

- 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.

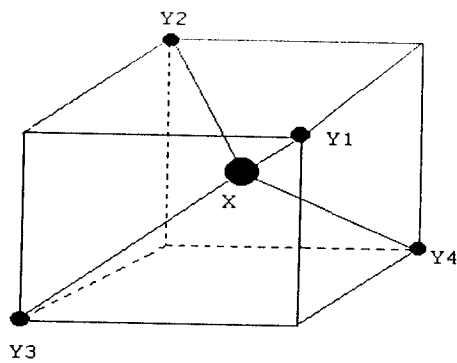


Figure 1. Configuration d'équilibre de la molécule XY_4 .
 Coordonnées des atomes Y : $Y_1(a, a, a)$; $Y_2(-a, -a, a)$; $Y_3(a, -a, -a)$; $Y_4(-a, a, -a)$

A partir du tableau 2, on déduit [1] :

- ν_1 et ν_3 sont des vibrations d'allongements (stretching) ou raccourcissement des liaisons X-Y.
- ν_2 et ν_4 sont des vibrations de déformations angulaires ou pliage (bending) des liaisons Y-X-Y.

Figure 2. Les vibrations normales d'une molécule XY_4

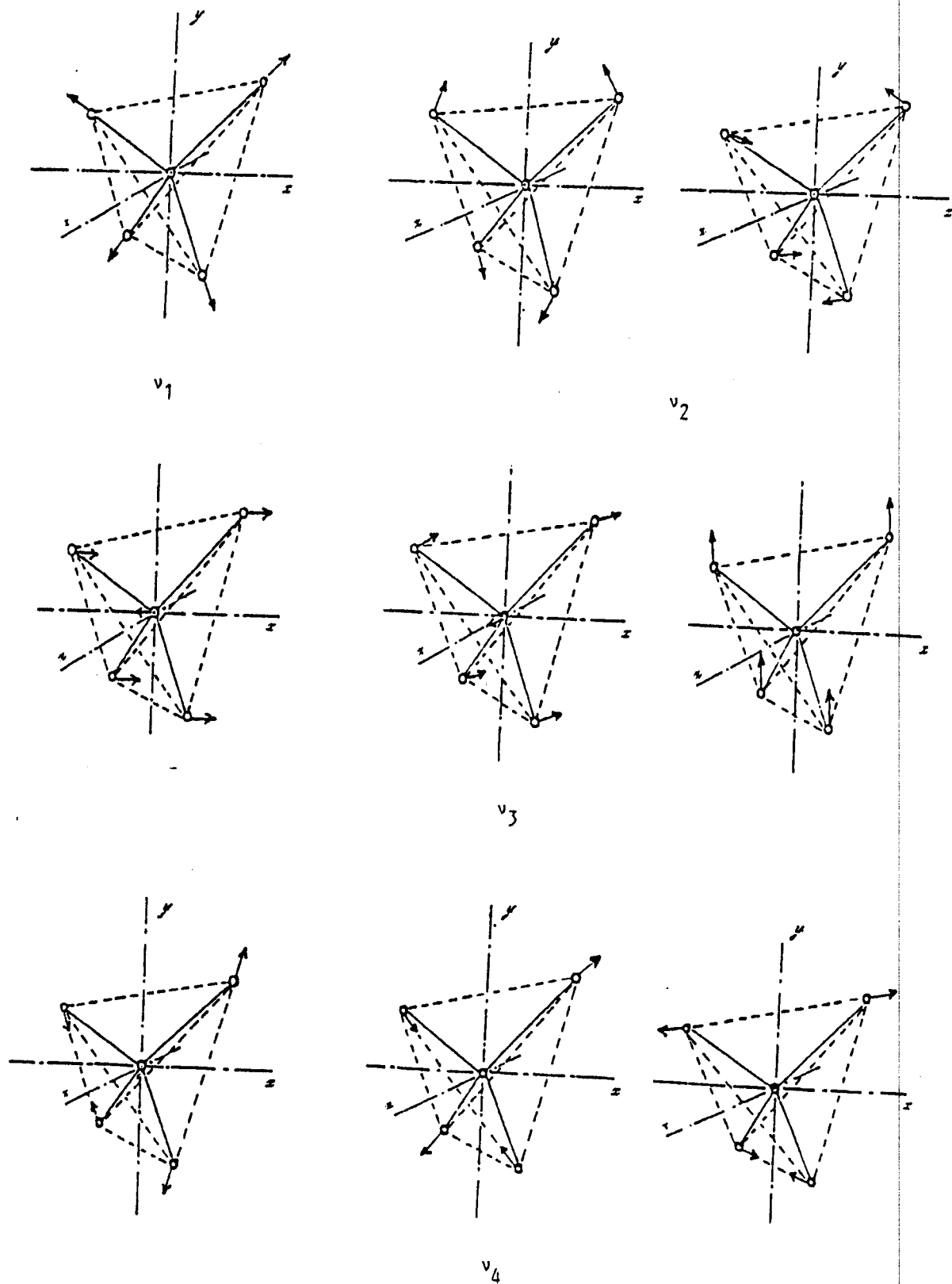


Tableau 2. Coordonnées symétrisées pour les molécules tétraédriques XY_4
 r_i représente la variation de la distance XY_i
 α_{ij} représente la variation de l'angle Y_iXY_j

Coordonnées symétriques	Coordonnées internes
S_1	$\frac{1}{2}(\delta r_1 + \delta r_2 + \delta r_3 + \delta r_4)$
S_{2a}	$(\frac{1}{12})^{1/2}(2\delta\alpha_{12} - \delta\alpha_{13} - \delta\alpha_{14} - \delta\alpha_{23} - \delta\alpha_{24} - 2\delta\alpha_{34})$
S_{2b}	$\frac{1}{2}(\delta\alpha_{13} - \delta\alpha_{14} - \delta\alpha_{23} + \delta\alpha_{24})$
S_{3x}	$\frac{1}{2}(\delta r_1 - \delta r_2 + \delta r_3 + \delta r_4)$
S_{3y}	$\frac{1}{2}(\delta r_1 - \delta r_2 - \delta r_3 + \delta r_4)$
S_{3z}	$\frac{1}{2}(\delta r_1 + \delta r_2 + \delta r_3 - \delta r_4)$
S_{4x}	$2^{-1/2}(\delta\alpha_{24} - \delta\alpha_{13})$
S_{4y}	$2^{-1/2}(\delta\alpha_{23} - \delta\alpha_{14})$
S_{4z}	$2^{-1/2}(\delta\alpha_{34} - \delta\alpha_{12})$

1.1.1) Cas de la molécule du méthane CH₄

C'est une molécule légère, ces centres de bandes sont :

❖ $\nu_2 \approx \nu_4$

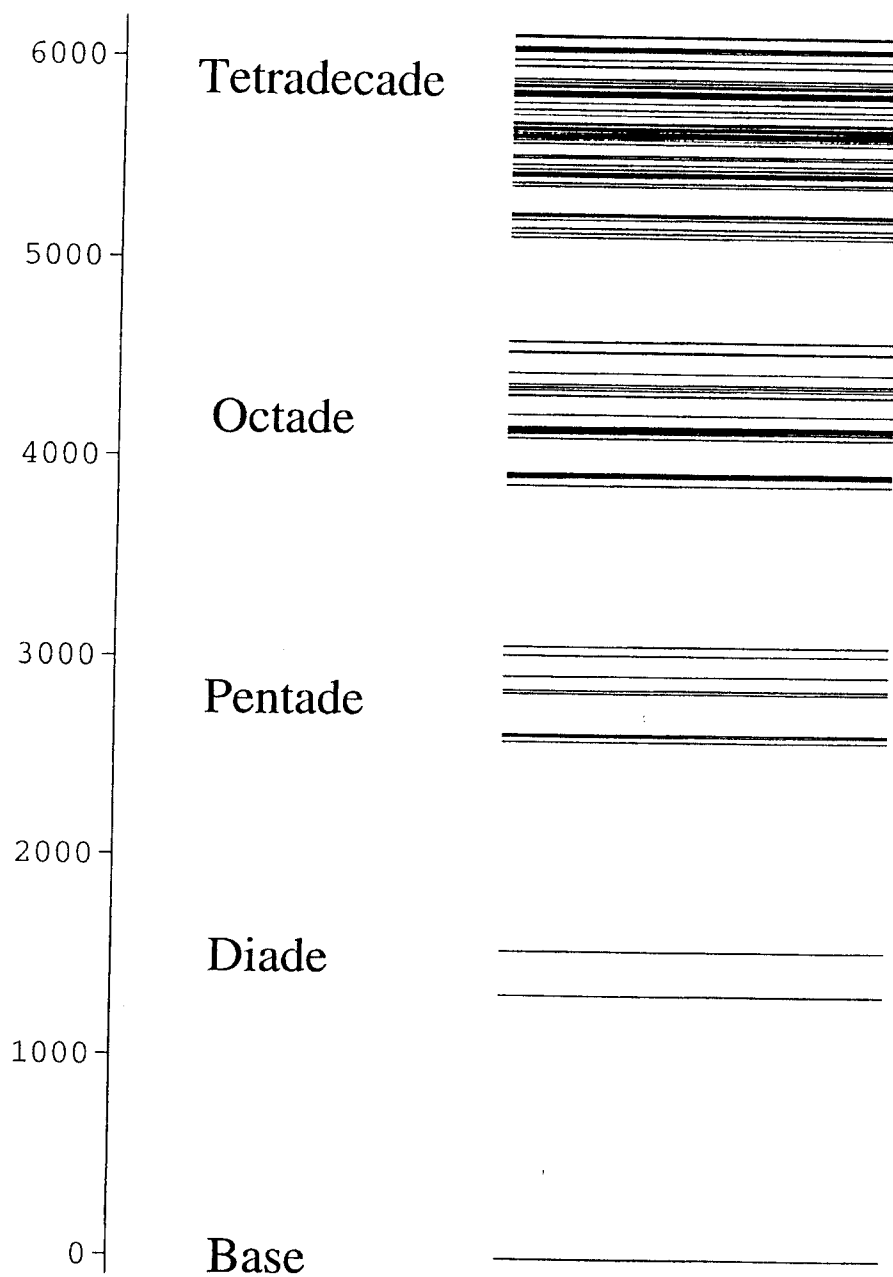
❖ $\nu_1 \approx \nu_3 \approx 2\nu_2 \approx \nu_2 + \nu_4 \approx 2\nu_4$

Sur la figure 3, on constate un regroupement de niveaux d'énergie, qui peuvent être traités en polyade.

Tableau 3. Grandeurs physiques associées au méthane [2]

XY ₄	¹² CH ₄	¹³ CH ₄	¹² CD ₄	¹³ CD ₄
Spin de l'atome Y	.5	.5	1.	1
Poids statistique de Spin g(A ₁)	5	5	15	15
g(E)	2	2	12	12
g(F ₁)	3	3	18	18
g(F ₂)	3	3	18	18
ν_1 (cm ⁻¹)	2916.5	2916.5	2101.4	2098.3
ν_2 (cm ⁻¹)	1533.3	1533.5	1091.6	1091.8
ν_3 (cm ⁻¹)	3019.5	3009.5	2260.1	2182.5
ν_4 (cm ⁻¹)	1310.8	1302.8	997.9	989.2
B ₀ (cm ⁻¹)	5.241046	5.241129	2.632729	2.632890
D ₀ (cm ⁻¹)	0.110268E-3	0.110995E-3	0.276337E-4	0.275854E-4

Figure 3. Niveaux vibrationnels du méthane groupés en polyades



16

nombre de niveaux vibrationnels	2	5	8	14
Nombre de sous-niveaux vibrationnels	2	9	24	60
Degenerescence vibrationnelle totale	5	19	52	134

1.1.2) Cas de la molécule du Silane SiH_4

Ces centres de bandes sont :

❖ $\nu_2 \approx \nu_4$

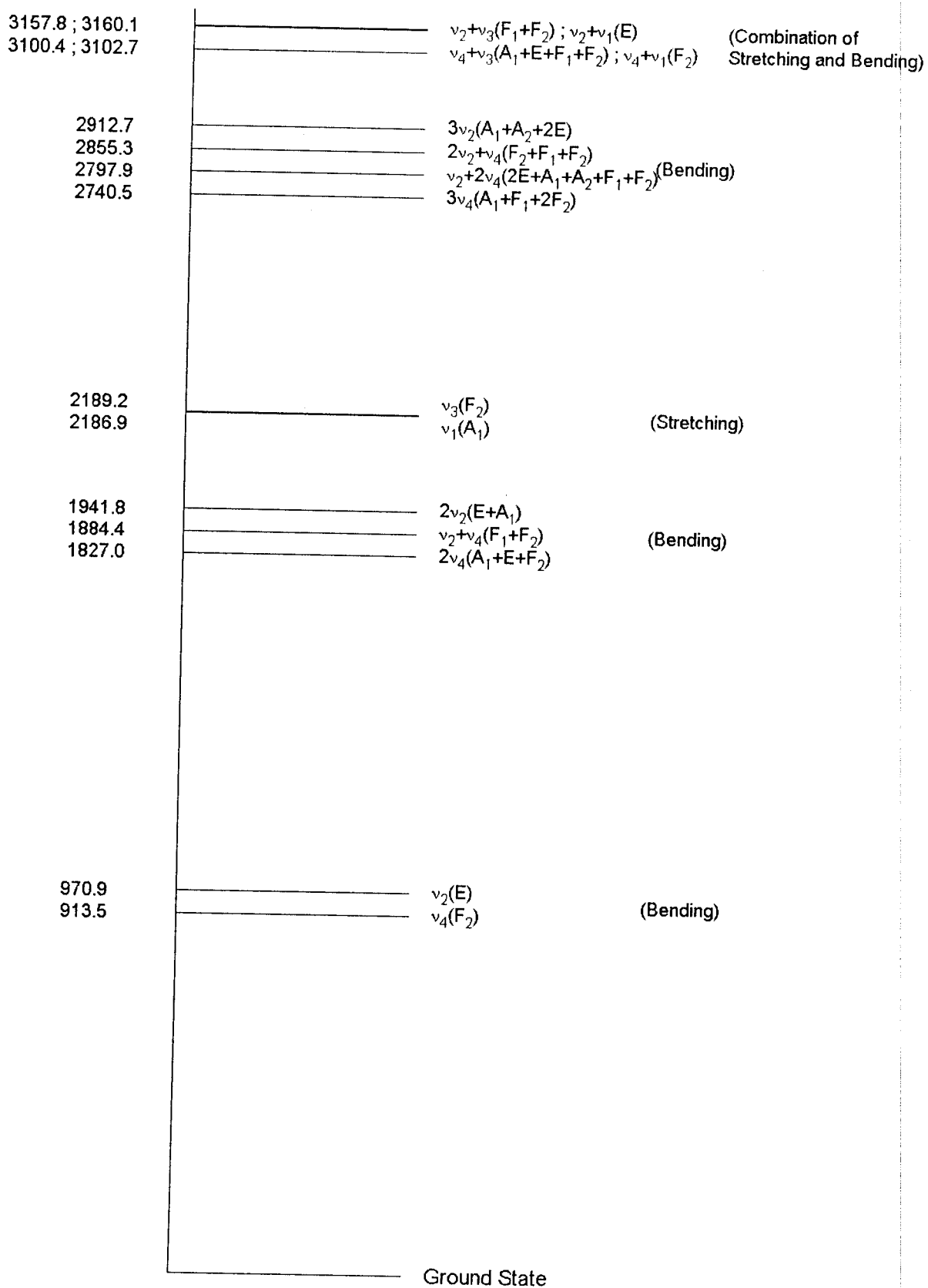
❖ $\nu_1 \approx \nu_3 \neq 2\nu_2$

La figure 4 représente les niveaux d'énergie vibrationnels du Silane.

Tableau 5. Bandes vibrationnelles du Silane

Polyades	Dyade (Bending)	Triade (Bending)	Dyade (Stretching)	Tétrade (Bending)	Tétrade (Stretching and Bending)
Nombre de niveaux vibrationnels	2	3	2	4	4
Nombre de sous- niveaux vibrationnels	2	7	2	17	8
Degenerescence vibrationnelle totale	5	15	4	37	20
Niveaux vibrationnels	ν_2 ν_4	$2\nu_2$ $\nu_2 + \nu_4$ $2\nu_4$	ν_3 ν_1	$3\nu_2$ $2\nu_2 + \nu_4$ $\nu_2 + 2\nu_4$ $3\nu_4$	$\nu_2 + \nu_3$ $\nu_2 + \nu_1$ $\nu_4 + \nu_3$ $\nu_4 + \nu_1$

Figure. 4 Niveaux vibrationnels du silane (cm^{-1})



Contrairement au méthane la dyade ν_1/ν_3 est suffisamment éloignée de la triade $2\nu_2/\nu_2 + \nu_4/2\nu_4$ pour que la pentade soit assez découplée et traitée en deux polyades séparées (voir tableau 5).

Tableau 6. Grandeurs physiques associées au Silane [3]

XY ₄	²⁸ SiH ₄
Spin de l'atome Y	1/2
Poids statistique de Spin :	
➤ g(A ₁)	5
➤ g(E)	2
➤ g(F ₁)	3
➤ g(F ₂)	3
ν_1 (cm ⁻¹)	2186.9
ν_2 (cm ⁻¹)	970.9
ν_3 (cm ⁻¹)	2189.2
ν_4 (cm ⁻¹)	913.5
B ₀ (cm ⁻¹)	2.859056

1.2) Molécules Octaédriques XY₆

La configuration d'équilibre de la molécule XY₆ est un octaèdre au sommet duquel se trouvent les atomes Y et au centre duquel se trouve l'atome X (figure 5).

Ces molécules ont pour groupe de symétrie O_h .

La molécule possède six modes normaux de vibration (tableau 7) :

- ❖ ν_1 complètement symétrique non dégénéré de symétrie A_{1g} , actif en Raman.
- ❖ ν_2 doublement dégénéré de symétrie E_g , actif en Raman.
- ❖ ν_3 et ν_4 triplement dégénérés de symétrie F_{1u} , actif en I.R.

- ❖ ν_3 triplement dégénéré de symétrie F_{2g} , actif en Raman.
- ❖ ν_6 triplement dégénéré de symétrie F_{2u} , totalement inactif.

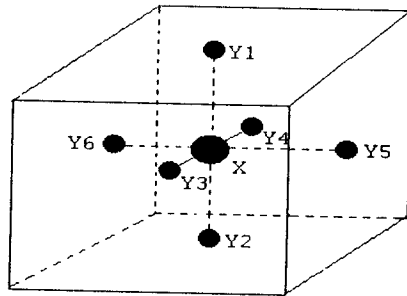


Figure 5. Configuration d'équilibre de la molécule XY_6
Coordonnées des atomes : $X(0, 0, 0)$; $Y1(0, 0, a)$; $Y2(0, 0, -a)$; $Y3(a, 0, 0)$; $Y4(-a, 0, 0)$; $Y5(0, a, 0)$; $Y6(0, -a, 0)$.

Sur la figure 6, à partir du tableau 8 sont représentées les valeurs de fréquences en fonction du numéro atomique Z de l'atome central X [4].

Tableau 7. Coordonnées symétrisées d'une molécule XY_6 [15].

r_i représente la variation de la distance XY_i

α_{ij} représente la variation de l'angle Y_iXY_j

Coordonnées symétriques	Coordonnées internes
S_1	$6^{-\frac{1}{2}}(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_5 + \Delta r_6)$
S_{2a}	$12^{-\frac{1}{2}}(2\Delta r_1 + 2\Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4 - \Delta r_5 - \Delta r_6)$
S_{2b}	$\frac{1}{2}(\Delta r_3 + \Delta r_4 - \Delta r_5 - \Delta r_6)$
S_{3x}	$2^{-\frac{1}{2}}(\Delta r_3 - \Delta r_4)$
S_{3y}	
S_{3z}	$2^{-\frac{1}{2}}(\Delta r_5 - \Delta r_6)$
	$2^{-\frac{1}{2}}(\Delta r_1 - \Delta r_2)$
S_{4x}	$8^{-\frac{1}{2}}(\Delta\alpha_{45} + \Delta\alpha_{46} + \Delta\alpha_{41} + \Delta\alpha_{42} - \Delta\alpha_{35} - \Delta\alpha_{36} - \Delta\alpha_{31} - \Delta\alpha_{32})$
S_{4y}	$8^{-\frac{1}{2}}(\Delta\alpha_{61} + \Delta\alpha_{62} + \Delta\alpha_{63} + \Delta\alpha_{64} - \Delta\alpha_{51} - \Delta\alpha_{52} - \Delta\alpha_{53} - \Delta\alpha_{54})$
S_{4z}	$8^{-\frac{1}{2}}(\Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{25} + \Delta\alpha_{26} - \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{15} - \Delta\alpha_{16})$
S_{5x}	$\frac{1}{2}(\Delta\alpha_{51} - \Delta\alpha_{52} - \Delta\alpha_{61} - \Delta\alpha_{62})$
S_{5y}	$\frac{1}{2}(\Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{24})$
S_{5z}	$\frac{1}{2}(\Delta\alpha_{35} - \Delta\alpha_{36} - \Delta\alpha_{45} - \Delta\alpha_{46})$
S_{6x}	$8^{-\frac{1}{2}}(\Delta\alpha_{31} + \Delta\alpha_{32} + \Delta\alpha_{45} + \Delta\alpha_{46} - \Delta\alpha_{35} - \Delta\alpha_{36} - \Delta\alpha_{41} - \Delta\alpha_{42})$
S_{6y}	$8^{-\frac{1}{2}}(\Delta\alpha_{53} + \Delta\alpha_{54} + \Delta\alpha_{61} + \Delta\alpha_{62} - \Delta\alpha_{51} - \Delta\alpha_{52} - \Delta\alpha_{63} - \Delta\alpha_{64})$
S_{6z}	$8^{-\frac{1}{2}}(\Delta\alpha_{15} + \Delta\alpha_{16} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24} - \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{25} - \Delta\alpha_{26})$

Tableau 8. Fréquences de vibration des principaux hexafluorures XF_6 (cm^{-1}) [4].

Molécule	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_3(F_{1u})$	$\nu_4(F_{1u})$	$\nu_5(F_{2g})$	$\nu_6(F_{2u})$
$^{32}\text{SF}_6$	773.5	641.7	939	614	525	347
$^{52}\text{CrF}_6$	720	650	790	266	309	110
$^{79}\text{SeF}_6$	706.9	658.4	780	437	405	264
$^{96}\text{MoF}_6$	741.5	651.6	741.1	264	318	116
$^{99}\text{TcF}_6$	712.9	639	748	275	297	145
$^{101}\text{RuF}_6$	675	624	735	275	283	186
$^{103}\text{RhF}_6$	634	592	724	283	269	189
$^{106}\text{PdF}_6$	590	525	711	280	258	191
$^{130}\text{TeF}_6$	697.1	670.3	753.091	324.7	314	197
$^{131}\text{XeF}_6$	613	509	619	252	69	?
$^{184}\text{WF}_6$	771	677.2	711	258	320	127
$^{186}\text{ReF}_6$	753.7	671	715	257	295	147
$^{190}\text{OsF}_6$	730.7	668	720	268	276	205
$^{193}\text{IrF}_6$	701	646	719.8	276.0	258	206
$^{195}\text{PtF}_6$	656.4	601	705	273	242	211
$^{210}\text{PoF}_6$	700	682	747	253	243	144
$^{238}\text{UF}_6$	667.1	534.1	627.72	186.2	200.4	143
$^{237}\text{NpF}_6$	650	530	626.01	195	205	165
$^{240}\text{PuF}_6$	627	524	619.76	201	206	178
$^{243}\text{AmF}_6$	595	515	605	205	207	195

Figure 6. Les fréquences de vibration des hexafluorures en fonction de la masse de l'atome central

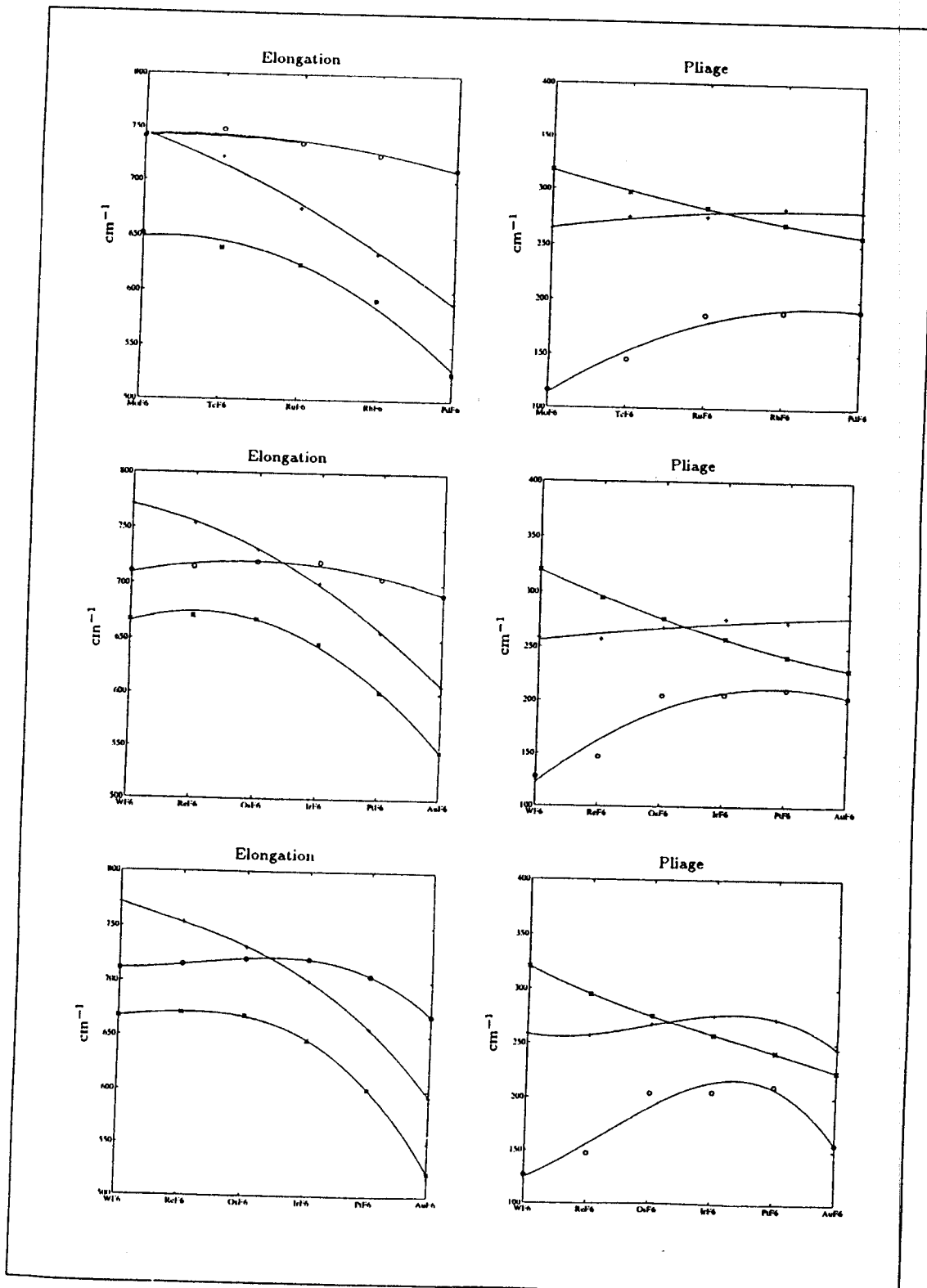
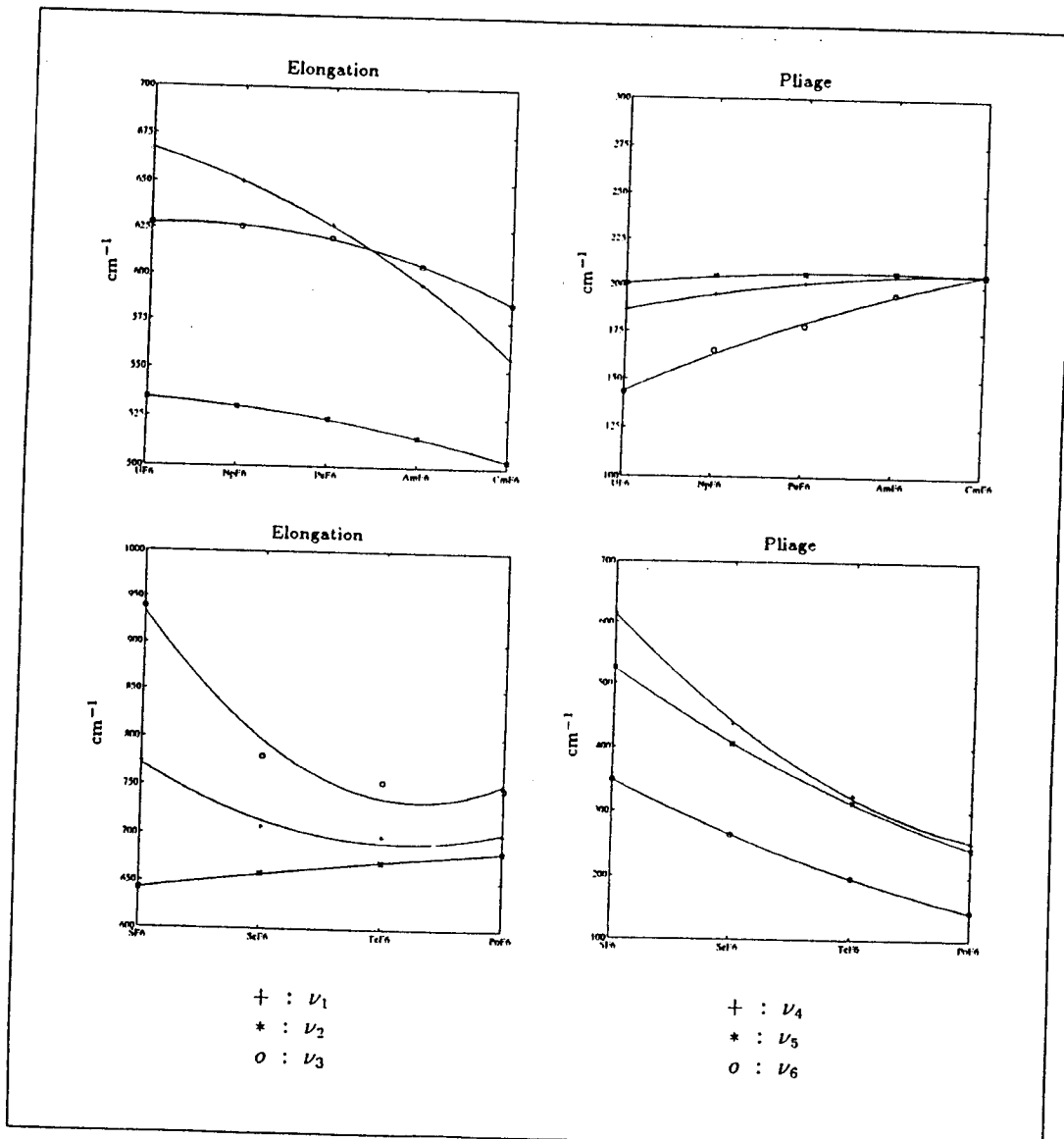


Figure 6(suite)



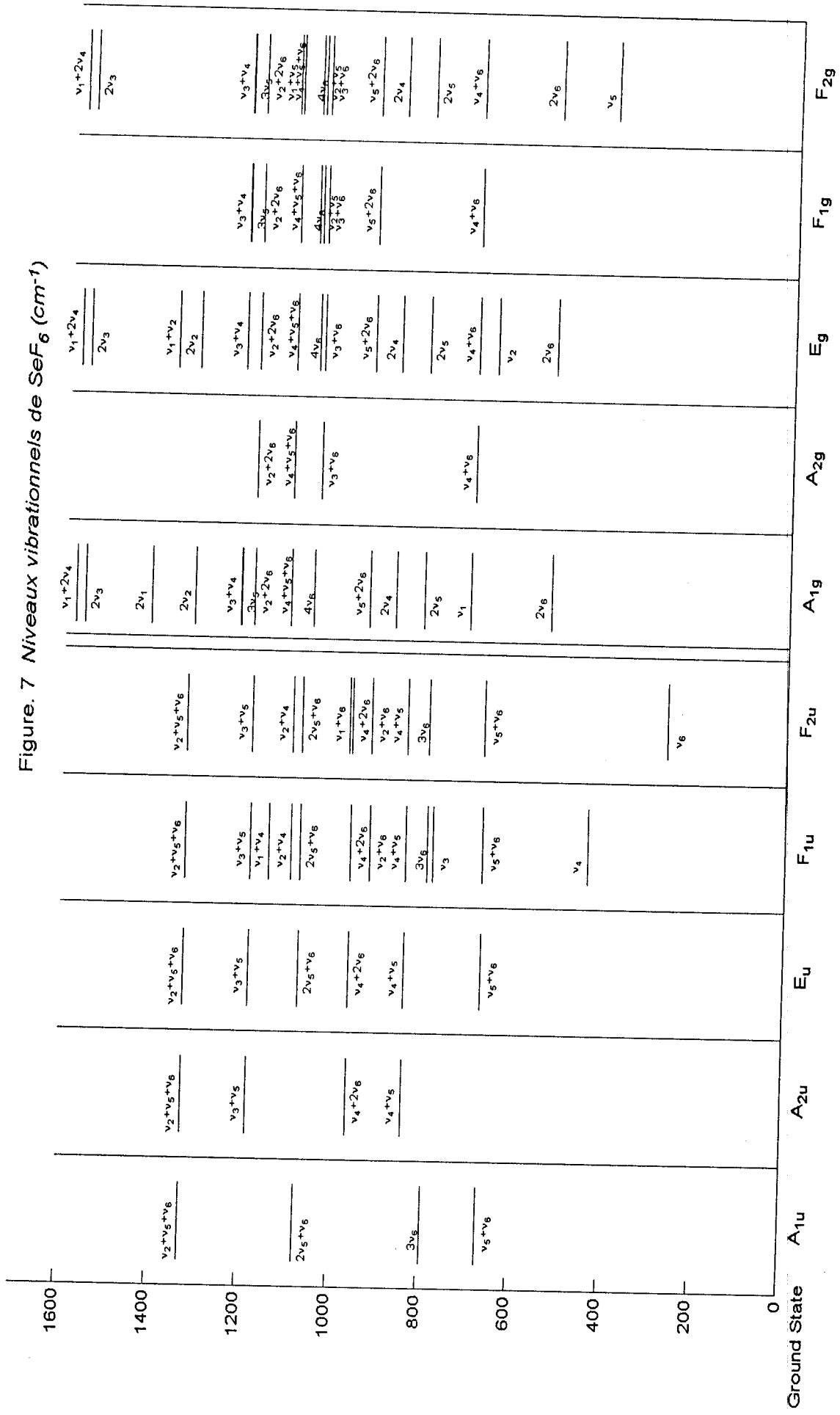
1.2.1) Cas de la molécule Hexafluorure de Sélénium SeF_6

C'est une molécule lourde possédant un niveau vibrationnel bas (ν_6 à 262 cm^{-1}) (figure 7).

Tableau 9. Grandeurs physiques associées à SeF_6 [3, 5]

XY_6	$^{82}\text{SeF}_6$	$^{80}\text{SeF}_6$	$^{78}\text{SeF}_6$	$^{77}\text{SeF}_6$	$^{76}\text{SeF}_6$	$^{74}\text{SeF}_6$
Spin de l'atome Y	.5	.5	.5	.5	.5	.5
Poids statistique de Spin :						
➤ g(A1)	2	2	2	2	2	2
➤ g(E)	8	8	8	8	8	8
➤ g(F ₁)	6	6	6	6	6	6
➤ g(F ₂)	6	6	6	6	6	6
$\nu_3 (\text{cm}^{-1})$	777.092	780.077	783.219	784.851	786.530	790.022
$B_0(\text{cm}^{-1}) [6]$	7.8130710^{-2}	7.8130710^{-2}	7.8130710^{-2}	7.8130710^{-2}	7.8130710^{-2}	7.8130710^{-2}

CHAPITRE 1. Molécules toupies sphériques



CHAPITRE II
ENERGIE DE VIBRATION-ROTATION

CHAPITRE II

ENERGIE DE VIBRATION-ROTATION

1) Hamiltonien rovibrationnel

1.1) Introduction

L'Hamiltonien d'une molécule quelconque doit tenir compte de toutes les interactions entre noyaux et électrons. Cependant la résolution de l'équation de Shrödinger est extrêmement complexe, et il est nécessaire de procéder à des approximations.

En négligeant les effets de Spin, Born et Oppenheimer [7] ont montré qu'il était possible, avec une bonne approximation de traiter séparément le problème des mouvements des noyaux, en admettant que les noyaux restent au voisinage d'une position d'équilibre correspondant à un minimum de l'énergie potentielle (c'est à dire que les mouvements des noyaux s'effectuent avec de faibles amplitudes autour de la position d'équilibre).

Si T désigne l'énergie cinétique des noyaux dans le repère $OXYZ$ lié au centre de masse de la molécule, nous aurons à résoudre l'équation :

$$H\Psi = (T + V)\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Avec E : Valeur propre de l'Hamiltonien H , associée à l'état propre Ψ .

Energie correspondant qu'aux mouvements de vibration et de rotation des noyaux, on l'appelle énergie de vibration-rotation de la molécule.

Après avoir éliminé l'énergie de translation de la molécule, on aboutit à l'Hamiltonien de vibration-rotation de Darling et Dennison [8, 9]. Pour une molécule non linéaire, Watson [10, 11] a montré que l'on pouvait écrire l'Hamiltonien de rotation-vibration sous une forme simplifiée :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (P_\alpha - p_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (P_\beta - p_\beta) + \frac{1}{2} \sum_k P_k^2 - \frac{\hbar^2}{8} \sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha} + V \quad (2.2)$$

Avec :

P_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 .

$$p_\alpha = \sum_{k,l} \xi_{kl}^\alpha Q_k P_l \quad (2.3)$$

α et β désignent les axes moléculaires : x, y, z .

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

Q_k : coordonnées normales.

P_k : moment conjugué de la coordonnée normale Q_k .

V : énergie potentielle.

Le tenseur $\mu_{\alpha\beta}$ et le potentiel V ne dépendent que des coordonnées normales, dans l'hypothèse de faibles oscillations des noyaux par rapport à leur position d'équilibre, et peuvent être développés en série en fonction de ces coordonnées.

1.2) Développement de l'Hamiltonien

L'Hamiltonien peut également s'écrire sous la forme d'un développement tel que :

$$\frac{H_V}{hc} = \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} \omega_s (p_{s\sigma}^2 + q_{s\sigma}^2) \quad (2.8)$$

S : désigne les modes normaux de vibration.

σ : désigne les composantes des oscillateurs harmoniques.

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

1.2.1) Hamiltonien à l'ordre zéro

L'Hamiltonien de vibration-rotation peut être considéré comme la somme de l'Hamiltonien d'un rotateur rigide H_R et des Hamiltoniens d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques H_V :

$$H_0 = H_V + H_R \quad (2.9)$$

H_V est constitué de termes de degré vibrationnel 2, H_R possède des termes de degré rotationnel 2, H_0 est donc constitué de termes d'ordre 2.

Les valeurs propres E_0 sont les niveaux d'énergie de vibration-rotation à l'ordre 0 :

$$E_0 = E_V + E_R \quad (2.10)$$

Les fonctions propres de l'Hamiltonien H_0 s'écrivent :

$$\Psi_0 = \Psi_V \cdot \Psi_R \quad (2.11)$$

Avec :

Ψ_V : fonctions propres de chaque oscillateur harmonique.

Ψ_R : fonctions propres du rotateur rigide s (cm^{-1}).

Cas des molécules XY_4 , on écrit :

$$E_0 = \sum_{s=1}^4 \omega_s \left(\nu_s + \frac{d_s}{2} \right) + B_e J(J+1) \quad (2.12)$$

Avec :

ω_s : le nombre d'ondes de l'oscillateur .

ν_s : le nombre quantique principal de vibration, ($\nu_s \geq 0$).

d_s : la dimension de l'oscillateur s .

$d_s = 1, 2, 3, 3$ pour $s = 1, 2, 3, 4$.

B_e : la constante d'inertie à l'équilibre.

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2hcI_e} \quad (2.13)$$

I_e : le moment principal d'inertie et l'équilibre.

J : le nombre quantique principal de rotation.

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

➤ M le nombre quantique de projection du moment angulaire total sur l'axe sur OZ du repère fixe.

$$-J \leq M \leq +J \quad \Rightarrow \quad 2J + 1 \text{ Valeurs de } M$$

➤ K le nombre quantique de projection du moment angulaire total sur l'axe oz du repère lié à la molécule :

$$-J \leq K \leq +J \quad \Rightarrow \quad 2J + 1 \text{ Valeurs de } K$$

Les valeurs possibles de K et M nous donnent la dégénérescence d'un niveau d'énergie rotationnel qui est $(2J + 1)^2$.

Suivant les valeurs de ν_s , on distingue quatre types de niveaux d'énergie vibrationnel :

- ❖ Le niveau de base où tous les ν_s sont nuls.
- ❖ Les niveaux fondamentaux où un seul ν_s est non nul et égal à 1.
- ❖ Les niveaux harmoniques où un seul ν_s est non nul et supérieur à 1.
- ❖ Les niveaux de combinaison où plusieurs ν_s sont non nuls.

A la vibration non dégénérée, ses fonctions d'onde de l'oscillateur ne dépendent que de ν_s , notées Ψ_{ν_s} . Les niveaux d'énergie correspondants ne sont pas dégénérés.

A la vibration doublement dégénérée est associé un opérateur de moment angulaire dont les valeurs propres sont $\hbar l_s$ avec $|l_s| = \nu_s, \nu_s - 2, \dots, 1$ ou 0 .

Ces fonctions d'onde sont caractérisées par le nombre quantique vibrationnel ν_s et par les valeurs propres l_s du moment angulaire vibrationnel \vec{L}_s , elles sont notées : $\Psi_{\nu_s, |l_s|}$.

La dégénérescence du niveau d'énergie est égale à $(\nu_s + 1)$.

Aux oscillateurs triplement dégénérés sont associés les moments angulaires vibrationnels \vec{L}_s :

$$[\vec{L}_s] = \hbar^2 l_s (l_s + 1) \quad \text{avec } l_s = \nu_s, \nu_s - 2, \dots, 1 \text{ ou } 0.$$

La projection de \vec{L}_s sur l'axe oz a pour valeurs propres $\hbar m_s$ où m_s est un entier :

$$-l_s \leq m_s \leq +l_s$$

La dégénérescence d'un niveau d'énergie est égale à $\frac{l}{2}(v_s + 1)(v_s + 2)$.

Une *bande* de vibration-rotation est l'ensemble des transitions entre deux niveaux vibrationnels. Le cas le plus fréquent concerne les transitions entre le niveau de base et un niveau vibrationnel excité. Ainsi, on distingue les bandes *fondamentales*, *harmoniques* et de *combinaison* suivant la nature du niveau vibrationnel excité.

Une *bande chaude* consiste à des transitions entre deux niveaux vibrationnels excités.

Une *branche* désigne le sous-ensemble des transitions d'une bande qui satisfont la même règle de sélection rotationnelle.

Les *branches* P , Q , R correspondent respectivement à $\Delta J = -1, 0, +1$.

1.2.2) Développement de l'Hamiltonien

Dans la classification d'Amat et Nielsen [14], l'ordre de grandeur des différents termes de l'Hamiltonien est défini par $(\Omega + \alpha - 2)$ où Ω et α représentent respectivement le degré des opérateurs rotationnel et vibrationnel.

La notation H_{mn} introduite par Aliev et Watson [12] qui permet d'identifier très facilement les différents termes du type $r^m J^n$ avec $r = q$ ou p .

$$H = \sum_{m,n} H_{mn} \quad (2.14)$$

m : indique le degré des opérateurs vibrationnels P_k et Q_k .

n : indique le degré des opérateurs rotationnels P_α .

On peut distinguer les différents termes :

- ✓ Vibrationnels en H_{n0}
- ✓ Rotationnels en H_{0m}
- ✓ de Coriolis en H_{21}, H_{31}, \dots
- ✓ de Distorsion Centrifuge en H_{12}, H_{22}, \dots

Suivant les notations de Aliev et Watson [10, 12, 13], à l'ordre 2 les différents termes du développement sont représentés dans le tableau 7.

Tableau 10

H_0	H_{20}	$\frac{1}{2} \sum_K \omega_K (p_K^2 + q_K^2)$	Termes vibrationnels
	H_{02}	$+\sum_{\alpha} B_{\alpha} J_{\alpha}^2$	Termes rotationnels
H_1	H_{12}	$\sum_K \sum_{\alpha, \beta} B_K^{\alpha\beta} q_K J_{\alpha} J_{\beta}$	Termes de distorsion Centrifuge
	H_{21}	$-2 \sum_{K,l} \left(\frac{\omega_K}{\omega_l}\right)^{1/2} q_K p_l \sum_{\alpha} B_{\alpha} \xi_{Kl}^{\alpha} J_{\alpha}$	Termes coriolis
	H_{30}	$+\frac{1}{6} \sum_{K,l,m} \varphi_{Klm} q_K q_l q_m$	Termes vibrationnels de Fermi
H_2	H_{22}	$\frac{3}{8} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \sum_{K,l} B_{\gamma}^{-1} (B_K^{\alpha\gamma} B_l^{\gamma\beta} + B_K^{\alpha\gamma} B_l^{\beta\gamma}) q_K q_l J_{\alpha} J_{\beta}$	Termes de distorsion Centrifuge
	H_{31}	$-\sum_{\alpha, \beta} \sum_K B_K^{\alpha\beta} (\Pi_{\alpha} q_K + q_K \Pi_{\alpha}) J_{\beta}$	Termes coriolis
	H_{40}	$+\frac{1}{24} \sum_{K,l,m,n} \varphi_{Klmn} q_K q_l q_m q_n + \sum_{\alpha} B_{\alpha} \Pi_{\alpha}^2 - \frac{1}{4} \sum_{\alpha} B_{\alpha}$	Termes vibrationnels de Fermi

Avec :

ω_K : fréquences propres des oscillateurs.

q_K : coordonnées normales sans dimension.

$$q_K = \left(\frac{2\pi c w_K}{\hbar}\right)^{1/2} Q_K \quad (2.15)$$

p_K : moment conjugué de la coordonnée normale q_K .

$$p_K = -i \frac{\partial}{\partial q_K} \quad (2.16)$$

$$\Pi_\alpha = \frac{P_\alpha}{\hbar} = \sum_{k,l} \xi_{k,l}^\alpha q_k p_l \left(\frac{w_l}{w_k} \right)^{1/2} \quad (2.17)$$

$$J_\alpha = \frac{P_\alpha}{\hbar} \quad (2.18)$$

B_α : constante d'inertie à l'équilibre

$$B_\alpha = \frac{\hbar^2}{2hcI_\alpha} \quad (2.19)$$

$B_K^{\alpha\beta}$: dérivées rotationnelles

$$B_K^{\alpha\beta} = B_K^{\beta\alpha} = \frac{\hbar^2}{2hc} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_K} \right) = - \frac{\hbar^3}{2(hc)^{3/2} w_K^{1/2} I_\alpha I_\beta} a_K^{\alpha\beta} \quad (2.20)$$

$\varphi_{Klm}, \varphi_{Klmn}$: constantes de force cubique et quantique.

$a_K^{\alpha\beta}$: dérivées du moment d'inertie.

$$a_K^{\alpha\beta} = \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial Q_K} \quad (2.21)$$

CHAPITRE III

HAMILTONIEN

l'équation (2.1), la méthode d'approximation la plus employée est la méthode de la transformation de contact [16,17].

On fait subir à l'Hamiltonien initial H et aux fonctions d'onde une transformation unitaire écrite sous la forme $T = e^{iS}$ dans laquelle S est un opérateur hermitique pour que T soit unitaire. Cette transformation a pour but d'éliminer, jusqu'à un certain ordre d'approximation, les éléments matriciels non diagonaux.

L'élimination de tous les termes non-diagonaux en v_S conduit au schéma des bandes isolées. Si certains niveaux vibrationnels en interaction sont trop proches, la transformation peut cependant être effectuée partiellement, conservant les termes non diagonaux entre ces niveaux vibrationnels proches et isolant ainsi des ensembles de niveaux vibrationnels polyvalents.

1.1) Principe de la méthode

La procédure habituelle employée pour transformer l'Hamiltonien de vibration-rotation est la suivante :

H : Hamiltonien initial.

$$H = \sum_n \lambda^n H_n = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots \quad (3.1)$$

$\lambda = 1$ indique l'ordre de grandeur de chacun des termes.

H_n : somme d'opérateurs de degré $d = n + 2$.

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

On applique une première transformation de contact :

$$T_1 = e^{i\lambda S_1} \quad (3.3)$$

Pour de faibles perturbations :

$$T_1 = 1 + i\lambda S_1 - \frac{\lambda^2}{2} S_1^2 + \dots \quad (3.4)$$

L'Hamiltonien transformé ${}^{(1)}H$ s'écrit :

$${}^{(1)}H = T_1 H T_1^{-1} = {}^{(1)}H_0 + \lambda {}^{(1)}H_1 + \lambda^2 {}^{(1)}H_2 + \dots \quad (3.5)$$

Avec :

${}^{(1)}H_0 = H_0$	termes de degré 2	ordre 0
${}^{(1)}H_1 = H_1 + i[S_1, H_0]$	termes de degré 3	ordre 1
${}^{(1)}H_2 = H_2 + i[S_1, H_1] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_0]]$	termes de degré 4	ordre 2
.		
.		
.		

On choisit S_1 afin que ${}^{(1)}H_1$ soit complètement diagonal dans l'étude d'une bande vibrationnelle isolée ou de ne conserver que les termes non diagonaux internes à la polyade dans le cas d'une étude des bandes vibrationnelles en interaction.

Comme ${}^{(1)}H_2$ est non diagonal, pour supprimer les termes non diagonaux, il faut appliquer une seconde transformation de contact $T_2 = e^{i\lambda^2 S_2}$.

L'Hamiltonien deux fois transformé s'écrit :

$${}^{(2)}H = T_2 {}^{(1)}H T_2^{-1} = {}^{(2)}H_0 + \lambda {}^{(2)}H_1 + \lambda^2 {}^{(2)}H_2 + \dots \quad (3.6)$$

Avec :

$${}^{(2)}H_0 = H_0$$

$${}^{(2)}H_1 = {}^{(1)}H_1$$

$${}^{(2)}H_2 = {}^{(1)}H_2 + i[S_2, H_0]$$

Il est possible de faire subir à l'Hamiltonien d'autres transformations de contact afin d'obtenir la forme Hamiltonienne et l'ordre souhaité.

1.2) Hamiltonien effectif

On définit un Hamiltonien effectif, lorsqu'on est amené à étudier les énergies rovibrationnelles correspondant à un état vibrationnel ou un ensemble d'états vibrationnels en interaction (polyade). L'Hamiltonien effectif est défini sur une partie de l'espace des fonctions d'onde vibrationnelles comme étant la projection de l'Hamiltonien transformé sur cet espace.

L'Hamiltonien effectif dans un état vibrationnel ou polyade $\langle v \rangle$ est défini par :

$$H^{(v)} = P^{(v)} \tilde{H} P^{(v)} \quad (3.7)$$

où $P^{(v)}$ est un projecteur sur l'espace des états.

1.2.1) Cas de la Tétrade du Silane (Bending-Stretching)

L'Hamiltonien transformé :

$$\tilde{H} = \tilde{H}_{\{G,S\}} + \tilde{H}_{\{v_2/v_4\}} + \tilde{H}_{\{v_1/v_3\}} + \tilde{H}_{\{v_4+v_1/v_4+v_3/v_2+v_1/v_2+v_3\}} \quad (3.8)$$

Avec :

$\tilde{H}_{\{G,S\}}$ développé à l'ordre 6 contenant les opérateurs purement rotationnels du type $q^0 J^{\Omega}$.

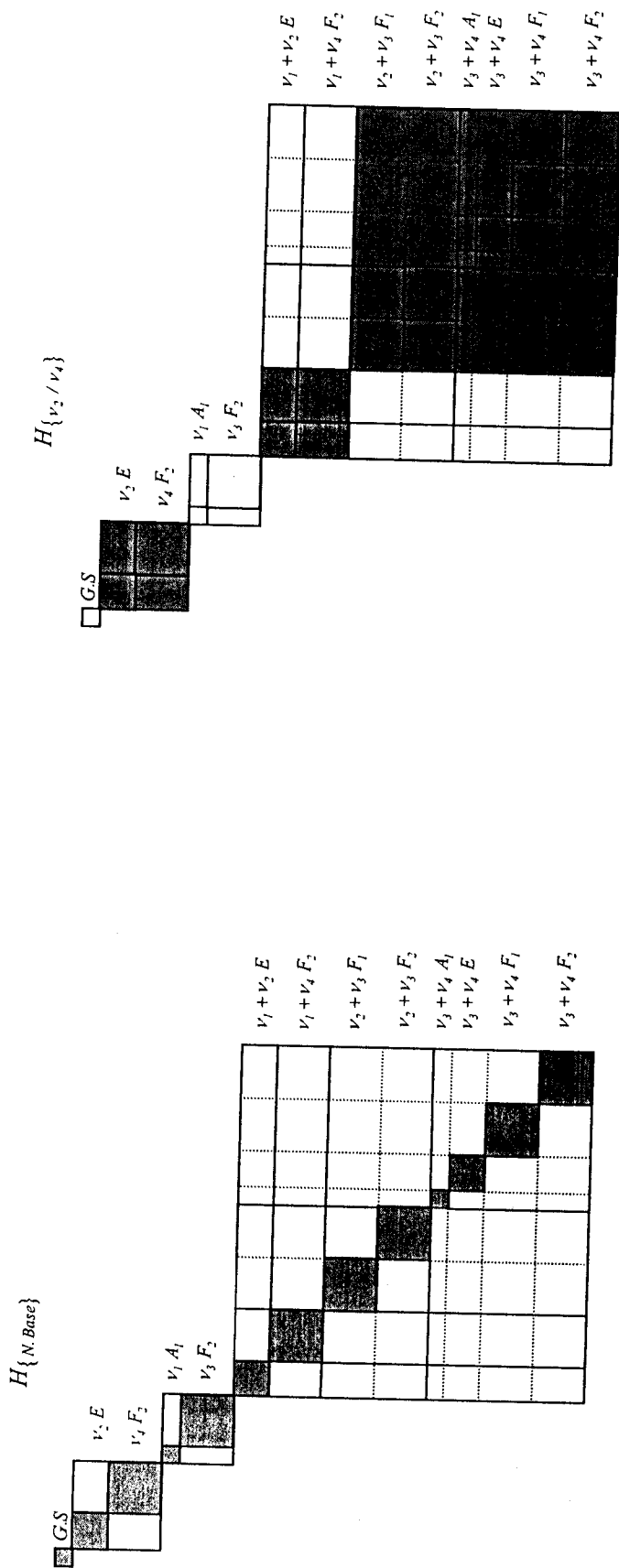
$\tilde{H}_{\{v_2/v_4\}}$ et $\tilde{H}_{\{v_3/v_1\}}$ sont développés à l'ordre sixième et cinquième respectivement (conformément à l'analyse de ces deux dyades), contenant les termes rovibrationnels du type $q^2 J^{\Omega}$.

$\tilde{H}_{\{v_4+v_1/v_4+v_3/v_2+v_1/v_2+v_3\}}$ est exprimé au 4ème ordre contenant les termes rovibrationnels du type $q^4 J^{\Omega}$.

Figure 8. Schéma de l'Hamiltonien effectif

L'Hamiltonien transformé s'écrit :

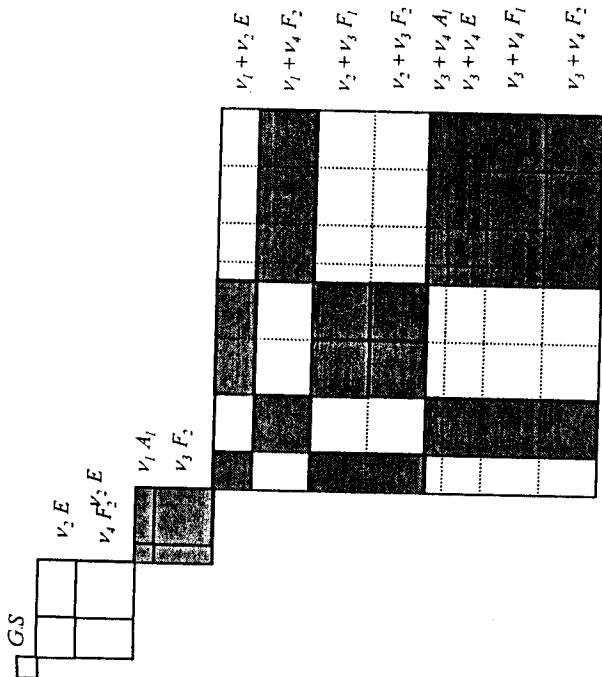
$$\tilde{H} = H_{\{N.Base\}} + H_{\{v_2 / v_4\}} + H_{\{v_3 / v_1\}} + H_{\{tétrade\}} \quad (3.9)$$



Termes d'extrapolation vibrationnels de l'état de base

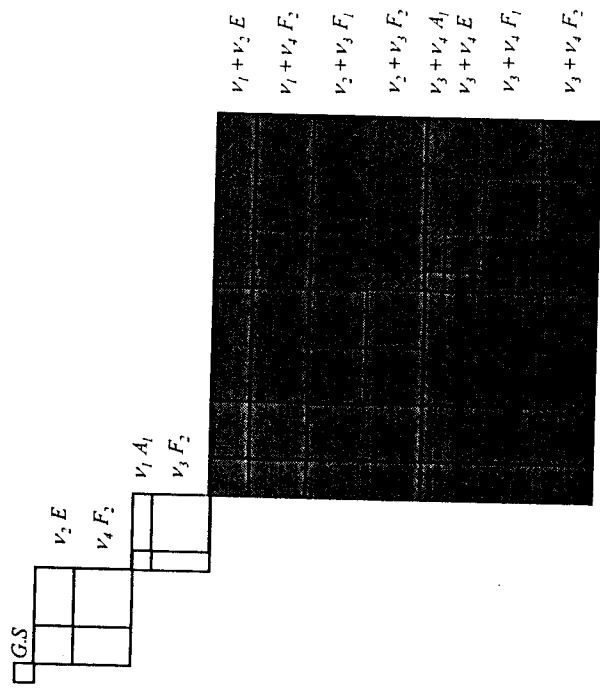
Termes d'extrapolation vibrationnels de la dyade (Bending)

$$H\{v_1/v_3\}$$



Termes d'extrapolation vibrationnels de la dyade (Stretching)

$$H\{\text{Tétrade}\}$$



Termes vibrationnels de la tétrade

Pour déterminer les paramètres de la tétrade, on utilise la notion d'extrapolation vibrationnelle qui permet de déterminer uniquement les paramètres de la tétrade $H_{\{tétrade\}}^{tétrade}$ définis sur les fonctions de base de la tétrade, si les paramètres du niveau de base, des deux dyades sont déterminés avec une bonne précision.

1.3 Formalisme tétraédrique

1.3.1 Introduction

Ce formalisme a été développé au *Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (L.P.U.B)*, après plusieurs travaux [13, 19 – 24]. Il permet l'analyse en schéma polyades qu'en bande isolée.

Le moment de transition est traité de la même manière que l'Hamiltonien.

Les opérateurs rovibrationnels sont construits à partir d'opérateurs élémentaires [25].

Cette méthode de construction des opérateurs rovibrationnels facilite l'utilisation de l'informatique.

1.3.2 Opérateurs rotationnels

Les opérateurs rotationnels sont construits par couplage d'opérateurs tensoriels élémentaires $A^{(1)}$, de composantes $\frac{2P_\alpha}{\hbar}$ ($\alpha = x, y, z$).

$R^{\Omega(K)}$ sont les opérateurs rotationnels résultant du couplage dans $O(3)$ des $A^{(1)}$.

$$R^{\Omega(K)} = \underbrace{[A^{(1)} \times A^{(1)} \times \dots \times A^{(1)}]_{\Omega \text{ opérateurs}}}_{\Omega \text{ opérateurs}}^{\Omega(K)}$$

Ω : est le degré de l'opérateur en P_α .

K : est son rang tensoriel vis à vis du groupe $O(3)$.

$K = \Omega, \Omega - 2, \dots, 0$ ou 1 .

1.3.3 Opérateurs vibrationnels

Les opérateurs vibrationnels sont construits par couplage dans le groupe de plus grande symétrie, ($O(3)$ sinon T_d), d'opérateurs création et d'opérateurs annihilation définis par :

$$a_{s\sigma}^{+(c)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{s\sigma} - ip_{s\sigma}) \quad (3.10)$$

$$a_{s\sigma}^{(c)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{s\sigma} + ip_{s\sigma}) \quad (3.11)$$

C : désigne la symétrie dans T_d de l'oscillateur s .

σ : indique les composantes de l'oscillateur.

L'opérateur vibrationnel s'écrit :

$$\varepsilon V_{\gamma_1 \gamma_2}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma)} \quad (3.12)$$

γ_1 (resp. γ_2) représente l'ensemble des indices correspondant aux couplages intermédiaires de l'opérateur de création (resp. d'annihilation).

$\Gamma_1 \Gamma_2$: désignent la symétrie dans T_d de ces opérateurs, et Γ la symétrie vibrationnelle résultante.

ε : indique la parité par rapport aux moments conjugués.

1.3.4 Opérateurs rovibrationnels

Les opérateurs rovibrationnels sont construits par couplage dans T_d des opérateurs de rotation et des opérateurs de vibration [23].

$$T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} = (R^{\Omega(K,n\Gamma)} \times \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)})^{(A_1)} \quad (3.13)$$

Ces opérateurs sont de symétrie A_1 , il faut donc que la symétrie de R soit égale à celle de V . Pour un opérateur invariant dans un renversement du temps (Hamiltonien, moment dipolaire), les opérateurs V et R doivent être de même parité par rapport aux moments [2].

Lorsque $\varepsilon = (+)$ (resp. $(-)$), on doit avoir Ω pair (resp. Ω impair).

n_s : opérateurs création.

m_s : opérateurs annihilation.

Le degré d'un tel opérateur par rapport aux variables $q_{s\sigma}$, $p_{s\sigma}$ et P_α est : $d = \Omega + \sum_s (n_s + m_s)$.

1.3.5 Hamiltonien rovibrationnel sous forme tensorielle

L'Hamiltonien d'une molécule s'écrit finalement :

$$H = \sum_{\{n_s\}\{m_s\}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \beta (R^{\Omega(K,n\Gamma)} \times \varepsilon V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)})^{(A_1)} \quad (3.14)$$

$$= \sum_{\{n_s\}\{m_s\}} t_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} T_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad (3.15)$$

avec :

$$\beta = \begin{cases} \sqrt{[\Gamma_1]} \left(-\frac{3}{4}\right)^{\Omega/2} & \text{si } (K,n\Gamma) = (0, A_1) \\ = 1 & \text{si } (K,n\Gamma) \neq (0, A_1) \end{cases}$$

avec :

$[F_i]$: dimension des représentations irréductibles ($[C] = 1, 1, 2, 3, 3$ pour $C = A_1, A_2, E, F_1, F_2$ respectivement).

t sont les paramètres de l'Hamiltonien qui dépendent des constantes moléculaires.

L'opérateur S de transformation de contact est écrit suivant le même formalisme :

$$S = \sum_{\{n_s\}\{m_s\}} s_{\{n_s\}\{m_s\}}^{\Omega(K,nF)F_1F_2} (R^{\Omega(K,nF)} \times {}^\tau V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{F_1F_2(F)})^{(A_i)} \quad (3.16)$$

$\tau = (-)$ (resp. $(+)$), lorsque Ω est pair (resp. Ω impair).

1.3.6 Fonctions d'onde de base

Les fonctions de base sont construites suivant le même schéma que les opérateurs précédents [23] :

$$\Psi_{r\{v\},\sigma}^{(C)} = [\Psi_r^{(J,nC_r)} \times \Psi_{\{v\}}^{(C_v)}]_{\sigma}^{(C)} \quad (3.17)$$

avec :

$\Psi_r^{(J,nC_r)}$ sont les fonctions d'onde du rotateur sphérique.

$\Psi_{\{v\}}^{(C_v)}$ sont les fonctions d'onde vibrationnelles.

$|\Psi_{r\{v\}}^{(C)}\rangle$ sera notée $|J, nC_r; \{v\}, C_v; C\rangle$.

1.3.7 Moment dipolaire

Le moment dipolaire a été développé [13,27] en utilisant le formalisme tensoriel. Dans les limites de l'approximation de Born-Openheimer, le moment dipolaire est la somme d'un terme électronique et d'un terme nucléaire :

$$\vec{M} = \vec{M}_e + \vec{M}_N \quad (3.18)$$

Soit $\vec{\mu}$ le moment dipolaire moyen dans un état électronique Ψ_e , et soit sa position sur l'axe fixe Oz :

$$\mu_z = \sum_{\alpha} \lambda_{z\alpha} \mu_{\alpha} \quad (3.19)$$

avec :

μ_{α} : représente une composante de $\vec{\mu}$ dans le repère lié à la molécule.

$\lambda_{z\alpha}$: sont les cosinus directeurs de Oz dans ce repère.

On peut développer μ_{α} en série de coordonnées normales $q_{s\sigma}$ car il dépend essentiellement des positions des noyaux :

$$\mu_\alpha = \mu_{e\alpha} + \sum_K \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial q_K} q_K + \frac{1}{2} \sum_{K,l} \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial q_K \partial q_l} q_K q_l + \dots \quad (3.20)$$

Pour les molécules XY₄, le moment dipolaire permanent $\mu_{e\alpha}$ est nul. Les composants s'expriment comme une somme d'opérateurs purement vibrationnels de symétrie F₂ :

$$\mu_\alpha^{F_2} = \sum \mu_{\{n_s\}\{m_s\}}^{O(K,n,r_r)F_1F_2(r_v)} \left(R^{O(K,n,r_r)} \times V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{F_1F_2(r_v)} \right)_\alpha^{F_2} \quad (3.21)$$

L'ordre du développement du moment dipolaire est défini par :

$$\text{Ordre} = \text{deg ré rotationnel} + \text{ordre vibrationnel} - 1.$$

1.3.8 Règles de sélection

Une transition n'est active que si l'élément matriciel suivant est non nul :

$$\langle \Psi_{r'v'} | \mu_z | \Psi_{rv} \rangle = \sum_\alpha \langle \Psi_{r'} | \lambda_{z\alpha} | \Psi_r \rangle \langle \Psi_{v'} | \mu_\alpha | \Psi_v \rangle \quad (3.22)$$

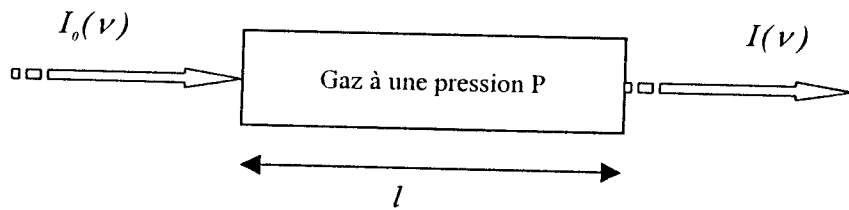
Tableau 11

Processus	Transitions Rotationnelles	Rotationnelles	Vibrationnelles	
			O _h	T _d
Absorption	$\Gamma \leftrightarrow \Gamma$	$\Delta J = 0, \pm 1$ $g \leftrightarrow u$	$\Gamma_v \times \Gamma_v \supset F_{1u}$	$\Gamma_v \times \Gamma_v \supset F_2$

Pour les molécules tétraédriques, on observe les transitions rovibrationnelles : A₁ ↔ A₂, E ↔ E, F₁ ↔ F₂, et pour les molécules octaédriques : A_{1g} ↔ A_{1u}, E_g ↔ E_u, F_{1g} ↔ F_{1u}, F_{2g} ↔ F_{2u}.

1.3.9 Intensité d'une raie d'absorption

On peut schématiser une expérience d'absorption par :



D'après la loi de Beer-Lambert, l'énergie transmise par unité de temps et de surface à une fréquence s'écrit :

$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-K(\nu, P)l} \quad (3.24)$$

avec $K(\nu, P)$ est le coefficient d'absorption (cm^{-1}).

Le coefficient d'absorption intégré d'une transition de vibration-rotation d'un état i à un état f est donnée par :

$$S_{if}(p) = \int_0^{\infty} K(\nu, p) d\nu \quad (3.25)$$

On peut écrire [28], quand la pression est inférieure à quelques atmosphères :

$$S_{if}(p) = S_{if} \cdot p \quad (3.26)$$

avec [13] :

$$S_{if} = \frac{8\pi^3}{hcQ_{RV}(T)} L \frac{T_0}{T} \nu_{if} e^{-\frac{hcE_i}{KT}} g(C_i) (1 - e^{-\frac{hc\nu_{if}}{KT}}) \sum_{M_i, M_f} |\langle \tilde{i} | \tilde{\mu}_z | \tilde{f} \rangle|^2 \quad (3.27)$$

où :

L : le nombre de Loschmidt = $2.686754 \cdot 10^{19} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{atm}$ (nombre de molécules par cm^3).

T : la température absolue de référence = $273.15^\circ K$.

Q_{RV} : la fonction de partition rovibrationnelle.

K : la constante de Boltzman = $1.38066 \cdot 10^{-16} \text{ erg/}^\circ K$.

h : la constante de Planck = $6.626175 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s}$.

c : la vitesse de lumière = $2.99792458 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$.

$$\frac{hc}{K} = 1.438786 \text{ cm}^{-1}$$

$g(C_i)$: poids statistique ne dépend que de la symétrie C et commun aux deux niveaux concernés. (voir tableaux 6 et 8).

$$Q_{RV}(T) = Q_R(T) \cdot Q_V(T) \quad (3.28)$$

La fonction de partition vibrationnelle Q_v est donnée par [29] :

$$Q_v(T) = \prod_{v=1}^4 \left(1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}_v}{KT}}\right)^{-d_v} \quad (3.29)$$

où :

$\bar{\nu}_v$: centre de bande.

d_v : la dégénérescence du mode vibrationnel.

La fonction de partition rotationnelle approchée est très précise, a été calculée par ROBIETTE et DANG-NHU [30] :

$$Q_r(T) = \sum_i g(C_i)(2J_i + 1)e^{-\frac{hcE_i}{KT}} \quad (3.30)$$

où :

E_i : niveau d'énergie du niveau de base.

1.3.9.1 : Formule de conversion en température

Connaissant l'intensité d'une raie à une température T_1 , on peut la calculer à la température T_2 par la formule :

$$\frac{S_{if}(T_1)}{S_{if}(T_2)} = \frac{T_2}{T_1} \frac{Q_{RV}(T_2)}{Q_{RV}(T_1)} e^{\frac{hcE_i}{K} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)} \quad (3.31)$$

pour S_{if} exprimée en $cm^{-2} atm^{-1}$.

Et

$$\frac{S_{if}(T_1)}{S_{if}(T_2)} = \frac{Q_r(T_2)}{Q_r(T_1)} e^{\frac{hcE_i}{K} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)} \quad (3.32)$$

pour S_{if} exprimée en $cm^{-1}/molécule\ cm^{-2}$.

Tableau 12 Opérateurs du moment dipolaire
Cas de SiH₄

Polyades vibrationnelles	Ordre du développement		
	0	1	2
N.base-dyade(bending)	$V_{0,4}^{A_1 F_2 (F_2)}$		
N.base-triade		$V_{0,24}^{A_1 F_2 (F_2)}$ $V_{0,44}^{A_1 F_2 (F_2)}$	
N.base-dyade(stretching)	$V_{0,3}^{A_1 F_2 (F_2)}$		
N.base-tétrade(bending)			$V_{0,224}^{A_1 F_2 (F_2)}$ $V_{0,234}^{A_1 F_2 (F_2)}$ $V_{0,244}^{A_1 F_2 (F_2)}$ $V_{0,444}^{A_1 F_2 (F_2)}$ $V_{0,444}^{A_1 F_2 (F_2)}$
N.base-tétrade(stretching-bending)		$V_{0,23}^{A_1 F_2 (F_2)}$ $V_{0,43}^{A_1 F_2 (F_2)}$ $V_{0,14}^{A_1 F_2 (F_2)}$	

CHAPITRE IV
METHODE D'AJUSTEMENT

1) Introduction

Pour l'analyse de la bande ν_3 de SeF_6 et de la tétrade de SiH_4 , nous avons utilisé la méthode des moindres carrés pondérés non linéaire dans notre ajustement, qui est couramment appliquée en spectroscopie moléculaire [31, 32, 33].

Dans notre travail, nous avons fait un ajustement en fréquence.

2) Principe

A partir d'un ensemble de données expérimentales ν_i^{obs} , on désire déterminer l'ensemble de paramètres de l'Hamiltonien par ajustement d'un modèle prédéfini.

L'ajustement par la méthode des moindres carrés consiste à résoudre le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_i^{exp} = f_i(t_1 \dots t_p) + e_i \\ \sum_{i=1}^n P_i (\nu_i^{exp} - \nu_i^{cal})^2 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{(\Delta\sigma_i^{exp})^2 + (\Delta\sigma_i^{cal})^2} (\nu_i^{exp} - \nu_i^{cal})^2 \quad \text{minimum} \end{array} \right. \quad (4.33)$$

avec :

ν_i^{exp} : fréquence expérimentale de la transition i .

ν_i^{cal} : fréquence calculée de la transition i .

n : le nombre de données expérimentales.

p : nombre de paramètres.

$P_i = \frac{1}{(\Delta\sigma_i^{exp})^2 + (\Delta\sigma_i^{cal})^2}$ est le poids associé à la donnée i .

$\Delta\sigma_i^{exp}$: précision expérimentale estimée par l'expérimentateur.

$\Delta\sigma_i^{cal}$: précision estimée du modèle.

En général, les données expérimentales différentes sont mesurées avec des précisions différentes c'est à dire elles peuvent provenir de sources différentes (spectre I.R, Raman, Micro-onde ...). En plus dans un spectre, on peut trouver des raies bien enregistrées et d'autres moins.

C'est pour cette raison, on est amené à définir une précision expérimentale $\Delta\sigma_i^{exp}$.

D'autre part, le modèle théorique utilisé a ses limites à un ordre de développement donné. On peut dire qu'il est bon dans un certain domaine limité par la valeur de J . C'est aussi qu'on doit définir une précision du modèle $\Delta\sigma_i^{cal}$.

Comme on utilise un Hamiltonien développé à un ordre donné. Vu l'imprécision due aux termes négligés, on peut estimer la précision du modèle comme :

$$\Delta\sigma_i^{cal} = \alpha J^\Omega \quad (4.34)$$

avec :

α : un coefficient déterminé en s'appuyant sur l'expérience.

Ω : est la puissance rotationnelle d'un terme négligé prépondérant.

Puisque la relation entre les fréquences et les paramètres de l'Hamiltonien étant non linéaire, on doit linéariser le système en effectuant un développement de Taylor au premier ordre.

Si on fait une première estimation des paramètres t_j^{ini} , on peut connaître ν_i^{cal} .

$$\delta\nu_i = \sum_{j=1}^p \frac{\delta\nu_i}{\delta\alpha_j} \alpha_j + e_i \quad (4.35)$$

Cas pondéré :

$$p_i^{1/2} \delta\nu_i = \sum_{j=1}^p p_i^{1/2} \frac{\delta\nu_i}{\delta\alpha_j} \alpha_j + p_i^{1/2} e_i \quad (4.36)$$

avec :

$$\delta\nu_i = \nu_i^{exp} - \nu_i^{cal}$$

$$\delta\alpha_j = t_j - t_j^{ini}$$

$$e_i = \nu_i^{exp} - \nu_i^{cal}$$

ν_i^{cal} calculées à partir de t_j .

$\frac{\partial \nu_i}{\partial t_j} = d_{ij}$ est la dérivée de la fréquence ν_i par rapport au paramètre t_j (calculée pour

les valeurs t_j^{ini}).

On obtient un système sous forme matricielle :

$$P \Delta v = P D \Delta t + P e \quad (4.37)$$

avec :

Δv : vecteur des composantes δv_i .

D : matrice des dérivées d_{ij} .

e : vecteur des écarts e_i .

Δt : vecteur des variations des paramètres à ajuster δt_j .

P : vecteur de p_i .

Dans le cas de la méthode pondérée on minimise :

$$\sum_i p_i e_i^2 \quad (4.38)$$

Cela implique :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t_j} \sum_i p_i e_i^2 &= 0 \\ i &= 1 \dots n \\ j &= 1 \dots p \end{aligned} \quad (4.39)$$

On obtient :

$$D' P \Delta v = D' P D \Delta t \quad (4.40)$$

On pose :

$$Y = D' P \Delta v \quad \text{et} \quad C = D' P D \quad (4.41)$$

d'où :

$$Y = C \Delta t \quad (4.42)$$

Cette relation est appelée “ *Equations Normales* ” constituée d’un système de p équations à p inconnues.

d’où :

$$\Delta t = C^{-1}Y = (D'PD)^{-1}(D'P)\Delta v \quad (4.43)$$

Après ajustement, nous obtenons les nouvelles valeurs des paramètres :

$$t_j = t_j^{mi} + \partial t_j \quad (4.44)$$

Ces nouveaux paramètres, nous permettent d’estimer les fréquences, et les comparer avec les fréquences expérimentales. On recommence le processus jusqu’à ce que ∂t_j deviennent très faibles.

3) Contraintes sur les paramètres

Dans notre ajustement, parfois on est obligé d’imposer des contraintes sur certains paramètres afin d’assurer la convergence de la méthode utilisée.

3.1) la liaison élastique

Si on a estimé un paramètre sa valeur est \hat{t}_k . On veut lier ce paramètre t_k à sa valeur estimée \hat{t}_k .

La solution des nouvelles équations normales est :

$$Y' = Y + Y^l = (C + C^l) a = C' a \quad (4.45)$$

cela conduit à minimiser :

$$\sum_{i=1}^n p_i e_i^2 + p_l (a_l - \hat{a}_l)^2 \quad (4.46)$$

$p_l (a_l - \hat{a}_l)^2$: ce terme est du à la liaison élastique du paramètre a_l .

La raideur de cette liaison est contrôlée par le poids p_l .

Avec :

$$\hat{a} = (\hat{t}_l - t_l^{mi}) \quad (4.47)$$

$$a_l = \partial t_l = t_l - t_l^{mi} \quad (4.48)$$

t_l : le paramètre à ajuster.

\hat{t}_l : la valeur de liaison.

t_l^{ini} : le paramètre de l'ajustement précédent.

3.2) L'amortissement d'un paramètre

Cela consiste à lier le paramètre à sa valeur courante.

d'où :

$$\hat{a}_l = 0 \quad \text{et} \quad a_l = \partial t_l$$

On contraint le paramètre t_l à varier faiblement c'est à dire que ∂t_l est très proche de zéro. Dans un ajustement, on peut avoir quatre types de contraintes pour les paramètres :

- On fixe les paramètres à une valeur.
- On lie les paramètres à une valeur estimée (cas de la liaison élastique).
- On lie les paramètres à une valeur courante (cas de l'amortissement).
- On libère les paramètres.

4) Précision sur les paramètres

Les paramètres du modèle peuvent ne pas être indépendants (cas dans notre analyse).

La matrice de covariance des paramètres, nous informe sur la relation des paramètres entre eux :

$$Var(t) = Var(\Delta t) = \sigma^2 (D'PD)^{-1} = \theta \quad (4.49)$$

avec :

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n p_i (v_i^{exp} - v_i^{cal})^2 \quad (4.50)$$

σ^2 : est la variance de l'ajustement.

La précision des nouveaux paramètres t_j est obtenue à l'aide de l'écart type :

$$\sqrt{\sigma^2 (D'PD)^{-1}_{jj}} \quad (4.51)$$

Les éléments non diagonaux θ_{kl} renseignent sur la corrélation entre les paramètres.

5) Précision sur les fréquences

Connaissant les nouveaux paramètres ajustés t_j , on peut prédire la fréquence $\tilde{\nu}_i$ de ν_i .

$$\tilde{\nu}_i = \sum_j d_{ij} t_j = d_i' t \quad (4.52)$$

d_i : le vecteur des dérivées d_{ij} .

La variance sur la fréquence prédite est :

$$\text{Var}(\tilde{\nu}_i) = \sigma^2 (d_i' (D'PD)^{-1} d_i) \quad (4.53)$$

6) Statistiques

Après notre ajustement, on a des renseignements statistiques :

➤ L'écart type sur l'ensemble I :

$$\sigma_I = \sqrt{\frac{1}{n_{fit}} \sum_{i=1}^n p_i (\nu_i^{exp} - \nu_i^{cal})^2} \quad (4.54)$$

➤ L'écart type cumulé (Déviation standard) :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n_{fit} - n_p} \sum_{i=1}^n p_i (\nu_i^{exp} - \nu_i^{cal})^2} \quad (4.55)$$

avec :

ν_i^{exp} : fréquence expérimentale de la transition i .

ν_i^{cal} : fréquence calculée de la transition i .

n_{fit} : nombre de fréquences attribuées.

n_p : nombre de paramètres.

Lorsque σ_I est voisine de l'unité, on peut dire que les poids sont presque corrects.

Et c'est n_{fit} est assez grand par rapport n_p , on a $\sigma \rightarrow \sigma_I$.

CHAPITRE V

LES LOGICIELS POUR L'ETUDE DES SPECTRES



1) Introduction

Nous avons utilisé une chaîne de programmes développés depuis les années 70 dans le Laboratoire de Physique à Dijon, tous ces programmes forment un logiciel nommé *S.T.D.S* (Spherical Top Data System) [37] qui comporte des programmes de calcul et d'étude de spectres de molécules tétraédriques.

Mon travail à consister à adapter ces programmes, à partir d'un fichier exécutable en système d'exploitation Unix ou Linux (PC) appelé *JOB*, et à mettre au point un logiciel de dessin facilitant l'analyse.

2) Description des Programmes

A partir du modèle de l'Hamiltonien (niveaux vibrationnels, ordre de développement) et d'une valeur maximale fixée de J (nombre quantique principal de rotation), les programmes dans le *JOB* (figure 9) calculent les opérateurs de l'Hamiltonien, les fonctions de base rovibrationnelles, ainsi que les éléments de ces opérateurs dans les fonctions de base. A l'aide de paramètres donnés, on calcule la matrice Hamiltonienne et on la diagonalise pour obtenir les énergies (figure 10).

a) hmodel

Ce programme définit l'Hamiltonien effectif pour une polyade donnée d'une molécule tétraédrique.

- Détermination des indices des fonctions de base vibrationnelles $| v_1 v_2 v_3 v_4 \rangle$.
- Détermination des indices des opérateurs rovibrationnelles $[R^{\Omega(K, n, l_r)} \times V_{\{n_s\}\{m_s\}}^{l_1, l_2, (l_v)}]^{(A_l)}$.
- Calcul des éléments matriciels réduits des opérateurs vibrationnels $\langle v_1 v_2 v_3 v_4 | V_{\{n_s\}\{m_s\}} | v_1 v_2 v_3 v_4 \rangle$.
- Recherche des opérateurs rotationnels intervenant à un ordre donné de développement.

Nom du fichier de sortie : MH_Pp_Dn₀n₁n₂...n_p

- ✓ P : indique le numéro de la polyade.
- ✓ n₀ : l'ordre de développement des opérateurs relatifs à la polyade 0 .
- ✓ .
- ✓ .
- ✓ .
- ✓ n_p : l'ordre de développement des opérateurs relatifs à la polyade p.

Cas de la tétrade (Bending et Stretching) du Silane, le fichier de sortie est : MH_P3_D6654 (Voir annexe).

b) rovbas

Ce programme calcule pour chaque J avec $0 \leq J \leq J_{max}$, à partir d'un fichier contenant les indices des fonctions de base vibrationnelles ν et C_ν :

- La symétrie rotationnelle n_r, C_r par décomposition des représentations irréductibles (Voir tableau en annexe).
- La symétrie rovibrationnelle par couplage de C_r et C_ν dans T_d .
- Et il détermine les fonctions de base rovibrationnelles $| J, n_r, C_r; \{ \nu \}, C_\nu; C_{rv} \rangle$.

c) hmatri

Ce programme calcule pour chaque valeur de (J, C_{rv}) , les éléments matriciels de chaque opérateur rovibrationnel de l'Hamiltonien effectif relatif à une polyade déterminée d'après cette relation [2] :

$$\begin{aligned}
 & \langle J n_r C_r; \{ \nu_s \} C_\nu; C_\sigma | [\epsilon V_{\{m_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma)} \times R^{\Omega(K, n_r)}]^{(A_1)} | J n_r' C_r'; \{ \nu_s' \} C_\nu'; C_\sigma \rangle = \\
 & F^{(A_1, C_\sigma C_\sigma)} (-1)^J (-1)^{\Gamma + C + C_r + C_\nu} \\
 & \times \sqrt{[C]/[\Gamma]} K_{(n_r n_r', C_r', n_r, C_r)}^{(K \ J \ J)} \begin{pmatrix} C_\nu' C_r' C \\ C_r C_\nu \Gamma \end{pmatrix} \left[-\frac{4J(J+1)}{\sqrt{3}} \right]^{(\Omega-K)/2} \quad (5.55) \\
 & \times \left[\frac{K!(2J+K+1)!}{(2K-1)!!(2J-K)!} \right]^{1/2} \langle \{ \nu_s \} C_\nu | \epsilon V_{\{m_s\}\{m_s\}}^{\Gamma_1 \Gamma_2(\Gamma)} | \{ \nu_s' \} C_\nu' \rangle
 \end{aligned}$$

d) hdiag

Ce programme diagonalise l'Hamiltonien effectif relatif à une polyade déterminée, calcule ces valeurs propres, vecteurs propres et les dérivées des énergies par rapport aux paramètres.

e) dipmod

Ce programme définit le modèle et calcule les éléments matriciels des opérateurs du moment dipolaire effectif agissant entre deux polyades données d'une molécule tétraédrique.

Il détermine :

- Les indices des fonctions de base vibrationnelles des deux polyades.
- Les indices des opérateurs rovibrationnelles $\left[R^{\Omega(K, n, l_i)} \times V_{\{n_i\}\{m_i\}}^{f_i, f_i', (f_i')} \right]_{\sigma}^{(F_i)}$.
- Les éléments matriciels réduits des opérateurs vibrationnels $\left\langle \{v_s\} C_v \left\| V_{\{n_i\}\{m_i\}}^{f_i, f_i', (f_i')} \right\| \{v_s'\} C_v' \right\rangle$.

f) dipmat

Ce programme calcule les éléments matriciels des opérateurs du moment dipolaire effectif agissant entre deux polyades déterminés.

g) trmont

Ce programme calcule les éléments matriciels du moment de transition dans les fonctions propres (caractérisées par J, C et par un numéro d'ordre α qui distingue les différents états (J, C)).

h) eqnorm

Ce programme permet le calcul pour une polyade donnée, les équations normales, le spectre théorique, compare avec les données expérimentales et il effectue des statistiques sur ces résultats en fonction du nombre quantique J du niveau supérieur et du sous niveau vibrationnel.

i) inten_rdn

Ce programme calcule les moments de transition, les équations normales et effectue les statistiques des intensités permettant la comparaison avec le spectre expérimental (prédiction des hauteurs de raies calculées, statistiques nécessaires à l'amélioration du modèle).

j) paradj

Ce programme permet l'ajustement des paramètres de l'Hamiltonien avec l'option H et l'ajustement des paramètres du moment dipolaire avec l'option T, à partir des fichiers d'équation normales et d'un fichier contenant l'état des paramètres (paramètres libres, liés à une valeur amortis ou libres).

A la suite de cet ajustement, il fournit les nouveaux paramètres ajustés, leur précision, les corrélations entre eux, l'estimation de la déviation standard qui sera obtenue à l'issue de l'itération suivante.

k) cal_spect2

A partir du fichier des éléments matriciels du moment dipolaire et du fichier contenant les énergies des deux niveaux de la transition, ce programme calcule les fréquences ν_{if} et les intensités à partir de la formule (3.27) et affiche les attributions du spectre calculé.

l) trace_cal

Les raies ne sont jamais infiniment étroites. La largeur d'une raie spectrale, ainsi que sa forme dépendent des différents mécanismes d'élargissement [34, 35, 36].

1.1) Elargissement naturel des raies

En l'absence de toute perturbation extérieure, une raie d'absorption possède une largeur naturelle.

$$\Delta\nu \geq \frac{32\pi^3\nu^3}{(4\pi\epsilon_0)3hC^3} |R^{nm}|^2 \quad (5.56)$$

avec :

$$R^{nm} = \int \Psi_n^* \mu \Psi_m d\tau \quad (\text{moment de transition}) \quad (5.57)$$

L'équation (5.56) donne l'élargissement naturel des raies. L'élargissement des raies est souvent négligeable devant les autres causes d'élargissement.

1.2) Fonction d'appareil

Elle dépend généralement de l'appareil d'enregistrement et donnée par l'expérimentateur.

Dans notre cas, elle est égale à sin^2 .

1.3) Elargissement Doppler

Pour une radiation absorbée ou émise, la fréquence à laquelle se produit la transition dépend de la vitesse de l'atome ou de la molécule par rapport au détecteur.

L'élargissement Doppler est donné par :

$$\Delta\nu = \frac{\nu}{C} \left(\frac{2KT \ln 2}{m} \right)^{1/2} \quad (5.58)$$

ν : fréquence de la transition de l'atome ou de la molécule stationnaire.

m : masse de l'atome ou de la molécule.

Dans ce cas, nous avons un profil gaussien.

1.4) Elargissement dû à la pression

Lorsque des collisions se produisent entre des atomes ou des molécules en phase gazeuse, il y a un échange d'énergie qui conduit à étaler leurs niveaux d'énergie.

L'élargissement est donné par :

$$\Delta\nu = (2\pi\tau)^{-1} \quad (5.59)$$

τ : la durée de vie moyenne entre deux collisions.

Cet élargissement produit une forme de raie lorentzienne.

Ce programme tient compte des élargissements décrits précédemment, en calculant le profil de la raie qui résulte du produit de convolution d'une fonction de Gauss par une fonction de Lorentz, appelé profil de Voigt, à partir d'un fichier de commande (figure 12) contenant les valeurs :

- de la température
- de la résolution
- de la fréquence minimale
- de la fréquence maximale
- du pas
- des intensités et des fréquences calculées (à partir d'un fichier)
- De la valeur moyenne du coefficient d'élargissement (estimée).
- De la masse molaire de la molécule.
- Du coefficient multiplicatif pour l'intensité globale du spectre.
- Des pressions partielles si on était dans le cas d'un mélange de gaz.
- De la pression totale.
- De la longueur d'absorption l .
- Du type de la fonction d'appareil dans notre cas : $\sin c^2$.



m) calequa

C'est un programme Fortran, qu'on a mis au point afin de déterminer les valeurs de J , à partir des deux spectres expérimentaux à deux températures différentes.

Le logarithme népérien des intensités, pour une raie donnée à deux températures T_1, T_2 est donnée par :

$$\ln \frac{S(T_1)}{S(T_2)} = \ln \frac{A_1(T_1)}{A_2(T_2)} + \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \frac{hc}{K} \beta_0 J(J+1) \quad (5.60)$$

$\frac{A_1(T_1)}{A_2(T_2)}$: est un rapport qui est indépendant de J .

$\frac{S(T_1)}{S(T_2)}$: est le seul rapport qui nous détermine les valeurs de J des niveaux bas de la transition.

(plus de détails voir chapitre VI).

n) trace_cal_exp

C'est un programme matlab (voir figure 13 et 14) que nous avons mis au point afin de nous permettre de dessiner sur l'écran, pour une région du spectre donné, le spectre calculé, le spectre expérimental, les attributions des raies calculées et expérimentales et les valeurs de J déterminées à partir du programme *calequa*, pour chaque raie expérimentale.

Ce dessin nous a facilité la tâche d'analyse des spectres.

Fig. 9 JOB d'une itération (Programmation SHELL) fonctionnant en Unix et
Linux

```
#####
#!/bin/sh
set -ex
##
## lancement par "nohup [nice] job >trace 2>&1 &"
##
##          ANALYSE DE LA TETRADE 28SiH4
##
## P_* paramètres
## ED_* énergies et dérivées
## TD_* moments de transition
## ASG_* attributions
##
##
TDSO=/home/jup2/tds
#JOB=$TDSO/base/prog/job
##
JOB=$TDSO/prog_tds/exe
PAR=$TDSO/para/28SiH4
##
##          Valeurs de J pour le job          # Valeur maximum
##
## Pour les éléments matriciels de H
##
J0=21          # 21
JB1S1=20       #20
##
## Pour les éléments matriciels du moment dipolaire
##
JB1S1mJ0=20    #20
##
##
##          CALCULS PRELIMINAIRES A PARTIR DES DONNEES PRIMAIRES#####
##          PARAMETRES ET DONNEES EXPERIMENTALES DISPONIBLES #####
##
# mv NQ_H_B1S1mP0_adj P_B1S1_D6654
##
## Calcul des éléments matriciels de l'hamiltonien
##
```

suite Fig. 9

```
##                               Niveau de base
##
## Définition du modèle Hamiltonien
##
## $JOBDB/passx hmodel P0 D6  0 0 0 0
##
## Fonctions rovibrationnelles
##
## $JOBDB/passx rovbas P0 D6          $J0
##
## Calcul des éléments matriciels des opérateurs de H
##
## $JOBDB/passx hmatri P0 D6          $J0
##
## Diagonalisation de H → Energies et Dérivées
##
## $JOBDB/passx hdiag P0 D6          $J0 P_B1S1_D6654
##
##
##
##                               Tétrade
## (S1B1=1)
##
## Définition du modèle Hamiltonien
##
## $JOBDB/passx hmodel P3 D6654  1 1 1 1
##
## Fonctions rovibrationnelles
##
## $JOBDB/passx rovbas P3 D6654          $JB1S1
##
## Calcul des éléments matriciels des opérateurs de H
##
## $JOBDB/passx hmatri P3 D6654          $JB1S1
##
## Diagonalisation de H → Energies et Dérivées
##
## $JOBDB/passx hdiag P3 D6654          $JB1S1 P_B1S1_D6654
##
## # rm HA_*
##
##                               AJUSTEMENT SIMULTANE DES DONNEES EXPERIMENTALES
##                               ET STATISTIQUES
##
```

suite Fig. 9

```

## (B1S1)-Base
##
## Données Expérimentales
##
$JOB/exasg 'Si B1S1mP0' './SiH4.Valentin.exp/sih982.Chaud_exp'
cp ASG_EXP assignments.t

## Equations normales et Statistiques
##
$JOB/passx eqnorm P3 P0 $JB1S1mJ0
mv normal_eq.t NQ_H_B1S1mP0
mv prediction_mix.t Pred_B1S1mP0_first
mv statistics.t Stat_B1S1mP0
##
##
## NOUVELLES ESTIMATIONS DES PARAMETRES DE L'HAMILTONIEN
##
## Ajustement
##
$JOB/passx paradj H CL_B1S1_4 NQ_H_B1S1mP0
mv NQ_H_B1S1mP0_adj P_B1S1_D6654
mv para_estimates.t para_estim
##
# rm out
# NQ_*.t
##

```

Fig. 10 JOB Calcul pour Dessin du Spectre fonctionnant en Unix et Linux

```
#!/bin/sh
set -ev
##
## lancement par "nohup [nice] job >trace 2>&1 &"
##
##
## P_* paramètres
## ED_* énergies et dérivées
## TD_* moments de transition
## ASG_* attributions
##
TDSD=/home/jup2/tds
#JOBD=$TDSD/base/prog/job
JOBD=$TDSD/prog_tds/exe
PARD=$TDSD/para/28SiH4
##
## Valeurs de J pour le job          # Valeur maximum
##
##                               Valeurs de J pour le job          # Valeur maximum
##
## Pour les éléments matriciels de H
##
J0=21          # 21
JB1S1=20       #20
##
## Pour les éléments matriciels du moment dipolaire
##
JB1S1mJ0=20    #20
##
##
##
## PARAMETRES ET DONNEES EXPERIMENTALES DISPONIBLES #####
##
##
# rm HA_*
##
##
## (B1S1) - Base
##
## Modèle du Moment Dipolaire
##
```

suite Fig. 10

```
$JOBd/passx dipmod P3 D6654 1 1 1 1 P0 0000 D0
##
## Calcul des éléments matriciels du Moment Dipolaire
##

$JOBd/passx dipmat P3 P0 D1 $JB1S1mJ0
##
## Moments de transition
##
$JOBd/passx trmomt P3 P0 D1 $JB1S1mJ0 P_B1S1_D6654_dip_B1S1mP0_D1 dip
##
## Spectre calculé à T=209 K
##
# cal_spect_2.x P3 P0 D1 209. 1.D+0 $JB1S1mJ0
# \mv cal_spect.t cal_spect_B1S1mP0_209.t
#
## Spectre calculé à T=296.7 K
##
cal_spect_2.x P3 P0 D1 296.7 1.10D+0 $JB1S1mJ0
# \mv cal_spect.t cal_spect_B1S1mP0_296.7.t
\cp cal_spect.t '../SiH4.Valentin.exp/cal'
#
#
# rm MD_* FN_* DI_* VP_*
##
```

Fig. 11 CHAÎNE DE PROGRAMMES

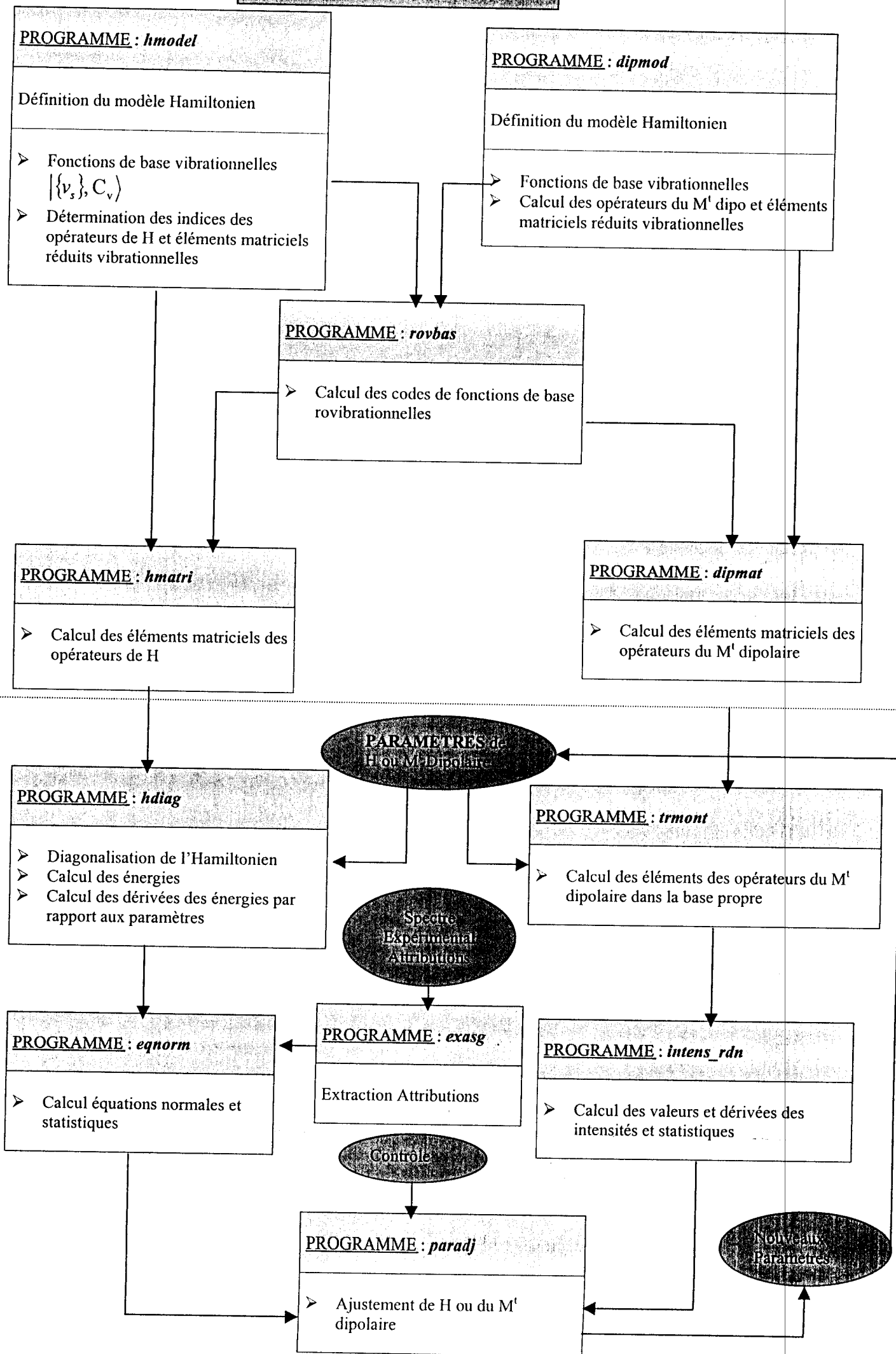
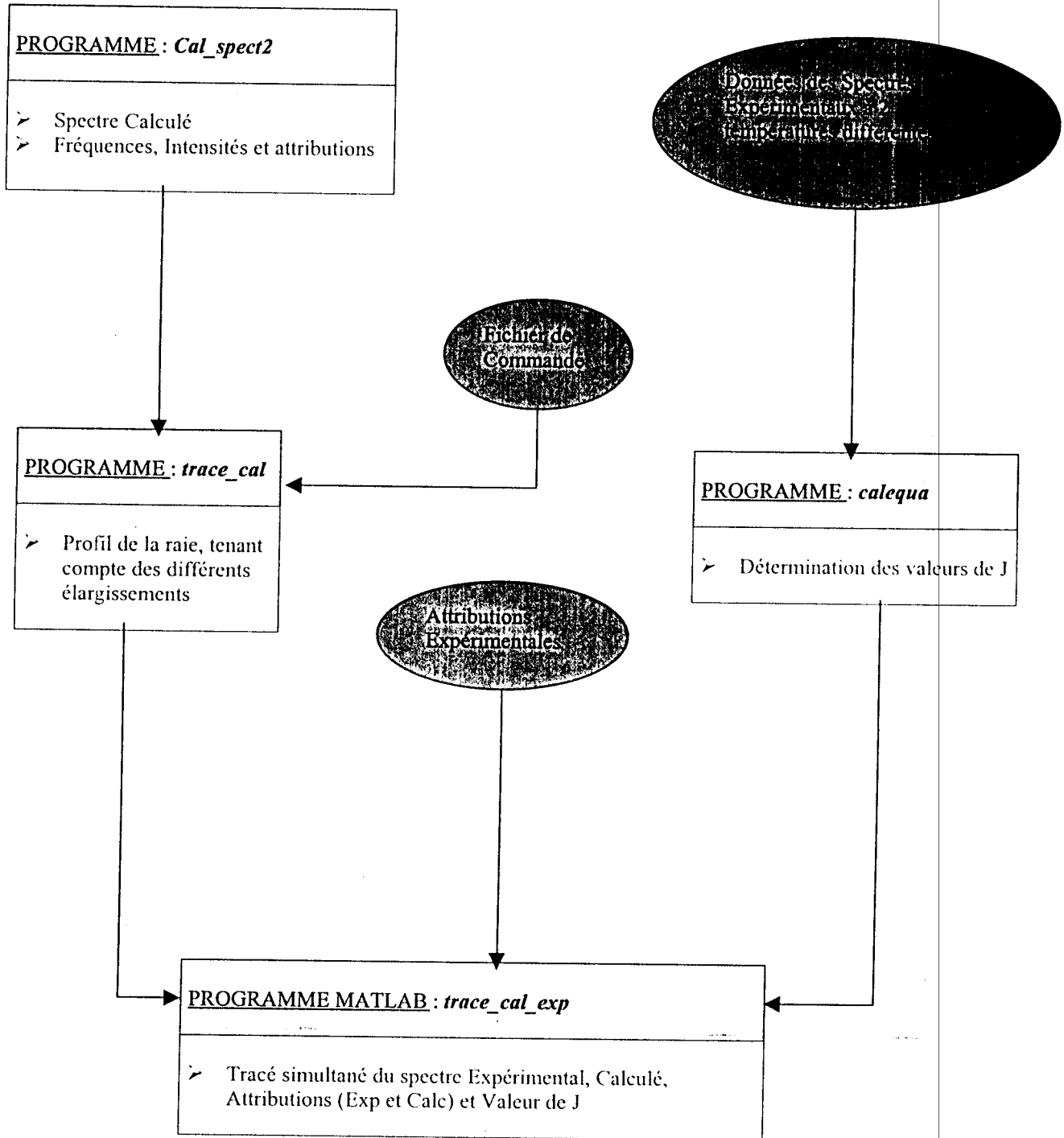


Fig 12 Organigramme des Programmes de Dessin



Absorption

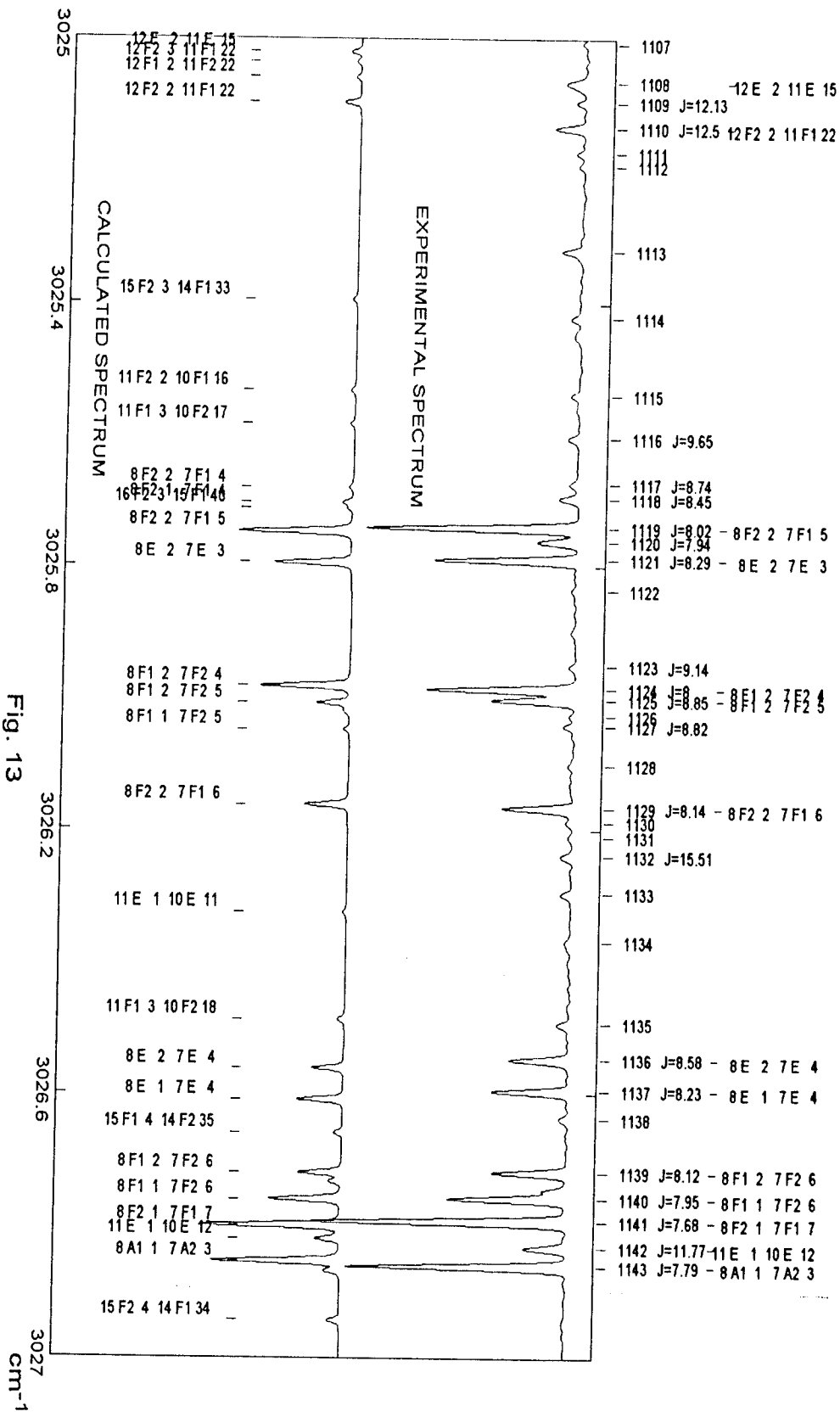


Fig. 13

Fig 14 Les Programmes MATLAB de Dessin

PROGRAMME DE COMMANDE

```
%
%
function tra_cal_exp_atthese
%
% trace a partir fichier x,y (ascii)
%
% lecture des données
%
lis_cal_exp_at ;
%
% tracé choisi
%
des_cal_exp_atthese ;
%
%
```

PROGRAMME POUR LECTURE DES DONNEES

```
%
function lis_cal_exp_at
%
% nom= nom du fichier
%
%
%
global xpts yo_c yo_f fr_c fr_f fra_f xJ xcal ycal frcal attribcal frexp attribexp
%
%nom=input('nom du fichier(cfj.out) (entre quotes)');
nom='cfj.out'
%nom1=input('nom du fichier(sih982.fr) (entre quotes)');
nom1='sih982.fr'
%nom2=input('nom du fichier(sih983.fr) (entre quotes)');
nom2='sih983.fr'
%nom3=input('nom du fichier(rapp_cfj.dat) (entre quotes)');
nom3='rapp_cfj.dat'
%nom4=input('nom du fichier(calc.out) (entre quotes)');
nom4='calc.out'
%nom5=input('nom du fichier(freqcal.out) (entre quotes)');
```

```

nom5='freqcalbis.out'
%nom6=input('nom du fichier(attrical.out) (entre quotes)');
nom6='attricalbis.out'
%nom7=input('nom du fichier(freqexp.out) (entre quotes)');
nom7='freqexp.out'
%nom8=input('nom du fichier(attriexp.out) (entre quotes)');
nom8='attriexp.out'
%
%lecture des données fréquences primaires et intens chaud & froid
%
fid=fopen(nom);
a=fscanf(fid,'%g %g %g',[3 inf]);
xpts=a(1,:);
yo_c=a(2,:);
yo_f=a(3,:);
fclose(fid);
%
%lecture données de fréquences pointées spectre chaud
%
fid=fopen(nom1);
a=fscanf(fid,'%g',[1 inf]);
fr_c=a(1,:);
fclose(fid);
%
%lecture données de fréquences pointées spectre froid
%
fid=fopen(nom2);
a=fscanf(fid,'%g',[1 inf]);
fr_f=a(1,:);
fclose(fid);
%
%lecture des valeurs de J.& pointées spectre froid
%
fid=fopen(nom3);
a=fscanf(fid,'%g %g',[2 inf]);
fra_f=a(1,:);
xJ=a(2,:);
fclose(fid);
%
%lecture des données calculées
%
fid=fopen(nom4);
a=fscanf(fid,'%g %g',[2 inf]);
xcal=a(1,:);
ycal=a(2,:);
fclose(fid);
%
%lecture des fréquences du spectre calculé (frcal) et ses attributions (attribcal)
%
fid=fopen(nom5);

```

```

a=fscanf(fid,'%g',[1 inf]);
frcal=a(1,:);
fclose(fid);
lfr=length(frcal);
%
fid=fopen(nom6);
a=fscanf(fid,'%c',[1 inf]);
attribcal=a(1,:);
fclose(fid);
%
lnt=19*lfr;
lntc=length(attribcal);
if lnt~=lntc
    attribcal=[attribcal blanks(lnt-lntc)];
end
attribcal = reshape(attribcal,19,lfr);
%
%lecture des fréquences du spectre expérimental (fexp) et ses attributions (attribexp)
%
fid=fopen(nom7);
a=fscanf(fid,'%g',[1 inf]);
fexp=a(1,:);
fclose(fid);
lfexp=length(fexp);
%
fid=fopen(nom8);
a=fscanf(fid,'%c',[1 inf]);
attribexp=a(1,:);
fclose(fid);
%
lntexp=19*lfexp;
lntcexp=length(attribexp);
if lntexp~=lntcexp
    attribexp=[attribexp blanks(lntexp-lntcexp)];
end
attribexp = reshape(attribexp,19,lfexp);

```

PROGRAMME DONNANT LA FORME DU DESSIN CHOISI

```

function des_cal_exp_at3
%
% Fonction dessinant experimental et calcule
% avec attribuees calculees
% Pour publication
%
% xpts      frequences des spectres
% yo_c     intensites du spectre chaud
% yo_f     intensites du spectre froid

```

```

%
%
% appel : des_cal_exp_at
global xpts yo_c yo_f fr_c fr_f fra_f xJ xcal ycal frcal attribcal frexp attribexp
%
%
close all ;
%x1=xcal(1);
umin=xcal(1)
ind_xcal=find(xcal);
ind_xcalmax=max(ind_xcal);
umax=xcal(ind_xcalmax)
x1=input('x1 : ');
xmin=x1;
dx=input('dx : ');
div=input('div : ');
xmax=x1+dx ;
%
ind_xcal=find(xcal >= xmin & xcal <= xmax);
dxcal=xcal(ind_xcal);
dycal=yca(ind_xcal);
%
h=figure('Position',[100 50 500 500], ...
         'NumberTitle','off', ...
         'PaperOrientation','landscape', ...
         'PaperPosition',[.085 .45 11 8]);
%
clf
a1=axes('Position',[.1,.08,.8,.6]) ;
set(a1,'DefaultLineClipping','off')
%plot(xpts,yo_c,'-k',xcal,yca,'-g')
set(a1,'FontName','courier','FontSize',9)
%
ylimin=-0.2;
%
mx=[xmin xmax] ;
mxt=(xmax-xmin)/div ;
mmx=[xmin:mxt:xmax] ;
ind_xpts=find(xpts >= xmin & xpts <= xmax ) ;
%yo_cmax =max( yo_c(ind_xpts)) ;
%yo_cmin =min( yo_c(ind_xpts)) ;
%myo_c=[yo_cmin yo_cmax] ;
dxpts=xpts(ind_xpts);
dyo_c=yo_c(ind_xpts);
dyo_f=yo_f(ind_xpts);
%
%yo_fmax =max( yo_f(ind_xpts)) ;
%yo_fmin =min( yo_f(ind_xpts)) ;
%myo_f=[yo_fmin yo_fmax] ;
%

```

```

%dessin
%
plot(dxpts,dyo_c,'k',dxcal,dycal,'k','LineWidth',8)
ylimax=1.7 ;
set(a1,'Xlim',mx,'XTick',mmx,'YLimMode','manual','YLim',[0. ylimax])
% titre sur axes
text(x1+dx,-.1,'cm^{-1}','FontSize',14);
text(x1-.1,.9,'Absorption','Rotation',+90,'FontSize',14);
text(x1+1.,ylimax-1.85,'Fig. 13','color','k','FontSize',14);
text(x1+.25,ylimax-0.6,'EXPERIMENTAL SPECTRUM','color','k','FontSize',10);
text(x1+.25,ylimax-1.6,'CALCULATED SPECTRUM','color','k','FontSize',10);
%
hold on
%
%fichier chaud
%
ind_frc=find(fr_c >= xmin & fr_c <= xmax);
dfr_c=fr_c(ind_frc);
ind_cmin=min(ind_frc);
if isempty(dfr_c) == 0
    %dfr_c=dfr_c';
    xpos=[dfr_c;dfr_c;dfr_c];
    xpos=xpos(:);
    ypos=zeros(1,length(dfr_c));
    ypos=[ypos+ylimax+0.01;ypos+ylimax+0.04;ypos+NaN] ;
    ypos=ypos(:);
    line(xpos,ypos,'Color','k','clipping','off');
    for i=1:length(dfr_c);
        text(dfr_c(i),ylimax+0.17,int2str(ind_cmin+i-1),...
            'Rotation',+90,'HorizontalAlignment','right',...
            'FontSize',6,'color','k') ;
    end ;
    dfr_c = [] ;
    xpos = [] ;
    ypos = [] ;
end ;
%
%fichier froid
%
ind_fr_f=find(fr_f >= xmin & fr_f <= xmax);
dfr_f=fr_f(ind_fr_f);
ind_fmin=min(ind_fr_f);
%
if isempty(fr_f) == 0
    dfr_f=dfr_f';
    xpos=[dfr_f;dfr_f;dfr_f] ;
    xpos=xpos(:) ;
    ypos=zeros(1,length(dfr_f)) ;
    ypos=[ypos+ylimax+0.10;ypos+ylimax+0.13;ypos+NaN] ;
    ypos=ypos(:) ;
end ;

```

```

%line(xpos,ypos,'Color','g');
%for i=1:length(dfr_f)
% text(dfr_f(i),ylimax+0.19,int2str(ind_fmin+i-1),'Clipping','off', ...
% 'Rotation',+90,'HorizontalAlignment','right', ...
% 'FontName','courier','FontSize',5)
%end
dfr_f = [];
xpos = [];
ypos = [];
end;
%
% ecrire J
%
ind_fra_f=find(fra_f >= xmin & fra_f <= xmax);
dfra_f=fra_f(ind_fra_f);
dxJ=xJ(ind_fra_f);
%
ind_fra_f=find(fra_f >= xmin & fra_f <= xmax);
dfra_f=fra_f(ind_fra_f);
ind_fra_fmin=min(ind_fra_f);
%
if isempty(dfra_f) == 0
for i=1:length(dfra_f)
text(dfra_f(i),ylimax+0.2,['J=' num2str(dxJ(i))],...
'Rotation',+90,'HorizontalAlignment','left',...
'FontSize',5,'color','k')
end
dxJ = [];
dfra_f = [];
xpos = [];
ypos = [];
end
%
% données calculées pointées
%
ind_frcal=find(frcal >= xmin & frcal <= xmax);
dfrcal=frcal(ind_frcal);
ind_calmin=min(ind_frcal);
ind_calmax=max(ind_frcal);
nbfrcald=ind_calmax - ind_calmin +1;
%
if isempty(dfrcal) == 0
xpos=[dfrcal;dfrcal;dfrcal];
xpos=xpos(:) ;
ypos=zeros(1,length(dfrcal)) ;
ypos=[ypos+ylimin+0.75;ypos+ylimin+0.78;ypos+NaN] ;
ypos=ypos(:) ;
line(xpos,ypos,'color','k')
for i=1:length(dfrcal)
dfrcal(i);

```

```

    text(dfrcal(i)+0.0009,ylimin+0.70,attribcal(ind_calmin+i-1,:),...
        'Rotation',+90,'HorizontalAlignment','right','FontSize',8)
end
dfrcal = [] ;
xpos= [] ;
ypos= [] ;
end
%
% données expérimentales pointées
%
ind_frexp=find(frexp >= xmin & frexp <= xmax);
dfrexp=frexp(ind_frexp);
ind_expmin=min(ind_frexp);
ind_expmax=max(ind_frexp);
nbfrexp=ind_expmax - ind_expmin + 1;
%
if isempty(dfrexp) == 0
    xpos=[dfrexp;dfrexp;dfrexp] ;
    xpos=xpos(:);
    ypos=zeros(1,length(dfrexp)) ;
    ypos=[ypos+ylimax+0.36;ypos+ylimax+0.38;ypos+NaN] ;
    ypos=ypos(:) ;
    line(xpos,ypos,'Clipping','off','color','k')
    for i=1:length(dfrexp)
        text(dfrexp(i)+0.02,ylimax+.7,attribexp(ind_expmin+i-1,:),...
            'Rotation',+90,'HorizontalAlignment','right','FontSize',6)
    end
dfrexp = [] ;
xpos= [] ;
ypos= [] ;
end
%
%text(x1-.25,ylimax+.85,'SPECTRE EXPERIMENTAL','color','r','FontSize',6);
%set(sc,'color','g');
set(a1,'YTickLabelMode','Manual','YTickLabel',[ ])
set(a1,'YTickMode','Manual','YTick',[ ])
print -dtiff figure13
%
dxpts = [] ;
dyo_c = [] ;
dyo_f = [] ;
dfr_c = [] ;
dfr_f = [] ;
dfra_f = [] ;
dxJ = [] ;

```

CHAPITRE VI

**ANALYSE DE LA BANDE ν_3
DE LA MOLECULE SeF_6**



INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons l'analyse de la bande fondamentale ν_3 de la molécule $^{80}\text{SeF}_6$.

Le spectre infrarouge de cette molécule (voir figure 15), a été enregistré avec un interféromètre de Fourier de type *Bruker 120 HR*, à l'université de *Wuppertal, Allemagne*, dans la région $760 - 792 \text{ cm}^{-1}$, avec une résolution de $2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

L'analyse des transitions infra-rouge nous a permis de déterminer les paramètres en développant l'Hamiltonien à l'ordre 3 et à l'ordre 4.

2900 raies ont été attribuées et analysées (voir figures 16 et 17).

Study of the $\nu_3 = 1$ State of $^{80}\text{SeF}_6$ by Fourier Transform Spectroscopy

M. Terki-Hassaine,* G. Pierre,* H. Bürger,† and H. Willner‡

*Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne, UPRES-A No. 5027, 9, Avenue Alain Savary, BP400, F-21011 Dijon Cedex, France; †Anorganische Chemie, FB9, Universität GH, D-42097 Wuppertal, Germany; and ‡Institut für Anorganische Chemie der Universität D-30167 Hannover, Germany

Received March 24, 1997; in revised form May 28, 1997

The Fourier transform infrared spectrum of monoisotopic $^{80}\text{SeF}_6$ has been recorded in the 760–792 cm^{-1} region with an effective resolution of ca. $2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. The $^{80}\text{SeF}_6$ sample was prepared by burning monoisotopic ^{80}Se powder (99.2%) in an excess of fluorine. The analysis of infrared transitions of the ν_3 band enabled the determination of parameters of the Hamiltonian developed up to the third order and the fourth order. The standard deviation obtained is equal to $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ for the third-order development and $3.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ for the fourth-order development. In the two analyses, 2900 lines were assigned and fitted. © 1997 Academic Press

1. INTRODUCTION

The SeF_6 molecule (point group O_h) has been the subject of previous investigations. The Raman spectra of the fundamental bands $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$, and $\nu_5(F_{2g})$ have been recorded with low resolution (1). The vibrational frequencies have been calculated by theoretical methods (2). Takami (3) studied the ν_3 band of SeF_6 at low temperature, using a free jet infrared absorption spectroscopic technique. The spectrum of the ν_3 bands of SeF_6 is particularly dense. First, the B_0 values of the hexafluorides are quite small, so high J values are populated, and the separation between consecutive J clusters is small. Second, several of the vibrational bands have low wavenumbers, e.g., ν_6 at 262 cm^{-1} , and thus hot bands have substantial relative intensity at, or slightly below, room temperature. Finally, natural Se is composed of six stable isotopes with the following abundances: ^{74}Se 0.9%, ^{76}Se 9.0%, ^{77}Se 7.6%, ^{78}Se 23.5%, ^{80}Se 49.6%, and ^{82}Se 9.4%. We have therefore decided to circumvent this isotopic effect by employing a monoisotopic $^{80}\text{SeF}_6$ sample. Furthermore we have included in our analysis the low- J data originating from the jet spectrum recorded by Takami (3). The interpretation of these spectra was based on the tensorial Hamiltonian formalism adapted to the point group O_h .

2. EXPERIMENTAL DETAILS

Monoisotopic $^{80}\text{SeF}_6$ was prepared by burning Se powder (99.2% ^{80}Se , Chemotrade) in an excess of fluorine and purified by high-vacuum techniques. Spectra were recorded using a Bruker 120 HR interferometer equipped with a globar source, a KBr beam splitter, and an MCT 600 detector. The resolution (1/MOPD, Maximum Optical Path Difference) was $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, and the region 600–1200 cm^{-1} was studied using a low pass optical filter. Two spectra were recorded. A double jacketed stainless steel cell of 22 cm length, equipped with NaCl windows and cooled to -30°C , was employed. The pressures were 0.2 and 0.7 mbar, and 123 and 320 scans were collected, respectively. Calibration was with CO_2 lines in the 670–700 cm^{-1} region. Line positions were taken from Ref. (4), wavenumber precision is $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ for CO_2 lines, and wavenumber accuracy for SeF_6 lines is $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ or better. A survey spectrum of the ν_3 band is shown in Fig. 1.

3. THEORY

The construction of the complete Hamiltonian of vibration–rotation expansion is based on a model given by Champion and Pierre (5–7). The Hamiltonian operators are obtained by coupling vibrational and rotational operators,

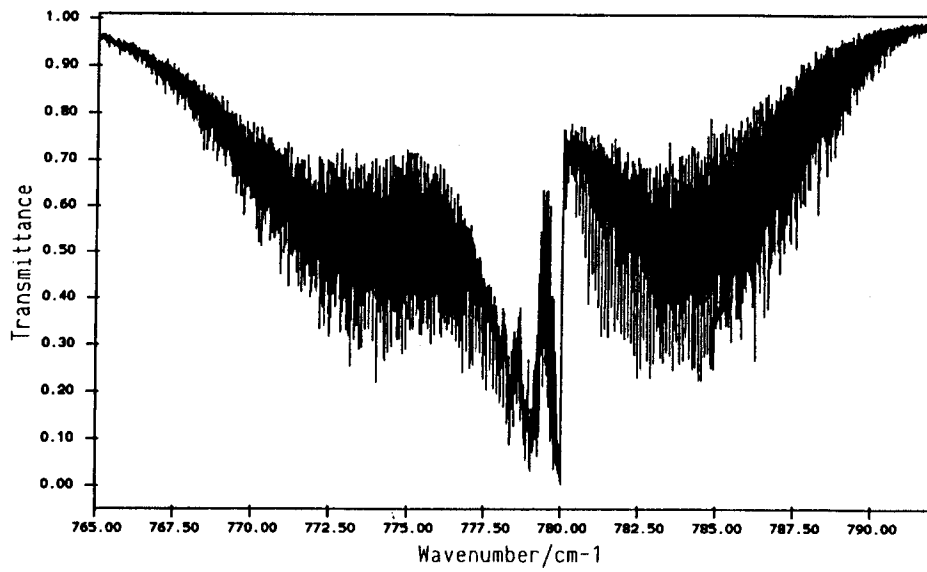


FIG. 1. Survey spectrum of the ν_3 band of $^{80}\text{SeF}_6$, 0.2 mbar, 22-cm cell, -30°C , resolution $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

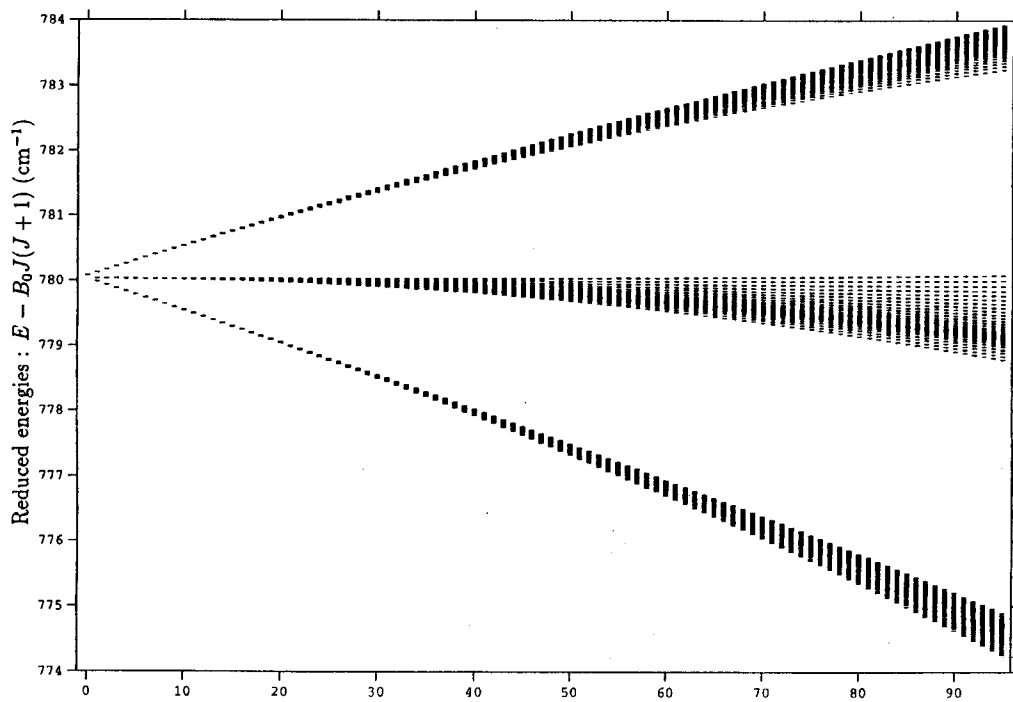


FIG. 2. Reduced energy levels of the ν_3 band versus J . $B_0 = J^{2(0, A_1^+), A_1^+, A_1^+}$.

Copyright © 1997 by Academic Press

TABLE 1
 ν_3 Parameters of $^{80}\text{SeF}_6$

$\Omega(K, \Gamma)$	Present Work		Ref(3)
	Value (Standard Deviation) in cm^{-1}		
	Third Order	Fourth Order	
$t_0^{2(0,A_1)A_{1g}A_{1g}}$	$7.813071802 \times 10^{-2}$	$7.813071802 \times 10^{-2}$	$7.813071802 \times 10^{-2}$
$t_{3,3}^{0(0,A_1)F_{1u}F_{1u}}$	780.077494(17)	780.077487(14)	780.077410(60)
$t_{3,3}^{1(1,F_1)F_{1u}F_{1u}}$	$0.998755(7) \times 10^{-1}$	$0.999145(7) \times 10^{-1}$	$0.99888(6) \times 10^{-1}$
$t_{3,3}^{2(0,A_1)F_{1u}F_{1u}}$	$-0.93584(15) \times 10^{-4}$	$-0.93515(12) \times 10^{-4}$	$-0.9260(16) \times 10^{-4}$
$t_{3,3}^{2(2,E)F_{1u}F_{1u}}$	$-0.7741(3) \times 10^{-4}$	$-0.7731(2) \times 10^{-4}$	$-0.763(4) \times 10^{-4}$
$t_{3,3}^{2(2,F_2)F_{1u}F_{1u}}$	$0.5371(4) \times 10^{-4}$	$0.5387(3) \times 10^{-4}$	$0.522(4) \times 10^{-4}$
$t_{3,3}^{3(1,F_1)F_{1u}F_{1u}}$	$-0.711(11) \times 10^{-8}$	$0.247(13) \times 10^{-8}$	
$t_{3,3}^{3(3,F_1)F_{1u}F_{1u}}$	$-0.1167(13) \times 10^{-7}$	$-0.1566(18) \times 10^{-7}$	
$t_{3,3}^{4(0,A_1)F_{1u}F_{1u}}$		$-0.652(18) \times 10^{-10}$	
$t_{3,3}^{4(2,E)F_{1u}F_{1u}}$		0.0**	
$t_{3,3}^{4(2,F_2)F_{1u}F_{1u}}$		$0.969(31) \times 10^{-10}$	
$t_{3,3}^{4(4,A_1)F_{1u}F_{1u}}$		$-0.128(13) \times 10^{-10}$	
$t_{3,3}^{4(4,E)F_{1u}F_{1u}}$		$0.701(39) \times 10^{-10}$	
$t_{3,3}^{4(4,F_2)F_{1u}F_{1u}}$		$0.576(38) \times 10^{-10}$	

* The Ground State Parameter was fixed to the value derived ($B_0 = 2342.3\text{MHz}$ (2)) from the electron diffraction measurement (15)

** Fixed to zero in response to the ambiguity in the determination of parameters (10)

which are irreducible in the O_h point group. The completely transformed vibration-rotation Hamiltonian can be written as

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{(\text{GS})} + \mathcal{H}_{(\nu_3)} \quad [1]$$

The ground state term $\mathcal{H}_{(\text{GS})}$ contains only pure rotational operators and can be written as

$$\mathcal{H}_{(\text{GS})} = \sum t_0^{\Omega(K,A_1)} R^{\Omega(K,A_1)} \quad [2]$$

The fundamental term $\mathcal{H}_{(\nu_3)}$ contains quadratic elementary operators in the ν_3 mode

$$\mathcal{H}_{(\nu_3)} = \sum T_{33}^{\Omega(K,n\Gamma)} T_{33}^{\Omega(K,n\Gamma)} \quad [3]$$

where $T_{33}^{\Omega(K,n\Gamma)}$ are rovibrational operators.

The effective Hamiltonian, for a given state denoted by $\langle \nu \rangle$, is given by

$$H^{(\nu)} = P^{(\nu)} \mathcal{H} P^{(\nu)} \quad [4]$$

where $P^{(\nu)}$ is the projection operator on the vibrational Hilbert subspace $\langle \nu \rangle$.

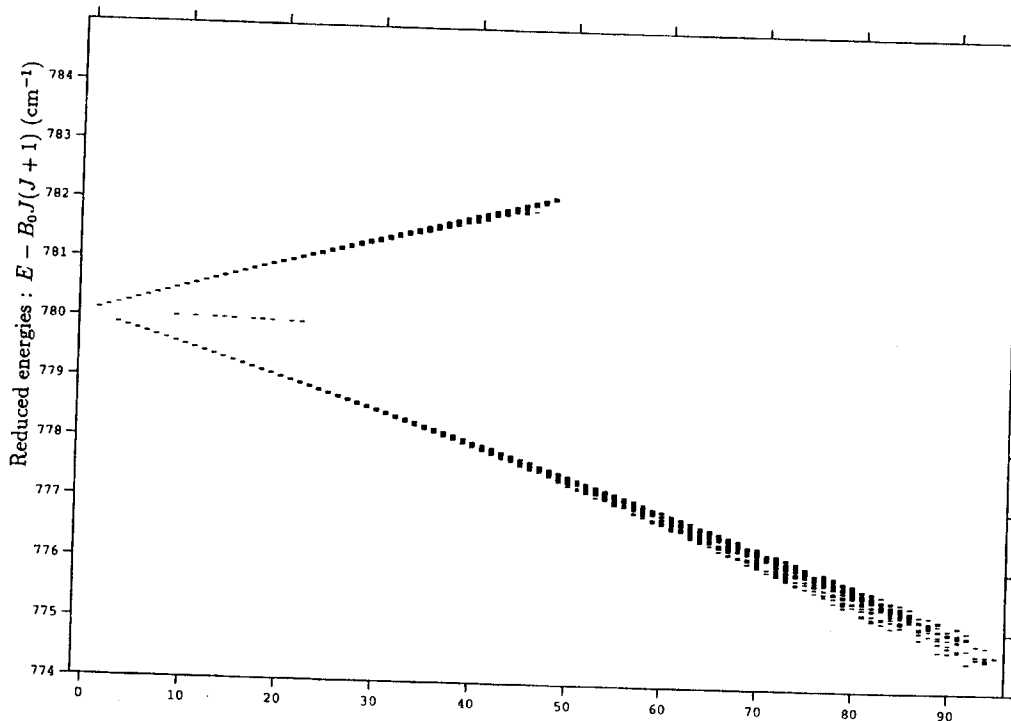
The term $\mathcal{H}_{(\text{GS})}$ can be rewritten as

$$H^{(\text{GS})} = \sum t_0^{\Omega(K,A_1)} R^{\Omega(K,A_1)} \quad [5]$$

The effective Hamiltonian for the fundamental state $\langle \nu_3 \rangle$ contains terms from $\mathcal{H}_{(\text{GS})}$ and $\mathcal{H}_{(\nu_3)}$ only

$$H^{(\nu_3)} = H_{(\text{GS})}^{(\nu_3)} + H_{(\nu_3)}^{(\nu_3)} \quad [6]$$

$$H^{(\nu_3)} = P^{(\nu_3)} (\mathcal{H}_{(\text{GS})} + \mathcal{H}_{(\nu_3)}) P^{(\nu_3)} \quad [7]$$


 FIG. 3. Reduced energy levels of the observed lines of the ν_3 band.

$$H^{(\nu_3)} = \sum t_0^{(K,A)} R^{(K,A)} + \sum t_{3,3}^{(K,F)} T_{3,3}^{(K,F)}, \quad [8]$$

where $t_{3,3}^{(K,F)}$ are parameters to be determined in the analysis. Some explicit expressions of rotational and vibrational tensorial operators are given in Ref. (7).

In Ref. (8, 9), Perevalov *et al.* showed that transformations of effective Hamiltonians exist that lead to ambiguities in the fitted parameters. The first ambiguity appears at the fourth order of expansion of the Hamiltonian for the fundamental $\nu_3 = 1$. It has been shown (10) that it is possible to fix one of following parameters, $t_{3,3}^{(2,E)F_1, F_1}$, $t_{3,3}^{(2,F_2)F_1, F_1}$, $t_{3,3}^{(4,E)F_1, F_1}$, or $t_{3,3}^{(4,F_2)F_1, F_1}$, to zero. The problem of ambiguities in the determination of parameters has been studied in detail in Ref. (8-13).

4. ANALYSIS OF THE SPECTRUM

The spectrum was analyzed and the lines were fitted using the vibrational extrapolation method within the isolated band

scheme. The purpose of the fit is to minimize a dimensionless Q number in the least-squares procedure. The weight w_i for each set of data was taken equal to the inverse of Δ_i^2 (14)

$$Q = \sum_i \frac{1}{\Delta_i^2} (f_i^{\text{obs}} - f_i^{\text{cal}})^2, \quad [9]$$

where

$$\Delta_i^2 = (\Delta\sigma_i^{\text{exp}})^2. \quad [10]$$

Two different types of experimental data were used simultaneously in the present analysis. Eighty data were observed by Takami (3), and a set of data, altogether 2908, was recorded with the Fourier spectrometer. In our analysis, we have estimated the accuracy $\Delta\sigma_i^{\text{exp}}$ for all J values to be equal to 0.0005 cm^{-1} .

We have employed two models of Hamiltonian expansion.

Seven and twelve parameters of the $v_3 = 1$ vibrational state were determined respectively for third-order and fourth-order expansions of the Hamiltonian.

From Table 1, where the parameters are listed, we can conclude that the accuracy of the parameters determined in the present analysis is better than the accuracy of those determined by Takami (3). The difference of the values of the two parameters $t_{3,3}^{(1,F_1)F_1,F_1}$ and $t_{3,3}^{(3,F_1)F_1,F_1}$, observed in the third-order and fourth-order expansions is due to the existence of the correlations between parameters particularly in the fourth-order expansion.

About 2900 calculated transitions were assigned to observed lines and used in the analysis. Figure 2 (all calculated levels) and Fig. 3 (only assigned levels) show the display of the reduced energy levels obtained by subtracting the scalar terms

$$E_{\text{red}}^{(v_3=1)}(J, C, \alpha) = E^{(v_3=1)}(J, C, \alpha) - \sum_n t_0^{(n,0,\lambda)} (J(J+1))^{n/2}, \quad [11]$$

where $E^{(v_3=1)}(J, C, \alpha)$ is the eigenvalue of the effective Hamiltonian

$$E^{(v_3=1)}(J, C, \alpha) = \langle J, C, \alpha | H^{(v_3=1)} | J, C, \alpha \rangle. \quad [12]$$

$|J, C, \alpha\rangle$ is the eigenfunction obtained by diagonalization of $H^{(v_3=1)}$.

In Fig. 3 we notice that in the R branch almost all calculated transitions are assigned up to $J = 95$, but in the P branch the calculated transitions are assigned for only $J <$

51. The assignment of the lines of the P and Q branches is more difficult because of strong overlapping with several red-shifted hot band lines.

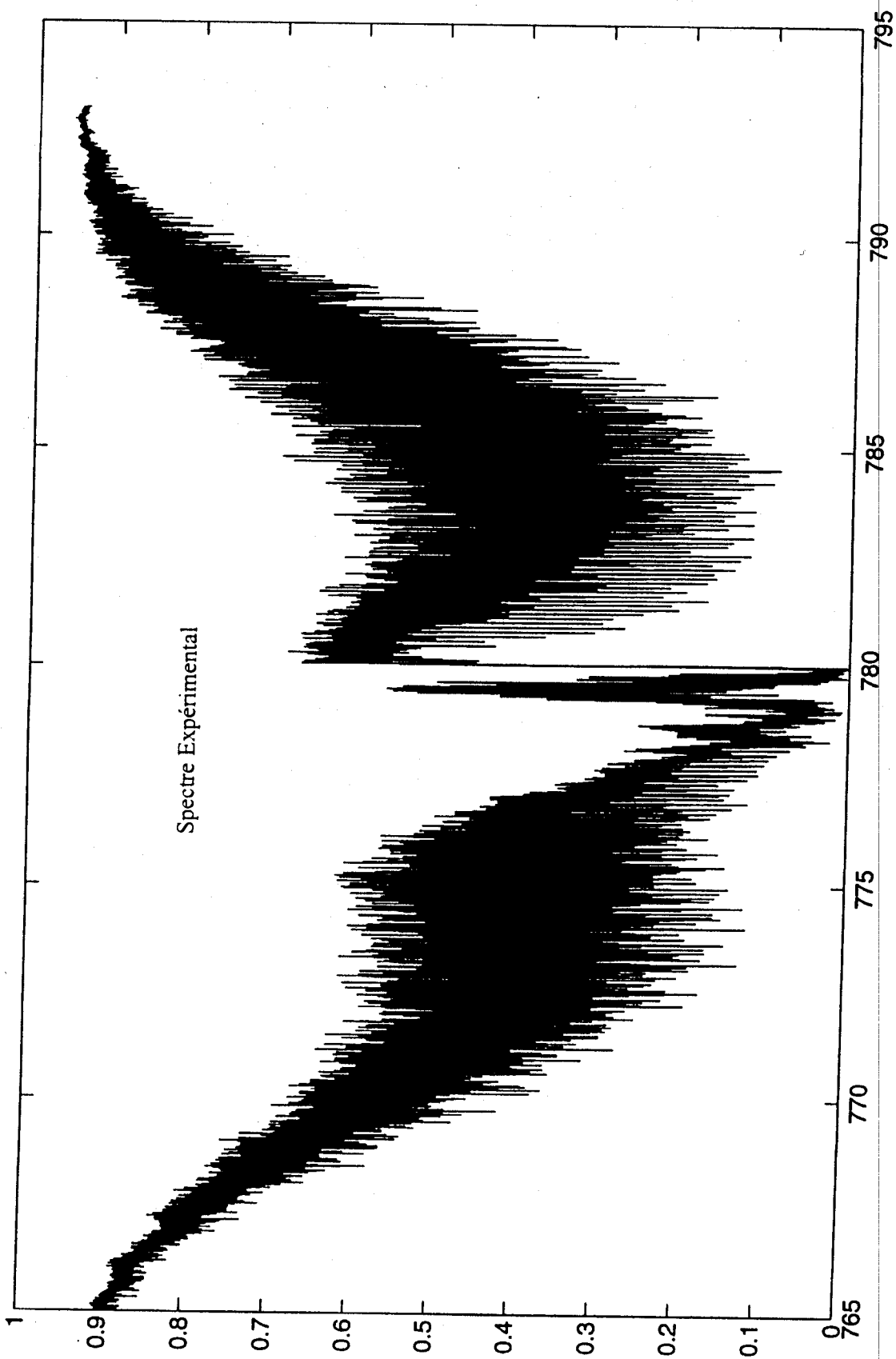
ACKNOWLEDGMENTS

The Région Bourgogne is gratefully acknowledged for the support given to the Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne. H.B. acknowledges support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

REFERENCES

1. H. H. Claassen, G. L. Goodman, J. H. Holloway, and H. Selig, *J. Chem. Phys.* **53**, 341-348 (1970).
2. K. Sabapathy and R. R. Ramasamy, *Indian J. Phys. B* **58**, 464-472 (1984).
3. M. Takami, *J. Chem. Phys.* **84**, 73-77 (1986).
4. G. Guelachvili and K. Narahari Rao, "Handbook of Infrared Standards" Academic Press, Orlando, 1986.
5. J. P. Champion, *Can. J. Phys.* **55**, 1802-1828 (1977).
6. J. P. Champion and G. Pierre, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 255-280 (1980).
7. J. P. Champion, M. Loëte, and G. Pierre, in "Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium," (K. Narahari Rao and A. Weber, Eds.), pp. 339-422. Academic Press, Boston, 1992.
8. V. I. Perevalov, V. G. Tyuterev, and B. I. Zhilinskii, *Dokl. Acad. Nank. SSSR* **263**, 868-872 (1982).
9. V. I. Perevalov, V. G. Tyuterev, and B. I. Zhilinskii, *J. Mol. Spectrosc.* **103**, 147-159 (1984).
10. V. I. Tyuterev, J. P. Champion, G. Pierre, and V. I. Perevalov, *J. Mol. Spectrosc.* **105**, 113-138 (1984).
11. V. I. Tyuterev, J. P. Champion, G. Pierre, V. I. Perevalov, and B. I. Zhilinskii, *J. Mol. Spectrosc.* **117**, 102-118 (1986).
12. V. I. Tyuterev, J. P. Champion, G. Pierre, and V. I. Perevalov, *J. Mol. Spectrosc.* **120**, 49-78 (1986).
13. G. Pierre, M. Loëte, and G. Pierre, *Can. J. Phys.* **65**, 708-714 (1987).
14. M. Badaoui and J. P. Champion, *J. Mol. Spectrosc.* **109**, 402-411 (1985).
15. L. S. Bartell and A. Jin, *J. Mol. Struct.* **118**, 47-52 (1984).

Fig. 15



Bande nu_3 de 80SeF6

pp(torr) pt(torr) l(cm)
0.525 0.525 22.00

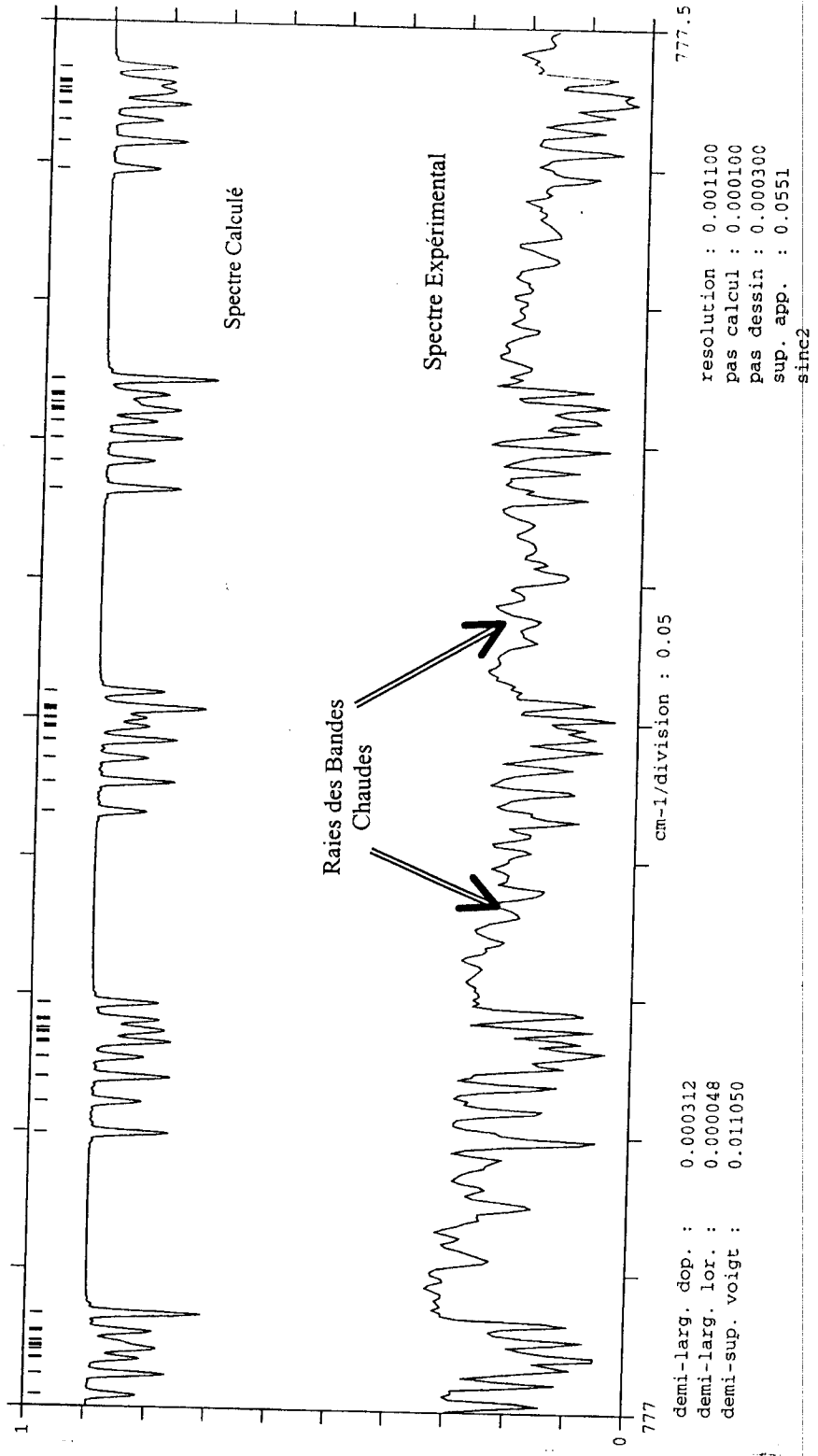
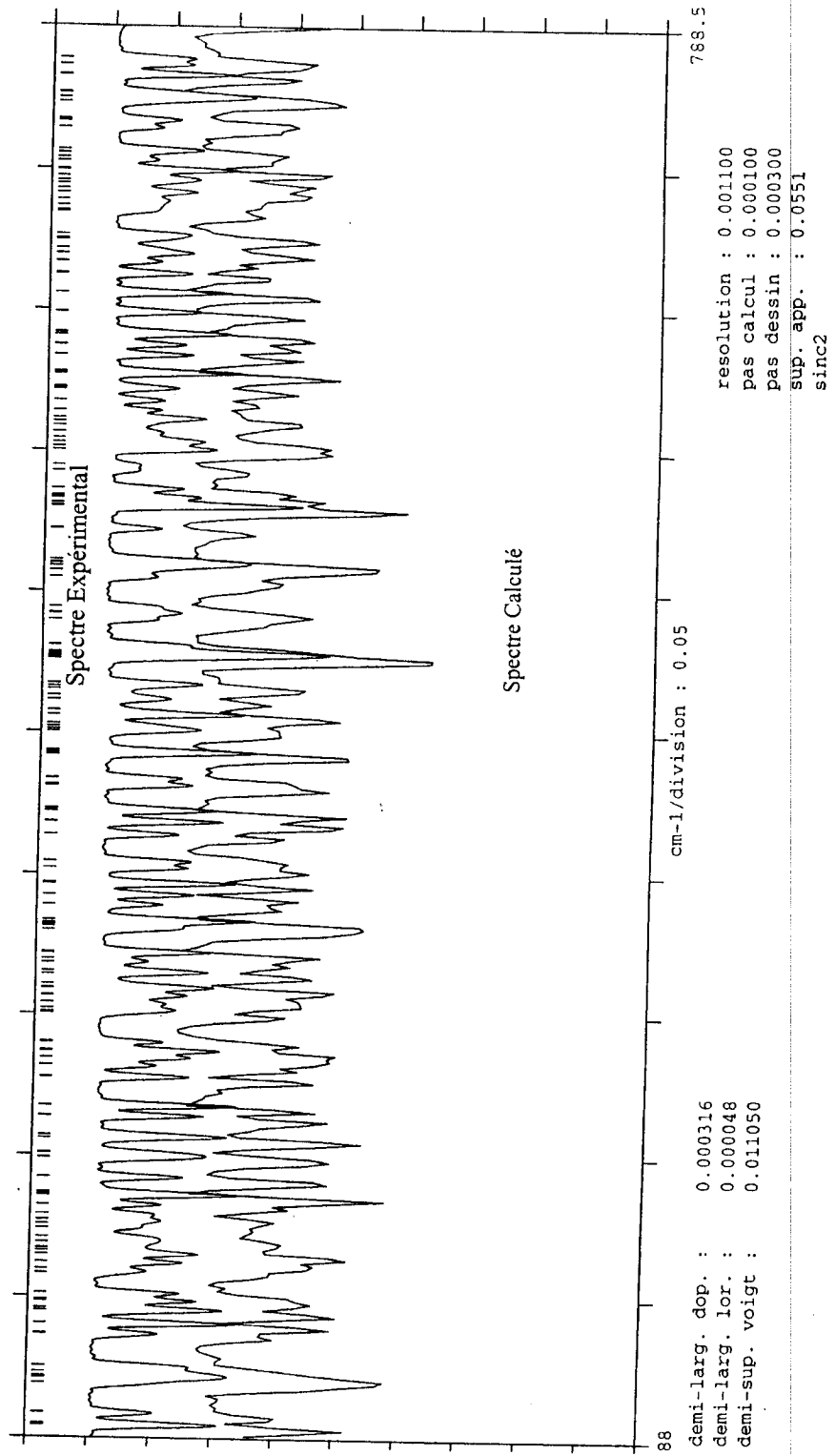


Fig. 16

Fig. 17

Bande nu_3 de $^{80}\text{SeF}_6$

pp(torr) 0.525
Pt(torr) 0.525
l(cm) 22.00



CHAPITRE VII

**ANALYSE DE LA TETRADE DE LA MOLECULE DU $^{28}\text{SiH}_4$
ENTRE 2930 et 3300 cm^{-1}**



INTRODUCTION

Dans ce chapitre, l'analyse du spectre de la tétrade (Combinaison Stretching et Bending) de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$ est présentée.

Le spectre a été enregistré au *Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications (Jussieu, Paris)* avec le spectromètre de Fourier, à très haute résolution.

Plusieurs raies ont été attribuées, en utilisant le Formalisme tétraédrique.



ANALYSIS OF THE INFRARED FOURIER TRANSFORM SPECTRUM OF THE SPECTRA OF SILANE IN THE 2930-3300 cm^{-1} RANGE

M. TERKI-HASSAÏNE^{ac}, CH. CLAVEAU^b, A. VALENTIN^b, AND
G. PIERRE^c.

^a *Département de Physique, Institut des Sciences Exactes, Université de Mostaganem
B.P 227, Mostaganem, 27000 Algérie.*

^b *Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Tour
13, 4 Place Jussieu F-75005 Paris, France.*

^c *Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne UPRES-A 5027 Théorie des Systèmes
Moléculaires et des phénomènes non Linéaires 9, Avenue Alain Savary,
F-21011 Dijon-Cedex France.*

Number of pages : 15

Number of figures : 8

Number of tables : 4



ABSTRACT

The infrared spectrum of $^{28}\text{SiH}_4$ has been recorded between 2930 cm^{-1} and 3300 cm^{-1} using the *Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications* (L. P. M. A.) Fourier transform spectrometer.

The instrumental response function width chosen allows to obtain a Doppler-limited spectrum.

The observed spectrum belongs to the tetrad built with one quantum of stretching mode (ν_1 or ν_3) and one quantum of bending mode (ν_2 or ν_4).

The excited states are formed of 8 vibrational sublevels: $\nu_1 + \nu_2$ (F_1), $\nu_1 + \nu_4$ (F_2), $\nu_2 + \nu_3$ ($F_1 + F_2$) and $\nu_3 + \nu_4$ ($A_1 + E + F_1 + F_2$).

The intricacy of the upper states has been resolved using the variations of the lines strengths between 297 K and the 209 K spectra and the precise knowledge of the ground state.

For the analysis with the vibrational extrapolation method, we use the previous results of the fundamental bending dyad (ν_2/ν_4) and the stretching dyad (ν_1/ν_3) dyads.

The Hamiltonian is expanded through the 6^{th} order of approximation for the ground and the bending states, 5^{th} order for the stretching states and 4^{rd} order for the tetrad states in the Amat-Nielsen classification.

About 1033 data are used in the analysis and the weighted standard deviation obtained is $4.6 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$.

1. INTRODUCTION

Many studies have been devoted to the Spherical-Top molecule SiH_4 (1-20).

The schematic energy diagram of the lower vibrational levels is given on Fig. 1 to present the previous works on this light molecule.

The Ground State has been first investigated in Refs. (1-3) from infrared spectra using the middle resolution.

The analysis of the first polyad (ν_2 / ν_4) in the $10 \mu\text{m}$ region has given a precise knowledge of the ground state (9-12) and of the dyad levels (13-14).

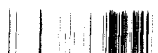
In the 2186 cm^{-1} region, the (ν_1 / ν_3) dyad has been analysed (17, 19) separately rather than in a pentad scheme, as opposed to the methane molecule scheme.

The levels of the triad (1850 cm^{-1} region) $2\nu_2, 2\nu_4, \nu_2 + \nu_4$ and of the triad minus dyad (1000 cm^{-1} region) has been studied and analysed by C. Pierre and al. (16).

The infrared spectrum of the tetrad $3\nu_2, 2\nu_2 + \nu_4, \nu_2 + 2\nu_4, 3\nu_4$ in the 2800 cm^{-1} region could be analyzed by F. Brunet (18).

We present here the analysis of the Infrared Spectrum of the $\nu_1 + \nu_2(E), \nu_1 + \nu_4(F_2), \nu_2 + \nu_3(F_1 + F_2), \nu_3 + \nu_4(A_1 + E + F_1 + F_2)$ tetrad in the $2930\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ range. The Infrared data have been recorded using the Fourier Transform Spectrometer of the "Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France".

The formalism used for interpretation of the spectra was based on the tensorial Hamiltonian developed by Champion and Pierre (21-23), that allowed us to account for the strongest interaction between the four combination bands.



2. EXPERIMENTAL DETAILS

The complex structure of the silane "tetrad" lying close to 3125 cm^{-1} has been analysed from spectra recorded using the "Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications" Fourier transform spectrometer, with the experimental conditions given below.

Spectra	SiH ₄ Pressure	Absorbing path	Temperature
(a)	0.810 torr	20.07 m	296.6 K
(b)	0.231 torr	20.07 m	296.7 K
(c)	0.199 torr	12.07 m	209.0 K

The silane sample has been purchased from *Air liquide Company* with 99.5 % purity.

A White-type multipath cell is used, the gas temperature inside the cell is controlled by a heat-conducting fluid circulating inside the walls, the fluid temperature is monitored within $\pm 0.5\text{K}$ by a twin stages freon cryogenerator. The gas pressure has been measured with a capacitance manometer from Datametries giving an absolute accuracy of 0.5 % of the reading.

The effective response function width is equal to the Doppler width for spectra (a) and (c), while a value of only half the Doppler one has been used for spectrum (b), the maximum path difference being respectively 1.3 meter and 2.6 meters.

The signal to noise ratio is better than 200 even for the highest resolving power spectrum which is used to study almost all the times.

It has been possible to assign observed lines, using the intensity variations with temperature which are correlated to the ground state energy levels population (9, 14) to induce and check the line identifications.

An overview of spectra (b) and (c) is shown on Fig. 2 and the (a) spectrum allows to extend the analysis to higher values of rotational quantum numbers.

3. THEORY

3.1 Hamiltonian:

A Van Vleck contact transformation S (23) is applied to the initial Hamiltonian in order to isolate the Ground State, the Bending and the Stretching dyads and also, the tetrad interacting states (1001) , (0011) , (1100) and (0110) according to:

$$\tilde{H} = e^{iS} H e^{-iS} \quad [1]$$

where S is a Hermitian operator so that e^{iS} is unitary.

The aim of the Van Vleck transformation is to introduce appropriate basis functions in which \tilde{H} has a completely diagonal or block-diagonal form.

This resulting effective Hamiltonian for the vibrational ground and $\nu_1 + \nu_2(E)/\nu_1 + \nu_4(F_2)/\nu_2 + \nu_3(F_1 + F_2)/\nu_3 + \nu_4(A_1 + E + F_1 + F_2)$ upper states has been expressed in the tetrahedral tensorial formalism introduced by Champion and Pierre (21-23).

It can be written as:

$$\tilde{H} = \tilde{H}_{\{G,S\}} + \tilde{H}_{\{\nu_2/\nu_4\}} + \tilde{H}_{\{\nu_3/\nu_1\}} + \tilde{H}_{\{\nu_4+\nu_1/\nu_4+\nu_3/\nu_2+\nu_1/\nu_2+\nu_3\}} \quad [2]$$

The ground state term $\tilde{H}_{\{G,S\}}$ developed through sixth order, contains only pure rotational operators in $q^0 J^\Omega$ and can be written as :

$$\tilde{H}_{\{G,S\}} = \sum \tilde{t}_0^{\Omega(K,A_1)} T_0^{\Omega(K,A_1)} = \sum \beta \tilde{t}_0^{\Omega(K,A_1)} R^{\Omega(K,A_1)} \quad [3]$$

$\tilde{H}_{\{\nu_2/\nu_4\}}$ and $\tilde{H}_{\{\nu_3/\nu_1\}}$ are developed through sixth and fifth order of approximation respectively in the Amat-Nielsen classification, and contains rovibrational terms in $q^2 J^\Omega$.

($q^2 = q_i q_j$ $i, j = 2$ or 4 for ν_2/ν_4 and $i, j = 1$ or 3 for ν_3/ν_1).

$$\tilde{H}_{\{\nu_2/\nu_4\}} = \sum \tilde{t}_{2,2}^{\Omega(K,n\Gamma)} T_{2,2}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} + \sum \tilde{t}_{2,4}^{\Omega(K,n\Gamma)} T_{2,4}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} + \sum \tilde{t}_{4,4}^{\Omega(K,n\Gamma)} T_{4,4}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad [4]$$

$$\tilde{H}_{\{\nu_3/\nu_1\}} = \sum \tilde{t}_{3,3}^{\Omega(K,n\Gamma)} T_{3,3}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} + \sum \tilde{t}_{1,3}^{\Omega(K,n\Gamma)} T_{1,3}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} + \sum \tilde{t}_{1,1}^{\Omega(K,n\Gamma)} T_{1,1}^{\Omega(K,n\Gamma)\Gamma_1\Gamma_2} \quad [5]$$

The $\tilde{H}_{\{\text{Tetrad}\}}$ is extended through the fourth order and contains rovibrational terms $q^4 J^\Omega$.

$$\begin{aligned}
 \tilde{H}_{\{\text{Tetrad}\}} = & \sum \tilde{t}_{\{41,41\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} T_{\{41,41\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} + \sum \tilde{t}_{\{41,43\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} T_{\{41,43\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} \\
 & + \sum \tilde{t}_{\{41,21\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} T_{\{41,21\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} + \sum \tilde{t}_{\{41,23\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} T_{\{41,23\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} \\
 & + \sum \tilde{t}_{\{43,43\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} T_{\{43,43\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} + \sum \tilde{t}_{\{43,21\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} T_{\{43,21\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} \\
 & + \sum \tilde{t}_{\{43,23\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} T_{\{43,23\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} + \sum \tilde{t}_{\{21,21\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} T_{\{21,21\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} \\
 & + \sum \tilde{t}_{\{21,23\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} T_{\{21,23\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} + \sum \tilde{t}_{\{23,23\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} T_{\{23,23\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} .
 \end{aligned} \tag{6}$$

Where $T_{\{s_1s_2,s_3s_4\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}}$ (with $s_1s_2, s_3s_4 \in \{12, 23, 34, 14\}$) is a rovibrational operator obtained by coupling rotational and vibrational operators :

$$T_{\{s_1s_2,s_3s_4\}}^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} = \beta (R^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}} \times (-1)^K V_{\{s_1s_2,s_3s_4\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)})^{(A_1)} \tag{7}$$

The rotational operator $R^{\Omega(K,n\Gamma)_{\Gamma_1\Gamma_2}}$ is obtained by tensorial coupling of elementary rotational operators Ω , and the vibrational operator $(-1)^K V_{\{s_1s_2,s_3s_4\}}^{\Gamma_1\Gamma_2(\Gamma)}$ is obtained by tensorial coupling of s_1s_2 elementary creation operators and s_3s_4 elementary annihilation operators (23).

$$\begin{aligned}
 \beta = 1 \text{ if } (K, \Gamma) \neq (0, A_1) \\
 \beta = [\Gamma_1]^{1/2} \left(-\frac{3^{1/2}}{4}\right)^{2/2} \text{ if } (K, \Gamma) = (0, A_1)
 \end{aligned} \tag{8}$$

The value of $[\Gamma_1]$ is the dimension of the representation, for details see Refs. (23).

The rovibrational effective Hamiltonien for a given state denoted by $\langle v \rangle$, is given by:

$$H^{\langle v \rangle} = P^{\langle v \rangle} \tilde{H} P^{\langle v \rangle} \tag{9}$$

Where $P^{\langle v \rangle}$ is the projection operator on the vibrational Hilbert subspace $\langle v \rangle$.

The effective Hamiltonian for the ground vibrational state is given by:

$${}^{eff} \tilde{H}^{(GS)} = P^{(GS)} \tilde{H}_{\{GS\}} P^{(GS)} = \tilde{H}_{\{GS\}}^{(GS)} \quad [10]$$

The effective Hamiltonian for the tetrad is written as:

$${}^{eff} \tilde{H}^{(Tetrad)} = \tilde{H}_{\{GS\}}^{(Tetrad)} + \tilde{H}_{\{\nu_2/\nu_4\}}^{(Tetrad)} + \tilde{H}_{\{\nu_1/\nu_3\}}^{(Tetrad)} + \tilde{H}_{\{Tetrad\}}^{(Tetrad)} \quad [11]$$

3.2 Intensity:

The intensity of rovibrational absorption transitions is given as (24):

$$S_{if} = \frac{8\pi^3}{hcQ} L \frac{T_0}{T} \nu_{if} e^{-\frac{E_i}{hcKT}} (1 - e^{-\frac{h\nu_{if}}{hcKT}}) g_{ci} \left| \langle \Psi_i | \mu_\alpha | \Psi_f \rangle \right|^2 \quad [12]$$

with:

$$\mu_\alpha = \sum \mu_{\{s_1 s_2, s_3 s_4\}}^{\Omega(K, n\Gamma) \Gamma_1 \Gamma_2} (R^{\Omega(K, n\Gamma)} \times \varepsilon V_{s_1 s_2, s_3 s_4}^{\Gamma_1 \Gamma_2 (\Gamma_\nu)})_\alpha^{(F_2)} \quad [13]$$

g_{ci} is the statistical weight of the transition involving rovibrational and spin degeneracy.

$g_{ci} = 5, 5, 2, 3, 3$ for $C_i = A_1, A_2, E, F_1, F_2$.

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

$\langle \Psi_i | \mu_\alpha | \Psi_f \rangle$ is the matrix element of the dipole moment operator in the eigenfunctions of the Hamiltonian.

$\mu_{\{s_1 s_2, s_3 s_4\}}^{\Omega(K, n\Gamma) \Gamma_1 \Gamma_2}$ is the parameter of the dipole moment.

L : Loschmidt constant equal to $2.686754 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-1}$.

Q : partition factor.

3.3 Ambiguity:

Perevalov et al. (25, 26) have shown that different unitary transformations of the effective Hamiltonian can be considered. These transformations change the eigenfunctions of the Hamiltonian but do not change the eigenvalues:

$${}^{eff} \tilde{H} = e^{iS} {}^{eff} \tilde{H} e^{-iS} = \sum \tilde{H}_{\{s_1 s_2, s_3 s_4\}}^{\Omega(K, n\Gamma) \Gamma_1 \Gamma_2} T_{\{s_1 s_2, s_3 s_4\}}^{\Omega(K, n\Gamma) \Gamma_1 \Gamma_2} \quad [14]$$

With

$$S = \sum S_{\{s_1 s_2, s_3 s_4\}}^{\Omega(K, n \Gamma) F_1 F_2} (R^{\Omega(K, n \Gamma)} \times {}^e V_{\{s_1 s_2, s_3 s_4\}}^{F_1 F_2 (F_3)})^{(A_1)} \quad [15]$$

These transformations keep the operator form and eigenvalues unaltered but change the value of its parameters, according to:

$$\tilde{t} = \tilde{t}_k + \sum_{i,j} C_{ijk}^T S_i^T \tilde{t}_j + \dots \quad [16]$$

Where the coefficients C_{ijk} may be determined from the calculation of commutators of the type

$[S_i, T_k]$ for details see Refs. (25-29). In this case the number of operator S_j is 5 at the first order

$$(S_{12,34}^{0(0A_1)EE}, S_{14,23}^{0(0A_1)F_2F_2}, S_{14,34}^{0(0A_1)F_2F_2}, S_{23,34}^{0(0A_1)F_2F_2}, S_{23,34}^{0(0A_1)F_1F_1}).$$

The study of Eq. [16], allows to determined the ambiguities in the determination of the effectif parameters (20, 30).

The results of this study show that some Hamiltonian parameters are not spectroscopic constants and cannot be determined from experimental data in a unique way.

4. ANALYSIS

The “ temperature controlled “ rotational assignments have been performed from spectra (b) and (c) which a selected spectral range is presented on Fig. 4.

As one can notice, the improved resolving power of the spectrometer used for room temperature spectrum is balanced by the lower Doppler width due to low temperature and thus the recorded line widths are very close.

For rotational assignments, we have applied a method described in Ref. (31).

The intensity of a transition from level E_0 to level E can be expressed as:

$$S(T) \approx A(T) e^{\left(\frac{hcE_0}{KT}\right)} \quad \text{if } E \gg E_0 \quad [17]$$

Where

$$E_0 \approx \beta_0 J(J+1) \quad [18]$$

$A(T)$ is a well-known function of T (31).

The natural logarithm of the intensity, for a given line at temperatures T_1 and T_2 , is:

$$\ln \frac{S(T_1)}{S(T_2)} = \ln \frac{A_1(T_1)}{A_2(T_2)} + \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \frac{hc}{K} \beta_0 J(J+1) \quad [19]$$

The $A_1(T_1)/A_2(T_2)$ ratio is independent of J , and the $S(T_1)/S(T_2)$ ratio uniquely determines the J values of the lower level of the transition.

In Fig. 3, we show a plot of $\ln(S(T_1)/S(T_2))$ as a function of $J(J+1)$ for assigned manifolds of the $P(J)$ branch with $J \in [5, 14]$. Intensity ratios have been obtained directly from measurement of the depths of the corresponding lines on the two spectra.

The theoretical slope is determined as:

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \frac{hc}{K} \beta_0 = -0.0058 \quad [20]$$

with $\beta_0 = 2.86 \text{ cm}^{-1}$, $T_1 = 296.7 \text{ K}$ and $T_2 = 209 \text{ K}$.

In Fig. 3, we notice that the experimental slope -0.0053 is nearly equal to the theoretical slope.

This approach, (see Fig. 4), has permitted us to assign rotational quantum numbers of lower states.

In the $^{28}\text{SiH}_4$ spectra, we notice the sixth degenerated cluster (A_1F_1E , A_2F_2E , F_1F_2 : rotation around the S_4 axis), easily identifiable, the relative intensity of A_i , F_i and E symmetry is equal respectively to 5, 3 and 2 for the SiH_4 molecule.

The number of vibrational sublevels in the excited states is 8 and the total vibrational degeneracy is equal 20.

The spectrum was analysed and the lines were fitted using the vibrational extrapolation method (Fig. 5, 6)

within the polyad band scheme. The analysis was made up to $J = 18$ for the tetrad data.

Because the accuracy of the experimental data are better than those of the model, we use the weighted

least-squares procedure. The weight ω_i of each set of data is equal to the inverse of the square of the

estimated accuracy Δ_i (33):

$$\omega_i = \frac{1}{\Delta_i^2} \quad [21]$$

with

$$\Delta_i^2 = (\Delta_i^{th})^2 + (\Delta_i^{exp})^2 \quad [22]$$

The accuracy of the Hamiltonian model is considered to have the same magnitude as the energy

contribution of the neglected terms (32). In this analysis, the third order of the H^{tetrad} part is neglected.

For the Hamiltonian of tetrad, the energy contribution is estimated to have the magnitude:

$$\Delta_i^{th} = P_{neglected} \times J^3 = 1 \times 10^{-5} J^3 \text{ cm}^{-1} \quad [23]$$

where we choose the value:

$$P_{neglected} = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \quad [24]$$

The experimental relative accuracy of lines in the observed spectrum is estimated as:

$$\Delta_i^{exp} = 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad [25]$$

In order to minimise a dimensionless Q number in the least-squares procedure,

$$Q = \sum_i \frac{(f_i^{obs} - f_i^{cal})^2}{\Delta_i^2} \quad [26]$$

100 parameters of the tetrad were determined for the fourth order expansions of the Hamiltonian.

The parameters are listed in Table 1. Five parameters ($t_{12,23}^{(1,0F_1)EF_1}$, $t_{12,23}^{(1,0F_1)EF_2}$, $t_{14,34}^{(1,0F_1)F_2E}$, $t_{23,23}^{(1,0F_1)F_1F_1}$, $t_{23,23}^{(1,0F_1)F_1F_2}$) are fixed in response to the ambiguity in the parameter determination.

About 1033 calculated transitions were assigned to observed lines and used in the analysis.

The rovibrational energy levels are obtained by diagonalizing the effective Hamiltonian.

Fig. 7 shows reduced energy scheme obtained by subtracting the scalar terms.

All the rovibrational levels calculated, up to $J = 20$ are drawn. This figure provides a very convenient energy diagram in order to illustrate the interactions in the excited states.

$$E_{red}^{(tetrad)}(J, C, \alpha) = E^{(tetrad)}(J, C, \alpha) - \sum_{\Omega} t_0^{\Omega(0, A_1)} (J(J+1))^{\Omega/2} \quad [27]$$

Where $E^{(tetrad)}(J, C, \alpha)$ is the eigenvalue of the effective Hamiltonian.

$J C \alpha$ designates the α^{th} eigenvalue J, C block.

In Fig. 8, we show the reduced energy levels of the observed lines of the tetrad band.

We have listed in Tables 2 and 3 some statistical results of the least-squares analysis. We find the number of assignments for each sublevels and for each J value, we give the number of experimental data, the partial standard deviation, the algebraic mean value of the residuals and finally the cumulated weighted standard deviation.

The calculated line strengths are obtained using an expansion of the dipole moment through the first order. The values of the parameters are given in Table 4 in arbitrary units. These parameters have been determined only by searching manually to reproduce most of the observed lines.

5. CONCLUSION

Many lines of vibrational levels of $\nu_3 + \nu_4$ and $\nu_1 + \nu_4$ has been assigned. In opposite the assignments lines of vibrational levels $\nu_1 + \nu_2$ and $\nu_2 + \nu_3$ is more difficult, only few lines have been assigned (Table 2), because on the one hand, the $\nu_1 + \nu_2$ band is not infrared active, on the other hand, the line intensity of vibrational levels of $\nu_2 + \nu_3$ band is small (Table 4).

If we could used the (infrared-infrared) or (infrared-Raman) double-resonance technique with one photon in the ν_2 / ν_4 region and one other in the ν_1 / ν_3 region, we probably could reach levels that could help us to assign new lines in these spectra. Preliminary calculations should be done.

Using the result of analysis it is possible to assign many lines of the hot bands tetrad minus bending dyad (34).

ACKNOWLEDGMENTS

The author M. TERKI-HASSAÏNE thank C. WENGER for his invaluable assistance, C. PIERRE and J. C. HILICO for helpful discussions. The “*Région Bourgogne*” is gratefully acknowledged for the support given to the “*Laboratoire de Physique de l’Université de Bourgogne*”



REFERENCES

- (1) M. DANG-NHU, G. PIERRE AND R. SAINT-LOUP, *Mol. Phys.* **28**, 447-456 (1974).
- (2) G. PIERRE, G. GUELACHVILI, AND C. AMIOT, *J. Phys. (Paris)* **36**, 487-492(1975).
- (3) I. OZIER, R. M. LEES AND M. C. L. GERRY, *Canad. J. Phys.* **54**, 1094-1105 (1976).
- (4) A. CABANA, D. L. GRAY, I. MILLS AND A. G. ROBIETTE, *J. Mol. Spectrosc.* **66**, 174-176 (1977).
- (5) A. CABANA, D. L. GRAY, A. G. ROBIETTE AND G. PIERRE, *Mol. Phys.* **36**, 1503-1516 (1978).
- (6) A. OWYOUNGW, P. ESHRICK, A. G. ROBIETTE AND R. S. MCDOWELL, *J. Mol. Spectrosc.* **86**, 209-215 (1981).
- (7) M. TAKAMI, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 250-252 (1982).
- (8) G. PIERRE, J. P. CHAMPION, D. N. KOZLOV AND V. V. SMIRNOV, *J. Phys. (Paris)* **43**, 1429-1436 (1982).
- (9) G. PIERRE, A. VALENTIN AND L. HENRY, *Canad. J. Phys.* **62**, 254-259 (1984).
- (10) K. BOUZOUBA, *Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Dijon*, (1984).
- (11) B. LAVOREL, R. SAINT LOUP, G. PIERRE AND H. BERGER, *J. Phys. Lett. (Paris)* **45**,L 295-300 (1984).
- (12) M. OLDANI, A. BAUDER AND A. G. ROBIETTE, *J. Mol. Spectrosc.* **117**, 60-68 (1986).
- (13) G. PIERRE, A. VALENTIN AND L. HENRY, *Canad. J. Phys.* **64**, 341-350 (1986).
- (14) M. OLDANI, A. BAUDER AND G. PIERRE, *J. Mol. Spectrosc.* **117**, 435-443 (1986).
- (15) H. PRINZ, W. A. KREINER AND G. PIERRE, *Can. J. Phys.* **68**, 551-562 (1990).
- (16) C. PIERRE, G. PIERRE, A. VALENTIN AND G. GUELACHVILI, *Unpublished*.
- (17) B. LAVOREL, G. MILLOT, Q. L. KOU, G. GUELACHVILI, K. BOUZOUBA, P. LEPAGE, VL. G. TYUTEREV AND G. PIERRE, *J. Mol. Spectrosc.* **143**, 35-49 (1990).
- (18) F. BRUNET, *PhD Thèse, Université, Dijon*, (1991).
- (19) A. BOUTAHAR, L. TOUZANI, M. LOËTE, G. MILLOT AND B. LAVOREL *J. Mol. Spectrosc.* **169**, 38-57 (1995).
- (20) J. Y. ISRAËL, *Rapport de D.E.A, Université de Dijon* (1995).
- (21) J. P. CHAMPION, *Can. J. Phys.* **55**, 1802-1828 (1977).
- (22) J. P. CHAMPION AND G. PIERRE, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 255-280 (1980).



- (23) J. P. CHAMPION, M. LOËTE AND G. PIERRE, in "*Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium*," (K. NARAHARI RAO and A. WEBER Eds), pp.339-422, Academic Press, Boston, (1992).
- (24) M. LOËTE, *Thèse, Université, Dijon*, 1984.
- (25) V. I. PEREVALOV, V. G. TYUTEREV AND B. I. ZHILINSKII, *Dokl. Acad. Nank. SSSR* **263**, 868-872 (1982).
- (26) V. I. PEREVALOV, V. G. TYUTEREV AND B. I. ZHILINSKII, *J. Mol. Spectrosc.* **103**, 147-159 (1984).
- (27) V. I. PEREVALOV, V. G. TYUTEREV AND B. I. ZHILINSKII, *Chem. Phys. Lett.* **104**, 455 (1984).
- (28) V. I. PEREVALOV, V. G. TYUTEREV AND B. I. ZHILINSKII, *J. Mol. Spectrosc.* **111**, 1 (1985).
- (29) C. PIERRE, M. LOËTE AND G. PIERRE, *Can. J. Phys.* **65**, 708-714 (1987).
- (30) Communication Private with C. PIERRE.
- (31) G. PIERRE, J. C. HILICO, C. BERGH AND J. P. MAILLARD, *J. Mol. Spectrosc.* **82**, 379-393 (1980).
- (32) F. BRUNET, G. PIERRE AND H. BÜRGER, *J. Mol. Spectrosc.* **140**, 237-251 (1990).
- (33) M. BADAoui AND J. P. CHAMPION, *J. Mol. Spectrosc.* **109**, 402-411 (1985).
- (34) M. TERKI-HASSAÏNE AND al, *to be publish*.



TABLE 1 Tetrad Parameters of SiH₄.

$t_{S_1S_2, S_3S_4}^{(K,n)\Gamma_1\Gamma_2}$	Value(Standard Deviation) in cm^{-1} Fourth Order
$t_{12,12}^{0(0,0A_1)EE}$	-4.8579(93)
$t_{12,12}^{2(0,0A_1)EE}$	$8.306(75) \times 10^{-2}$
$t_{12,12}^{2(2,0E)EE}$	$-3.866(52) \times 10^{-2}$
$t_{12,14}^{1(1,0F_1)EF_2}$	$2.267(79) \times 10^{-1}$
$t_{12,14}^{2(2,0F_2)EF_2}$	$-1.251(79) \times 10^{-2}$
$t_{12,23}^{1(1,0F_1)EF_1}$	8.1719×10^{-2} **
$t_{12,23}^{2(2,0F_2)EF_1}$	$2.09(10) \times 10^{-2}$
$t_{12,23}^{1(1,0F_1)EF_2}$	1.1909×10^0 **
$t_{12,23}^{2(2,0F_2)EF_2}$	$5.613(87) \times 10^{-2}$
$t_{12,34}^{2(2,0E)EA_1}$	$-4.825(97) \times 10^{-2}$
$t_{12,34}^{0(0,0A_1)EE}$	6.104(20)
$t_{12,34}^{2(0,0A_1)EE}$	$2.648(96) \times 10^{-2}$
$t_{12,34}^{2(2,0E)EE}$	$-3.30(12) \times 10^{-2}$
$t_{12,34}^{1(1,0F_1)EF_1}$	$9.50(16) \times 10^{-1}$
$t_{12,34}^{2(2,0F_2)EF_1}$	$2.32(14) \times 10^{-2}$
$t_{12,34}^{1(1,0F_1)EF_2}$	$1.56(14) \times 10^{-1}$
$t_{12,34}^{2(2,0F_2)EF_2}$	$-1.09(16) \times 10^{-2}$
$t_{14,14}^{0(0,0A_1)F_2F_2}$	-4.4003(24)
$t_{14,14}^{1(1,0F_1)F_2F_2}$	$-2.74(21) \times 10^{-2}$
$t_{14,14}^{2(0,0A_1)F_2F_2}$	$-6.18(20) \times 10^{-3}$
$t_{14,14}^{2(2,0E)F_2F_2}$	$1.306(31) \times 10^{-2}$
$t_{14,14}^{2(2,0F_2)F_2F_2}$	$-1.004(32) \times 10^{-2}$
$t_{14,23}^{1(1,0F_1)F_2F_1}$	$8.02(15) \times 10^{-1}$
$t_{14,23}^{2(2,0E)F_2F_1}$	$-1.05(11) \times 10^{-2}$
$t_{14,23}^{2(2,0F_2)F_2F_1}$	$6.36(13) \times 10^{-2}$
$t_{14,23}^{0(0,0A_1)F_2F_2}$	4.469(14)
$t_{14,23}^{1(1,0F_1)F_2F_2}$	$0.063(124) \times 10^{-3}$

TABLE 1-Continued

$t_{S_1S_2,S_3S_4}^{2Q(K,nI)F_1F_2}$	Value(Standard Deviation) in cm^{-1} Fourth Order
$t_{14,23}^{2(0,0A_1)F_2F_2}$	$-2.737(68) \times 10^{-2}$
$t_{14,23}^{2(2,0E)F_2F_2}$	$+2.96(12) \times 10^{-2}$
$t_{14,23}^{2(2,0F_2)F_2F_2}$	$-2.68(14) \times 10^{-2}$
$t_{14,34}^{2(2,0F_2)F_2A_1}$	$1.414(58) \times 10^{-2}$
$t_{14,34}^{1(1,0F_1)F_2E}$	$1.6352 \times 10^{-1**}$
$t_{14,34}^{2(2,0F_2)F_2E}$	$-9.4(6.5) \times 10^{-4}$
$t_{14,34}^{1(1,0F_1)F_2F_1}$	$3.107(25) \times 10^{-1}$
$t_{14,34}^{2(2,0E)F_2F_1}$	$4.13(76) \times 10^{-3}$
$t_{14,34}^{2(2,0F_2)F_2F_1}$	$4.437(52) \times 10^{-2}$
$t_{14,34}^{0(0,0A_1)F_2F_2}$	$-6.194(19) \times 10^{-1}$
$t_{14,34}^{1(1,0F_1)F_2F_2}$	$-4.027(47) \times 10^{-1}$
$t_{14,34}^{2(0,0A_1)F_2F_2}$	$5.97(42) \times 10^{-3}$
$t_{14,34}^{2(2,0E)F_2F_2}$	$5.01(71) \times 10^{-3}$
$t_{14,34}^{2(2,0F_2)F_2F_2}$	$-4.54(55) \times 10^{-3}$
$t_{23,23}^{0(0,0A_1)F_1F_1}$	$-8.1888(79)$
$t_{23,23}^{1(1,0F_1)F_1F_1}$	$2.3225 \times 10^{-1**}$
$t_{23,23}^{2(0,0A_1)F_1F_1}$	$2.306(54) \times 10^{-2}$
$t_{23,23}^{2(2,0E)F_1F_1}$	$-1.07(10) \times 10^{-2}$
$t_{23,23}^{2(2,0F_2)F_1F_1}$	$-6.82(80) \times 10^{-3}$
$t_{23,23}^{1(1,0F_1)F_1F_2}$	$5.7038 \times 10^{-2**}$
$t_{23,23}^{2(2,0E)F_1F_2}$	$1.701(34) \times 10^{-2}$
$t_{23,23}^{2(2,0F_2)F_1F_2}$	$9.57(59) \times 10^{-3}$
$t_{23,23}^{0(0,0A_1)F_2F_2}$	$-8.1154(51)$
$t_{23,23}^{1(1,0F_1)F_2F_2}$	$4.412(45) \times 10^{-1}$
$t_{23,23}^{2(0,0A_1)F_2F_2}$	$-3.23(35) \times 10^{-3}$
$t_{23,23}^{2(2,0E)F_2F_2}$	$2.913(43) \times 10^{-2}$
$t_{23,23}^{2(2,0F_2)F_2F_2}$	$-3.18(58) \times 10^{-3}$
$t_{23,34}^{1(1,0F_1)F_1A_1}$	$3.14(95) \times 10^{-2}$

TABLE 1-Continued

$t_{s_1 s_2, s_3 s_4}^{\Omega(K, n \Gamma) \Gamma_1 \Gamma_2}$	Value(Standard Deviation) in cm^{-1} Fourth Order
$t_{23,34}^{1(1,0F_1)F_1E}$	$-6.15(99) \times 10^{-2}$
$t_{23,34}^{2(2,0F_2)F_1E}$	$2.235(95) \times 10^{-2}$
$t_{23,34}^{0(0,0A_1)F_1F_1}$	$8.069(11)$
$t_{23,34}^{1(1,0F_1)F_1F_1}$	$-4.388(75) \times 10^{-1}$
$t_{23,34}^{2(0,0A_1)F_1F_1}$	$0.06(54) \times 10^{-3}$
$t_{23,34}^{2(2,0E)F_1F_1}$	$-3.365(85) \times 10^{-2}$
$t_{23,34}^{2(2,0F_2)F_1F_1}$	$2.204(91) \times 10^{-2}$
$t_{23,34}^{1(1,0F_1)F_1F_2}$	$-2.100(93) \times 10^{-1}$
$t_{23,34}^{2(2,0E)F_1F_2}$	$-5.0(8.5) \times 10^{-4}$
$t_{23,34}^{2(2,0F_2)F_1F_2}$	$-8.97(97) \times 10^{-3}$
$t_{23,34}^{2(2,0F_2)F_2A_1}$	$-2.059(99) \times 10^{-2}$
$t_{23,34}^{1(1,0F_1)F_2E}$	$2.60(13) \times 10^{-1}$
$t_{23,34}^{2(2,0F_2)F_2E}$	$1.280(82) \times 10^{-2}$
$t_{23,34}^{1(1,0F_1)F_2F_1}$	$5.43(91) \times 10^{-2}$
$t_{23,34}^{2(2,0E)F_2F_1}$	$4.57(68) \times 10^{-3}$
$t_{23,34}^{2(2,0F_2)F_2F_1}$	$-2.338(86) \times 10^{-2}$
$t_{23,34}^{0(0,0A_1)F_2F_2}$	$3.576(12)$
$t_{23,34}^{1(1,0F_1)F_2F_2}$	$8.72(75) \times 10^{-2}$
$t_{23,34}^{2(0,0A_1)F_2F_2}$	$-4.93(46) \times 10^{-3}$
$t_{23,34}^{2(2,0E)F_2F_2}$	$-1.972(81) \times 10^{-2}$
$t_{23,34}^{2(2,0F_2)F_2F_2}$	$1.006(98) \times 10^{-2}$
$t_{34,34}^{0(0,0A_1)A_1A_1}$	$-3.1792(33)$
$t_{34,34}^{2(0,0A_1)A_1A_1}$	$-9.31(68) \times 10^{-3}$
$t_{34,34}^{2(2,0E)A_1E}$	$-4.02(35) \times 10^{-3}$
$t_{34,34}^{1(1,0F_1)A_1F_1}$	$-9.61(24) \times 10^{-2}$
$t_{34,34}^{2(2,0F_2)A_1F_2}$	$3.06(30) \times 10^{-3}$
$t_{34,34}^{0(0,0A_1)EE}$	$-6.1449(44)$
$t_{34,34}^{2(0,0A_1)EE}$	$9.48(42) \times 10^{-3}$

TABLE 1-Continued

$t_{S_1S_2, S_3S_4}^{2(K,nI)F_1F_2}$	Value(Standard Deviation) in cm^{-1} Fourth Order
$t_{34,34}^{2(2,0E)EE}$	$-1.069(50) \times 10^{-2}$
$t_{34,34}^{1(1,0F_1)EF_1}$	$5.17(22) \times 10^{-2}$
$t_{34,34}^{2(2,0F_2)EF_1}$	$9.04(36) \times 10^{-3}$
$t_{34,34}^{1(1,0F_1)EF_2}$	$-5.30(16) \times 10^{-2}$
$t_{34,34}^{2(2,0F_2)EF_2}$	$-1.17(35) \times 10^{-3}$
$t_{34,34}^{0(0,0A_1)F_1F_1}$	$-6.7069(32)$
$t_{34,34}^{1(1,0F_1)F_1F_1}$	$-2.599(26) \times 10^{-1}$
$t_{34,34}^{2(0,0A_1)F_1F_1}$	$6.67(30) \times 10^{-3}$
$t_{34,34}^{2(2,0E)F_1F_1}$	$-1.575(55) \times 10^{-2}$
$t_{34,34}^{2(2,0F_2)F_1F_1}$	$1.90(64) \times 10^{-3}$
$t_{34,34}^{1(1,0F_1)F_1F_2}$	$-6.45(17) \times 10^{-2}$
$t_{34,34}^{2(2,0E)F_1F_2}$	$5.51(21) \times 10^{-3}$
$t_{34,34}^{2(2,0F_2)F_1F_2}$	$-9.95(41) \times 10^{-3}$
$t_{34,34}^{0(0,0A_1)F_2F_2}$	$-4.7453(19)$
$t_{34,34}^{1(1,0F_1)F_2F_2}$	$1.669(24) \times 10^{-1}$
$t_{34,34}^{2(0,0A_1)F_2F_2}$	$3.35(26) \times 10^{-3}$
$t_{34,34}^{2(2,0E)F_2F_2}$	$2.11(44) \times 10^{-3}$
$t_{34,34}^{2(2,0F_2)F_2F_2}$	$-7.22(48) \times 10^{-3}$

** Fixed in response to the ambiguity in the determination of parameters.

TABLE 2 Number of assignments for each sublevel with standard deviation.

Number of data has reached a sublevel	Vibrational sublevels	Cumulated St.dev. $\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
4	$\nu_1 + \nu_2(E)$	0.3
195	$\nu_1 + \nu_4(F_2)$	6.0
7	$\nu_2 + \nu_3(F_1)$	1.6
19	$\nu_2 + \nu_3(F_2)$	4.0
4	$\nu_3 + \nu_4(A_1)$	2.7
75	$\nu_3 + \nu_4(E)$	3.7
335	$\nu_3 + \nu_4(F_1)$	4.8
394	$\nu_3 + \nu_4(F_2)$	3.6

TABLE 3 Statistical results of the tetrad.

J	Number of Data	Model accuracy $\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	Cumulated number of data	Standard deviation $\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	Cumulated st.dev. $\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
0	1	0	1	2.9	2.9
1	10	0.01	11	4.6	4.5
2	26	0.08	37	2.5	3.3
3	43	0.27	80	1.4	2.8
4	60	0.64	140	2.9	2.8
5	86	1.25	226	5.3	3.0
6	107	2.16	333	7.7	3.1
7	106	3.43	439	36.8	4.2
8	92	5.12	531	21.0	4.4
9	99	7.29	630	19.2	4.4
10	89	10	719	30.5	4.5
11	80	13.31	799	34.5	4.5
12	68	17.28	867	46.5	4.5
13	53	21.97	920	52.5	4.6
14	42	27.44	962	76.5	4.6
15	34	33.75	996	103.5	4.6
16	32	40.96	1028	134.7	4.6
17	4	49.13	1032	22.5	4.6
18	1	58.32	1033	46.4	4.6

TABLE 4 Parameters of the dipole moment in arbitrary units.

Parameters of dipole moment	Value (a.u)
$\mu_{0,14}^{A_1, F_2(F_2)}$	+0.5
$\mu_{0,23}^{A_1, F_2(F_2)}$	-0.7
$\mu_{0,34}^{A_1, F_2(F_2)}$	+1.2

Fig. 1 Energy vibrational levels of SiH₄(cm⁻¹).

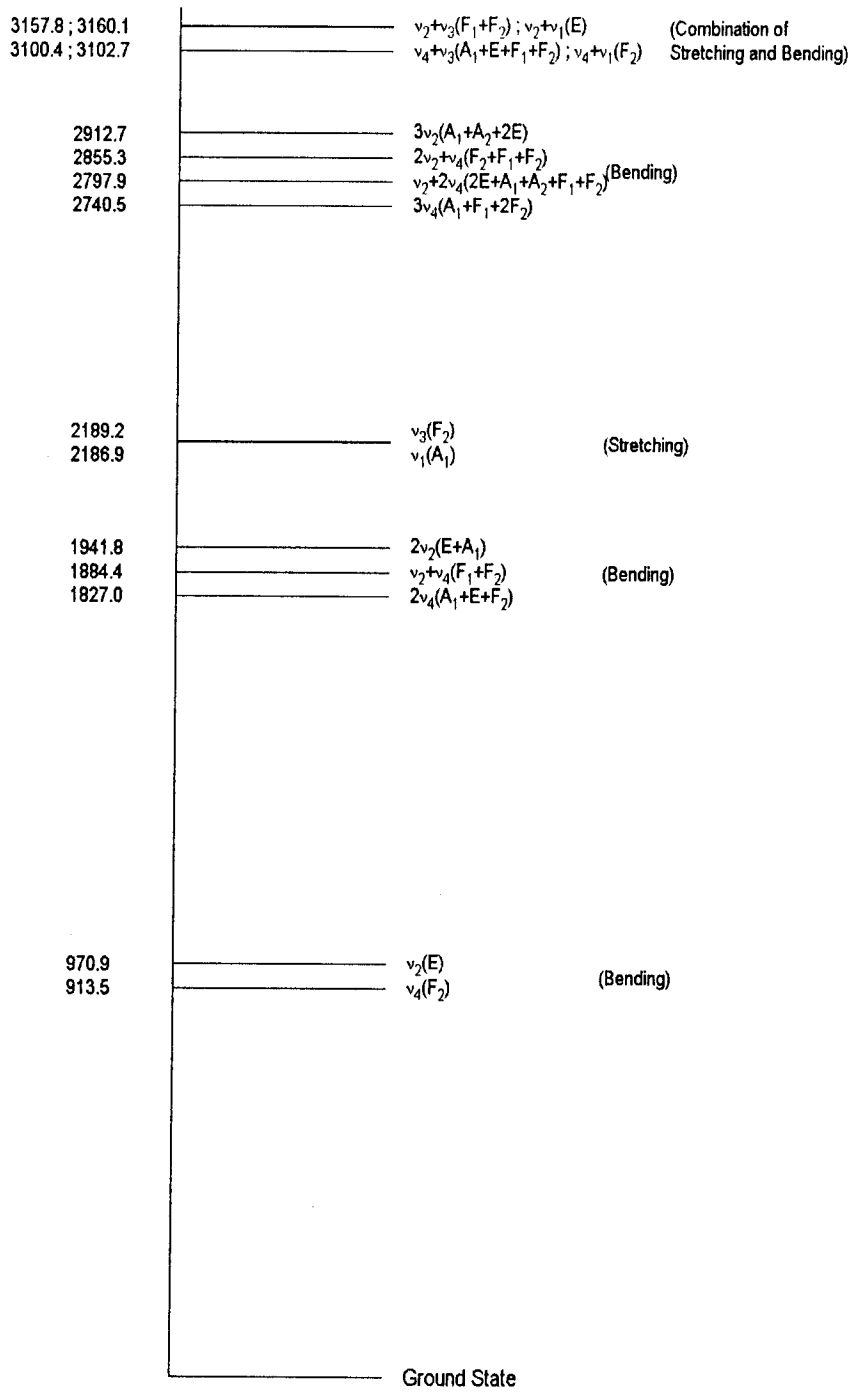


Fig. 2. Experimental absorption spectrum between 2950 and 3300 cm^{-1} .

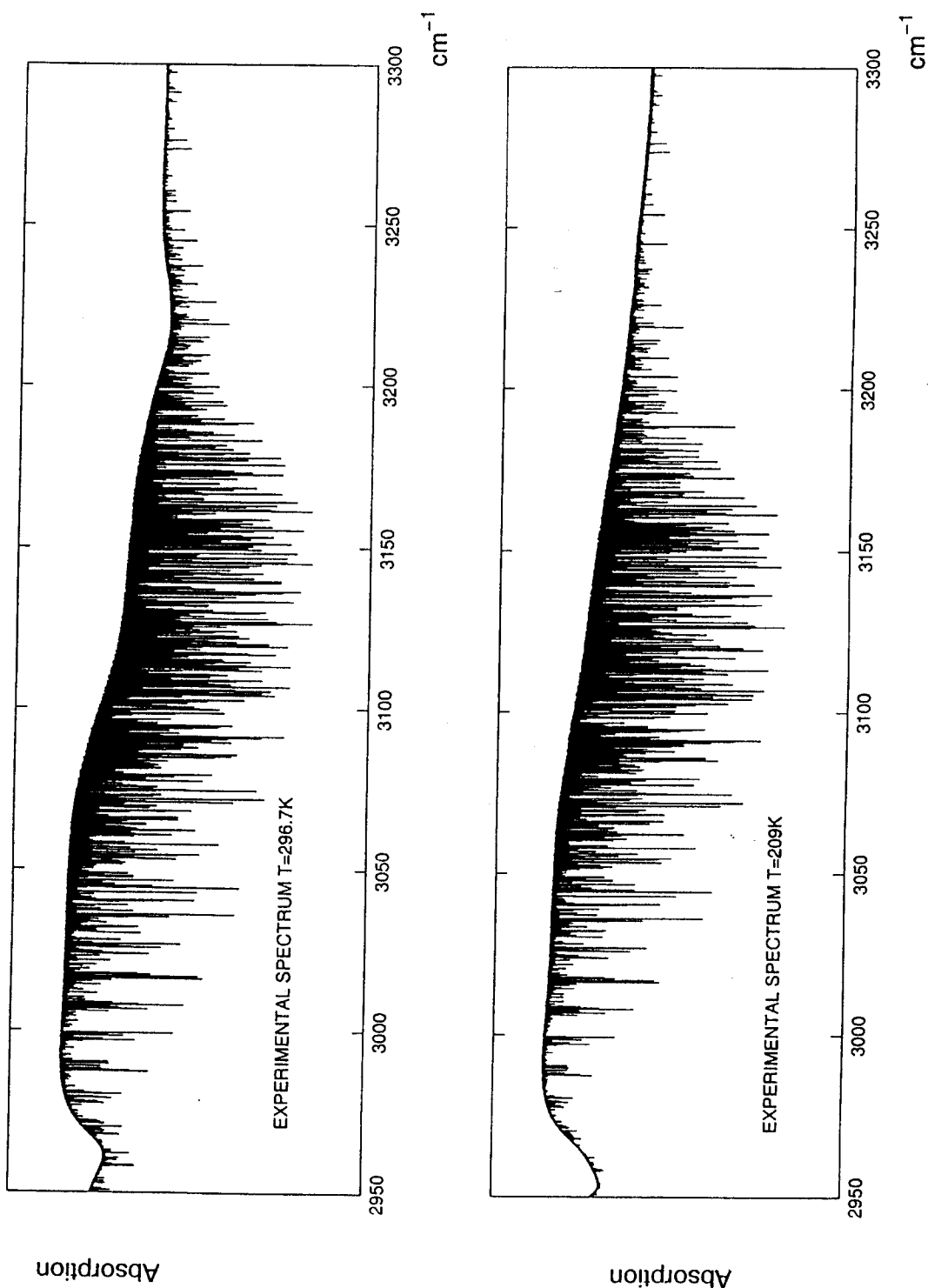


Fig. 3. Plot of $\ln(S(T_1)/S(T_2))$ as a function of $J(J+1)$.
The line slope is equal -0.0053 .

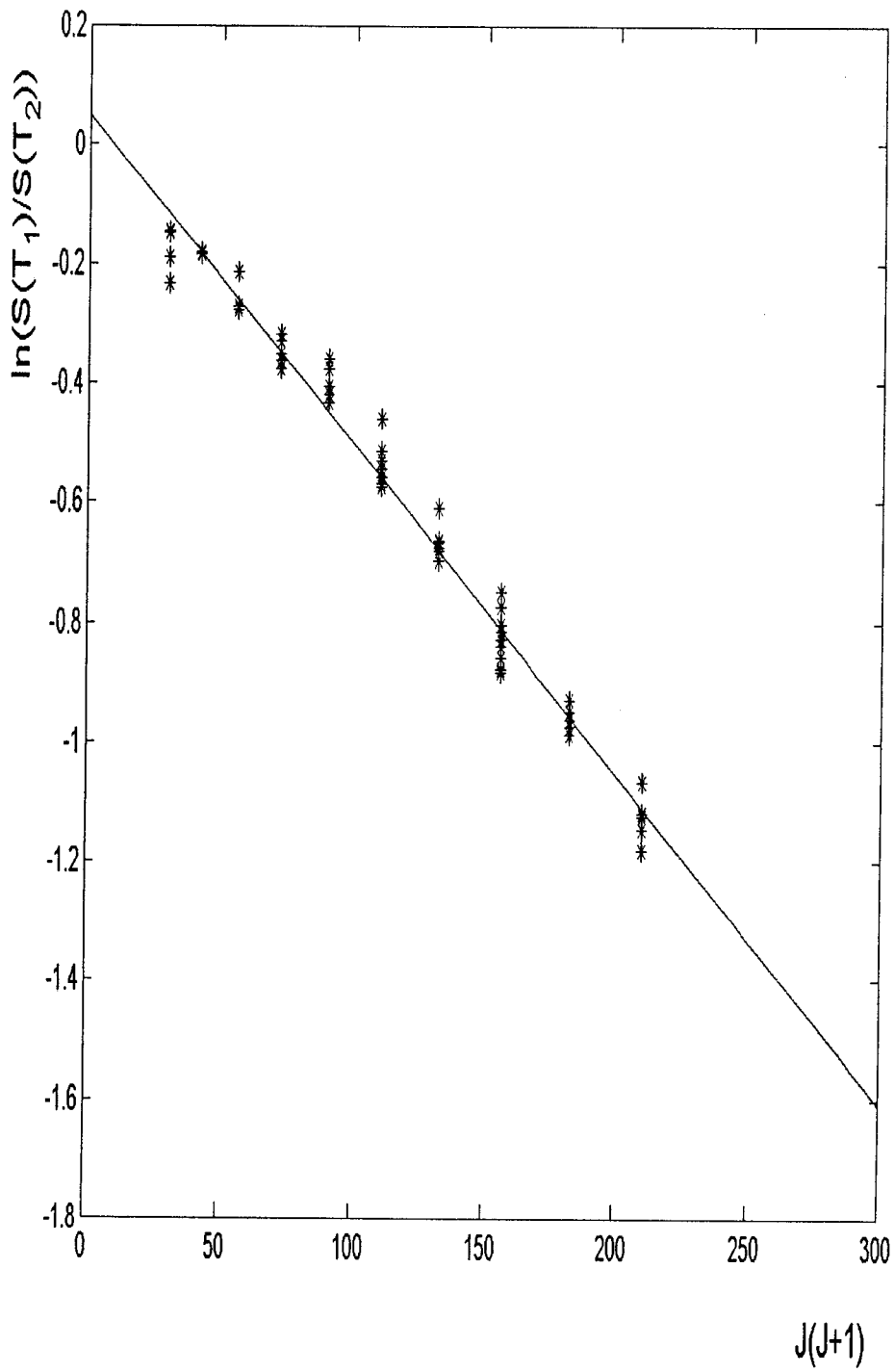


Fig. 4. Comparison of the determined and assigned J values from two spectra at different temperatures.

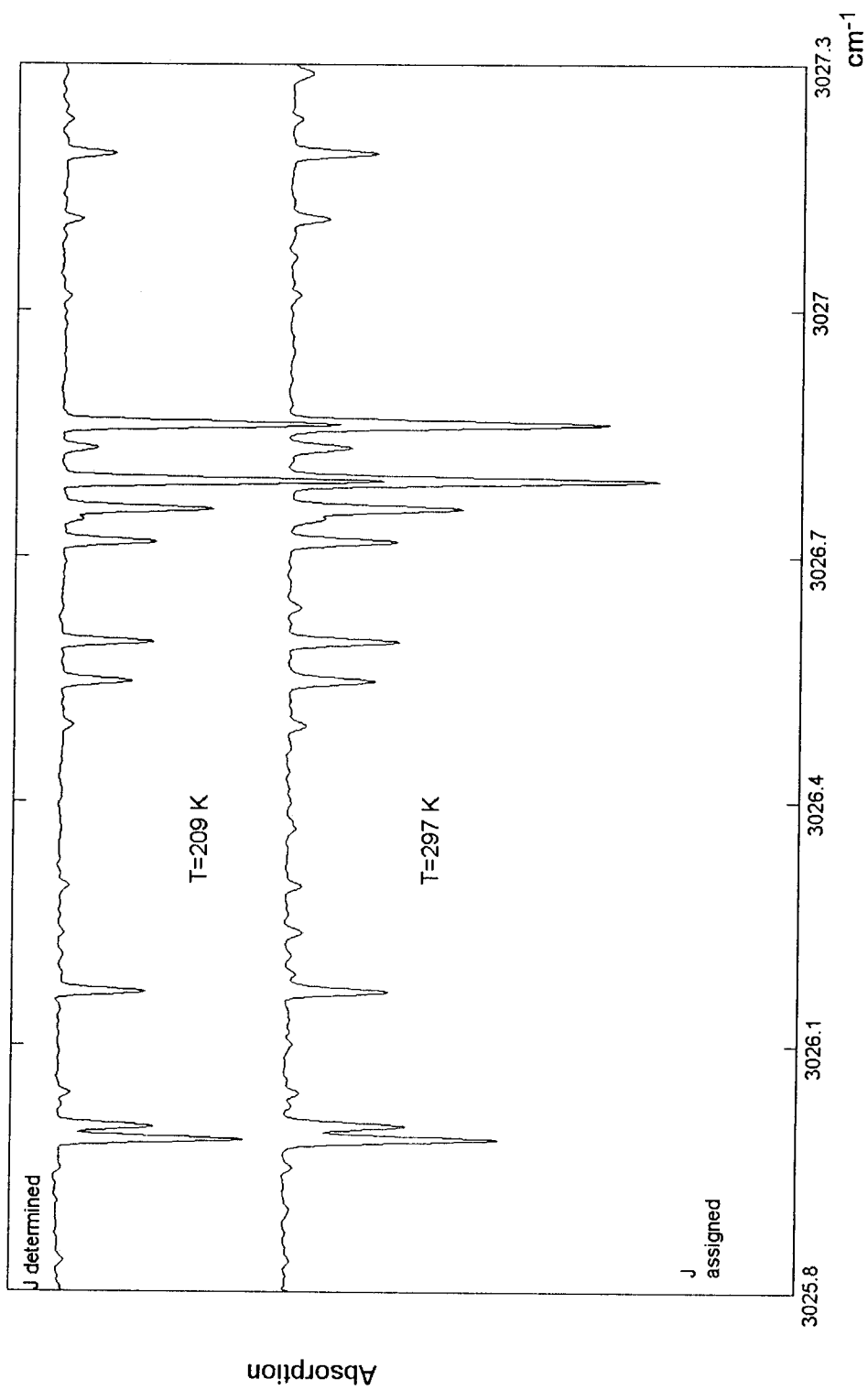


Fig. 5. Comparison of the observed and computed spectra.
The assignments of the lines are indicated.

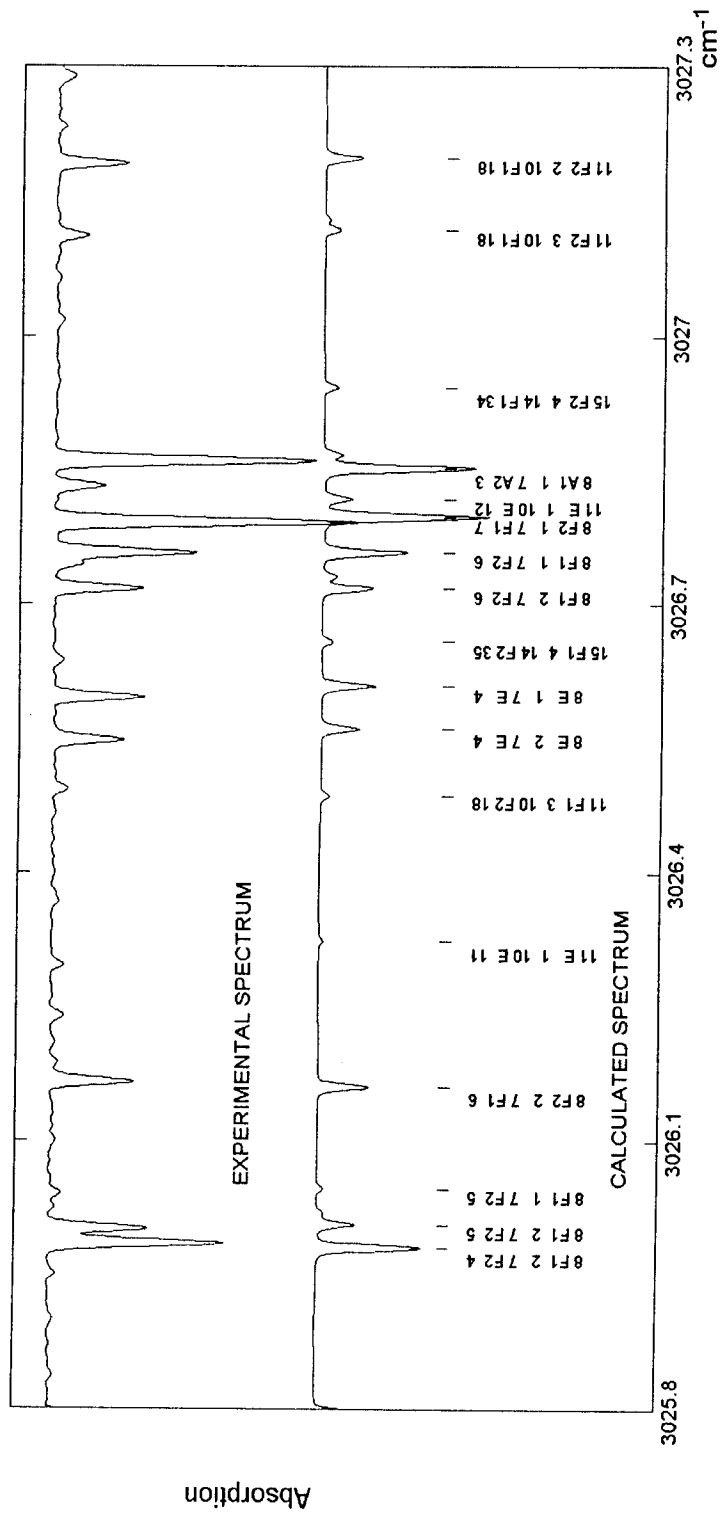


Fig. 6. Observed and calculated spectra of silane between 2950 and 3300 cm^{-1} region.

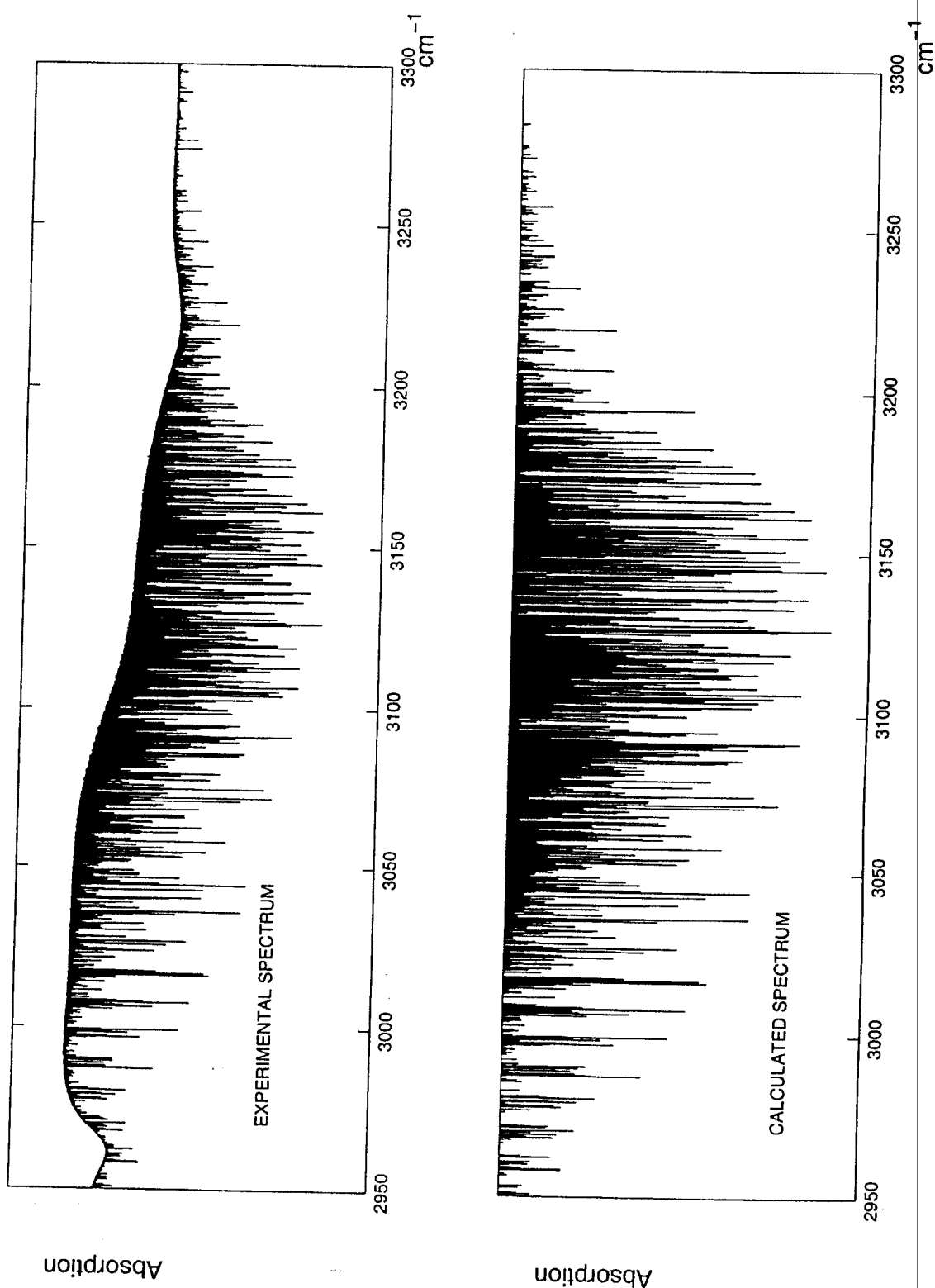


Fig. 7. Reduced energies for all rovibrational levels of the tetrad of SiH₄.

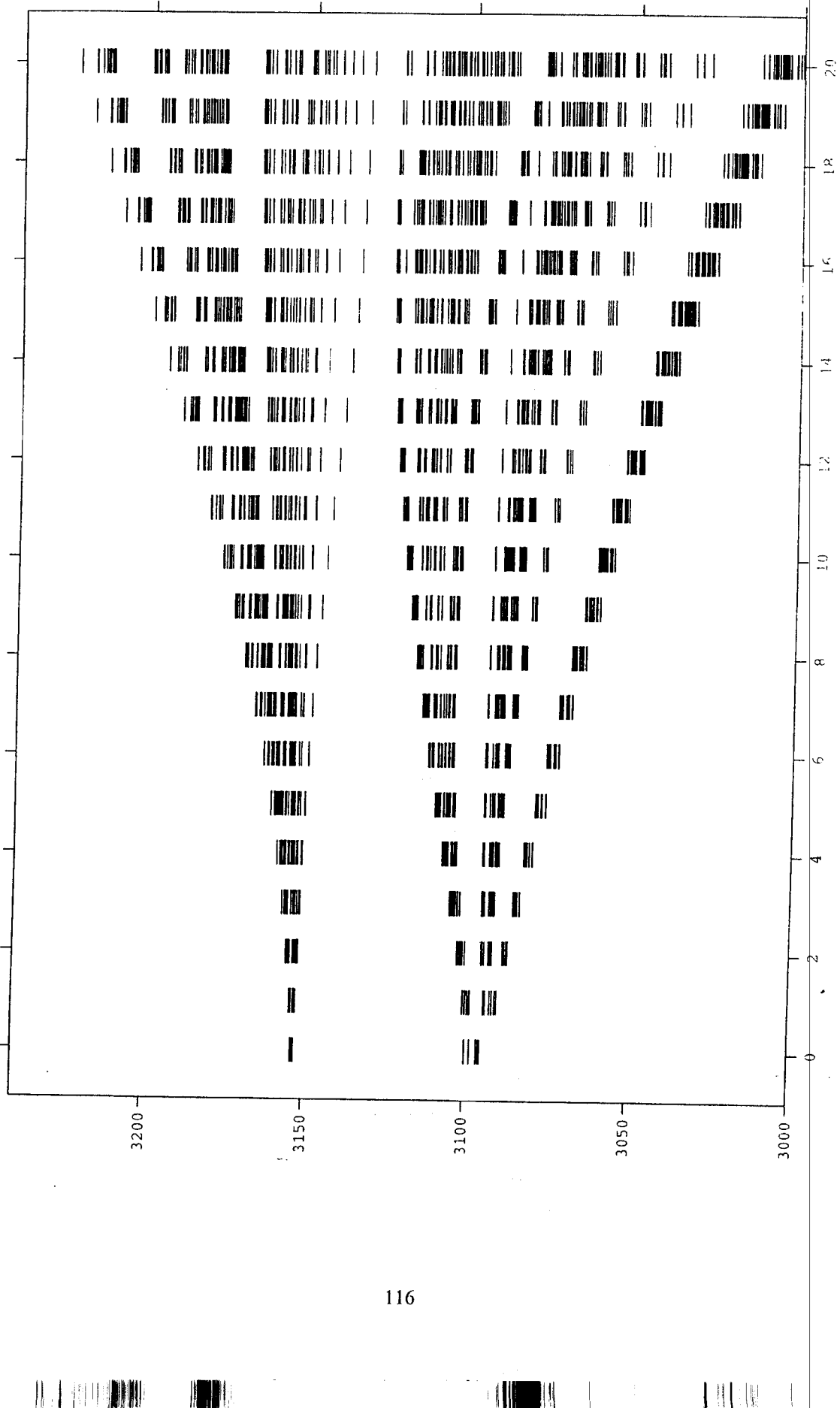
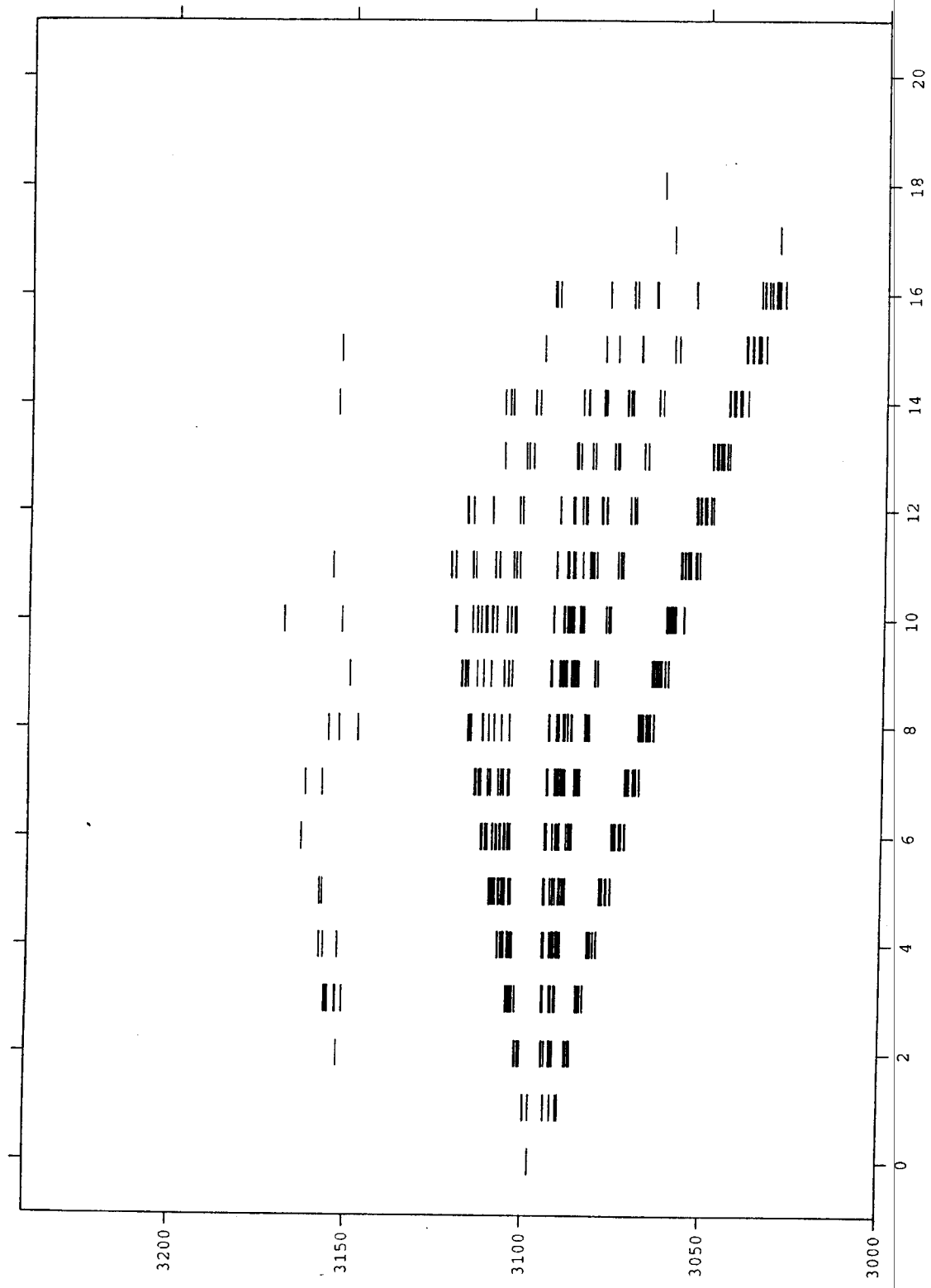


Fig. 8. Reduced energies for assigned rovibrational levels only of the tetrad of SiH_4 .



CHAPITRE VIII

**LA BANDE CHAUDE DE LA MOLECULE DU SiH₄
ENTRE 2120 et 2270 cm⁻¹**



The hot band of Silane between 2120 and 2270 cm^{-1}

M. TERKI-HASSAÏNE^{a,c}, N. PICQUÉ^b, G. GUELACHVILI^b, G. PIERRE^c
AND A. BABA-AHMED^d.

^a *Département de Physique, Institut des Sciences Exactes, Université de Mostaganem
B.P 227, Mostaganem, 27000 Algérie.*

^b *Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Unité Propre du CNRS, Université de Paris-Sud,
Bâtiment 350, 91405 Orsay-Cedex, France.*

^c *Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne UPRES-A 5027 Théorie des Systèmes
Moléculaires et des phénomènes non Linéaires 9, Avenue Alain Savary, B.P 47870
F-21078 Dijon-Cedex France.*

^d *Laboratoire de Chimie Théorique, Institut des Sciences Exactes, Université de Tlemcen, 13000
Algérie.*

The infrared spectrum of the SiH_4 molecule has been recorded between 2040 and 2320 cm^{-1} with the high-resolution Fourier interferometer of the *Laboratoire de Photophysique Moléculaire (Orsay, France)*. In this region, many lines have already been analysed and assigned to the stretching dyad ν_1/ν_3 of $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$ and $^{30}\text{SiH}_4$ by *B. Lavorel et al.*¹, but several lines were found to be unassigned in the present spectrum.

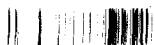
Most of these lines are assigned to the hot band stretching-bending tetrad $^2 \nu_1 + \nu_2/\nu_1 + \nu_4/\nu_2 + \nu_3/\nu_3 + \nu_4$ minus the bending dyad $^3 \nu_2/\nu_4$. These lines will be used to refine the set of Hamiltonian parameters.

The assignment is made using the formalism in the T_d group for the tetrahedral molecules XY_4 .

¹ B. LAVOREL, G. MILLOT, Q.L. KOU, G. GUELACHVILI, K. BOUZOUBA, P. LEPAGE, V.L. G. TYUTEREV AND G. PIERRE, *Journal of Molecular Spectroscopy* **143**, 35-49 (1990).

² M. TERKI-HASSAÏNE, CH. CLAVEAU, A. VALENTIN AND G. PIERRE, to be published.

³ G. PIERRE, A. VALENTIN AND L. HENRY, *Can. J. Phys.* **64**, 341-350 (1986).



1) Introduction

Les bandes chaudes désignent les transitions issues de niveaux vibrationnels autres que le niveau de base. Les bandes généralement observables proviennent des deux niveaux vibrationnels excités les plus bas : $\nu_2(E)$ et $\nu_4(F_2)$.

Le spectre infrarouge de la molécule $^{28}\text{SiH}_4$ a été enregistré à très haute résolution, dans la région $2040 - 2320 \text{ cm}^{-1}$, avec l'interféromètre de Fourier du *Laboratoire de Photophysique Moléculaire (Orsay, France)*.

L'Analyse de ce spectre par *B. Lavorel et al.* [39] a permis d'attribuer plusieurs raies à la dyade ν_1 / ν_3 des molécules $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$ et $^{30}\text{SiH}_4$, mais ils n'ont pas attribué un certain nombre de transitions observées.

Les résultats de notre analyse sur la tétrade $\nu_1 + \nu_2 / \nu_1 + \nu_4 / \nu_2 + \nu_3 / \nu_3 + \nu_4$ et celle de la dyade ν_2 / ν_4 , nous ont permis d'attribuer 186 de ces raies, à la bande chaude tétrade (Stretching et Bending) moins la dyade (Bending) (voir figure 18), en utilisant, le formalisme tétraédrique dans le groupe T_d de la molécule XY_4 (Voir chapitre II et III).

D'une manière générale, l'étude des bandes chaudes indispensable pour dépouiller complètement les spectres, est particulièrement intéressante pour atteindre certains niveaux d'énergie grâce à des règles de sélection plus généreuses [38].

Dans le cas des bandes faisant intervenir le niveau de base, les seuls sous-niveaux actifs en infrarouge ont la symétrie F_2 .

En conséquence, les sous-niveaux de symétrie différente, ne peuvent être atteints en absorption infrarouge que par deux types de transitions :

- Les transitions interdites en première approximation et rendues observables par interaction avec un sous-niveau actif ou en développant le moment dipolaire à des ordres plus élevés.
- Ou bien, les transitions ne provenant pas du niveau de base, c'est à dire appartenant aux bandes chaudes.

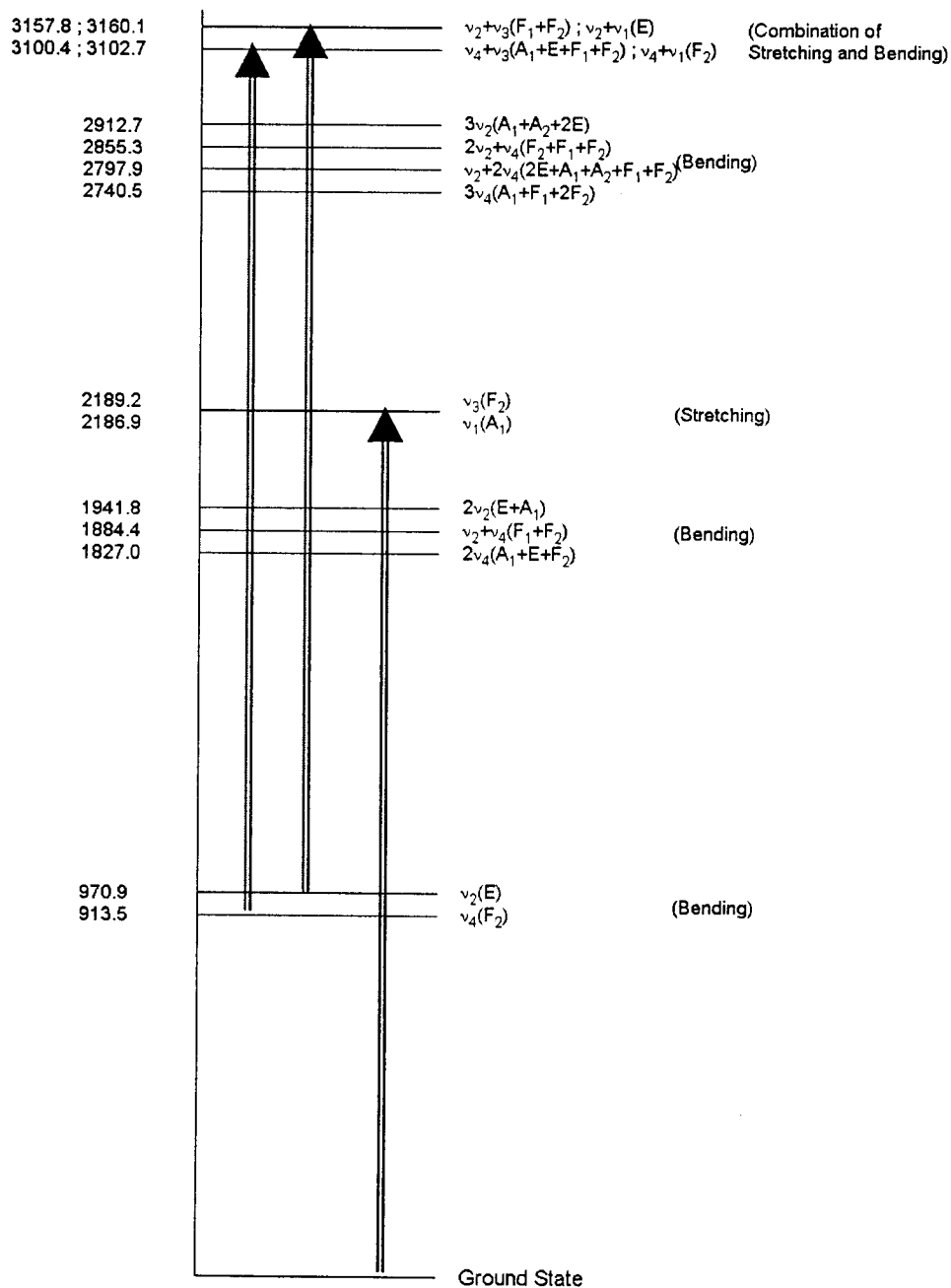
Par exemple :

- La bande $\nu_2(E)$ du méthane est rendue active par interaction de coriolis avec la bande $\nu_4(F_2)$ [23, 40-44].
- Le sous-niveau F_1 de $\nu_2 = \nu_3 = 1$ du méthane est atteint expérimentalement grâce à la présence de l'autre sous-niveau de symétrie F_2 très proche. On peut également rendre compte du spectre de ν_2 (bande isolée) en développant le moment dipolaire à des ordres plus élevés [23, 40-47].

- La bande $\nu_2(E)$ du silane est observée grâce à l'interaction de coriolis avec la bande $\nu_4(F_2)$ [48].
- La bande ν_1 du silane est observée grâce à l'interaction avec la bande ν_3 [39].
- A propos de la tétrade (Stretching et Bending) du silane, les sous-niveaux vibrationnels A_1, E, F_1 sont observées grâce à l'hybridation des niveaux et sous-niveaux vibrationnels (voir chapitre VII).

Donc, dans notre cas, l'étude des bandes chaudes peuvent donner des informations plus nombreuses que les transitions interdites.

Fig. 18



2) Théorie

Le calcul des fréquences des transitions des bandes de différence est direct dès lors qu'on connaît les niveaux d'énergie mis en jeu déterminés par l'analyse des bandes correspondantes issues du niveau vibrationnel de base.

Les niveaux d'énergie sont calculés, en utilisant le formalisme tétraédrique sur les molécules XY_4 (théorie est développée au chapitre II et III).

Utilisant la technique de la projection, l'Hamiltonien effectif d'un état excité, fait intervenir la somme des opérateurs associés des polyades inférieures. Cela constitue la base de la méthode d'extrapolation utilisée pour l'étude des niveaux d'énergie d'une polyade supérieure.

L'Hamiltonien effectif de la tétrade s'écrit :

$$H^{\langle \text{Tétrade} \rangle} = H^{\langle \text{Tétrade} \rangle}_{\{N. \text{Base}\}} + H^{\langle \text{Tétrade} \rangle}_{\{\nu_2/\nu_4\}} + H^{\langle \text{Tétrade} \rangle}_{\{\nu_1/\nu_3\}} + H^{\langle \text{Tétrade} \rangle}_{\{\text{Tétrade}\}} \quad (8.61)$$

L'Hamiltonien effectif de la dyade de déformation angulaire (*B. Dyade*) s'écrit :

$$H^{\langle B. \text{Dyade} \rangle} = H^{\langle B. \text{Dyade} \rangle}_{\{N. \text{Base}\}} + H^{\langle B. \text{Dyade} \rangle}_{\{B. \text{Dyade}\}} \quad (8.62)$$

Le moment dipolaire effectif entre la *tétrade* et la *B. dyade* s'obtient, en utilisant, la technique de la projection :

$$\mu^{\langle B. \text{Dyade}, \text{Tétrade} \rangle} = P^{\langle B. \text{Dyade} \rangle} \tilde{\mu}_{0,3} P^{\langle \text{Tétrade} \rangle} \quad (8.63)$$

$$\mu^{\langle B. \text{Dyade}, \text{Tétrade} \rangle} = \mu^{\langle B. \text{Dyade}, \text{Tétrade} \rangle}_{\{G.S. S. \text{Dyade}\}} + \mu^{\langle B. \text{Dyade}, \text{Tétrade} \rangle}_{\{B. \text{Dyade}, \text{Tétrade}\}} \quad (8.64)$$

Le moment dipolaire effectif entre la *S. Dyade* et le Niveau de base (*G. S*) s'écrit :

$$\mu^{\langle G.S. S. \text{Dyade} \rangle} = P^{\langle G.S \rangle} \tilde{\mu}_{0,3} P^{\langle S. \text{Dyade} \rangle} \quad (8.65)$$

La *B. Dyade* comporte deux sous-niveaux vibrationnels de symétrie E et F_2 .

La tétrade (Bending et Stretching) $\nu_4 + \nu_3(A_1 + E + F_1 + F_2) / \nu_4 + \nu_1(F_2) /$

$\nu_4 + \nu_3(A_1 + E + F_1 + F_2) / \nu_2 + \nu_3(F_1 + F_2) / \nu_2 + \nu_1(E)$ comporte huit sous niveaux vibrationnels.

Le développement du moment dipolaire possède un seul opérateur $M_{0,3}^{0(0, A_1) A_1 F_2}$ à l'ordre 0.

Cet opérateur de degré vibrationnel égal à un (voir tableau 13) s'écrit :

$$M_{0,3}^{0(0, A_1) A_1 F_2} = V_{0,3}^{0(0, A_1) A_1 F_2} \quad (8.66)$$

Nous n'avons pas fait d'analyse d'intensité ainsi la valeur du paramètre (voir tableau 14) a été choisie égale à 1. Ce qui définit pour les intensités des valeurs arbitraires.

Tableau 13 Opérateurs du moment dipolaire
cas de la tétrade moins B. Dyade

Ordre de développement égal à zéro	
Tétrade-B. Dyade	$V_{0,3}^{0(0,A_1)A_1F_2}$

Tableau 14

$\Omega(K, \Gamma)$	n_S, Γ_1	m_S, Γ_2	Γ_V	Valeur du paramètre Unité arbitraire	Composition vibrationnelle
$0(0, A_1)$	$0000A_1$	$0010F_2$	F_2	1.	q_3

Représentation matricielle des éléments réduits du moment dipolaire de la Tétrade-B. Dyade

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_3(F_2)$
<i>G.S</i>	0	1

	$\nu_4 + \nu_3$				$\nu_4 + \nu_1$	$\nu_2 + \nu_3$		$\nu_2 + \nu_1$
	A_1	E	F_1	F_2	F_2	F_1	F_2	E
$\nu_2(E)$	0	0	0	0	0	1	1	0
$\nu_4(F_2)$	$\frac{1.15}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	-1	1	0	0	0	0

3) Expérience

Le spectre d'absorption infrarouge de la molécule du silane SiH_4 (ce gaz est composé de 92,2 mol % de $^{28}SiH_4$, 4,7 mol % de $^{29}SiH_4$ et 3,1 mol% de $^{30}SiH_4$) a été enregistré avec un interféromètre de Fourier à très haute résolution, au *Laboratoire de Photophysique Moléculaire (Orsay, France)* [39].

La résolution apodisée est de l'ordre de $5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

La pression totale utilisée pour le gaz dans la cellule est égale à 0.029 Torr .

La longueur d'absorption dans le gaz est de 12 m .

4) Attributions

Nous avons pu attribuer directement sans faire d'analyse, 186 raies de la bande chaude.

Sur le tableau 15, on peut voir la fréquence expérimentale, calculée et leur différence, ainsi que l'attribution.

Sur les figures 19-27 sont représentées le spectre calculé avec les attributions, et le spectre expérimental avec attributions uniquement pour la bande chaude.

Tableau . 12

Fréquences Expérimentales (cm ⁻¹)	Fréquences Calculées (cm ⁻¹)	Obs - Calc × 10 ⁻³ (cm ⁻¹)	Attributions			
2121.314528	2121.339093	-24.5649	11 F2	3	10 F1	12
2121.344867	2121.405242	-60.3753	11 F1	4	10 F2	13
2121.385252	2121.418821	-33.5692	10 A1	5	9 A2	14
2122.596056	2122.581517	14.5394	11 A1	1	10 A2	3
2122.606405	2122.604792	1.6128	11 F1	3	10 F2	9
2122.893135	2122.948203	-55.0677	10 F1	6	9 F2	21
2123.683141	2123.692243	-9.1021	10 F1	5	9 F2	16
2124.355163	2124.361124	-5.9613	11 F1	2	10 F2	10
2124.441705	2124.434251	7.4542	11 F2	2	10 F1	9
2124.600639	2124.555784	44.8552	11 F1	1	10 F2	8
2127.199855	2127.223332	-23.4768	10 A1	2	9 A2	4
2128.425320	2128.429320	-3.9999	10 F2	3	9 F1	7
2128.443917	2128.437698	6.2193	10 F1	2	9 F2	7
2130.285627	2130.277101	8.5258	10 F2	2	9 F1	9
2130.503815	2130.462928	40.8866	10 A1	1	9 A2	3
2131.004949	2131.027459	-22.5101	9 E	8	8 E	27
2131.004949	2131.019873	-14.9238	9 E	7	8 E	23
2132.229292	2132.218830	10.4618	9 A2	2	8 A1	5

Tableau . 12 (suite 1)

Fréquences Expérimentales (cm^{-1})	Fréquences Calculées (cm^{-1})	Obs - Calc $\times 10^{-3} (cm^{-1})$	Attributions			
2132.923622	2132.936170	-12.5476	9 F1	3	8 F2	11
2134.368038	2134.389340	-21.3017	9 A2	1	8 A1	3
2135.994114	2135.990508	3.6056	9 F1	2	8 F2	8
2136.056021	2136.056658	-0.6371	9 F2	1	8 F1	7
2138.218095	2138.225211	-7.1158	8 F2	4	7 F1	13
2138.366939	2138.365891	1.0478	8 A2	1	7 A1	3
2138.505915	2138.509375	-3.4597	8 F2	3	7 F1	9
2138.602693	2138.608145	-5.4516	8 E	2	7 E	6
2139.480511	2139.435562	44.9494	7 F1	10	6 F2	29
2141.662234	2141.662370	-0.1358	8 A1	1	7 A2	3
2141.789461	2141.781185	8.2765	8 E	1	7 E	4
2141.820666	2141.816883	3.7834	8 F1	1	7 F2	6
2142.204960	2142.190518	14.4421	8 F2	1	7 F1	7
2142.311804	2142.349297	-37.4925	7 F2	9	6 F1	31
2143.529990	2143.530942	-0.9523	7 E	2	6 E	8
2143.963196	2143.973176	-9.9804	7 F1	4	6 F2	11
2144.090994	2144.092995	-2.0006	7 F1	3	6 F2	8
2144.110354	2144.109601	0.7531	7 F2	2	6 F1	8

Tableau . 12 (suite 2)

Fréquences Expérimentales (cm ⁻¹)	Fréquences Calculées (cm ⁻¹)	Obs - Calc × 10 ⁻³ (cm ⁻¹)	Attributions					
2144.650521	2144.643051	7.4695	7	F1	3	6	F2	9
2146.735554	2146.756671	-21.1168	7	A2	1	6	A1	1
2147.890940	2147.879649	11.2914	7	A2	1	6	A1	2
2149.395923	2149.399125	-3.2023	6	F1	2	5	F2	6
2149.497850	2149.492186	5.6638	6	E	2	5	E	4
2149.950927	2149.941388	9.5393	6	A1	1	5	A2	3
2151.805082	2151.807765	-2.6832	6	F1	1	5	F2	3
2151.817715	2151.843278	-25.5629	5	F2	4	4	F1	9
2151.929646	2151.938437	-8.7912	6	F2	2	5	F1	4
2152.361988	2152.380156	-18.1681	6	F2	1	5	F1	3
2152.547787	2152.523314	24.4733	6	A2	2	5	A1	9
2155.581487	2155.566171	15.3157	5	A2	1	4	A1	1
2155.752493	2155.746270	6.2232	5	F1	2	4	F2	7
2157.591319	2157.595585	-4.2659	5	F2	1	4	F1	3
2157.741523	2157.739141	2.3820	4	F2	4	3	F1	11
2157.844248	2157.858211	-13.9626	4	F2	3	3	F1	8
2158.046184	2158.040409	5.7754	4	F1	3	3	F2	10
2158.129099	2158.111848	17.2510	4	E	2	3	E	6

Tableau . 12 (suite 3)

Fréquences Expérimentales (cm^{-1})	Fréquences Calculées (cm^{-1})	Obs - Calc $\times 10^{-3}$ (cm^{-1})	Attributions					
2158.367813	2158.369363	-1.5501	4	F1	2	3	F2	4
2158.580276	2158.569839	10.4367	4	A1	2	3	A2	5
2160.232574	2160.232143	0.4306	4	A2	1	3	A1	1
2160.859952	2160.853021	6.9313	4	E	1	3	E	4
2160.859952	2160.852497	7.4547	4	F1	5	3	F2	15
2161.163214	2161.158188	5.0264	4	F2	2	3	F1	5
2162.920077	2162.910854	9.2235	4	A2	1	3	A1	2
2162.920077	2162.911284	8.7929	4	F2	2	3	F1	6
2163.046323	2163.054339	-8.0164	4	F2	1	3	F1	2
2163.463199	2163.461367	1.8322	4	F1	1	3	F2	2
2163.482658	2163.482931	-0.2733	3	F2	2	2	F1	7
2164.004331	2164.008779	-4.4476	3	A1	1	2	A2	1
2164.142375	2164.139852	2.5235	4	A1	1	3	A2	1
2164.219714	2164.228956	-9.2417	3	F1	3	2	F2	7
2165.483320	2165.484866	-1.5460	3	F1	2	2	F2	3
2167.333653	2167.331355	2.2984	3	F2	1	2	F1	4
2168.293018	2168.296189	-3.1711	3	E	1	2	E	1
2168.671792	2168.656985	14.8066	6	A1	1	6	A2	1

Tableau . 12 (suite 4)

Fréquences Expérimentales (cm ⁻¹)	Fréquences Calculées (cm ⁻¹)	Obs - Calc × 10 ⁻³ (cm ⁻¹)	Attributions					
2168.754232	2168.754016	0.2165	5	A2	1	4	A1	3
2169.137624	2169.138313	-0.6887	2	F2	2	1	F1	4
2169.754708	2169.820880	-66.1722	2	A1	2	1	A2	3
2170.346099	2170.345807	0.2924	2	A1	1	1	A2	2
2191.638690	2191.639472	-0.7825	2	F1	1	2	F2	8
2191.743114	2191.758105	-14.9912	3	A1	1	3	A2	3
2191.899984	2191.901143	-1.1587	1	A2	1	2	A1	1
2192.443171	2192.452144	-8.9729	1	F2	1	2	F1	2
2192.648758	2192.650570	-1.8121	0	F2	1	1	F1	5
2192.848842	2192.897619	-48.7775	1	F1	2	2	F2	9
2194.097257	2194.068776	28.4809	6	A2	1	6	A1	5
2194.259711	2194.259498	0.2133	2	A1	1	3	A2	2
2196.209390	2196.210835	-1.4455	1	F1	1	2	F2	5
2197.463264	2197.467967	-4.7033	1	E	1	2	E	5
2197.463264	2197.463533	-0.2693	1	F1	1	2	F2	8
2197.541761	2197.545537	-3.7758	2	F2	1	3	F1	3
2197.783763	2197.800852	-17.0886	2	F1	1	3	F2	3
2198.343903	2198.353645	-9.7416	2	E	1	3	E	3

Tableau . 12 (suite 5)

Fréquences Expérimentales (cm^{-1})	Fréquences Calculées (cm^{-1})	Obs - Calc $\times 10^{-3} (cm^{-1})$	Attributions		
2199.017596	2199.018115	-0.5188	2 F1	1	3 F2 5
2201.745377	2201.757111	-11.7344	2 F2	2	3 F1 9
2201.852562	2201.867269	-14.7067	2 A1	1	3 A2 3
2202.011207	2202.048428	-37.2207	3 A1	1	4 A2 2
2202.435768	2202.436912	-1.1444	3 E	1	4 E 1
2202.673829	2202.666797	7.0324	2 F2	2	3 F1 10
2203.087023	2203.090679	-3.6563	3 F1	1	4 F2 3
2203.214234	2203.214911	-0.6769	3 E	1	4 E 2
2203.465371	2203.460840	4.5308	3 F1	1	4 F2 4
2203.636595	2203.517757	118.8382	3 F1	5	4 F2 18
2203.706109	2203.716418	-10.3090	3 F2	1	4 F1 4
2203.733121	2203.747268	-14.1465	3 F2	4	4 F1 15
2204.002717	2204.000364	2.3531	3 F1	2	4 F2 6
2204.125059	2204.127474	-2.4149	3 E	3	4 E 11
2204.466240	2204.462177	4.0628	3 A1	1	4 A2 3
2207.114366	2207.102351	12.0146	3 F2	2	4 F1 11
2207.273059	2207.234114	38.9454	3 F1	5	4 F2 21
2207.350853	2207.365519	-14.6663	4 A1	1	5 A2 1

Tableau . 12 (suite 6)

Fréquences Expérimentales (cm^{-1})	Fréquences Calculées (cm^{-1})	Obs - Calc $\times 10^{-3}$ (cm^{-1})	Attributions			
2207.579496	2207.573097	6.3990	3 A2	1	4 A1	5
2208.218573	2208.237082	-18.5085	4 F2	1	5 F1	3
2208.770520	2208.767075	3.4446	4 F1	1	5 F2	4
2208.865401	2208.854488	10.9129	4 A1	1	5 A2	2
2208.974135	2208.990333	-16.1983	4 F2	2	5 F1	6
2209.173685	2209.101514	72.1711	4 F2	1	5 F1	5
2209.259164	2209.266435	-7.2710	4 E	1	5 E	5
2209.395252	2209.384918	10.3344	4 F2	2	5 F1	7
2210.923256	2210.909396	13.8599	4 F2	3	5 F1	11
2210.945113	2210.955310	-10.1972	4 E	2	5 E	8
2211.473629	2211.493140	-19.5107	4 F2	4	5 F1	14
2211.668389	2211.669995	-1.6057	4 F1	3	5 F2	13
2212.164012	2212.165103	-1.0913	4 F2	3	5 F1	13
2212.325949	2212.408396	-82.4468	4 F1	5	5 F2	22
2212.417760	2212.467729	-49.9687	4 E	2	5 E	9
2213.396009	2213.367919	28.0899	4 F2	4	5 F1	16
2213.500125	2213.521320	-21.1946	5 A2	1	6 A1	1
2213.840262	2213.900946	-60.6843	4 A2	2	5 A1	9

Tableau . 12 (suite 7)

Fréquences Expérimentales (cm^{-1})	Fréquences Calculées (cm^{-1})	Obs - Calc $\times 10^{-3} (cm^{-1})$	Attributions			
2214.309202	2214.309360	-0.1577	5 E	1	6 E	4
2214.428965	2214.427722	1.2428	5 F1	2	6 F2	7
2214.551489	2214.547492	3.9969	5 F2	2	6 F1	7
2214.655235	2214.644297	10.9377	5 A2	1	6 A1	2
2215.055936	2215.036656	19.2801	5 A1	2	6 A2	7
2215.661701	2215.658922	2.7793	5 F2	4	6 F1	13
2216.207367	2216.211147	-3.7798	5 F1	4	6 F2	16
2216.346725	2216.385435	-38.7100	5 F1	3	6 F2	15
2218.683706	2218.930058	-246.3520	5 A2	3	6 A1	10
2219.655415	2219.676573	-21.1577	5 F1	4	6 F2	20
2219.733130	2219.749343	-16.2128	6 F1	2	7 F2	8
2219.759659	2219.772138	-12.4793	6 A1	1	7 A2	4
2219.817079	2219.803121	13.9580	6 F2	1	7 F1	5
2220.106962	2220.093031	13.9310	6 F2	2	7 F1	7
2222.202181	2222.179963	22.2181	6 A1	2	7 A2	7
2222.240462	2222.211835	28.6271	6 F2	7	7 F1	29
2224.178348	2224.123670	54.6776	6 A1	3	7 A2	12
2225.004524	2224.987425	17.0989	7 F1	3	8 F2	10

Tableau . 12 (suite 8)

Fréquences Expérimentales (cm ⁻¹)	Fréquences Calculées (cm ⁻¹)	Obs - Calc × 10 ⁻³ (cm ⁻¹)	Attributions			
2225.020432	2225.028263	-7.8313	7 A1	1	8 A2	2
2225.212099	2225.169461	42.6377	7 A2	1	8 A1	2
2225.234854	2225.189199	45.6550	7 F2	1	8 F1	5
2225.405826	2225.387357	18.4686	7 F1	2	8 F2	7
2225.405826	2225.388798	17.0278	7 F1	4	8 F2	12
2225.569751	2225.525601	44.1495	7 A1	2	8 A2	4
2227.638988	2227.654192	-15.2035	7 A2	3	8 A1	12
2227.723319	2227.703115	20.2042	7 F1	6	8 F2	21
2229.582486	2229.525177	57.3093	7 A2	2	8 A1	9
2230.128392	2230.173938	-45.5457	8 A2	1	9 A1	3
2230.147315	2230.185945	-38.6297	8 E	2	9 E	7
2230.147315	2230.182486	-35.1711	8 F2	3	9 F1	11
2231.084604	2231.064343	20.2614	8 F2	4	9 F1	14
2233.273635	2233.259034	14.6006	8 F1	8	9 F2	35
2233.374865	2233.346133	28.7320	8 A2	3	9 A1	12
2235.358270	2235.353406	4.8640	9 A1	2	10 A2	9
2235.399045	2235.373223	25.8218	9 F2	3	10 F1	11
2235.399045	2235.376401	22.6440	9 F1	3	10 F2	11

Tableau . 12 (suite 9)

Fréquences Expérimentales (cm^{-1})	Fréquences Calculées (cm^{-1})	Obs - Calc $\times 10^{-3} (cm^{-1})$	Attributions		
2237.656925	2237.688795	-31.8701	9 F1	8	10 F2 34
2237.695891	2237.720586	-24.6955	10 A1	3	11 A2 9
2240.581484	2240.553586	27.8976	10 A1	2	11 A2 5
2240.581484	2240.548227	33.2574	10 E	2	11 E 8
2240.581484	2240.549799	31.6853	10 F1	3	11 F2 12
2244.783448	2244.465909	317.5389	11 A1	3	12 A2 9
2244.901962	2244.584882	317.0799	11 A2	2	12 A1 9
2245.738072	2245.706082	31.9898	11 F1	4	12 F2 14
2252.087257	2252.107489	-20.2324	11 F2	13	12 F1 57
2252.087257	2252.104568	-17.3107	12 A2	4	13 A1 16
2265.249861	2265.348463	-98.6019	15 A1	4	16 A2 13

Fig. 19

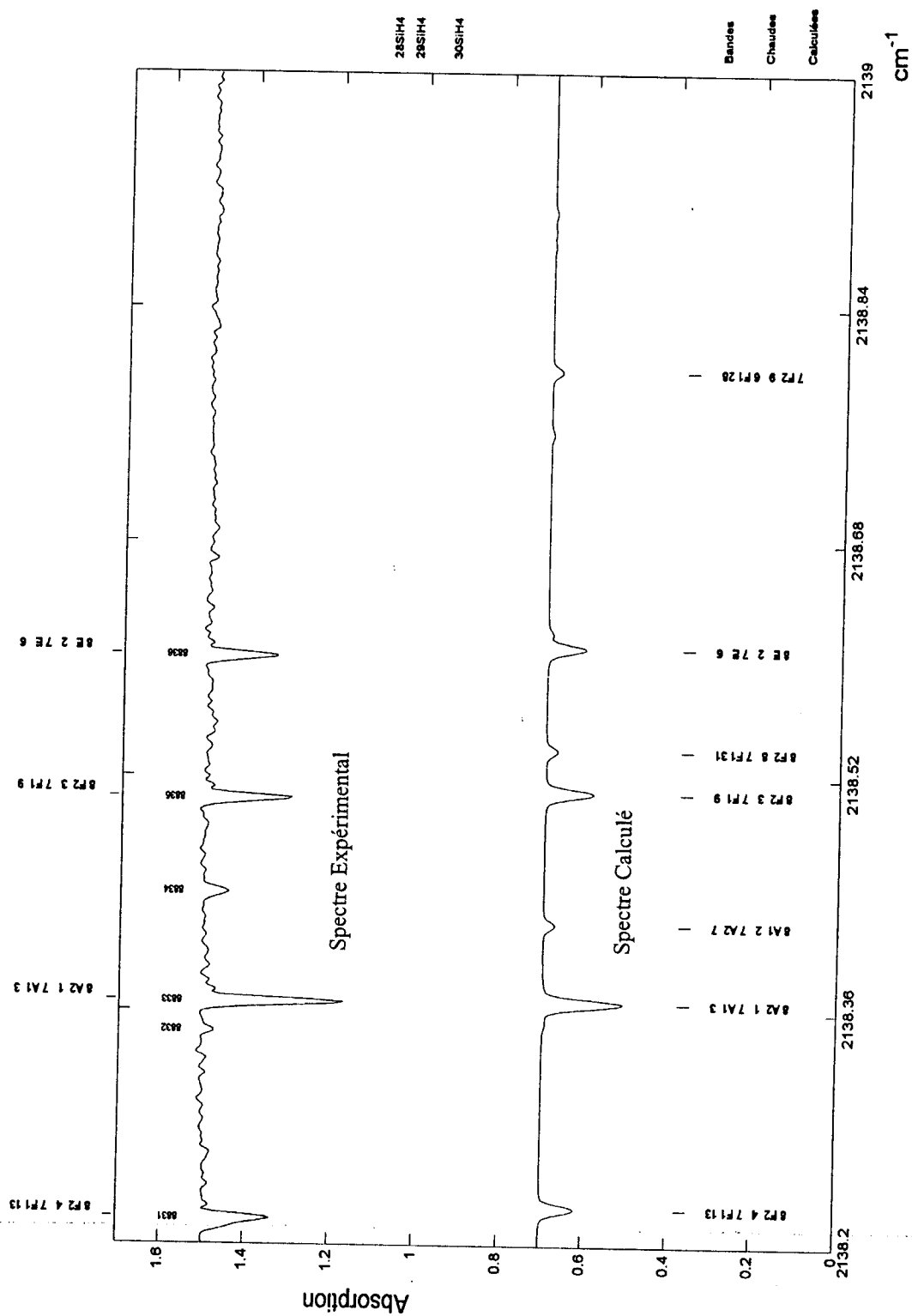


Fig. 20

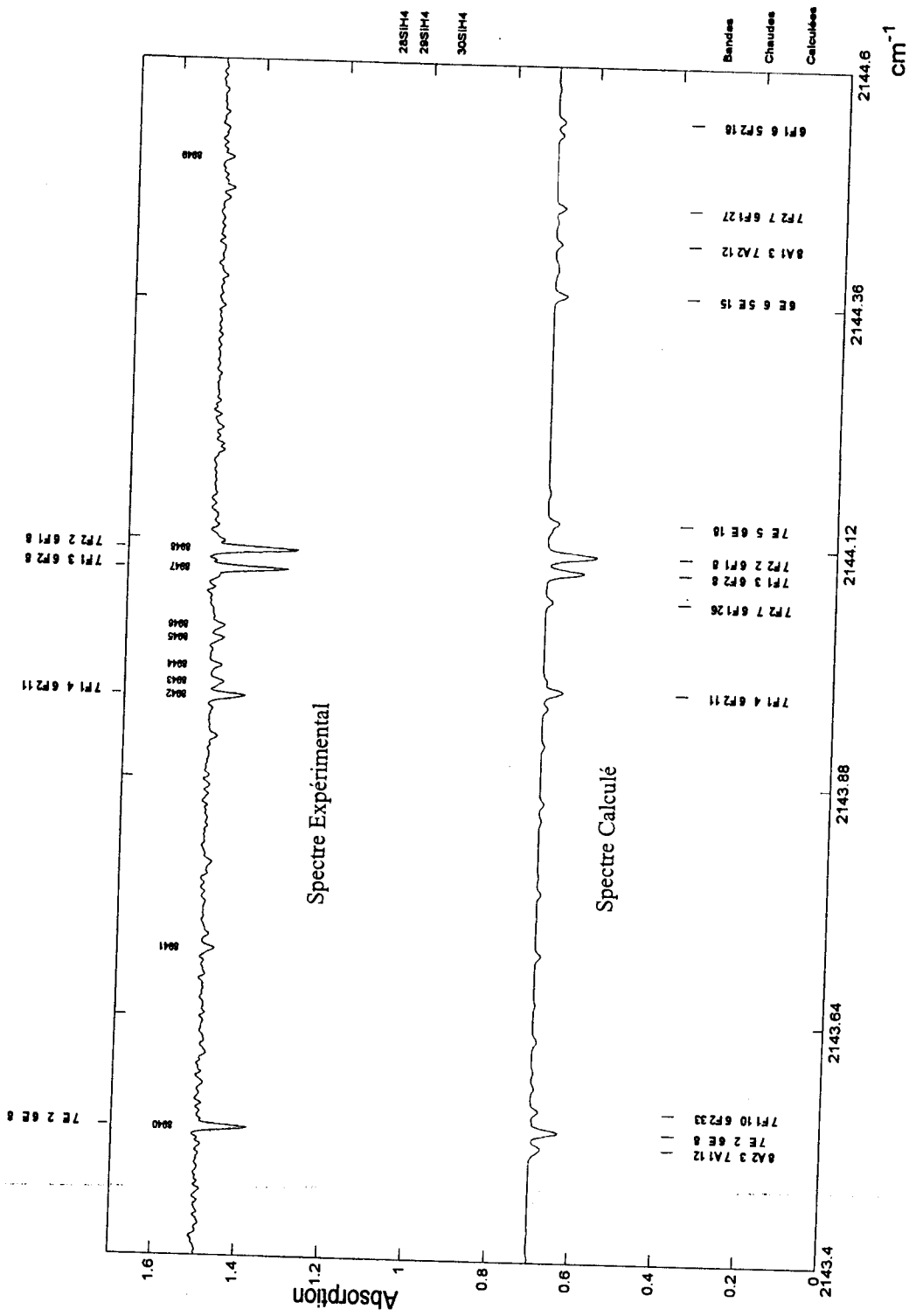


Fig. 21

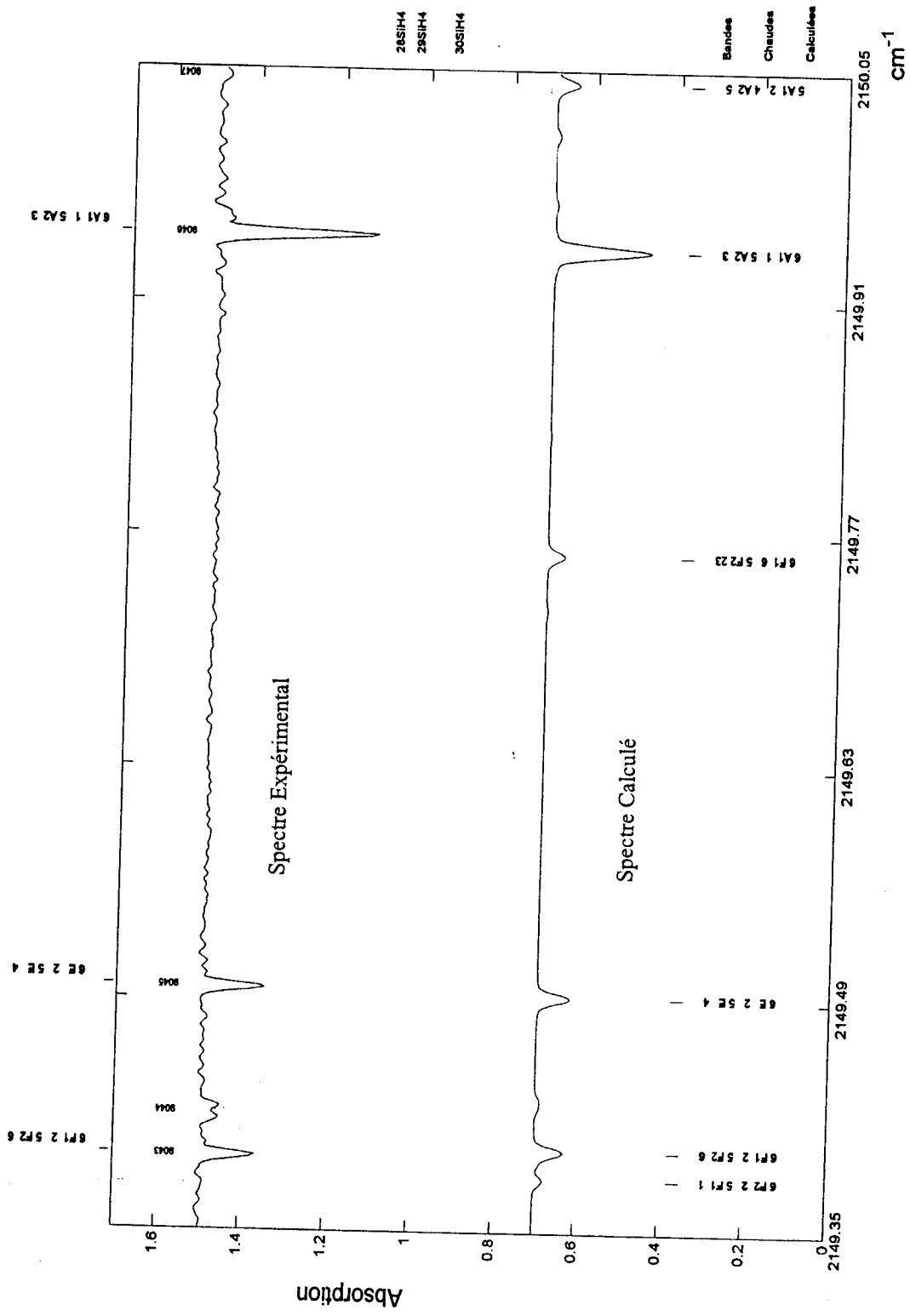


Fig. 22

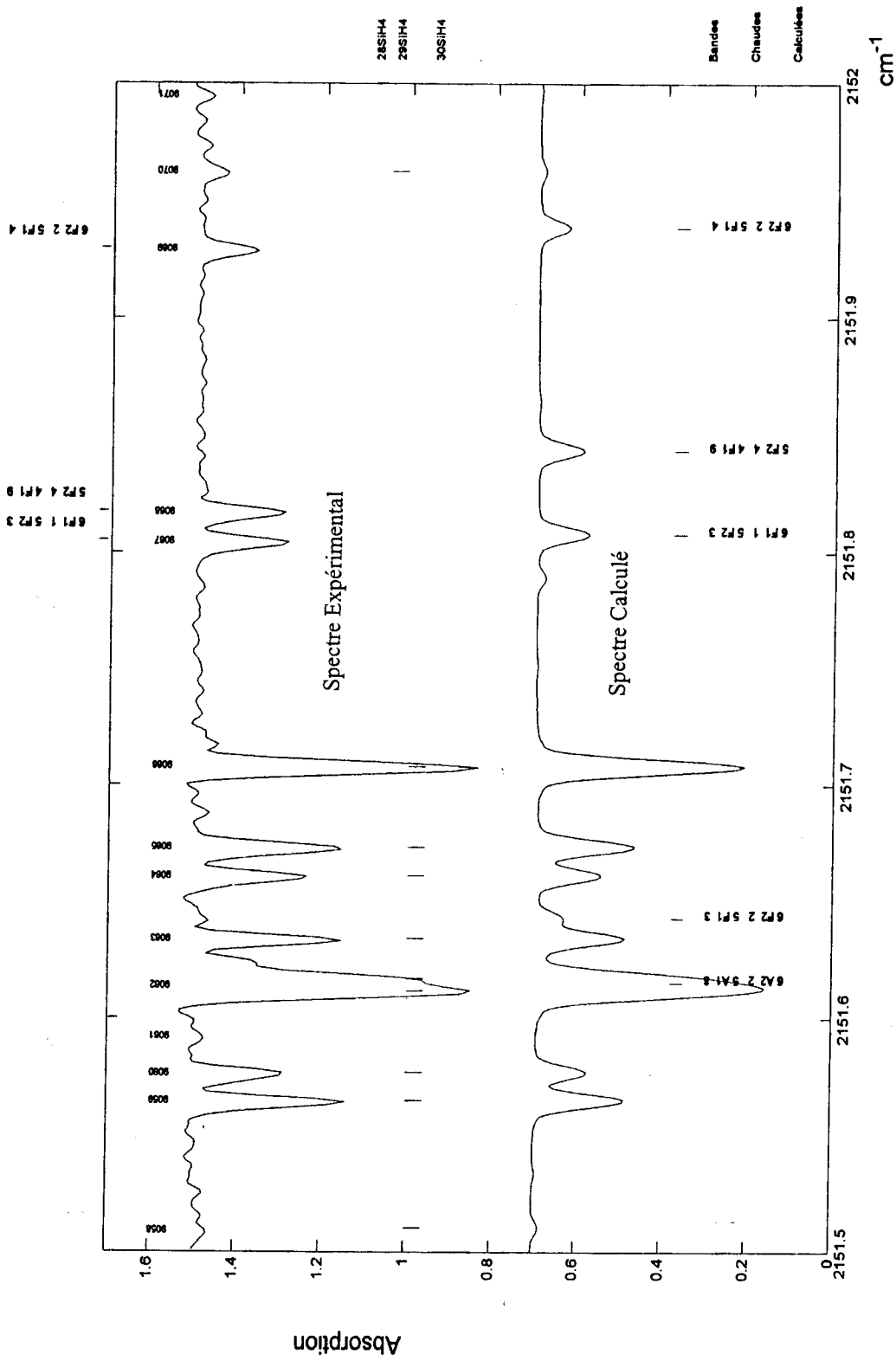


Fig. 23

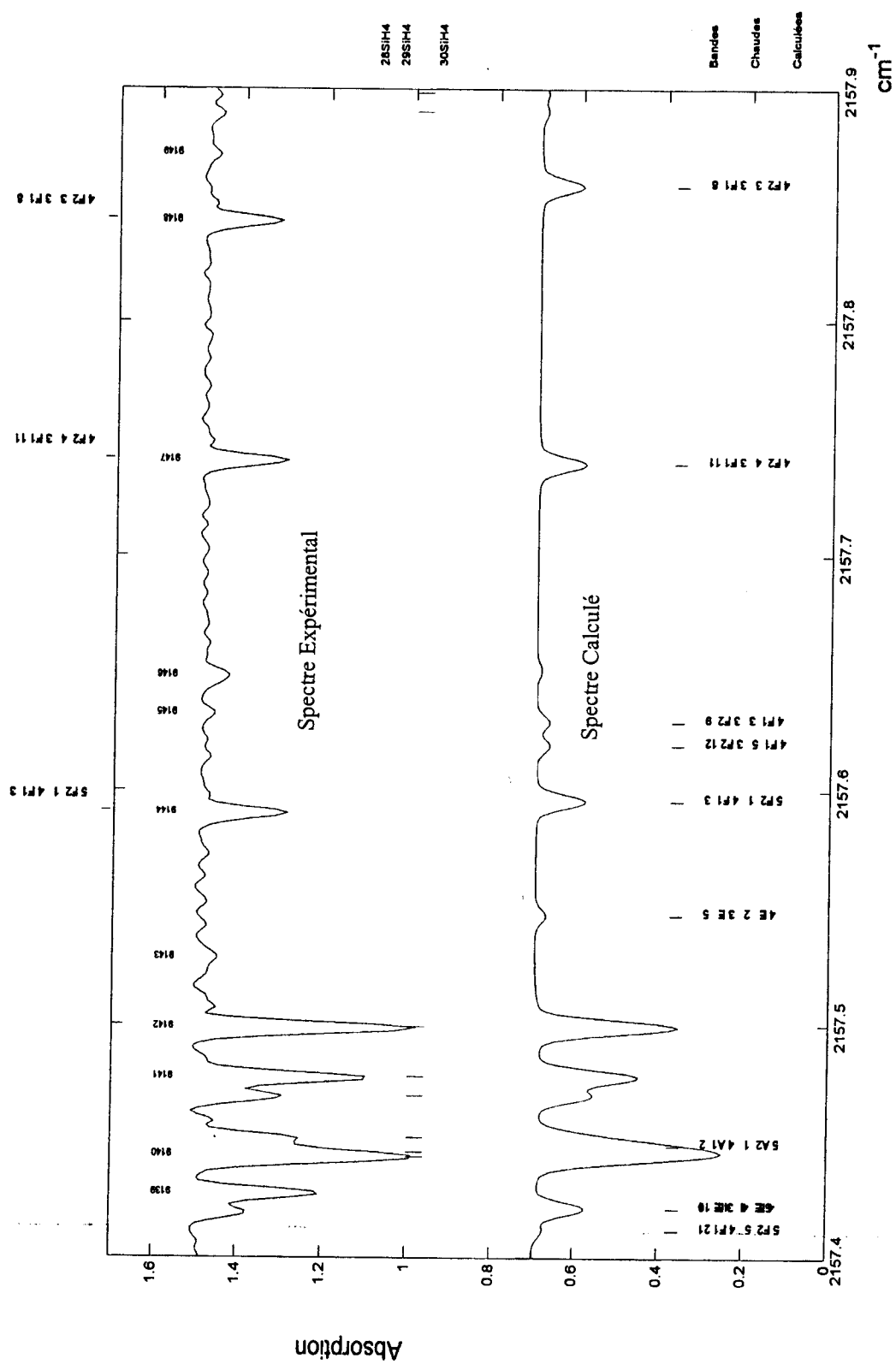


Fig. 24

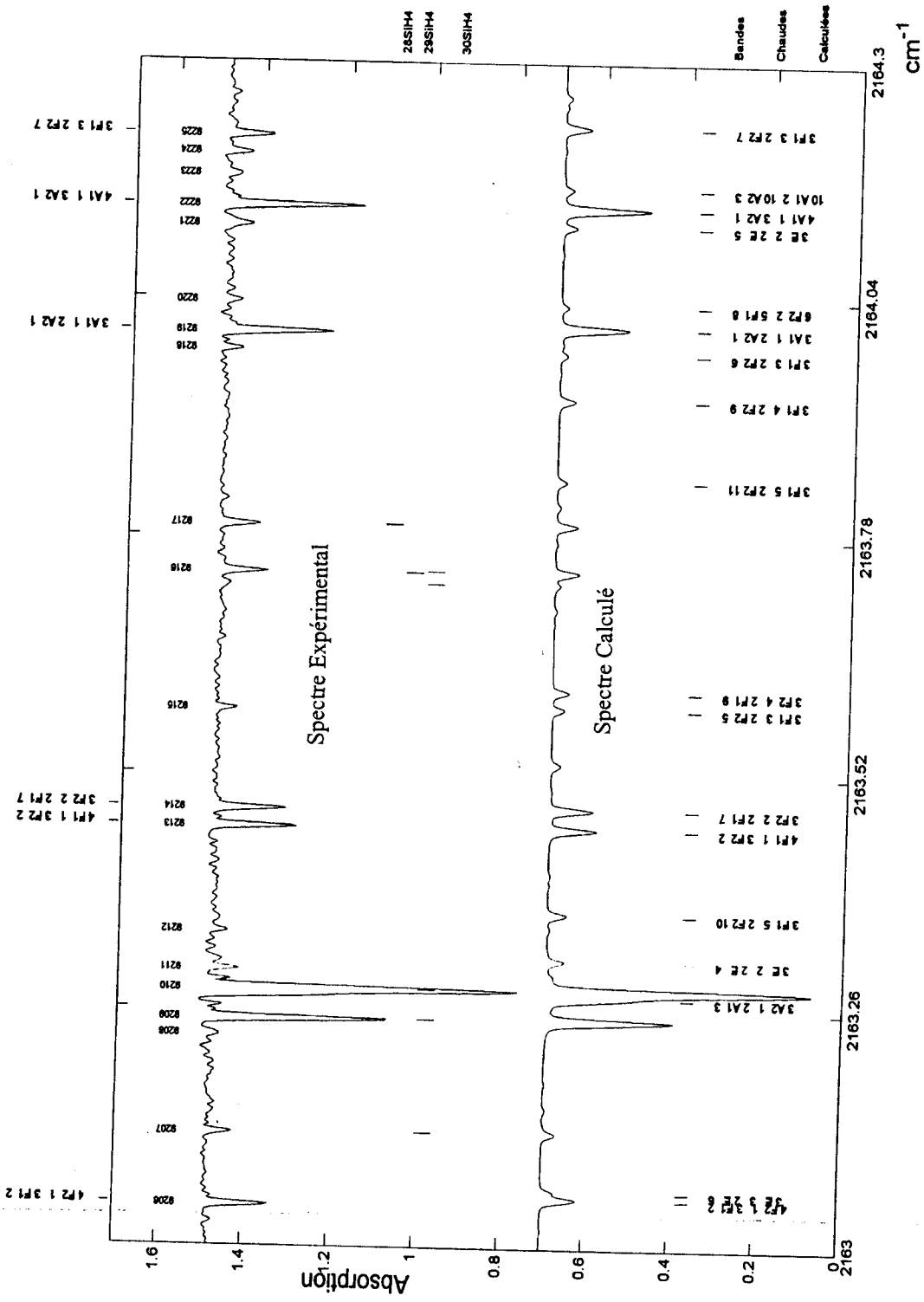


Fig. 25

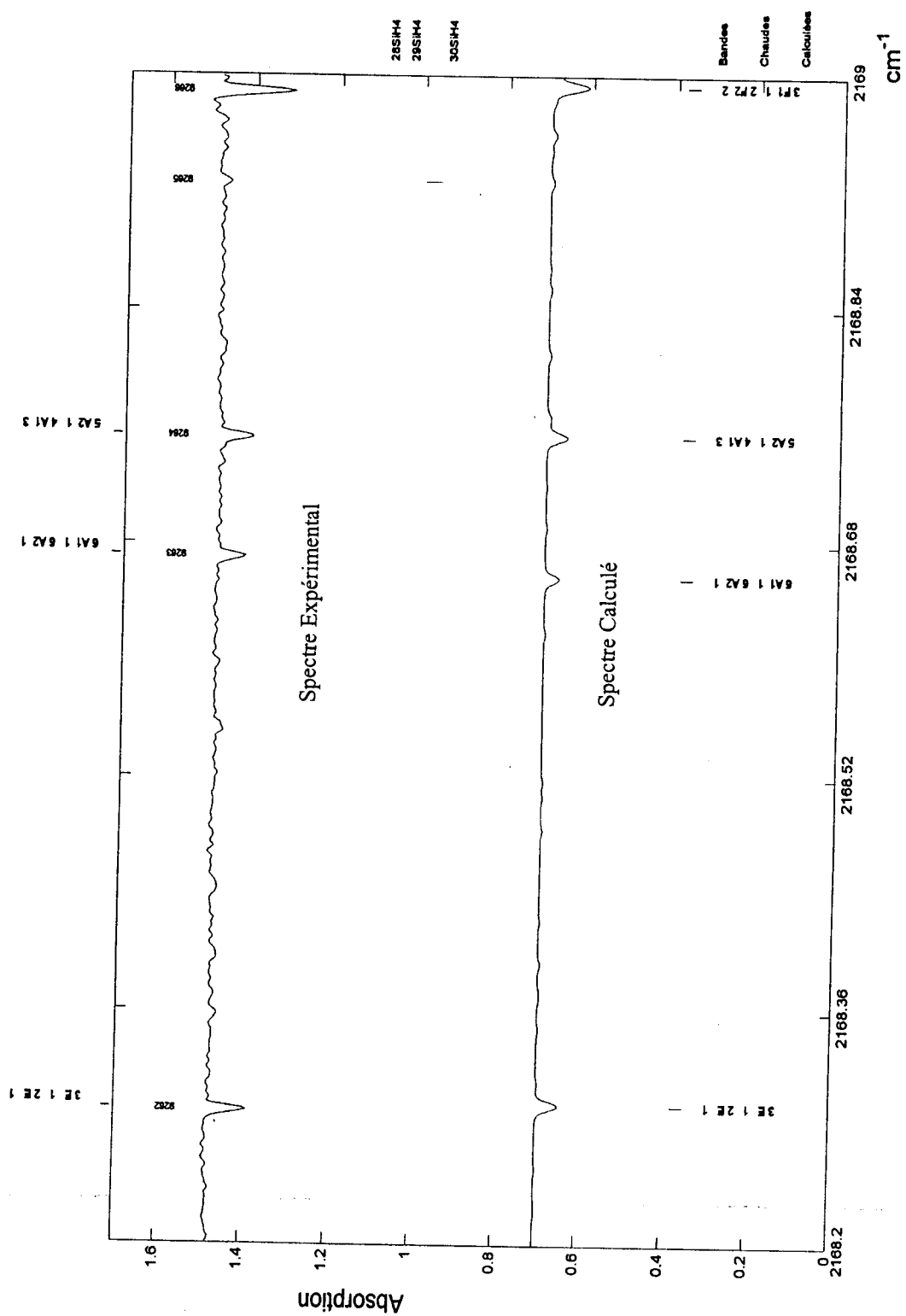
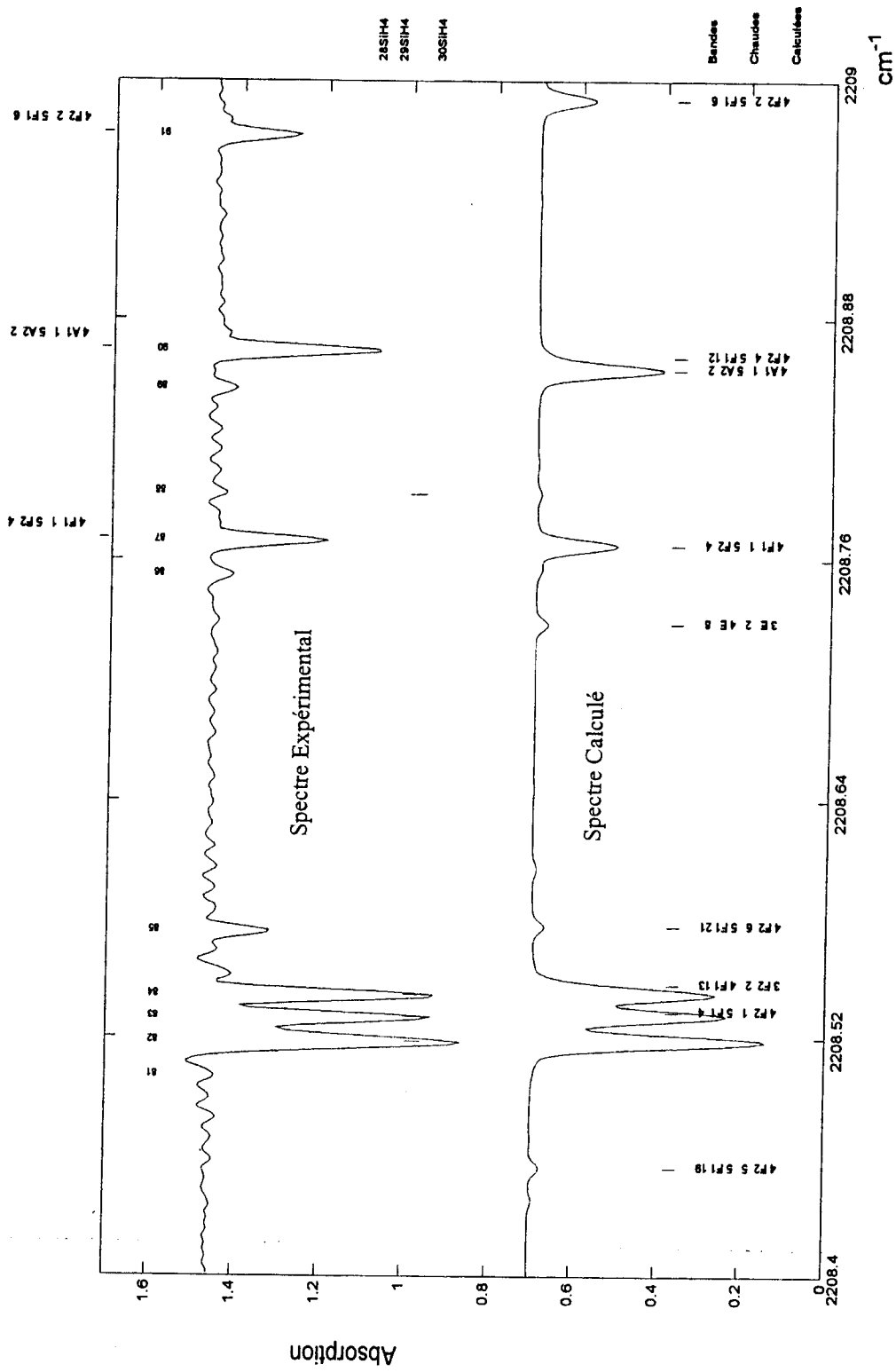


Fig. 26

Fig. 27



REFERENCES

- [1] J. L. DUNCAN, I. M. MILLS, The calculation of force constants and normal coordinates.IV. XH_4 and XH_3 molecules, *Spectrochim. Acta.* V. **20**, N. 5, P. 523-546 (1964).
- [2] J. M. JOUVARD, Thèse, Dijon (1991).
- [3] B. I. ZHILINSKII, V. I. PEREVALOV, V. I. G. TYUTEREV, Méthodes des opérateurs tensoriels irréductibles et théorie des spectres des molécules. S.M.I.L Dijon.
- [4] V. BOUDON, Thèse, Université de Bourgogne, Dijon (1995).
- [5] M. TAKAMI, *J. Chem. Phys.* **84**, 73-77 (1986).
- [6] L. S. BARTELL AND A. JIN, *J. Mol. Struct.* **118**, 47-52 (1984).
- [7] A. MESSAÏH, Mécanique quantique, Dunod, Paris (1964).
- [8] E. B. WILSON AND J. B. HOWARD, *J. Chem. Phys.* **4**, 260 (1936).
- [9] B.T. DARLING AND D. M. DENNISON, *Phys. Rev.* **57**, 128 (1940).
- [10] J. K. G. WATSON, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968).
- [11] G. PIERRE, Dossier d'Habilitation, Université de Bourgogne, Dijon (1988).
- [12] M. R. ALIEV AND J. K. G. WATSON, *J. Mol. Spectrosc.* **61**, 29 (1976).
- [13] M. LOËTE, Thèse d'Etat, Université de Bourgogne (1984).
- [14] G. AMAT AND H. H. NIELSEN, *J. Chem. Phys.* **36**, 1859 (1962).
- [15] A. ABOUMAJD, Thèse d'Etat, Université de Bourgogne (1984).
- [16] J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.* **33**, 467 (1929).
- [17] J. H. SHAFFER, H. H. NIELSEN AND L. H. THOMAS, *Phys. Rev.* **56**, 895 (1939).
- [18] D. PAPOUSEK AND M.R ALIEV, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*, Elsevier scientific publishing company, Amsterdam (1982).
- [19] J. MORET-BAILLY, *Cah. Phys.* **15**, 237 (1961).
- [20] J. C. HILICO, *J. Phys* **31**,289 (1970).
- [21] H. BERGER, *J. Mol. Spectrosc* **55**, 48 (1975).
- [22] H. BERGER, *J. Phys.* **37**, 461 (1976).

- [23] J. P. CHAMPION, *Can. J. Phys.* **55**, 1802-1828 (1977).
- [24] J. P. CHAMPION, M. LOËTE AND G. PIERRE, in “ *Spectroscopy of the Earth's Atmosphere and Interstellar Medium* “, (K. NARAHARI RAO AND WEBER Eds), pp. 339-422, Academic Press, Boston, (1992).
- [25] G. PIERRE, Cours de Physique D.E.A(1986).
- [26] F. BRUNET, Thèse, Université de Bourgogne, Dijon (1991).
- [27] M. LOËTE, *Can. J. Phys.* **61**, 1242 (1983).
- [28] O. OUARDI, Thèse, Université de Bourgogne, Dijon (1988).
- [29] G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New-York (1959).
- [30] A. G. ROBIETTE AND M. DANG NHU, *J. Q. S. R. T.* **22**, 499 (1979).
- [31] A. G. ALBRITTON, A. L. SCHMELTEKOPF AND R. N. ZARE, dans << *Molecular Spectroscopy : Modern Research* >> (K. N. Rao), Vol II, Academic Press, New York, 1976.
- [32] Y. V. LINNIK, *Méthode des Moindres Carrés*, 1963, Dunod, Paris.
- [33] J. P. CHAMPION, Cours de D. E. A, Université de Bourgogne.
- [34] J. MICHAEL HOLLAS, *Spectroscopie, Cours et exercices*, Dunod 1998.
- [35] L. TOUZANI, Thèse soutenue en Bourgogne, 1993.
- [36] G. MILLOT, Thèse soutenue en Bourgogne, 1986.
- [37] Ch. WENGER AND J. P. CHAMPION, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **V. 59**, N° 3-5, 471-780, 1998.
- [38] C. PIERRE, G. PIERRE AND J. P. CHAMPION, *Journal de Physique* **41**, 393-402 (1980).
- [39] B. LAVOREL, G. MILLOT, Q. L. KOU, G. GUELACHVILI, K. BOUZOUBA, P. LEPAGE, VL. G. TYUTEREV AND G. PIERRE, *Journal of Molecular Spectroscopy* **143**, 35-49 (1990).
- [40] D. L. GRAY AND A. G. ROBIETTE, *Mol. Phys.* **32**, 1609 (1976).
- [41] D. L. GRAY, A. G. ROBIETTE AND J. W. C. JOHNS, *Mol. Phys.* **34**, 1437 (1977).
- [42] G. S. ORTON AND A. G. ROBIETTE, *J. Q. S. R. T.* **24**, 81 (1980).
- [43] A. G. ROBIETTE, *J. Mol. Spectrosc.* **86**, 143 (1981).

- [44] J. P. CHAMPION, J. C. HILICO, C. WENGER AND L. R. BROWN, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 256 (1989).
- [45] G. POUSSIGUE, E. PASCAUD, J. P. CHAMPION AND G. PIERRE, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 351 (1982).
- [46] J. E. LOLCK AND A. G. ROBIETTE, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 14 (1981).
- [47] J. M. JOUVARD, B. LAVOREL, J. P. CHAMPION AND L. R. BROWN, *Molecular Spectroscopy Symposium, Columbus (Ohio-USA)*, 1990.
- [48] G. PIERRE, A. VALENTIN AND L. HENRY, *Can. J. Phys.* **64**, 341-350 (1986).



CONCLUSION - PERSPECTIVES

Les résultats de notre travail permet évidemment de confirmer la validité du modèle théorique basé sur le formalisme tétraédrique développé au *Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne*.

Nous avons pu reproduire les données expérimentales avec une précision très correcte.

Grâce à nos résultats de l'analyse de la tétrade de SiH_4 , la plus part des raies de la bande chaude (Tétrade(Stretching et Bending) moins Dyade(Bending)) de cette même molécule ont été attribuées.

Durant ce travail, nous avons développé des logiciels de dessins permettant une analyse plus facile des spectres.

Le fruit de ce travail pourra aboutir à une collaboration entre le *Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne et les Universités Algériennes (Tlemcen et Mostaganem)*, dans le cadre d'un programme-accord Franco-Algérien.

Les sujets qui pourront être développés par la suite :

➤ L'analyse de la bande ν_3 de la molécule SeF_6 , mais cette fois-ci en interaction avec la bande $3\nu_6$. L'étude des bandes chaudes de cette même molécule en particulier $\nu_3 + \nu_6 - \nu_6$.

➤ L'analyse de la bande chaude (Tétrade moins Dyade) de la molécule SiH_4 , qui va probablement nous renseigner sur les niveaux de la Tétrade $\nu_2 + \nu_3 / \nu_2 + \nu_1 / \nu_4 + \nu_3 / \nu_4 + \nu_1$, ainsi après une analyse et un ajustement d'intensité, on espère attribuer les raies qui ne le sont pas.

➤ D'autres analyses des molécules comme GeH_4 sont également programmées

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je tiens à remercier Monsieur H. BERGER de m'avoir accueilli dans son *Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (L. P. U. B.)*.

Je remercie également très vivement tous ceux qui, directement ou indirectement, m'ont permis de le mener à bien :

- Tout d'abord, Monsieur G. PIERRE qui l'a dirigé en me prodiguant encouragements, conseils et l'aide efficace qu'il m'a apportée avec beaucoup de compétence et gentillesse.
- Monsieur A. BABA-AHMED qui a accepté la codirection des travaux, je le remercie aussi pour ses conseils, sa simplicité et sa gentillesse.
- Monsieur M. BENMOUNA qui a accepté la présidence du Jury.
- Messieurs A. ADDOU, A. AOURAG, B. BENAÏCHOUBA qui ont bien voulu examiner ce travail et faire partie du Jury.
- Ma reconnaissance va aussi à tous les membres du Laboratoire (L.P. U. B.) et en particulier à mon ami, Monsieur C. WENGER pour ses conseils en informatique et sa gentillesse.
- Enfin, je tiens à remercier vivement Madame C. PIERRE pour sa gentillesse, sa patience, ses conseils et ses encouragements.

ANNEXE (suite)

Tableau 15. Produits directs de représentations irréductibles des groupes T_d et O_h (*)

Représentations	A ₁	A ₂	E	F ₁	F ₂
A ₁	A ₁	A ₂	E	F ₁	F ₂
A ₂	A ₂	A ₁	E	F ₂	F ₁
E	E	E	A ₁ +A ₂ +E	F ₁ +F ₂	F ₁ +F ₂
F ₁	F ₁	F ₂	F ₁ +F ₂	A ₁ +E+F ₁ +F ₂	A ₂ +E+F ₁ +F ₂
F ₂	F ₂	F ₁	F ₁ +F ₂	A ₂ +E+F ₁ +F ₂	A ₁ +E+F ₁ +F ₂

Tableau 16. Décomposition des représentations sphériques du groupe O(3), D(J_g) et D(J_u) en représentation irréductibles de T_d.

J	Γ(J _g)	Γ(J _u)
0	A ₁	A ₂
1	F ₁	F ₂
2	E+F ₂	E+F ₁
3	A ₂ +F ₁ +F ₂	A ₂ +F ₁ +F ₂
4	A ₁ +E+F ₁ +F ₂	A ₂ +E+F ₁ +F ₂
5	E+2F ₁ +F ₂	E+2F ₂ +F ₁
6	A ₁ +A ₂ +E+F ₁ +2F ₂	A ₁ +A ₂ +E+F ₂ +2F ₁
7	A ₂ +E+2F ₁ +2F ₂	A ₁ +E+2F ₁ +2F ₂
8	A ₁ +2E+2F ₁ +2F ₂	A ₂ +2E+2F ₁ +2F ₂
9	A ₁ +A ₂ +E+3F ₁ +2F ₂	A ₁ +A ₂ +E+3F ₂ +2F ₁
10	A ₁ +A ₂ +2E+2F ₁ +3F ₂	A ₁ +A ₂ +2E+2F ₂ +3F ₁
11	A ₂ +2E+3F ₁ +3F ₂	A ₁ +2E+3F ₁ +3F ₂
12	2A ₁ +A ₂ +2E+3F ₁ +3F ₂	2A ₂ +A ₁ +2E+3F ₁ +3F ₂