

50376
1970
N° D'ORDRE 197
134

50.376
1970
134

THÈSE

présentée à la
FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ EN PHYSIQUE
par

Jean - Luc DESTOMBES

METHODES D'IDENTIFICATION DU SPECTRE DE ROTATION DES MOLECULES LOURDES FORTEMENT ASYMETRIQUES

APPLICATION AU CHLORURE DE THIONYLE



Soutenu le 16 Juillet 1970 devant la Commission d'Examen

M. WERTHEIMER Président
M. BELLET Examineur
M. JOURNEL Examineur
M. GRANER Membre invité

DOYENS HONORAIRES

MM. H.LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE,
FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG,
MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,
ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACHHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. Le Doyen DEFRETIN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBART	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale

.../...

M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENADOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLIANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCE (et chargés des fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUICHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CAPREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique

.../...

Mme DRAN Raymonde
M. GOUDMAND Pierre
M. CRUSON Laurent
M. GUIBAULT Pierre
M. HERMAN Maurice
M. HUARD de la MARNE Pierre
M. JOLY
Mlle. KOSMAN Yvette
M. LABLACHE COMBLIER Alain
M. LACOSTE Louis
M. LANDAIS Jean
M. LAURENT François
M. LEHMANN Daniel
Mme LEHMANN Josiane
M. LEROY Jean-Marie
M. LEROY Yves
M. LOUAGE Francis
M. LOUCHEUX Claude
M. MAES Serge
M. MAIZIERES Christian
M. MESSELYN Jean
M. MIGEON Michel
M. MONSIGNY Michel
M. MONTEL Marc
M. MONTUELLE Bernard
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude
M. NICOLE Jacques
M. PANET Marius
M. PAQUET Jacques
M. PARSY Fernand
M. PONSOLLE
M. POVY Jean-Claude
M. RACZY
M. ROOS Philippe
M. ROY Jean-Claude
M. SAADA Georges
M. SALMER Georges
M. SMET Pierre
M. SEGUIER Guy
M. THOMAS Daniel
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Chimie Organique
Chimie Physique
Mathématiques
Physiologie Animale
Physique
Calcul Numérique
Biologie Animale
Mathématiques
Chimie Générale
Biologie Végétale
Chimie Organique
Automatique
Mathématiques
Mathématiques
E.N.S.C.L.
I.U.T. Lille
Sciences Appliquées
Chimie Physique
Physique
Automatique
Physique
Sciences Appliquées
Chimie Biologique
Physique
I.U.T. Lille
I.U.T. Valenciennes
E.N.S.C.L.
Electrotechnique
Sciences Appliquées
Mécanique des Fluides
C.S.U. Valenciennes
Sciences Appliquées
Radioélectrique
I.U.T. Lille
Psychophysiologie
Physique
Electronique
Physique
I.U.T. Béthune
C.S.U. Valenciennes
Géologie Générale
Mathématiques

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne du Département de Physique de la Faculté des Sciences de LILLE, sous la direction de Monsieur le Professeur WERTHEIMER, à qui je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude.

Les programmes de calculs ont été établis par Madame WERTHEIMER et je profite de l'occasion qui m'est donnée ici de lui adresser mes plus sincères remerciements pour son aide bienveillante.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur BELLET qui a accepté de faire partie du Jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur JOURNEL pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Je témoigne aussi ma gratitude au Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a permis de mener à bien cette étude et je remercie tout particulièrement Monsieur GRANER, Maître de Recherche, qui a parrainé mon travail et a bien voulu se joindre au Jury.

Que Monsieur le Professeur STEENBECKELIERS soit également remercié pour l'aide qu'il nous a apportée tout au long de ce travail.

Tous mes remerciements vont enfin à l'équipe du Laboratoire et en particulier à mes collègues et amis J. BURIE, A. DUBRULLE, et C. MARLIERE, dont la collaboration m'a été des plus précieuses.

Mes remerciements sont également acquis à l'ensemble du Personnel Technique du Département de Physique.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE I - THEORIE DE LA DISTORTION CENTRIFUGE DE J.K.G. WATSON

A - ASPECTS GENERAUX DE LA THEORIE

- 1- PRINCIPE DE LA METHODE
- 2- HAMILTONIEN STANDARD
- 3- TRANSFORMATION UNITAIRE
- 4- DETERMINABILITE DES COEFFICIENTS
- 5- HAMILTONIEN REDUIT

B - ETABLISSEMENT DU HAMILTONIEN REDUIT D'ORDRE 1

CHAPITRE II - PROGRAMME DE CALCUL.

- 1- FORME DU HAMILTONIEN
- 2- TRAITEMENT NUMERIQUE.

CHAPITRE III - EXTENSION DU SPECTRE Q.

A - ETUDE DU SPECTRE EN BASSE FREQUENCE

- 1- RAPPEL DES RESULTATS ACQUIS.
- 2- CALCUL DES CONSTANTES D'ORDRE 0 et 1
- 3- CALCUL DES FREQUENCES DES TRANSITIONS

B - EXTENSION DU SPECTRE VERS LES HAUTES FREQUENCES.

CHAPITRE IV - APPAREILLAGE.

- 1- SPECTROMETRE
- 2- DISPOSITIF DE STABILISATION
- 3- BALAYAGE LENT DE LA SOURCE HAUTE FREQUENCE
- 4- MARQUAGE EN FREQUENCE.

CHAPITRE V - METHODES D'IDENTIFICATION DES RAIES DE BRANCHE R.

A - CHOIX DE LA GAMME DE TRAVAIL

B - METHODE DES MULTIPLETS

- 1- EXISTENCE DE NIVEAUX QUASI DEGENERES
- 2- MISE EN EVIDENCE DE MULTIPLETS
- 3- INTENSITE DES MULTIPLETS
- 4- CALCUL DE PERTURBATION
- 5- GENERALISATION
- 6- CORRECTION DUE A LA DISTORTION CENTRIFUGE
- 7- CONCLUSION

C - DETERMINATION DES PARAMETRES $A+C$ ET Δ_J

- 1- PRINCIPE DE LA METHODE
- 2- CONDITIONS D'APPLICATION

CHAPITRE VI - RECHERCHE EXPERIMENTALE DES TRANSITIONS DE BRANCHE R.

- 1- IDENTIFICATION DE TRANSITIONS DE TYPE R.
- 2- CALCUL DE MOINDRES CARRES

CONCLUSION

I N T R O D U C T I O N

=====

L'étude du spectre de rotation de la molécule de chlorure de thionyle $S\text{OCl}_2$ dans la gamme de fréquence 8000- 30 000 MHz a conduit G. JOURNEL à l'identification des transitions de branche Q ($\Delta J = 0$) et à la détermination des paramètres de rotation A - C et κ .

L'identification complète du spectre de la molécule nécessite la connaissance des constantes de rotation A, B, C et de tous les coefficients de distortion centrifuge. Certains de ces paramètres ne peuvent être atteints que par l'identification de transitions de branche R ($\Delta J = 1$).

Une étude préalable montre que seul un petit nombre de raies de ce type est susceptible d'être observé entre 8000 et 30 000 MHz. Ces transitions correspondent à des valeurs de J peu élevées et leur intensité est très faible. Plusieurs essais d'identification dans cette zone de fréquences n'ont jamais conduit à des résultats cohérents.

En effet la présence d'un grand nombre de raies faibles dues certainement aux états excités de la molécule $S\text{OCl}_2$ et à ses substitutions isotopiques, rend le problème pratiquement inextricable en basses fréquences.

La même étude montre que les transitions de branche R situées en haute fréquence sont de J plus élevés. Les méthodes classiques d'identification (effet Stark, structure quadripolaire) sont alors inapplicables. Par contre, le nombre de ces transitions augmente et leur intensité croît considérablement.

Nous nous sommes donc orientés vers une étude en haute fréquence, dans la gamme 50 000 - 80 000 MHz.

Un rapide examen du spectre expérimental dans cette zone montre que la densité de ce spectre est sans commune mesure avec celle déjà élevée observée en basses fréquences. Afin de limiter les choix possibles, il est indispensable d'éliminer les raies de branche Q en calculant leur fréquence.

Il est nécessaire dans ce calcul de tenir compte de la distortion centrifuge. La récente théorie de WATSON se prête bien à une telle étude dans le cas d'une molécule non plane fortement asymétrique. Un programme de calcul de fréquences et de détermination des paramètres d'ordre 0 et 1 a été mis au point à partir de cette théorie. L'introduction dans ce calcul des transitions identifiées en basses fréquences a confirmé les attributions et a permis la détermination de ces paramètres.

Certains coefficients de distortion centrifuge d'ordre 2 ont été obtenus par G. STEENBECKELIERS à l'Université de Louvain. L'expérience confirme parfaitement les calculs effectués à l'aide de ces résultats. L'identification des raies de branche Q se fait alors sans ambiguïté.

Nous proposons 154 nouvelles attributions dans la gamme 55 000 - 75 000 MHz.

Cependant, dans cette gamme, près de 80 % des transitions observables avec une intensité non négligeable restent non identifiés. La recherche des raies de branche R rend nécessaire la mise au point de méthodes nouvelles d'identification.

Nous en exposons deux qui utilisées conjointement ont permis l'identification des transitions de type R et la détermination des paramètres A+C et Δ_J . Ces méthodes semblent suffisamment générales pour pouvoir être utilisées dans l'étude de molécules lourdes fortement asymétriques.

Dans un premier chapitre nous rappelons brièvement la théorie de la distortion centrifuge de J.K.G. WATSON, en nous attachant plus particulièrement à l'établissement du hamiltonien réduit d'ordre 1. Le chapitre II donne quelques indications sur la façon dont a été conçu le programme de calcul par ailleurs très classique. L'exploitation des résultats acquis en basses fréquences fait l'objet du troisième chapitre.

Après une rapide description de l'appareillage utilisé dans notre étude en haute fréquence, nous développons dans le chapitre V deux méthodes d'identification. L'application au cas de la molécule de chlorure de thionyle et la détermination de tous les paramètres d'ordre 0 et 1 concluent notre étude.

C H A P I T R E I

THEORIE DE LA DISTORTION CENTRIFUGE DE J.K.G. WATSON

Peu d'auteurs se sont attachés au problème pratique de la détermination des coefficients de distortion centrifuge d'une molécule du type toupie asymétrique à partir des transitions de rotation observées expérimentalement.

KIVELSON et WILSON {1} ont donné une expression approchée de l'énergie d'un niveau sous la forme d'un développement. Les travaux de DREIZLER, DENDL et RUDOLPH {2} {3} ont montré que dans le cas d'une molécule non plane, le traitement au premier ordre de KIVELSON et WILSON conduit à une indétermination des coefficients du développement.

L'analyse de cette indétermination a conduit J.K.G. WATSON à développer une théorie générale de la distortion centrifuge {4} ,{5}, {6}, {7}.

1. - PRINCIPE DE LA METHODE

Une transformation unitaire appliquée à un opérateur laisse inchangées les valeurs propres de celui-ci.

Le hamiltonien de rotation d'une toupie asymétrique se présente sous la forme générale d'une série de puissances des composantes J_x , J_y , J_z du moment cinétique total J . Si l'opérateur unitaire a une forme analogue, le hamiltonien résultant de la transformation se présente encore sous la forme d'une série de puissances de J_x , J_y , J_z .

Les coefficients du hamiltonien transformé dépendent alors des paramètres de la transformation unitaire. Tenant compte que ceux-ci sont arbitraires, il est possible de les choisir de façon à éliminer le maximum de termes du hamiltonien et à simplifier ainsi le calcul des valeurs propres.

L'expression obtenue après cette opération est appelée Hamiltonien réduit, noté H_{red} .

2. - HAMILTONIEN STANDARD

Le hamiltonien de départ H_0 est choisi de façon très formelle:

$$H_0 = \sum_{p,q,r=0}^{\infty} h_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p)$$

Ce choix est justifié par le fait que toute expression de la mécanique quantique peut être ramenée à cette forme standard à l'aide des relations de commutation des composantes du moment cinétique. Des considérations d'hermiticité et d'invariance par rapport au renversement du temps montrent que les coefficients h_{pqr} sont réels et ne sont non nuls que si $p + q + r = n$ est pair.

Les termes du hamiltonien peuvent être classés par rapport aux opérations de symétrie du groupe ponctuel D_2 . Leur symétrie et leur nombre sont donnés dans le tableau I

	p	q	r	Nombre de termes
A	e	e	e	$\frac{1}{2} (m + 1)(m + 2)$
B_x	e	o	o	} $\frac{1}{2} m (m - 1)$
B_y	o	e	o	
B_z	o	o	e	
Total				$(2m + 1)(m + 1)$

TABLEAU I

avec $p+q+r = 2m$.

Ordre de grandeur des coefficients:

D'une manière générale la série de puissance qui constitue H_0 converge rapidement, c'est-à-dire que les coefficients h_{pqr} sont bien séparés du point de vue ordre de grandeur, au moins tant qu'il n'est pas nécessaire de faire intervenir des termes d'ordre élevé.

J.K.G. WATSON propose la forme qualitative:

$$h_{pqr} \approx k^{2m} T_e = k^{2(p+q+r)} T_e \quad (2)$$

avec : k = variation relative des distances interatomiques

T_e = énergie électronique

3. - TRANSFORMATION UNITAIRE

Soit U un opérateur unitaire quelconque, le hamiltonien transformé s'écrit:

$$\hat{H} = U^{-1} H_0 U$$

La nécessité d'obtenir un hamiltonien transformé qui possède les mêmes propriétés d'hermiticité et d'invariance par rapport au renversement du temps que H_0 , impose la forme suivante pour l'opérateur unitaire:

$$U = e^{iS} = e^{iS_1} e^{iS_3} e^{iS_5} \dots \quad (3)$$

$$\text{avec } S_{2m-1} = \sum_{\alpha+\beta+\gamma=2m-1} s_{\alpha\beta\gamma} (J_x^\alpha J_y^\beta J_z^\gamma + J_z^\gamma J_y^\beta J_x^\alpha)$$

Le tableau II donne le nombre et la symétrie des paramètres $s_{\alpha\beta\gamma}$.

	α	β	γ	
A	o	o	o	$\frac{1}{2} m(m - 1)$
B_x	o	e	e	} $\frac{1}{2} m(m - 1)$
B_y	e	o	e	
B_z	e	e	o	
Total				$m(2m + 1)$

TABLEAU II

avec les mêmes notations que pour les coefficients h_{pqr} , les paramètres $s_{\alpha\beta\gamma}$ ont pour ordre de grandeur :

$$s_{\alpha\beta\gamma} \sim k^{2(\alpha+\beta+\gamma)-2} \quad (4)$$

L'opérateur U étant unitaire, nous avons :

$$U^+ = U^{-1} = \dots e^{-iS_5} e^{-iS_3} e^{-iS_1}$$

Il est donc possible d'effectuer successivement chaque transformation correspondant aux différentes valeurs de $2m - 1$;

$$\begin{aligned} H_2 &= e^{-iS_1} & H_0 &= e^{+iS_1} \\ H_4 &= e^{-iS_3} & H_2 &= e^{+iS_3} \end{aligned} \quad (5)$$

$$H_{2m} = e^{-iS_{2m-1}} H_{2m-2} e^{+iS_{2m-1}}$$

H_{2m} pourra toujours être mis sous la forme standard:

$$H_{2m} = \sum_{p+q+r \text{ pair}}^{\infty} h_{pqr}^{(2m)} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p) \quad (6)$$

4. - DETERMINABILITE DES COEFFICIENTS

En mettant en évidence les différents ordres, il est possible d'écrire symboliquement le hamiltonien:

$$H_{2m} = \sum_n h_n^{(2m)} \mathbb{J}^n \quad \text{avec } n = p+q+r$$

ou encore:

$$H_{2m} = T_e \left\{ k^4 \mathbb{J}^2 + k^8 \mathbb{J}^4 + \dots \right\}$$

La transformation unitaire qui transforme H_{2m} en H_{2m+2} revient à remplacer J_α par

$$e^{-iS_{2m+1}} J_\alpha e^{+iS_{2m+1}}$$

soit symboliquement:

$$\mathbb{J} + \mathbb{J} + k^{4m} \mathbb{J}^{2m+1} + k^{8m} \mathbb{J}^{4m+1} + \dots$$

H_{2m+2} s'écrit alors:

$$H_{2m+2} = H_{2m} + O(T_e k^{4m+4})$$

où $O(T_e k^{4m+4})$ signifie " d'ordre pas plus grand que ".

Les coefficients $h_{pqr}^{(2m)}$ qui résultent des transformations $e^{-iS_1} \dots e^{-iS_{2m-1}}$ sont déterminables s'ils subissent une variation petite devant leur valeur à la suite de la transformation $e^{-iS_{2m+1}}$,

$$\text{soit: } h_{pqr}^{(2m)} \approx h_{pqr}^{(2m+2)}$$

Des relations (2) et (7) on tire :

$$4m + 4 > 2(p+q+r)$$

En résumé, les transformations unitaires successives $e^{-iS_1}, \dots, e^{-iS_{2m-1}}$ ne mettent en évidence que les coefficients déterminables $h_{pqr}^{(2m)}$ tels que :

$$p + q + r < 2m \quad (8)$$

5. - HAMILTONIEN REDUIT

Le hamiltonien transformé H_{2m} s'écrit sous la forme standard:

$$H_{2m} = \sum_{p+q+r \text{ pair}}^{\infty} h_{pqr}^{(2m)} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p)$$

Les coefficients $h_{pqr}^{(2m)}$ sont des fonctions des coefficients h_{pqr} du hamiltonien de départ H_0 et aussi des paramètres $s_{\alpha\beta\gamma}$ de l'opérateur S_{2m-1}

D'après les tableaux I et II, le nombre de termes de type B_x dans le hamiltonien est le même que le nombre de termes de type B_x de l'opérateur unitaire. Ces termes peuvent donc être éliminés du hamiltonien par un choix convenable des paramètres de S_{2m-1} .

Il est de même pour les termes de type B_y et B_z . D'une manière générale, il est donc possible d'éliminer les termes non totalement symétriques par rapport aux opérations de symétrie du groupe D_2 et ceci quelle que soit la symétrie propre de la molécule.

Les coefficients et combinaisons de coefficients déterminables sont totalement symétriques c'est-à-dire de type A.

Leur nombre est $2m + 1$. L'élimination des m ($m - 1$) autres termes se fera de façon à annuler dans la matrice du hamiltonien écrite dans la base de la toupie symétrique, les éléments tels que $\Delta K = \pm 4, \pm 6 \dots$

En résumé, le hamiltonien réduit possède les trois propriétés:

- Il est totalement symétrique par rapport aux opérations de symétrie du groupe D_2 .
- Il ne contient que $2m + 1$ termes de degré total $2m$.
- Ses éléments de matrice dans la base de la toupie symétrique sont du type $\Delta K = 0, \pm 2$

Avant de passer à l'établissement pratique du hamiltonien réduit d'ordre 1, nous donnons une relation utile dans la suite:

$$i \left(H_R, J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p \right) =$$

$$2p (Z - Y) \left(J_x^{p-1} J_y^{q+1} J_z^{r+1} + J_z^{r+1} J_y^{q+1} J_x^{p-1} \right) \quad (9)$$

$$+ 2q (X - Z) \left(J_x^{p+1} J_y^{q-1} J_z^{r+1} + J_z^{r+1} J_y^{q-1} J_x^{p+1} \right)$$

$$+ 2r (Y - X) \left(J_x^{p+1} J_y^{q+1} J_z^{r-1} + J_z^{r-1} J_y^{q+1} J_x^{p+1} \right)$$

+ termes de plus bas degré en J_x, J_y, J_z .

Des relations (3) et (6) il est possible de déduire

$$h_{pqr}^{(2m)} = h_{pqr}^{(2m-2)} + 2(p+1)(Z-Y) s_{p+1, q-1, r-1}$$

$$+ 2(q+1)(X-Z) s_{p-1, q+1, r-1} \quad (10)$$

$$+ 2(r+1)(Y-X) s_{p-1, q-1, r+1}$$

B. ETABLISSEMENT DU HAMILTONIEN REDUIT D'ORDRE 1

En application de la théorie générale, nous donnons quelques détails sur l'établissement du hamiltonien réduit d'ordre 1, en mettant en évidence les procédés d'élimination des coefficients non déterminables.

Le hamiltonien H_0 est de la forme:

$$\begin{aligned}
 H_0 = & 2h_{200} J_x^2 + 2h_{020} J_y^2 + 2h_{002} J_z^2 && \text{(termes A)} \\
 & + h_{011} (J_y J_z + J_z J_y) + \dots && \text{(termes B}_x\text{)} \\
 & && + \text{(termes B}_y\text{)} + \text{(termes B}_z\text{)} \\
 & + 2h_{400} J_x^4 + 2h_{040} J_y^4 + 2h_{004} J_z^4 \\
 & + h_{220} (J_x^2 J_y^2 + J_y^2 J_x^2) + h_{022} (J_y^2 J_z^2 + J_z^2 J_y^2) + h_{202} (J_x^2 J_z^2 + J_z^2 J_x^2) \\
 & && \text{(termes A)} \\
 & + h_{013} (J_y J_z^3 + J_z^3 J_y) + h_{031} (J_y^3 J_z + J_z J_y^3) + h_{211} (J_x^2 J_y J_z + J_z J_y J_x^2) \\
 & && \text{(termes B}_x\text{)} \\
 & && + \text{(termes B}_y\text{)} + \text{(termes B}_z\text{)}
 \end{aligned}$$

L'établissement du hamiltonien réduit correspondant va faire intervenir les transformations unitaires:

$$e^{-iS_1} \quad \text{et} \quad e^{-iS_3}$$

a)- Transformation e^{-iS_1} : $H_2 = e^{-iS_1} H_0 e^{+iS_1}$

S_1 s'écrit $S_1 = 2s_{100} J_x + 2s_{010} J_y + 2s_{001} J_z$

Cette transformation concerne la déterminabilité des seuls termes quadratiques.

S_1 peut aussi s'écrire $S_1 = \omega \vec{e} \cdot \vec{J}$. Dans ces conditions l'opérateur unitaire e^{iS_1} correspond à une rotation des axes d'un angle ω autour de la direction e . Par un choix convenable de cette rotation, il est possible d'éliminer les termes non totalement symétriques. Cette opération revient à diagonaliser le tenseur d'inertie de la molécule.

Le hamiltonien réduit correspondant est donc le hamiltonien du rotateur rigide.

$$H_R = XJ_x^2 + YJ_y^2 + ZJ_z^2$$

avec $2h_{200}^{(2)} = X, 2h_{020}^{(2)} = Y, 2h_{002}^{(2)} = Z$

$$h_{110}^{(2)} = h_{101}^{(2)} = h_{011}^{(2)} = 0$$

b)- Transformation e^{iS_3} : $H_4 = e^{-iS_3} H_2 e^{iS_3}$

Après la transformation précédente, le hamiltonien s'écrit, en tenant compte des termes d'ordre supérieur:

$$H_2 = XJ_x^2 + YJ_y^2 + ZJ_z^2$$

$$+ h_{400}^{(2)} J_x^4 + h_{040}^{(2)} J_y^4 + h_{004}^{(2)} J_z^4$$

(termes A)

$$+ h_{220}^{(2)} (J_x^2 J_y^2 + J_y^2 J_x^2) + \dots$$

$$+ h_{013}^{(2)} (J_y J_z^3 + J_z^3 J_y) + \dots$$

(termes B_x)

$$+ (\text{termes B}_y) + (\text{termes B}_z)$$

S_3 est de la forme:

$$S_3 = s_{111} (J_x J_y J_z + J_z J_y J_x)$$

(terme A)

$$+ s_{120} (J_x J_y^2 + J_y^2 J_x) + s_{102} (J_x J_z^2 + J_z^2 J_x) + 2s_{300} J_x^3 \quad (\text{termes B}_x)$$

$$+ (\text{termes B}_y) + (\text{termes B}_z)$$

D'après les tableaux I et II, il n'y a que 5 coefficients ou combinaisons de coefficients déterminables. Leur ordre est $k^8 T_e$.
 . Nous nous limitons donc dans les calculs a cet ordre.

Nous avons

$$H_4 \approx H_2 + i \{H_2, S_3\}$$

Les paramètres $s_{\alpha\beta\gamma}$ intervenant dans S_3 sont d'ordre k^4 . Par conséquent, les seuls termes en $k^8 T_e$ dans $\{H_2, S_3\}$ ne peuvent provenir que de $\{H_R, S_3\}$

$$\text{d'où } H_4 \approx H_2 + i \{H_R, S_3\}$$

Compte tenu des relations (10), les coefficients du hamiltonien H_4 s'écrivent:

$$\begin{aligned} \text{type A: } \quad h_{400}^{(4)} &= h_{400}^{(2)} \\ h_{040}^{(4)} &= h_{040}^{(2)} \\ h_{004}^{(4)} &= h_{004}^{(2)} \end{aligned} \quad (11)$$

$$h_{220}^{(4)} = h_{220}^{(2)} + 2(Y - X) s_{111}$$

$$h_{202}^{(4)} = h_{202}^{(2)} + 2(X - Z) s_{111} \quad (11')$$

$$h_{002}^{(4)} = h_{002}^{(2)} + 2(Z - Y) s_{111}$$

type B:

$$h_{013}^{(4)} = h_{013}^{(2)} + 2(Z - Y) s_{102} \quad (12)$$

$$h_{031}^{(4)} = h_{031}^{(2)} + 2(Z - Y) s_{120}$$

$$h_{211}^{(4)} = h_{211}^{(2)} + 4(X - Z) s_{120} + 4(Y - X) s_{102} + 6(Z - Y) s_{300}$$

Les termes B_y et B_z sont donnés par des relations analogues.

D'après la relation (8) les coefficients $h_{031}^{(2)}$, $h_{013}^{(2)}$... sont indéterminables. Un choix convenable des paramètres de la transformation permet d'éliminer les termes correspondant dans le hamiltonien transformé.

En effet, en posant $h_{013}^{(4)} = h_{103}^{(4)} = \dots = 0$, le système (12) peut être résolu par rapport aux inconnues s_{102} , s_{120} ...

Après élimination des termes non totalement symétriques, le hamiltonien transformé se simplifie:

$$H_4 = X J_x^2 + Y J_y^2 + Z J_z^2 \\ + 2h_{400}^{(4)} J_x^4 + 2h_{040}^{(4)} J_y^4 + 2h_{004}^{(4)} J_z^4 \\ + h_{220}^{(4)} (J_x^2 J_y^2 + J_y^2 J_x^2) + h_{202}^{(4)} (J_x^2 J_z^2 + J_z^2 J_x^2) + h_{022}^{(4)} (J_y^2 J_z^2 + J_z^2 J_y^2)$$

H_4 dépend de 6 coefficients $h_{400}^{(4)}$, $h_{040}^{(4)}$...

Les relations (11) et (11') fournissent deux combinaisons déterminables:

$$h_{220}^{(4)} + h_{202}^{(4)} + h_{022}^{(4)} = h_{220}^{(2)} + h_{202}^{(2)} + h_{022}^{(2)} = \tau_1$$

$$X h_{022}^{(4)} + Y h_{202}^{(4)} + Z h_{220}^{(4)} = X h_{022}^{(2)} + Y h_{202}^{(2)} + Z h_{220}^{(2)} = \tau_2$$

qui, jointes aux 3 relations (11) donnent 5 coefficients indépendants.

Le paramètre s_{111} qui à ce stade du calcul reste arbitraire, va permettre d'exprimer H_4 en fonction de 5 coefficients indépendants.

Le hamiltonien H_4 ne contient que des termes de type A, totalement symétriques, qui ne sont donc fonction que de J_x^2 , J_y^2 , J_z^2 .

En utilisant les deux relations:

$$J_x^2 = \frac{1}{2} (J^2 - J_z^2 + (J_x^2 - J_y^2))$$

$$J_y^2 = \frac{1}{2} (J^2 - J_z^2 - (J_x^2 - J_y^2))$$

Il est possible d'écrire H_4 sous la forme :

$$\begin{aligned} H_4 = & \frac{1}{2} (X+Y)J^2 + (Z - \frac{X+Y}{2}) J_z^2 + \frac{1}{2} (X-Y) (J_x^2 - J_y^2) \\ & + (J^2)^2 \left[\frac{h_{400}^{(4)} + h_{040}^{(4)} + h_{004}^{(4)}}{2} \right] \\ & + J_z^4 \left[\frac{h_{400}^{(4)} + h_{040}^{(4)}}{2} + 2h_{004}^{(4)} + \frac{h_{220}^{(4)}}{2} - h_{202}^{(4)} - h_{022}^{(4)} \right] \\ & + J_z^2 J^2 \left[-h_{400}^{(4)} - h_{040}^{(4)} - h_{220}^{(4)} + h_{202}^{(4)} + h_{022}^{(4)} \right] \\ & + (J_x^2 - J_y^2) \left[J^2 \frac{h_{400}^{(4)} - h_{040}^{(4)}}{2} + J_z^2 \left(\frac{h_{040}^{(4)} - h_{400}^{(4)}}{2} + \frac{h_{202}^{(4)} - h_{022}^{(4)}}{2} \right) \right] \\ & + \left[J^2 \frac{h_{400}^{(4)} - h_{040}^{(4)}}{2} + J_z^2 \left(\frac{h_{040}^{(4)} - h_{400}^{(4)}}{2} + \frac{h_{202}^{(4)} - h_{022}^{(4)}}{2} \right) \right] (J_x^2 - J_y^2) \\ & + (J_x^2 - J_y^2)^2 \left[\frac{h_{400}^{(4)} + h_{040}^{(4)}}{2} - \frac{h_{220}^{(4)}}{2} \right] \end{aligned}$$

Seul le dernier terme présente des éléments de matrice autres que ceux du type $\Delta K = 0, \pm 2$.

L'élimination de ce terme s'obtient en posant

$$h_{400}^{(4)} + h_{040}^{(4)} - h_{220}^{(4)} = 0$$

qui fournit, grâce aux relations (11') une valeur particulière de

s_{111} ;

$$s_{111} = \frac{1}{2(Y-X)} \left[h_{400}^{(2)} + h_{040}^{(2)} - h_{220}^{(2)} \right]$$

$$\text{d'où } h_{202}^{(4)} = h_{202}^{(2)} + \frac{X-Z}{Y-X} \left[h_{400}^{(2)} + h_{040}^{(2)} - h_{220}^{(2)} \right] \quad (13)$$

$$h_{022}^{(4)} = h_{022}^{(2)} + \frac{Z-Y}{Y-X} \left[h_{400}^{(2)} + h_{040}^{(2)} - h_{220}^{(2)} \right]$$

Le hamiltonien réduit s'écrit:

$$H_{\text{red}} = \frac{1}{2} (X+Y) J^2 + (Z - \frac{X+Y}{2}) J_z^2 - \Delta_J (J^2)^2$$

$$- \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4$$

$$+ (J_x^2 - J_y^2) \left(\frac{X-Y}{4} - \delta_J J^2 - \delta_K J_z^2 \right) \quad (14)$$

$$+ \left(\frac{X-Y}{4} - \delta_J J^2 - \delta_K J_z^2 \right) (J_x^2 - J_y^2)$$

Les valeurs des 5 coefficients de distortion centrifuge se déduisent des relations (11), (12), (13)

$$\Delta_J = -2 \left(h_{400}^{(2)} + h_{040}^{(2)} \right)$$

$$\Delta_{JK} = 3 \left(h_{400}^{(2)} + h_{040}^{(2)} \right) - \left(h_{220}^{(2)} + h_{202}^{(2)} + h_{022}^{(2)} \right)$$

$$\Delta_K = -2 \left(h_{400}^{(2)} + h_{040}^{(2)} + h_{004}^{(2)} \right) + \left(h_{220}^{(2)} + h_{202}^{(2)} + h_{022}^{(2)} \right)$$

$$\delta_J = - \frac{h_{400}^{(2)} - h_{040}^{(2)}}{2} \quad (15)$$

$$\delta_K = 2h_{040}^{(2)} \frac{X-Z}{X-Y} + 2h_{040}^{(2)} \frac{Y-Z}{X-Y}$$

$$+ \left(- h_{202}^{(2)} + h_{022}^{(2)} + h_{220}^{(2)} \frac{2Z-X-Y}{X-Y} \right)$$

Dans ce chapitre, nous avons voulu donner les lignes générales de la méthode de WATSON, en détaillant quelque peu les différents procédés d'élimination de certains termes.

L'établissement du hamiltonien réduit à un ordre quelconque ne pose pas de difficultés de principe. Nous donnons comme exemple le hamiltonien réduit d'ordre 2:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{red}} = & \frac{1}{2} (X+Y)J^2 + \left(Z - \frac{X+Y}{2} \right) J_z^2 - \Delta_J (J^2)^2 \\
 & - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 + H_J (J^2)^3 + H_{JK} (J^2)^2 J_z^2 \\
 & + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 \\
 & + (J_x^2 - J_y^2) \left[\frac{X-Y}{4} - \delta_J J^2 - \delta_K J_z^2 + \eta_J (J^2)^2 \right. \\
 & \quad \left. + \eta_{JK} J^2 J_z^2 + \eta_K J_z^4 \right] \\
 & + \left[\frac{X-Y}{4} - \delta_J J^2 - \delta_K J_z^2 + \eta_J (J^2)^2 + \eta_{JK} J^2 J_z^2 + \eta_K J_z^4 \right] (J_x^2 - J_y^2)
 \end{aligned}$$

C H A P I T R E I I .

PROGRAMME DE CALCUL

1.- FORME DU HAMILTONIEN

Les calculs s'effectuent directement à partir de la matrice du hamiltonien réduit d'ordre 1, pris sous la forme indiquée par G. STEENBECKELIERS {8} :

$$\begin{aligned}
 H_{\text{red}} = & \frac{A+C}{2} J^2 + \frac{A-C}{2} \left[\frac{\kappa-1}{2} J^2 - \frac{\kappa-3}{2} J_z^2 \right] \\
 & - \Delta_J (J^2) - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 \\
 & + \frac{A-C}{2} \frac{\kappa+1}{2} (J_x^2 - J_y^2) - 2\delta_J J^2 (J_x^2 - J_y^2) \\
 & - \delta_K \left[(J_x^2 - J_y^2) J_z^2 + J_z^2 (J_x^2 - J_y^2) \right]
 \end{aligned}$$

H_{red} s'obtient en écrivant le hamiltonien général (14) à l'aide de la représentation I^r de KING, HAINER et CROSS {9}.

Pour chacun des blocs diagonaux définis par une valeur de J , la matrice de H_{red} peut s'écrire $s\mathfrak{E} + H$, où \mathfrak{E} est la matrice unité d'ordre $2J+1$, et H une matrice dont les éléments non nuls correspondent à $\Delta K = 0, \pm 2$.

En posant : $R_1 = \frac{A+C}{2}$ $R_2 = \frac{A-C}{2}$ $R_3 = \kappa$

$R_4 = \Delta_J$, $R_5 = \Delta_{JK}$, $R_6 = \Delta_K$, $R_7 = 2\delta_J$, $R_8 = \delta_K$

Les éléments de matrice de H_{red} s'écrivent:

$$\begin{cases} s_0 = R_1 J(J+1) \\ s_1 = s_0 - R_4 J^2 (J+1)^2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} H_{K,K}^{(0)} = R_2 \left\{ K^2 + \frac{R_3 - 1}{2} \{J(J+1) - K^2\} \right\} \\ H_{K,K}^{(1)} = H_{K,K}^{(0)} - K^2 \left\{ R_5 J(J+1) + R_6 K^2 \right\} \end{cases}$$

$$\begin{cases} H_{K,K+2}^{(0)} = g(J,K+1) R_2 \frac{R_3 + 1}{2} \\ H_{K,K+2}^{(1)} = H_{K,K+2}^{(0)} - g(J,K+1) \left\{ R_7 J(J+1) + R_8 \left[K^2 + (K+2)^2 \right] \right\} \end{cases}$$

$$\text{avec } g(J,K) = -\frac{1}{2} \sqrt{\left[J(J+1) - K(K-1) \right] \left[J(J+1) - (K+1)K \right]}$$

La matrice H a la même forme que celle du rotateur rigide. Il est donc possible de lui appliquer les transformations classiques indiquées par KING, HALNER et CROSS {9}

Le calcul des valeurs propres de H est alors ramené au calcul des valeurs propres de matrices de la forme:

$$\begin{array}{c} \text{---} \wedge \text{---} = \begin{vmatrix} t_1 & 1 & 0 & 0 \\ b_2 & t_2 & 1 & 0 \\ 0 & b_3 & t_3 & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & b_n & t_n \end{vmatrix} \end{array}$$

2.- Traitement Numérique

Les valeurs propres ont été calculées par la méthode de RUTISHAUSER à convergence accélérée.

Une procédure de moindres carrés nous a permis de déterminer les paramètres de WATSON d'ordre 0 et 1. Le calcul permettant la détermination des paramètres d'ordre 2 est en cours de programmation.

La linéarisation de ce problème nous a été suggérée par G. STEENBECKELIERS (8).

Nous nous sommes heurtés à des difficultés dans le calcul des polynômes caractéristiques correspondant à des J élevés. Nous avons dû opérer non que la matrice Λ mais sur la matrice M définie par:

$$M = r R \Lambda R^{-1}$$

$$\text{avec } R = \begin{vmatrix} r & & & \\ & r^2 & & 0 \\ & & \ddots & \\ 0 & & & r^n \end{vmatrix}$$

$$\text{Nous avons choisi } r = \frac{1}{J(J+1)}$$

Les programmes ont été conçus et réalisés au Laboratoire de calcul numérique de la Faculté des Sciences de Lille par Madame R. WERTHEIMER.

C H A P I T R E III

EXTENSION DU SPECTRE Q

A-ETUDE DU SPECTRE EN BASSES FREQUENCES

1.- RAPPEL DES RESULTATS ACQUIS

Les données de diffraction électronique permettent de prévoir que la molécule possède un plan de symétrie dans lequel est situé le moment dipolaire μ . Les transitions observées sont du type μ^b ou μ^c .

Dans la gamme 8000-30 000 MHz, l'étude des transitions de branche Q ($\Delta J=0$) et l'identification d'un grand nombre de transitions de cette branche a confirmé la structure précédente et a permis d'améliorer la connaissance des deux paramètres de rotation A-C et κ accessibles à partir du spectre Q {10} {11}

Les valeurs obtenues sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} A-C = 3125,2\text{MHz} \\ \kappa = -0,44869 \end{array} \right.$$

Il faut noter que la méthode d'identification utilisée, qui fait intervenir l'allure générale du spectre expérimental dans la gamme 8000-30 000 MHz, conduit à l'identification de J très élevés.

Aucune transition de J inférieur à 6 n'est connue et trois seulement sont de J inférieur à 10. Ces identifications de J faible ne sont en rien privilégiées par rapport à celles de J élevés. Au contraire, les raies correspondantes sont d'intensité très faible et les risques d'erreur dans les attributions sont accrus. Ainsi la seule raie de J égal à 6 a été mal identifiée.

Les paramètres A-C et κ déduits de l'étude de telles transitions ne peuvent donc pas représenter les constantes de rotation du rotateur rigide.

Il est nécessaire de tenir compte dans leur détermination de la distortion centrifuge. Celle-ci étant relativement importante (elle dépasse 4000 MHz pour des J de l'ordre de 75), il est possible d'espérer une bonne détermination des paramètres d'ordre 0 et 1.

2.- CALCUL DES CONSTANTES D'ORDRE 0 ET 1

Les premiers calculs ont été effectués par G. STEENBECKE-LIERS, alors que notre programme n'était pas encore au point {12}. Tout en confirmant très largement les attributions et les valeurs des paramètres A-C et κ donnés par G. JOURNEL, ces calculs ont montré que certaines transitions de faible intensité avaient été mal identifiées.

Nous avons repris la mesure des fréquences de ces raies et les résultats présentés dans la suite tiennent compte de ces corrections.
Le calcul des constantes d'ordre 0 et 1 a été effectué à l'aide du programme de calcul exposé précédemment. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.

En utilisant une méthode sensiblement différente de la notre, G. STEENBECKELIERS a pu pousser les calculs jusqu'à l'ordre 2 {12}. Malgré une indétermination très marquée due à une faible contribution du second ordre (inférieure à 10MHz pour des valeurs de J de l'ordre de 75), il a pu donner un jeu de paramètres du second ordre. Leurs valeurs sont données dans le tableau III.

Nous avons calculé les fréquences des transitions observées dans la gamme 8000 - 30 000 MHz à l'aide des paramètres d'ordre, 0, 1 et 2.

MHz	46 transitions ${}^b Q$ et $Q^c J < 25$	88 transitions ${}^b Q$ et $Q^c J < 70$ (G. STEENBECKELIERS)
A+C	-	-
A-C	3126,424	3126,428
κ	- 0,448436 (115)	- 0,448435(045)
Δ_J	-	-
Δ_{JK}	- 0,00217(413)	- 0,002173(668)
Δ_K	0,00675(35)	0,006858(583)
δ_J	0,00040(398)	0,000398(218)
δ_K	0,00112(808)	0,001175(898)
H_J	-	-
H_{JK}		- 0,00000001292
H_{KJ}		- 0,00000002038
H_K		0,00000010649
η_J		0,00000000056
η_{JK}		0,00000000000
η_K		- 0,00000010977
Ecart moyen	45 kHz	60 kHz



TABLEAU III.

Le tableau IV reprend les identifications de G. JOURNEL, compte tenu des mesures que nous avons été amenées à refaire à la suite des premiers calculs. Le jeu de paramètres utilisé permet une interprétation complète du spectre expérimental de la molécule $\text{SOCl}_{35} \text{Cl}_{35}$ dans la gamme étudiée.

TABLEAU IV
 $\text{SOCl}_{35} \text{Cl}_{35} \text{CQ}$

$J_{K_{-1}K_1} \rightarrow J_{K'_{-1}K'_1}$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
29 9.20 29 10.20	7 264,03	7 264,17	+ 0,14
32 10.22 32 11.22	7 426,40	7 426,33	- 0,07
35 11.24 35 12.24	7 540,98	7 540,94	- 0,04
38 12.26 38 13.26	7 615,32	7 615,31	- 0,01
41 13.28 41 14.28	7 656,12	7 656,16	+ 0,04
44 14.30 44 15.30	7 669,30	7 669,31	+ 0,01
47 15.32 47 16.32	7 660,12	7 660,21	+ 0,09
50 16.34 50 17.34	7 633,23	7 633,26	+ 0,03
53 17.36 53 18.36	7 592,73	7 592,62	- 0,11
56 18.38 56 19.38	7 542,24	7 542,23	- 0,01
10 3. 7 10 4. 7	7 165,08	7 165,35	+ 0,27
13 4. 9 13 5. 9	8 248,91	8 248,91	< 0,01
16 5.11 16 6.11	9 149,14	9 149,16	+ 0,02
19 6.13 19 7.13	9 893,29	9 893,32	+ 0,03
22 7.15 22 8.15	10 502,85	10 502,84	- 0,01
25 8.17 25 9.17	10 995,61	10 995,59	- 0,02
28 9.19 28 10.19	11 386,84	11 386,83	- 0,01
31 10.21 31 11.21	11 689,93	11 689,89	- 0,03
34 11.23 34 12.23	11 916,85	11 916,82	- 0,03
37 12.25 37 13.25	12 078,34	12 078,33	- 0,01
40 13.27 40 14.27	12 184,07	12 184,06	- 0,01



${}^J K_{-1} K_1 \rightarrow {}^J K'_{-1} K_1$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
${}_{43} 14.29 \quad {}_{43} 15.29$	12 242,79	12 242,78	-0,03
${}_{46} 15.31 \quad {}_{46} 16.31$	12 262,41	12 262,41	<0,01
${}_{49} 16.33 \quad {}_{49} 17.33$	12 250,04	12 250,06	+0,02
${}_{52} 17.35 \quad {}_{52} 18.35$	12 212,11	12 212,12	+0,01
${}_{55} 18.37 \quad {}_{55} 19.37$	12 154,36	12 154,35	-0,01
${}_{58} 19.39 \quad {}_{58} 20.39$	12 081,95	12 081,99	+0,04
${}_{61} 20.41 \quad {}_{61} 21.41.$	11 999,49	11 999,53	+0,04
${}_{61} 21.43 \quad {}_{64} 22.43$	11 911,08	11 911,12	+0,04
${}_{67} 22.45 \quad {}_{67} 23.45$	11 820,40	11 820,48	+0,08
${}_{70} 23.47 \quad {}_{70} 24.47$	11 730,71	11 730,80	+0,09
${}_{73} 24.49 \quad {}_{73} 25.49$	11 644,95	11 645,07	+0,12
${}_{76} 25.51 \quad {}_{76} 26.51$	11 565,74	11 565,69	-0,05
${}_6 2. 4 \quad {}_6 3.4$	7.970,22	7 970,17	-0,05
${}_9 3. 6 \quad {}_9 4. 6$	9 895,89	9 895,90	+0,01
${}_{12} 4. 8 \quad {}_{12} 5. 8$	11 519,92	11 519,96	+0,004
${}_{15} 5.10 \quad {}_{15} 6.10$	12 897,13	12 897,16	+0,03
${}_{18} 6.12 \quad {}_{18} 7.12$	14 064,16	14 064,19	+0,03
${}_{21} 7.14 \quad {}_{21} 8.14$	15 048,34	15 048,35	+0,01
${}_{24} 8.16 \quad {}_{24} 9.16$	15 871,68	15 871,69	+0,01
${}_{27} 9.18 \quad {}_{27} 10.18$	16 552,79	16 552,60	-0,19
${}_{30} 10.20 \quad {}_{30} 11.20$	17 107,99	17 108,02	+0,03



$J_{K_{-1}} K_1 \rightarrow J_{K'_{-1}} K_1$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
33 _{11.22} 33 _{12.22}	17 551,94	17 551,95	+0,01
36 _{12.24} 36 _{13.24}	17 897,98	17 897,83	-0,15
39 _{13.26} 39 _{14.26}	18 158,36	18 158,38	+0,02
42 _{14.28} 42 _{15.28}	18 344,41	18 344,38	-0,03
45 _{15.30} 45 _{16.30}	18 466,59	18 466,67	+0,08
48 _{16.32} 48 _{17.32}	18 534,59	18 534,59	<0,01
8 3. 5 8 4. 5	12 580,58	12 580,52	-0,06
11 4. 7 11 5. 7	14 845,10	14 844,99	-0,11
14 5. 9 14 6. 9	16 806,53	16 806,41	-0,12
17 6. 11 17 7. 11	18 509,98	18 509,99	+0,01
20 7. 13 20 8. 13	19 987,60	19 987,60	<0,01
23 8. 15 23 9. 15	21 264,33	21 264,32	-0,01
26 9. 17 26 10. 17	22 360,78	22 360,78	<0,01
29 10. 19 29 11. 19	23 294,82	23 294,93	+0,11
32 11. 21 32 12. 21	24 082,42	24 082,50	+0,08
35 12. 23 35 13. 23	24 738,22	24 738,25	+0,03
38 13. 25 38 14. 25	25 275,84	25 275,87	+0,03
41 14. 27 41 15. 27	25 708,07	25 708,22	+0,15
44 15. 29 44 16. 29	26 046,99	26 046,90	-0,09
47 16. 31 47 17. 31	26 304,06	26 304,01	-0,05
50 17. 33 50 18. 33	26 490,09	26 490,23	+0,14



$J_{K_{-1} K_1} \rightarrow J_{K'_{-1} K_1}$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
53 _{18.35} 53 _{19.35}	26 615,36	26 615,38	+0,02
56 _{19.37} 56 _{20.37}	26 689,56	26 689,55	-0,01
59 _{20.39} 59 _{21.39}	26 721,82	26 721,80	-0,02
62 _{21.41} 61 _{22.41}	26 720,71	26 720,70	-0,01
65 _{22.43} 65 _{23.43}	26 694,29	26 694,36	+0,07
68 _{23.45} 68 _{24.45}	26 650,06	26 650,02	-0,04
71 _{24.47} 71 _{25.47}	26 595,05	26 595,11	+0,06
74 _{25.49} 74 _{26.49}	26 535,80	26 536,00	+0,20
10 4. 6 10 5. 6	17 872,78	17 872,83	+0,05
13 5. 8 13 6. 8	20 475,83	20 475,90	+0,07
16 6.10 16 7.10	22 786,36	22 786,42	+0,06
19 7.12 19 8.12	24 839,79	24 839,87	+0,08
22 8.14 22 9.14	26 662,67	26 662,66	-0,01
25 9.16 25 10.16	28 276,32	28 276,27	-0,05
28 10.18 28 11.18	29 698,81	29 698,86	+0,05
31 11.20 31 12.20	30 946,14	30 946,15	+0,01
34 12.22 34 13.22	32 032,90	32 033,05	+0,15
37 13.24 37 14.24	32 972,74	32 972,64	-0,10
40 14.26 40 15.26	33 778,62	33 778,61	-0,01
43 15.28 43 16.28	34 462,94	34 462,91	-0,03
46 16.30 46 17.30	35 037,68	35 037,69	+0,01
49 17.32 49 18.32	35 514,46	35 514,47	+0,01



$J_{K_{-1}K_1} \rightarrow J_{K'_{-1}K'_1}$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
52 _{18.34} 52 _{19.34}	35 904,50	35 904,45	-0,05
55 _{19.36} 55 _{20.36}	36 218,69	36 218,92	+0,23
58 _{20.38} 58 _{21.38}	36 467,56	36 467,50	-0,06
12 _{5.7} 12 _{6.7}	23 555,59	23 555,64	+0,15
15 _{6.9} 15 _{7.9}	26 490,44	26 490,36	-0,08
18 _{7.11} 18 _{8.11}	29 152,16	29 152,13	-0,03
21 _{8.13} 21 _{9.13}	31 567,59	31 567,56	-0,03
24 _{9.15} 24 _{10.15}	33 757,61	33 757,58	-0,03
27 _{10.17} 27 _{11.17}	35 739,45	35 739,36	-0,05
14 _{6.8} 14 _{7.8}	29 349,82	29 349,83	+0,01
17 _{7.10} 17 _{8.10}	32 594,60	32 594,59	-0,01
20 _{8.12} 20 _{9.12}	35 592,63	35 592,77	+0,14



$\text{SOCl}_{35} \text{Cl}_{35}^{bQ}$

$J_{K-1} K_1 \rightarrow J_{K'-1} K'_1$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
19 7.12 19 8.11	27 898,19	27 898,14	-0,05
20 7.13 20 8.12	25 764,28	25 764,28	<0,01
21 7.14 21 8.13	24 902,98	24 903,05	+0,07
22 7.15 22 8.14	25 761,20	25 761,19	-0,01
23 7.16 23 8.15	28 453,73	28 453,80	+0,07
24 7.17 24 8.16	32 726,36	32 726,26	-0,10
21 8.13 21 9.12	33 550,75	33 550,69	-0,08
22 8.14 22 9.13	30 610,23	30 610,17	-0,06
23 8.15 23 9.14	28 431,62	28 431,57	-0,05
24 8.16 24 9.15	27 707,10	27 707,15	+0,05
25 8.17 25 9.16	28 850,87	28 850,81	-0,06
26 8.18 26 9.17	31 915,77	31 915,81	+0,04
27 8.19 27 9.18	36 564,09	36 564,12	-0,03
24 9.15 24 10.14	36 339,48	36 339,48	-0,01
25 9.16 25 10.15	33 221,96	33 222,02	+0,06
26 9.17 26 10.16	31 047,60	31 047,69	+0,09
27 9.18 27 10.17	30 504,27	30 504,31	+0,04
28 9.19 28 10.18	31 965,50	31 965,44	-0,06
29 9.20 29 10.19	35 416,03	35 416,09	+0,06



$J_{K_{-1}K_1} \rightarrow J_{K'_{-1}K'_1}$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
$29_{10.19} \rightarrow 29_{11.18}$	33 629,02	33 629,02	<0,01
$30_{10.20} \rightarrow 30_{11.19}$	33 307,06	33 307,93	-0,13
$31_{10.21} \rightarrow 31_{11.20}$	35 112,68	35 112,70	+0,02
$32_{11.21} \rightarrow 32_{12.20}$	36 190,05	36 190,08	+0,03
$33_{11.22} \rightarrow 33_{12.21}$	36 125,63	36 125,64	-0,01



B - EXTENSION DU SPECTRE VERS LES HAUTES FREQUENCES

L'étude théorique du problème de la recherche de transitions de type R montre qu'il y a intérêt à étendre la gamme étudiée vers les hautes fréquences.

L'intensité des transitions de ce type y est en effet plus grande qu'en basse fréquence. Afin de limiter autant que possible le nombre de raies attribuables aux transitions de branche R, il est nécessaire d'éliminer celles qui sont de type Q et qui possèdent des intensités comparables aux raies recherchées.

Le tableau V regroupe 154 nouvelles transitions identifiées grâce au calcul de leur fréquence à partir du jeu de paramètres d'ordre 0,1 et 2.

BRANCHE ^cQ

TABLEAU V

$J_{K_1} \rightarrow J_{K'_1}$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
28 _{12.16} → 28 _{13.16}	59 183,05	59 182,90	-0,15
29 _{12.17} → 29 _{13.17}	57 226,03	57 225,96	-0,07
31 _{13.18} → 31 _{14.18}	62 917,86	62 917,67	-0,19
32 _{13.19} → 32 _{14.19}	60 663,33	60 663,50	+0,17
33 _{13.20} → 33 _{14.20}	57 506,53	57 506,60	+0,07
32 _{14.18} → 32 _{15.18}	69 829,54	69 829,48	-0,06
33 _{14.19} → 33 _{15.19}	68 408,16	68 408,27	+0,11
34 _{14.20} → 34 _{15.20}	66 532,88	66 532,70	-0,18
35 _{14.21} → 35 _{15.21}	63 956,36	63 965,48	+0,12
36 _{14.22} → 36 _{15.22}	60 397,75	60 397,80	+0,05
37 _{14.23} → 37 _{15.23}	55 540,68	55 540,50	-0,18
35 _{15.20} → 35 _{16.20}	73 758,99	73 758,85	-0,14
36 _{15.21} → 36 _{16.21}	72 153,26	72 153,35	+0,09
37 _{15.22} → 37 _{16.22}	70 033,03	70 032,87	-0,16
38 _{15.23} → 38 _{16.23}	67 137,00	67 137,19	-0,19
39 _{15.24} → 39 _{16.24}	63 142,75	63 142,68	-0,07
40 _{15.25} → 40 _{16.25}	57 772,35	57 772,46	+0,11
40 _{16.24} → 40 _{17.24}	73 422,59	73 422,32	-0,27
41 _{16.25} → 41 _{17.25}	70 182,72	70 182,52	-0,20
42 _{16.26} → 42 _{17.26}	65 747,10	67 747,27	+0,17



$J_{K-1K_1} \rightarrow J_{K'-1K'_1}$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
43 _{16.27} → 43 _{17.27}	59 855,14	59 855,22	+0,08
45 _{17.28} → 45 _{18.28}	68 216,38	68 216,60	+0,22
46 _{17.29} → 46 _{18.29}	61 796,72	61 796,56	-0,16
48 _{18.30} → 48 _{19.30}	70 556,32	70 556,40	+0,08
49 _{18.31} → 49 _{19.31}	63 605,03	63 605,13	+0,10
50 _{18.32} → 50 _{19.32}	55 160,71	55 160,56	-0,15
52 _{19.33} → 52 _{20.33}	65 288,25	65 288,18	-0,07
53 _{19.34} → 53 _{20.34}	56 312,20	56 312,40	+0,20
55 _{20.35} → 55 _{21.35}	66 854,88	66 854,69	-0,19
58 _{21.37} → 58 _{22.37}	68 313,75	68 314,01	+0,26
61 _{22.39} → 61 _{23.39}	69 674,02	69 674,13	+0,11
64 _{23.41} → 64 _{24.41}	70 945,13	70 945,02	-0,11
65 _{23.42} → 65 _{24.42}	59 958,29	59 958,16	-0,13
67 _{24.43} → 67 25.43	72 136,80	72 136,60	-0,20
68 _{24.44} → 68 _{25.44}	60 681,76	60 681,90	+0,14



BRANCHES ^bQ: $K_{-1} + K_1 = J$

$J_{K_{-1}K_1} \rightarrow J_{K'_{-1}K'_1}$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
26 6.20 → 26 7.19	53 337,13	53 337,30	+0,17
27 6.21 → 27 7.20	57 339,91	57 340,07	+0,16
28 6.22 → 28 7.21	61 137,45	61 137,68	+0,23
29 6.23 → 29 7.22	64 804,16	64 804,31	+0,15
30 6.24 → 30 7.23	68 387,12	68 387,30	+0,18
28 7.21 → 28 8.20	53 663,99	53 664,13	+0,14
29 7.22 → 29 8.21	58 063,33	58 063,48	+0,15
30 7.23 → 30 8.22	62 139,16	62 139,39	+0,23
31 7.24 → 31 8.23	65 998,73	65 999,02	+0,28
31 8.23 → 31 9.22	58 265,76	58 265,85	+0,09
32 8.24 → 32 9.23	62 745,04	62 745,16	+0,12
33 8.25 → 33 9.24	66 888,54	66 888,64	+0,10
34 8.26 → 34 9.25	70 806,71	70 806,56	-0,15
33 9.24 → 33 10.23	57 809,95	57 809,82	-0,13
34 9.25 → 34 10.24	62 834,92	62 834,95	+0,03
35 9.26 → 35 10.25	67 386,84	67 386,90	+0,06
37 11.26 → 37 12.25	54 648,48	54 648,60	+0,12
38 11.27 → 38 12.26	60 934,65	60 934,76	+0,11
39 11.28 → 39 12.27	66 707,67	66 707,80	+0,13



${}^J K_{-1} K_1 \rightarrow {}^J K'_{-1} K'_1$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
42 _{13.29} → 42 _{14.28}	56 210,48	56 210,40	-0,08
43 _{13.30} → 43 _{14.29}	63 035,07	63 034,90	-0,17
44 _{13.31} → 44 _{14.30}	69 587,19	69 587,30	+0,11
45 _{14.31} → 45 _{15.30}	60 214,32	60 214,50	+0,18
46 _{14.32} → 46 _{15.31}	67 232,62	67 232,75	+0,13
47 _{14.33} → 47 _{15.32}	73 895,96	73 895,72	-0,24
39 _{15.24} → 39 _{16.23}	64 374,76	64 374,55	-0,21
40 _{15.25} → 40 _{16.24}	60 199,64	60 199,50	-0,14
41 _{15.26} → 41 _{16.25}	55 511,07	55 510,86	-0,21
48 _{15.33} → 48 _{16.32}	64 234,30	64 234,37	+0,07
41 _{16.25} → 41 _{17.24}	70 927,95	70 928,08	+0,13
42 _{16.26} → 42 _{17.25}	67 251,97	67 252,13	+0,16
43 _{16.27} → 43 _{17.26}	62 760,65	62 760,50	-0,15
49 _{16.33} → 49 _{17.32}	54 866,02	54 866,04	+0,02
50 _{16.34} → 50 _{17.33}	61 035,92	61 036,14	+0,22
51 _{16.35} → 51 _{17.34}	68 265,98	68 266,21	+0,23
46 _{17.29} → 46 _{18.28}	65 233,31	65 233,50	+0,19
47 _{17.30} → 47 _{18.29}	60 093,03	60 093,25	+0,22
48 _{17.31} → 48 _{18.30}	55 475,43	55 475,00	+0,57 double
53 _{17.36} → 53 _{18.35}	64 827,84	64 827,95	+0,11
54 _{17.37} → 54 _{18.36}	72 304,85	72 304,60	-0,25



$J_{K-1K_1} \rightarrow J_{K'-1K'_1}$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
49 _{18.31} → 49 _{19.30}	67 626,72	67 626,91	+0,19
50 _{18.32} → 50 _{19.31}	62 298,93	62 298,68	-0,25
51 _{18.33} → 51 _{19.32}	57 662,02	57 662,19	+0,17
52 _{18.34} → 52 _{19.33}	54 751,96	54 751,80	-0,16
53 _{18.35} → 53 _{19.34}	54 351,94	54 351,81	-0,13
54 _{18.36} → 54 _{19.35}	56 771,86	56 771,97	+0,11
55 _{18.37} → 55 _{19.36}	61 778,68	61 778,83	+0,15
56 _{18.38} → 56 _{19.37}	68 640,41	68 640,86	+0,45 double
52 _{19.33} → 52 _{20.32}	69 949,83	69 950,06	+0,23
53 _{19.34} → 53 _{20.33}	64 460,95	64 460,73	-0,22
54 _{19.35} → 54 _{20.34}	59 835,87	59 835,73	-0,14
55 _{19.36} → 55 _{20.35}	57 117,67	57 117,48	-0,19
56 _{19.37} → 56 _{20.36}	57 050,49	57 050,40	-0,09
57 _{19.38} → 57 _{20.37}	59 877,15	59 877,24	+0,09
58 _{19.39} → 58 _{20.38}	65 284,48	65 284,63	+0,15
55 _{20.35} → 55 _{21.34}	72 211,39	72 211,64	+0,25
56 _{20.36} → 56 _{21.35}	66 587,98	66 588,24	+0,26
57 _{20.37} → 57 _{21.36}	62 004,25	62 004,50	+0,25
58 _{20.38} → 58 _{21.37}	59 502,59	59 502,76	+0,17
59 _{20.39} → 59 _{21.38}	59 782,87	59 782,63	-0,24
60 _{20.40} → 60 _{21.39}	63 018,94	63 019,05	+0,11
61 _{20.41} → 61 _{21.40}	68 817,30	68 817,55	+0,25



$J_{K-1} K_1 \rightarrow J_{K'-1} K'_1$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
$59_{21.38} \rightarrow 59_{22.37}$	68 688,29	68 688,50	+0,21
$60_{21.39} \rightarrow 60_{22.38}$	64 173,49	64 173,79	+0,30
$61_{21.40} \rightarrow 61_{22.39}$	61 910,01	61 910,16	+0,15
$62_{21.41} \rightarrow 62_{22.40}$	62 549,28	62 549,47	+0,19



BRANCHE ^bQ : K₋₁+K₁ = J+1

$J_{K_{-1}K_1} \rightarrow J_{K'_{-1}K'_1}$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz c
30 9.22 → 30 10.21	57 011,36	57 011,22	-0,14
31 9.23 → 31 10.22	60 373,82	60 373,67	-0,15
32 9.24 → 32 10.23	63 891,96	63 892,08	+0,12
33 9.25 → 33 10.24	67 488,17	67 488,00	-0,17
34 9.26 → 34 10.25	71 110,36	71 109,98	-0,38 double
31 10.22 → 31 11.21	55 556,70	55 556,78	+0,08
32 10.23 → 32 11.22	58 372,28	58 372,07	-0,21
33 10.24 → 33 11.23	61 553,19	61 553,02	-0,17
34 10.25 → 34 11.24	64 983,00	64 893,26	+0,26
35 10.26 → 35 11.25	68 561,61	68 561,78	+0,17
36 10.27 → 36 11.26	72 211,70	72 211,84	+0,14
32 11.22 → 32 12.21	55 613,35	55 613,67	+0,32
33 11.23 → 33 12.22	57 471,70	57 471,86	+0,16
34 11.24 → 34 12.23	59 896,64	59 896,50	-0,14
35 11.25 → 35 12.24	62 795,52	62 795,36	-0,16
36 11.26 → 36 12.25	66 052,01	66 051,90	-0,11
37 11.27 → 37 12.26	69 549,18	69 549,66	+0,48 double
38 11.28 → 38 12.27	73 186,80	73 186,98	+0,18
34 12.23 → 34 13.22	58 413,88	58 413,98	+0,10
35 12.24 → 35 13.23	59 737,93	59 738,10	+0,17
36 12.25 → 36 13.24	61 684,69	61 684,84	+0,15



$J_{K_{-1}K_1} \rightarrow J_{K'_{-1}K'_1}$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz ^c
37 _{12.26} → 37 _{13.25}	64 198,45	64 198,72	+0,27
38 _{12.27} → 38 _{13.26}	67 180,71	67 180,53	-0,18
39 _{12.28} → 39 _{13.27}	70 512,19	70 512,40	+0,21
40 _{12.29} → 40 _{13.28}	74 075,47	74 075,38	-0,09
31 _{13.19} → 31 _{14.18}	64 209,69	64 209,50	-0,19
32 _{13.20} → 32 _{14.19}	63 258,12	63 257,85	-0,27
37 _{13.25} → 37 _{14.24}	62 418,92	62 418,84	-0,08
38 _{13.26} → 38 _{14.25}	63 826,20	63 826,00	-0,20
39 _{13.27} → 39 _{14.26}	65 863,23	65 862,97	-0,26
40 _{13.28} → 40 _{14.27}	68 466,37	68 466,61	+0,24
41 _{13.29} → 41 _{14.28}	71 531,58	71 531,75	+0,17
37 _{14.24} → 37 _{15.23}	65 587,59	65 587,31	-0,28
38 _{14.25} → 38 _{15.24}	65 312,40	65 312,31	-0,09
39 _{14.26} → 39 _{15.25}	65 547,29	65 547,06	0,23
40 _{14.27} → 40 _{15.26}	66 389,24	66 389,16	-0,08
41 _{14.28} → 41 _{15.27}	67 882,64	67 882,80	+0,16
42 _{14.29} → 42 _{15.28}	70 011,20	70 011,44	+0,24
43 _{14.30} → 43 _{15.29}	72 703,66	72 703,53	-0,13
37 _{15.23} → 37 _{16.22}	72 033,31	72 033,58	+0,27
38 _{15.24} → 38 _{16.23}	70 960,66	70 960,86	+0,20
39 _{15.25} → 39 _{16.24}	70 030,33	70 030,46	+0,13
40 _{15.26} → 40 _{16.25}	69 371,05	69 371,26	+0,21



$J_{K_{-1}K_1}$	$\rightarrow J_{K'_{-1}K'_1}$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
41 15.27	\rightarrow 41 16.26	69 122,37	69 122,56	+0,19
42 15.28	\rightarrow 42 16.27	69 411,54	69 411,72	+0,18
43 15.29	\rightarrow 43 16.28	70 329,09	70 329,25	+0,16
44 15.30	\rightarrow 44 16.29	71 910,78	71 911,02	+0,24
41 16.26	\rightarrow 41 17.25	74 726,13	74 726,00	-0,13
42 16.27	\rightarrow 42 17.26	73 769,57	73 769,38	-0,19
43 16.28	\rightarrow 43 17.27	73 113,17	73 113,02	-0,15
44 16.29	\rightarrow 44 17.28	72 897,20	72 897,11	-0,09
45 16.30	\rightarrow 45 17.29	73 245,52	73 245,74	+0,22
46 16.31	\rightarrow 46 17.30	74 241,89	74 241,64	-0,25



C H A P I T R E I V

APPAREILLAGE

L'étude expérimentale des transitions de type Q et R a nécessité l'extension de la gamme de notre spectromètre à modulation Stark jusqu'à 80 000 MHz.

L'instabilité des sources hyperfréquences augmentant considérablement l'incertitude sur la mesure des fréquences, nous avons été amené à réaliser un spectromètre susceptible d'être stabilisé en tout point de la gamme.

1.- SPECTROMETRE: fig.1

Le spectromètre utilisé est du type " spectromètre à modulation Stark" de HUGUES et WILSON. Cet appareillage ayant fait l'objet de nombreuses descriptions {13}, {14}, nous en rappelons simplement le schéma synoptique.

2.- DISPOSITIF DE STABILISATION.

Nous avons dû utiliser une stabilisation à deux étages

a) Stabilisation d'un klystron

SIVERS LAB (8,2 - 12,4 GHz) ; fig. 2

Un signal de fréquence f issu d'un synthétiseur Rhode et Schwarz XUC synchronisé à partir de l'étalon 5 MHz du laboratoire, est mélangé après multiplication au signal f' issu du klystron SIVERS LAB.

Le signal $f' - nf$ recueilli à la sortie du cristal mélangeur est amplifié, mis en forme; sa phase est alors comparée à celle d'un signal de référence issu du XUC, à l'aide d'un " synchronizer type XKG".

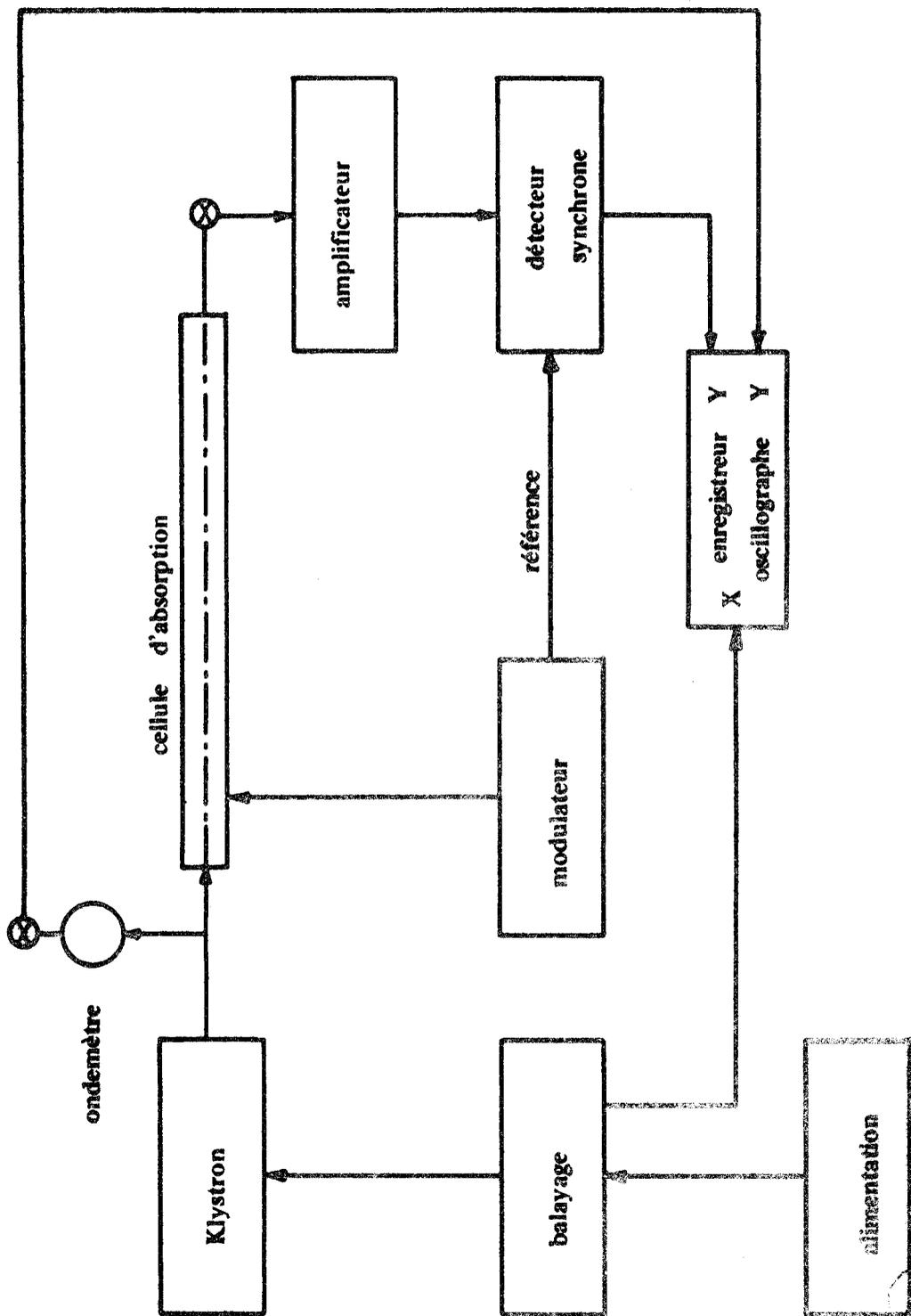
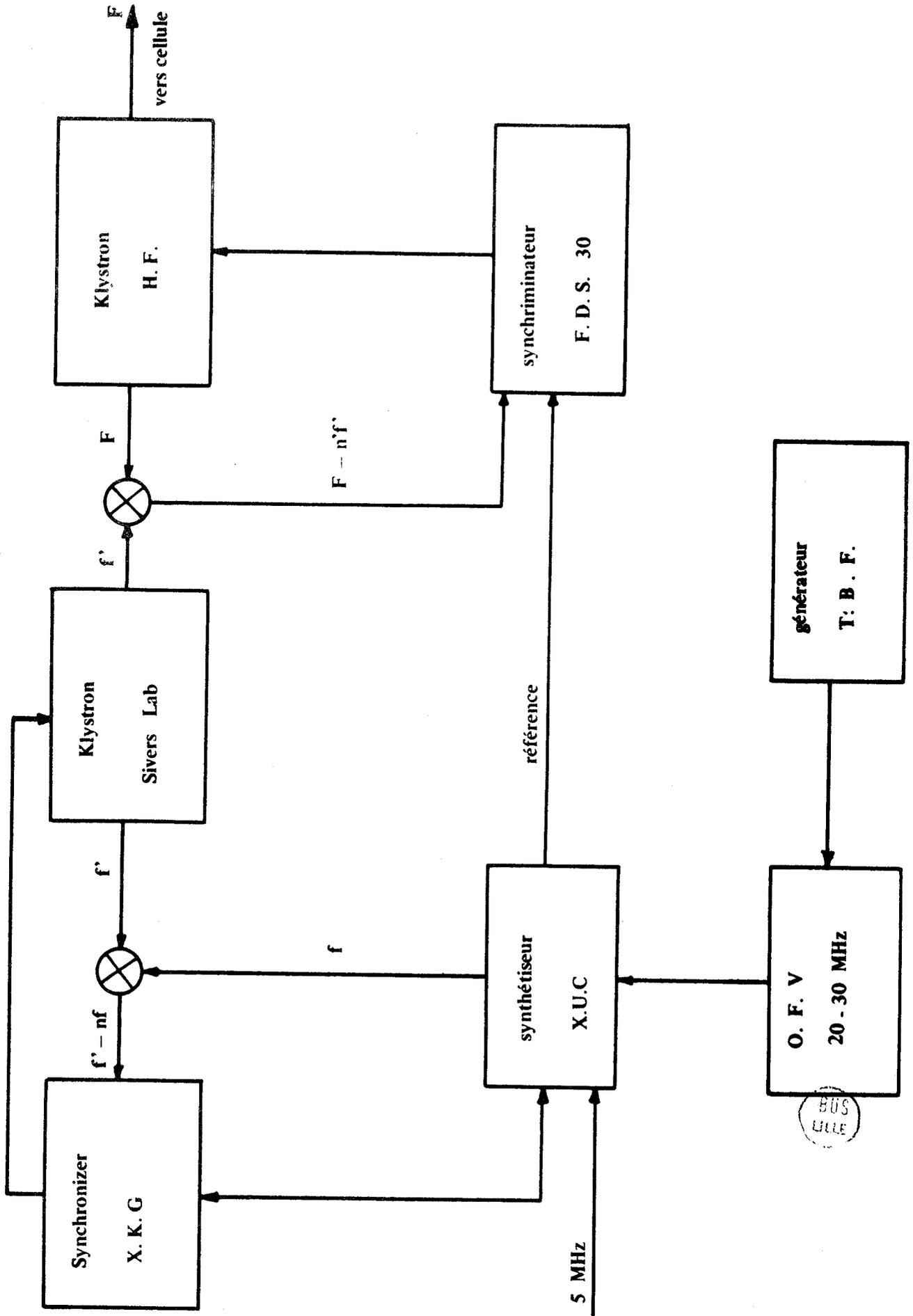


FIG. 1. SPECTROMÈTRE A MODULATION STARK

POS
11/11

Fig: 2 STABILISATION DE PHASE



Tout écart de phase se traduit par une tension de correction qui est appliquée au réflecteur du klystron.

La fréquence du générateur SIVER LAB est donnée par la relation:

$$f' = nf \pm 30 \text{ MHz}$$

b) Stabilisation de la source hyperfréquence :

La stabilisation du klystron est obtenue par un dispositif analogue au précédent. Le générateur SIVERS LAB est utilisé comme étalon de fréquence. La phase du signal $F - n'f'$ est comparée à celle d'un signal de référence issu du XUC à l'aide d'un synchriminateur Schomandl F.D.S.30

La fréquence F du klystron stabilisé est alors $F = n'f' \pm 30 \text{ MHz}$.

3.- BALAYAGE LENT DE LA SOURCE HAUTE FREQUENCE

Afin d'obtenir une amplitude de balayage suffisante, nous avons choisi de faire varier la fréquence f de l'étalon XUC. L'amplitude de balayage est donnée par la relation

$$\Delta F = nn' \Delta f$$

L'excursion en fréquence Δf est obtenue par l'intermédiaire d'un oscillateur d'interpolation (O.F.V.) commandé par un signal électrique issu d'un générateur T.B.F. Philips.

4.- MARQUAGE EN FREQUENCE {15}

L'oscillateur d'interpolation O.F.V. est compté en permanence à l'aide d'un fréquencemètre ROCHAR A 1439. Le marquage se traduit par la levée de plume de l'enregistreur au changement de chiffre de l'une des décades du compteur.

La lecture de la fréquence à chaque levée de plume permet de connaître la fréquence ν correspondant à chacun des marqueurs. Les rangs d'harmonique n et n' étant connus, on en déduit la fréquence F de la source.

C H A P I T R E V

METHODES D'IDENTIFICATION DES RAIES DE BRANCHE R.

La densité très importante du spectre expérimental ne laisse aucun espoir d'identification des raies de branches R par simple élimination des transitions Q, identifiées grâce au calcul de leur fréquence {cf Chap.III }.

En effet, sur 200 raies intenses observées dans la gamme 63-68 GHz, 35 seulement sont attribuables aux transitions de type Q^b ou Q^c .

Ce problème de densité du spectre est propre aux toupies fortement asymétriques qui possèdent des constantes de rotation A, B, C faibles. Il est important pour l'étude de molécules de ce type de mettre au point des méthodes d'identification qui fassent intervenir des particularités facilement observables du spectre expérimental.

Après avoir donné quelques indications sur le choix de la gamme de travail, nous exposerons deux méthodes qui, utilisées conjointement ont permis l'identification du spectre R de la molécule $SOCl_{35} Cl_{35}$ dans l'état fondamental de vibration. (*)

A - CHOIX DE LA GAMME DE TRAVAIL

L'identification des transitions de type Q^b et Q^c a pu être menée à bien grâce à l'étude en basse fréquence en utilisant des particularités du spectre mises en évidence théoriquement {10}, {11} , {16}.

(*) Les calculs qui illustrent ce chapitre ont été effectués avec les paramètres correspondant à la molécule $SOCl_{35} Cl_{35}$.

Une étude de l'intensité théorique des transitions R observables dans cette gamme montre que les plus intenses d'entre elles dépassent à peine le seuil de sensibilité de l'appareillage: fig.3. Nous avons tracé la courbe $S = f(J)$ pour les transitions de branches Q et R comprises entre 8000 et 30 000 MHz; S désigne une quantité tabulée intervenant dans l'expression de l'intensité d'une transition (cf V 4). Le seuil de sensibilité reporté sur cette figure a été déterminé expérimentalement par l'étude de transitions de type Q d'intensité très faible.

La même étude montre par contre que l'intensité des transitions de type R croît considérablement avec la valeur de J, c'est-à-dire avec la fréquence.

Nous avons donc été amené à étudier le spectre expérimental entre 55 000 et 75 000 MHz, où l'intensité des raies de branche R est du même ordre de grandeur que celle des autres transitions observables.

Nous verrons dans le paragraphe qui suit que d'autres arguments conduisent également à une étude en haute fréquence .

B - METHODE DES MULTIPLETS

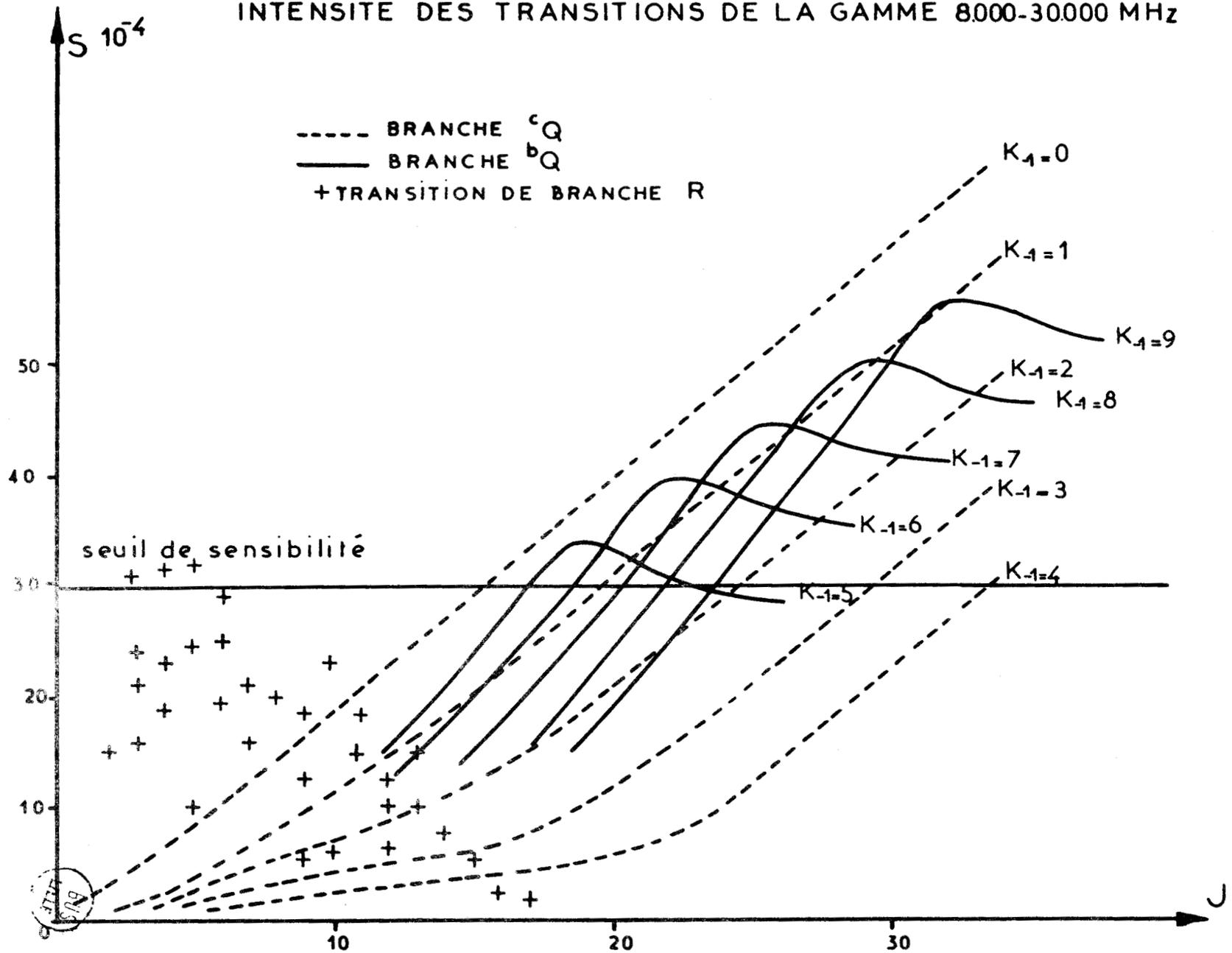
1.- EXISTENCE DE NIVEAUX QUASI-DEGENERES

Dans ce paragraphe, nous n'étudierons que les transitions appartenant aux groupes suivants:

$$(I) \quad \left\{ \begin{array}{l} J_{J.0} \rightarrow (J+1)_{(J+1).0} \\ J_{J.1} \rightarrow (J+1)_{(J+1).1} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{correspondant à la} \\ \text{composante } c_{\mu} \text{ du moment} \\ \text{dipolaire} \end{array}$$

Fig: 3

INTENSITÉ DES TRANSITIONS DE LA GAMME 8000-30000 MHz



$$\begin{array}{l}
 \text{(II)} \quad \left[\begin{array}{l} J_{J,0} \rightarrow (J+1)_{(J+1).1} \\ J_{J,1} \rightarrow (J+1)_{(J+1).0} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{correspondant à la composante} \\ \mu^b \end{array} \\
 \\
 \text{(III)} \quad \left[\begin{array}{l} J_{0,J} \rightarrow (J+1)_{1.(J+1)} \\ J_{1,J} \rightarrow (J+1)_{0(J+1)} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{correspondant à la composante} \\ \mu^b \end{array}
 \end{array}$$

Dans le cas d'une molécule quelconque possédant les trois composantes du moment dipolaire, il faut ajouter le groupe suivant:

$$\text{(IV)} \quad \left[\begin{array}{l} J_{0,J} \rightarrow (J+1)_{0(J+1)} \\ J_{1,J} \rightarrow (J+1)_{1(J+1)} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{correspondant à la composante} \\ \mu^a \end{array}$$

Les transitions de ce type sont en effet les plus intenses des transitions de branche R et donc les plus susceptibles d'être utilisées dans l'identification de celles-ci.

Dans le cas de la toupie symétrique allongée, les niveaux $J_{J,0}$ et $J_{J,1}$ qui interviennent dans les groupes (I) et (II) sont dégénérés, ils correspondent en effet à la même valeur de $K = K_{-1}$; de même les niveaux définis par la même valeur de $K = K_{-1}$ (groupes III et IV) sont dégénérés dans le cas de la toupie symétrique aplatie.

Pour une molécule faiblement asymétrique (κ voisin de -1 et de +1), cette dégénérescence n'est pratiquement pas levée. Le tableau VI donne les valeurs de $E(\kappa)$ pour différentes valeurs de κ comprises entre -1 et +1 et pour les niveaux définis par $J = 10$ et $J = 15$.

TABLEAU VI

κ	$10_{10.0}$	$10_{10.1}$	$15_{15.0}$	$15_{15.1}$
-1	90,000000	90,000000	210,00000	210,00000
-0,8	91,027797	91,027797	211,54091	211,54091
-0,5	92,689470	92,689470	214,02886	214,02886
-0,2	94,536357	94,536357	216,78935	216,78935
0	95,905729	95,905725	218,83287	218,83287
+0,2	97,426540	97,426482	221,09903	221,09903
+0,5	100,142561	100,140369	225,13537	225,13535
+0,8	104,001413	103,901244	230,77579	230,76856
+1	110,000000	108,000000	240,00000	238,00000

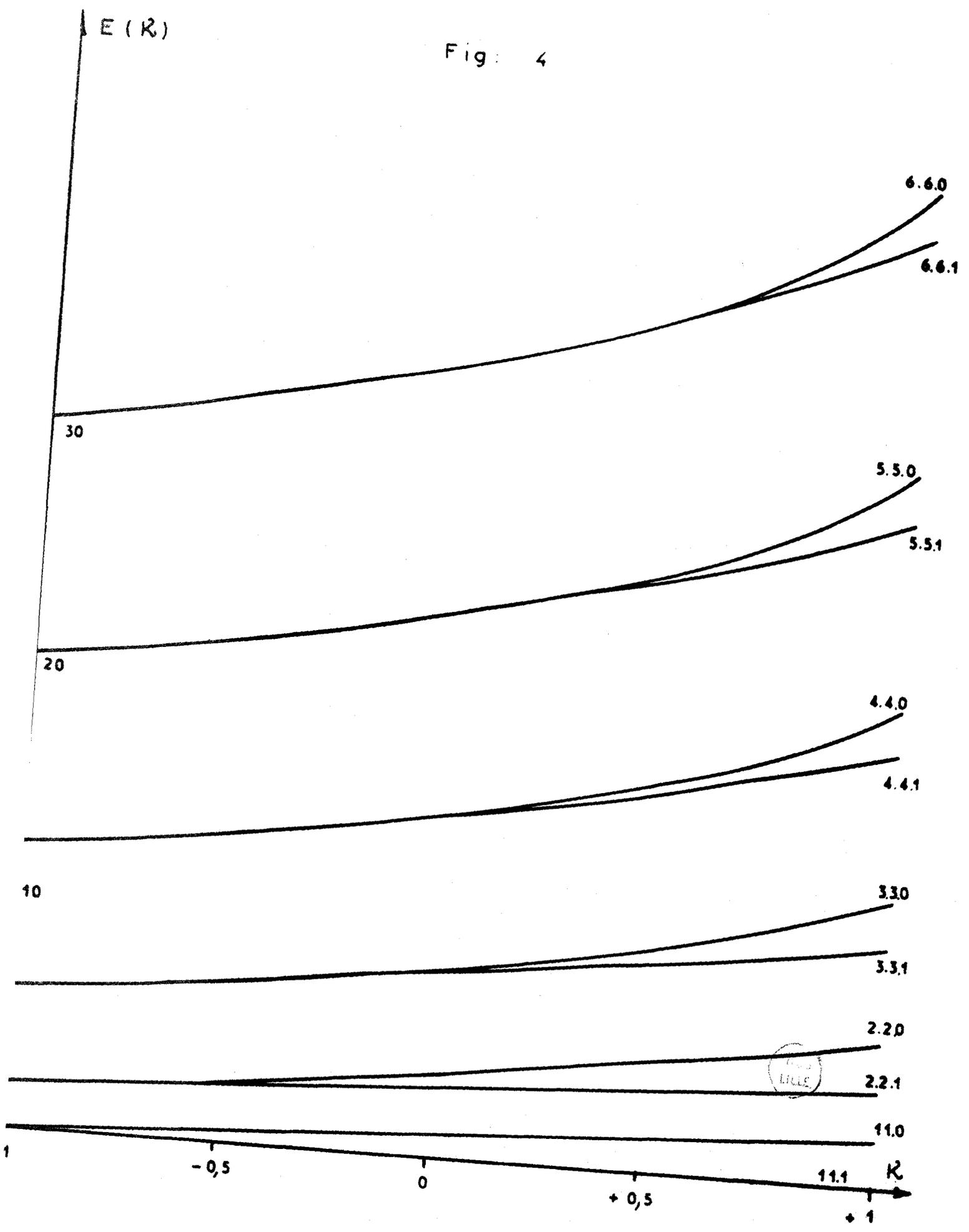
Elle l'est d'autant moins que la valeur de J caractérisant le niveau est plus élevée: fig.4.
 Nous n'avons porté sur cette figure que les valeurs E (κ) des niveaux du type $J_{J,0}$ et $J_{J,1}$; les niveaux $J_{0,J}$ et $J_{1,J}$ s'en déduisent par la relation classique :

$$E_{J_{K_{-1}K_1}}(\kappa) = - E_{J_{K_1 K_{-1}}}(-\kappa)$$

WANG {17} et KIVELSON {18} ont donné l'expression de l'écart entre deux niveaux caractérisés par la même valeur de K_{-1} ou de K_1

$$\Delta w = \frac{A-C}{2} b^K \frac{(J+K)!}{8^{K-1} (J-K)! \{(K-1)!\}^2} \quad (V-1)$$

Fig: 4



Dans cette expression:

* $b = \frac{\kappa + 1}{\kappa - 3}$ pour les niveaux qui sont dégénérés pour $\kappa = -1$
 K est alors égal à K_{-1} .

* $b = \frac{\kappa - 1}{\kappa - 3}$ pour les niveaux qui sont dégénérés pour $\kappa = +1$
 K est alors égal à K_1 .

Pour les niveaux considérés dans ce paragraphe, $K = J$:

$$(V - 2) \quad \Delta w = \frac{A-C}{2} \quad b^J \frac{(2J)!}{8^{J-1} \{(J-1)!\}^2}$$

Comme nous l'avons déjà remarqué Δw tend rapidement vers 0 quand J augmente : fig.5 et 6. Voir également les tableaux VIII et IX.

2.- MISE EN EVIDENCE DE MULTIPLETS

Les transitions des groupes (I) et (II) d'une part, (III) et (IV) d'autre part, font intervenir les mêmes niveaux. La quasi dégénérescence de ceux-ci permet de prévoir que les transitions correspondantes se présentent sous l'aspect de doublets ou de quadruplets.

Considérons à titre d'exemple, les niveaux $J_{J.0}$, $J_{J.1}$ et $(J+1)_{(J+1).0}$, $(J+1)_{(J+1).1}$: fig. 7
 Un calcul simple conduit aux relations suivantes:

$$f_1 - f_4 = f_3 - f_2 = \Delta w$$

$$(V- 3)$$

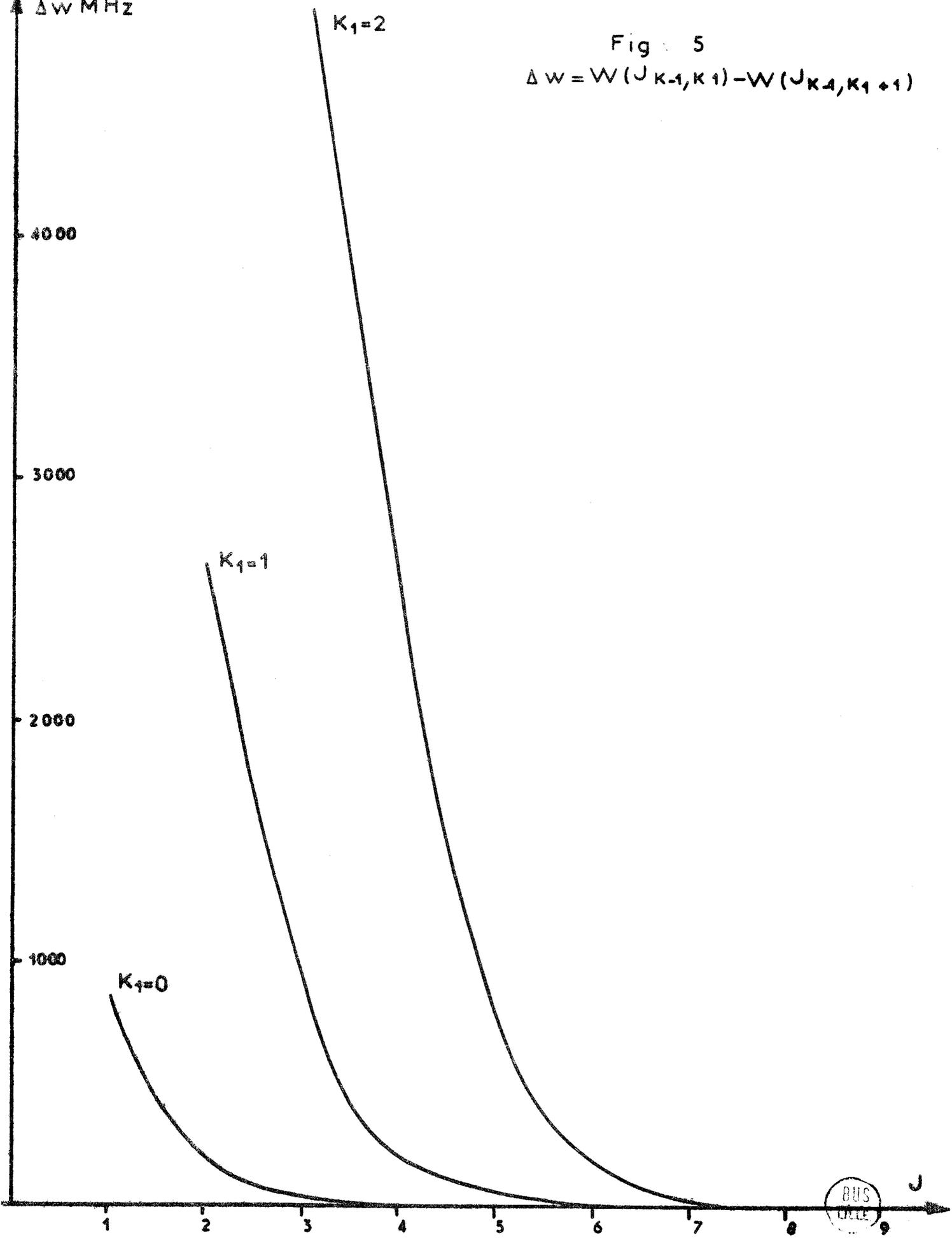
$$f_3 - f_1 = f_2 - f_4 = \Delta w'$$

CHUS
FILE

ΔW MHz

Fig. 5

$$\Delta W = W(J_{K-1, K_1}) - W(J_{K-1, K_1+1})$$



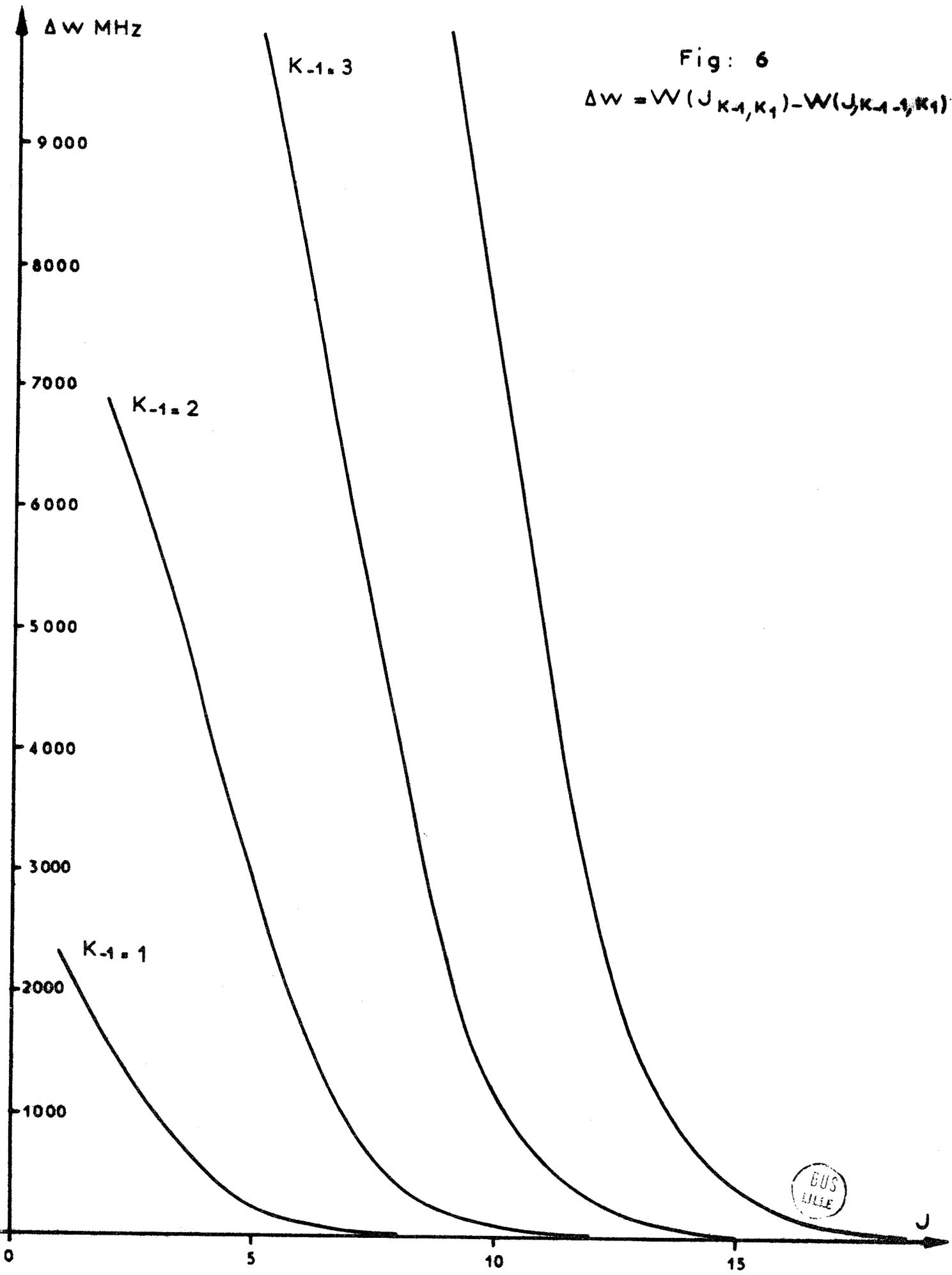
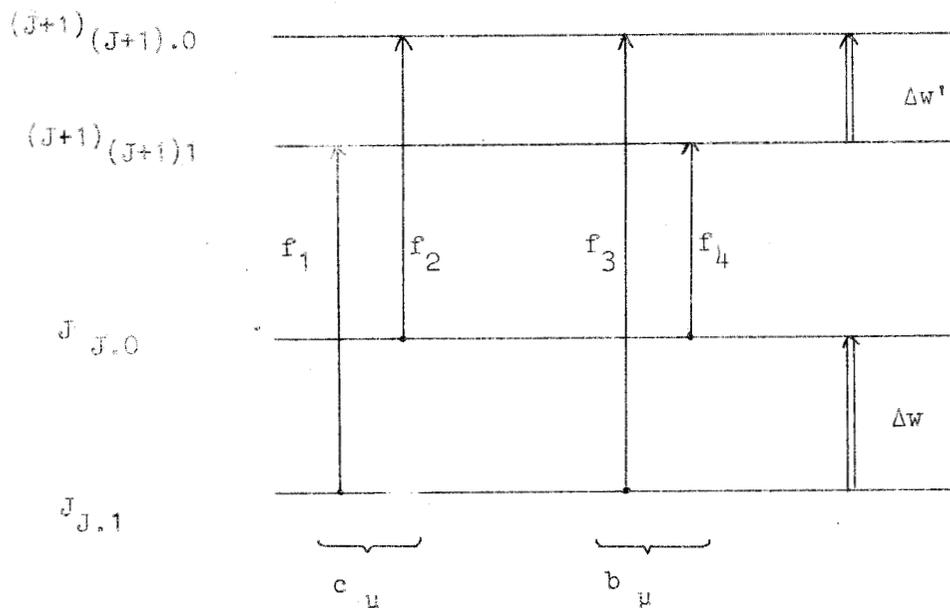
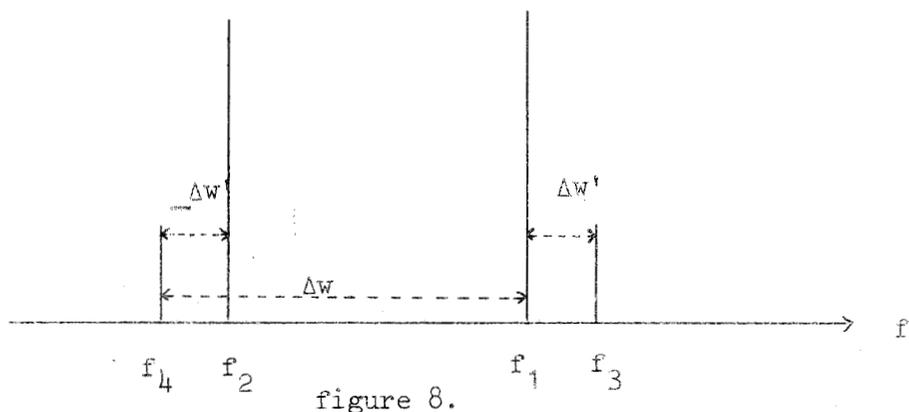


Figure : 7



Dans la mesure où la levée de dégénérescence est faible, les relations précédentes montrent que les fréquences f_1, f_2, f_3, f_4 sont très voisines. La figure d'absorption observée expérimentalement correspond alors à la disposition caractéristique de la figure 8.



où les transitions ont été représentées avec leur intensité relative théorique.

Tenant compte de l'expression de Δw donnée par WANG, nous avons dans le cas général :

$$\frac{\Delta w'}{\Delta w} = \frac{b}{4} \frac{J+1}{J^2}$$

relation qui fixe la forme de la figure d'absorption.

Quand Δw et $\Delta w'$ deviennent inférieurs à la limite de résolution de l'appareillage, les quatre transitions sont situées à la même fréquence. La figure d'absorption correspondante est alors unique et son intensité très grande. Le même phénomène se produit pour les niveaux $(J_{0,J})$ et $(J_{1,J})$.

3.- INTENSITES DES MULTIPLETS

Le coefficient d'absorption maximum relatif à une transition $J_{K_{-1}K_1} \rightarrow J'_{K'_{-1}K'_1}$ est de la forme:

$$\gamma_{\max} = C \cdot g_{\mu}^2 \cdot e^{-\frac{W(J_{K_{-1}K_1})}{kT}} \cdot g_S \quad \text{V-4}$$

où g_{μ} est la composante du moment dipolaire intervenant dans la transition envisagée.

$W(J_{K_{-1}K_1})$ est l'énergie du plus bas niveau de la transition

g_S une quantité tabulée {19} relative à la transition

Le rapport des intensités de deux transitions b_R et c_R s'écrit:

$$\frac{b_{\gamma_{\max}}}{c_{\gamma_{\max}}} = \left(\frac{b_{\mu}}{c_{\mu}} \right)^2 \cdot \frac{b_S}{c_S} \cdot e^{-\frac{(W^b - W^c)}{kT}}$$

Les transitions étudiées font intervenir des niveaux quasi dégénérés; par conséquent $W^b \approx W^c$.

Dans le cas particulier de la molécule de chlorure de thionyle $\text{SOCl}_{35}\text{Cl}_{35}$, le rapport b_{μ}/c_{μ} est de l'ordre de $\frac{1}{2}$. La relation précédente devient alors:

$$\frac{b_{\gamma_{\max}}}{c_{\gamma_{\max}}} = \frac{1}{4} \cdot \frac{b_S}{c_S} \quad (\text{V} - 5)$$

Une transition de type $^b\mu$ a une intensité égale au quart de l'intensité d'une transition de type $^c\mu$ de même valeur de S.

Lorsque les niveaux du type $J_{J.0}$ et $J_{J.1}$ intervenant dans les transitions des groupes (I) et (II) sont quasi dégénérés l'étude des quantités tabulées S relatives à ces transitions montre que celles-ci sont égales: fig.9. Il en est de même pour les transitions appartenant au groupe III: fig.10

Compte tenu de ce résultat, l'intensité des quadruplets dégénérés est environ $\frac{5}{2}$ fois plus importante que celle d'une raie unique.

Dans la molécule $\text{SOCl}_{35}\text{Cl}_{35}$, la composante $^a\mu$ du moment dipolaire est nulle. Les multiplets des groupes (III) et (IV) se réduisent en fait à des doublets dont l'intensité est deux fois plus importante que celle d'une raie unique.

La comparaison de l'intensité des raies de type bQ et cQ à celle des multiplets R indique que ces derniers doivent être parmi les raies les plus intenses du spectre.

La figure 11 représente l'allure du spectre de la molécule $\text{SOCl}_{35}\text{Cl}_{35}$ dans la gamme 60 000 - 75 000 MHz. Seules les transitions de J inférieur à 40 ont été reportées.

4.- CALCUL DE PERTURBATION

Dans l'approximation du rotateur rigide, le hamiltonien de la toupie asymétrique peut se mettre sous la forme :

$$H = \frac{A+C}{2} J^2 + \frac{A-C}{2} W$$

Dans le cas de quasi dégénérescence qui nous intéresse, l'énergie des niveaux est justiciable d'un calcul de perturbation stationnaire, en considérant l'opérateur W sous la forme:

$$W = W_0 + V$$

Fig 9
TRANSITIONS :

— $J_{K_1, K_1} \rightarrow (J+1)_{(K_1+1), K_1}$
 - - - $J_{K_1, K_1+1} \rightarrow (J+1)_{(K_1+1), (K_1+1)}$

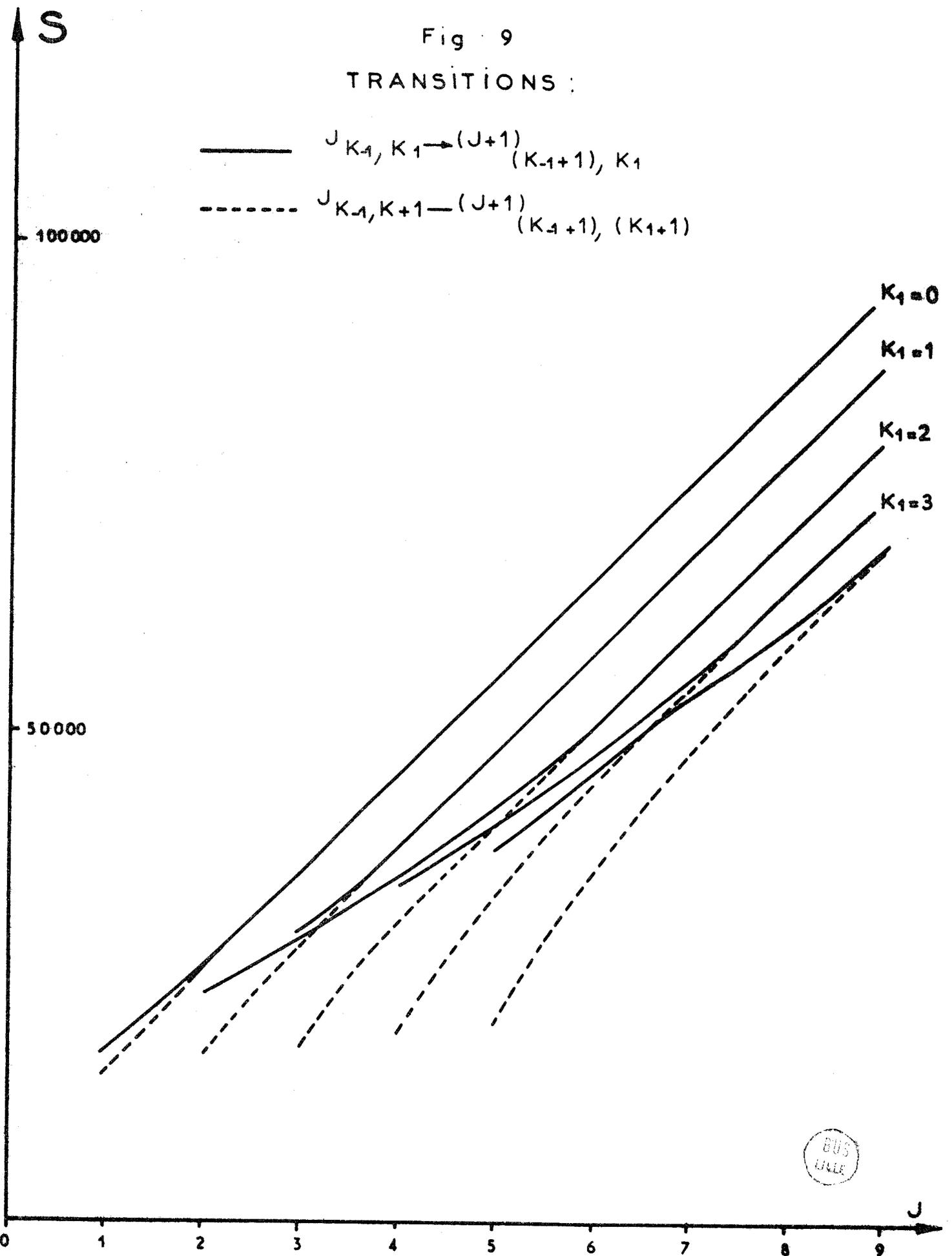


Fig. 10

TRANSITIONS :

----- $J_{K-1, K_1} \rightarrow J+1_{(K-1-1)(K_1+1)}$

————— $J_{(K-1-1), K_1} \rightarrow J+1_{K_1, (K_1+1)}$

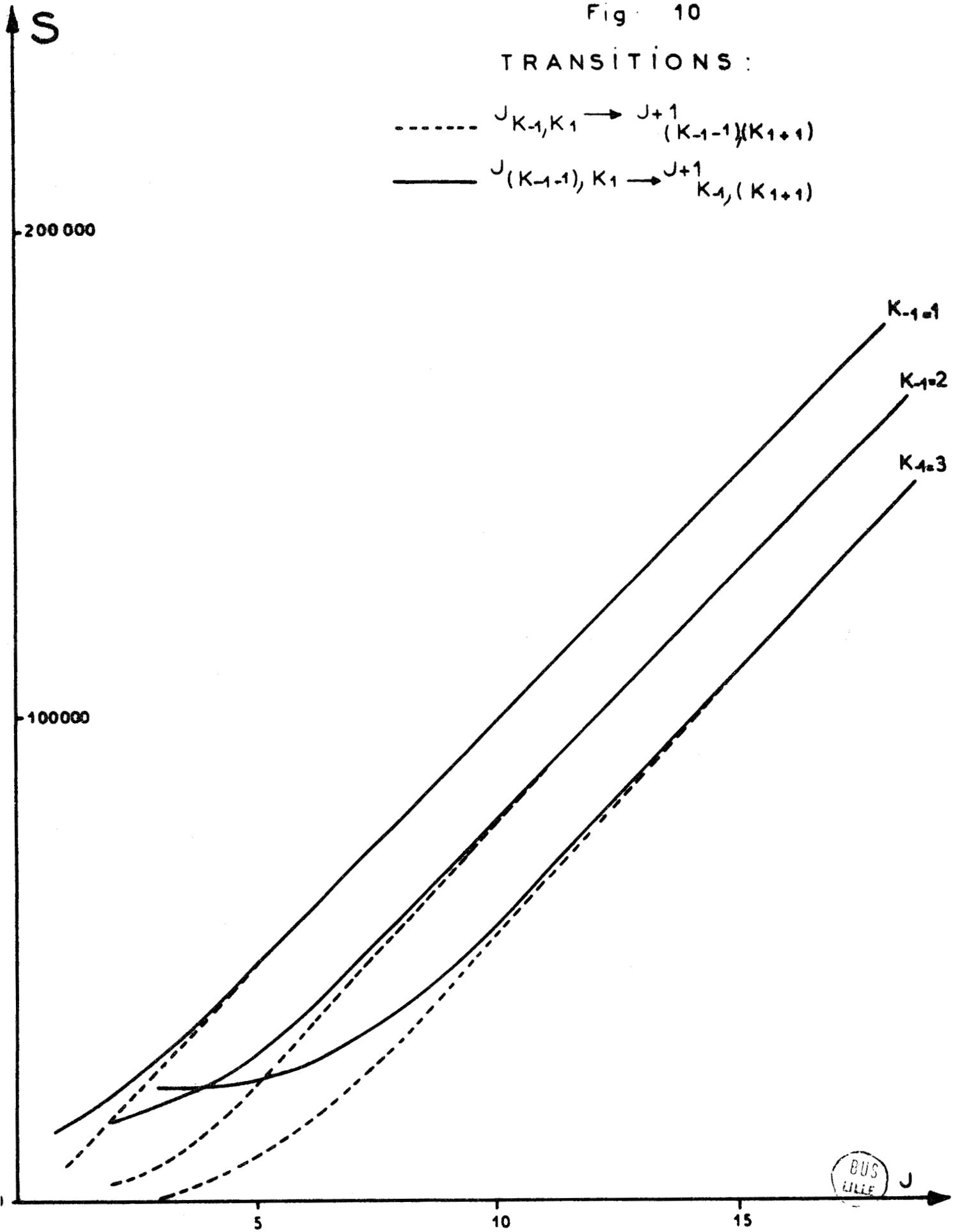
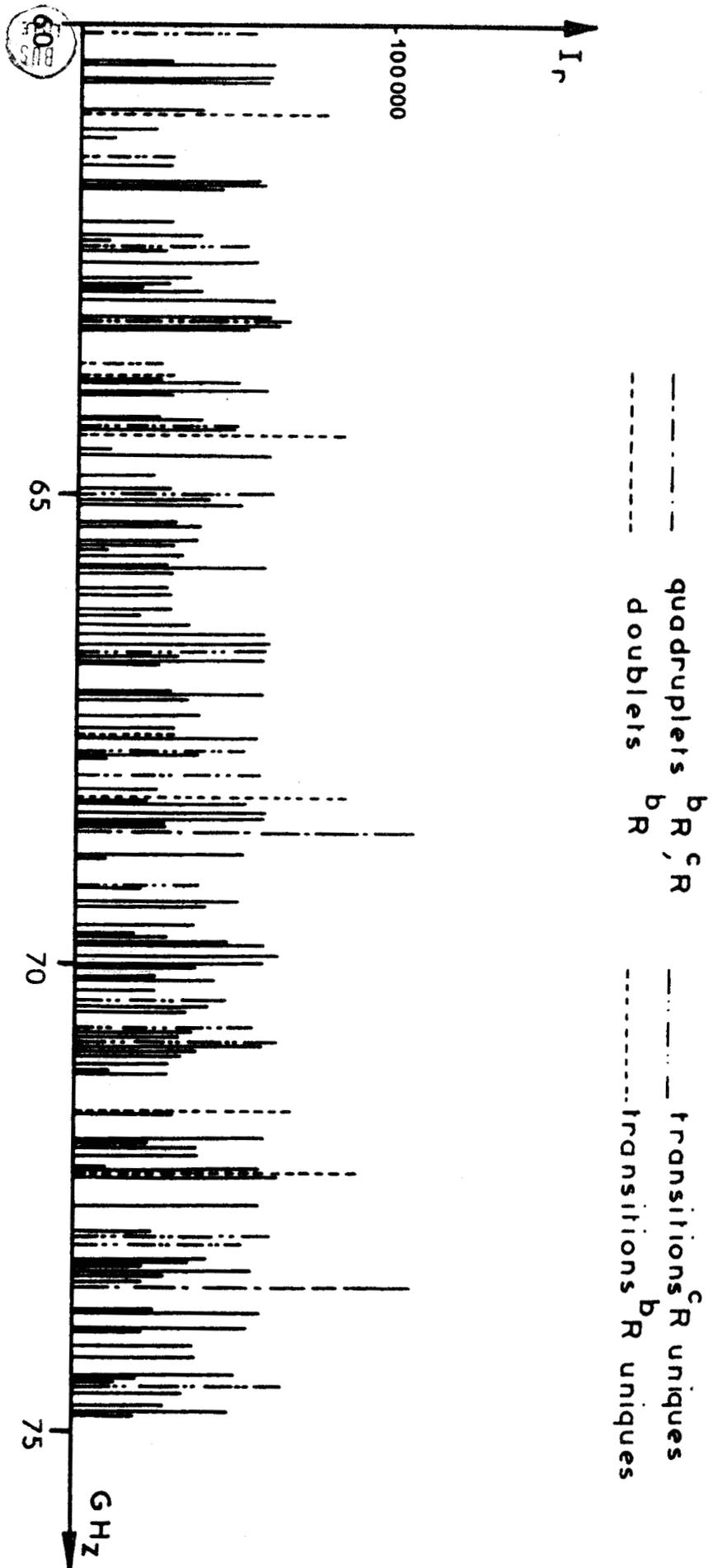


Fig : 11



où W_0 est l'opérateur correspondant à la toupie symétrique.

Dans la base de la toupie symétrique, la matrice de W_0 est diagonale.

Ses éléments de matrice peuvent être écrits en utilisant les représentations I^R ou III^R de KING, HAINER et CROSS {9} (*)

$$W_{J,K}^{(0)} = \langle J,K | W_0 | J,K \rangle = \mp \{J(J+1) - 2K^2\}$$

Les éléments de matrice de V s'écrivent:

$$\langle J,K | V | J,K \rangle = \mp H \{J(J+1) - K^2\}$$

$$\langle J,K | V | J,K-2 \rangle = \frac{H}{2} \left[\{J(J+1) - (K-1)K\} \{J(J+1) - (K-1)(K-2)\} \right]^{1/2}$$

Les valeurs de K et H sont alors:

- niveaux $J_{J,0}$ et $J_{J,1}$ totalement dégénérés pour $\kappa = -1$

$$\begin{cases} K = K_{-1} \\ H = -\frac{1}{2} (\kappa + 1) \end{cases}$$

- niveaux $J_{0,J}$ et $J_{1,J}$ totalement dégénérés pour $\kappa = +1$

$$\begin{cases} K = K_{+1} \\ H = \frac{1}{2} (\kappa - 1) \end{cases}$$

Dans le cas de toupie symétrique, l'énergie de l'un de ces niveaux s'écrit:

$$W^{(0)} = \frac{A+C}{2} J(J+1) \pm \frac{A-C}{2} J(J-1)$$

La fréquence f d'une transition $J \rightarrow J+1$ et l'écart en fréquence Δf entre deux transitions successives sont :

$$f_{J \rightarrow J+1}^{(0)} = (A+C)(J+1) \pm (A-C) J$$

$$\Delta f^{(0)} = (A+C) \pm (A-C)$$

(*) Dans les expressions qui suivent, le signe supérieur correspond à la représentation I^R , le signe inférieur à la représentation III^R .

Cette dernière relation montre que les quadruplets des groupes (I) et (II) d'une part, (III) et (IV) d'autre part, sont équidistants respectivement de 2A et 2C.

Un calcul de perturbation stationnaire fournit les corrections d'ordres successifs sur les niveaux. Les problèmes posés par la dégénérescence des niveaux (J,K) dans la toupie symétrique n'apparaissent évidemment pas puisque nous n'effectuons pas de calcul à l'ordre K.

Les corrections sur un niveau (J,K) s'écrivent, en posant :

$$\bar{V} = V - \langle J,K | V | J,K \rangle$$

Ordre 1: $\delta W_{J,K}^{(1)} = \langle J,K | V | J,K \rangle$

Ordre 2:
$$\delta W_{J,K}^{(2)} = \sum_{K'} \frac{\langle J,K | V | J,K' \rangle \langle J,K' | V | J,K \rangle}{W_{J,K}^{(0)} - W_{J,K'}^{(0)}}$$

Ordre 3:
$$\delta W_{J,K}^{(3)} = \sum_{K'K''} \frac{\langle J,K | V | J,K' \rangle \langle J,K' | \bar{V} | J,K'' \rangle \langle J,K'' | V | J,K \rangle}{\left[W_{J,K'}^{(0)} - W_{J,K}^{(0)} \right] \left[W_{J,K''}^{(0)} - W_{J,K}^{(0)} \right]}$$

Les corrections sur le niveau W, la fréquence f et l'écart en fréquence Δf sont reportées dans le tableau VII.

Nous n'avons considéré dans ce calcul que les niveaux correspondant à $K_{-1} = J$ ou $K_1 = J$.

L'écart en fréquence de deux multiplets dégénérés $J-1 \rightarrow J$ et $J \rightarrow J+1$ s'écrit:

* pour les groupes (I) et (II):

$$(V-6) \quad \Delta f = 2A + \frac{A-C}{2} \left[\frac{H^2}{4 J(J-1)(J-2)} - \frac{H^3}{8 J(J-1)(J-2)} + H^4 f\left(\frac{1}{J}\right) + \dots \right]$$

ou $H = -\frac{1}{2} (\kappa + 1)$

* pour les groupes (III) et (IV) :

$$(V-7) \quad \Delta f = 2C - \frac{A-C}{2} \left[\frac{H^2}{4 J(J-1)(J-2)} - \frac{H^3}{8 J(J-1)(J-2)} + H^4 f \left(\frac{1}{J} \right) + \dots \right]$$

où $H = \frac{1}{2} (\kappa - 1)$

Les corrections d'ordre 2 et 3 sur Δf ont été calculées pour quelques valeurs de J . Elles sont données en MHz dans les tableaux VIII et IX.

TABLEAU VII

	$\delta(W_{J,J})$	$\delta(F_{J \rightarrow J+1})$	$\delta(\Delta F)$
Ordre 1:	$\mp \frac{A-C}{2} H J$	$\mp \frac{A-C}{2} H$	0
Ordre 2:	$\pm \frac{A-C}{2} \frac{H^2}{8} \frac{J(2J-1)}{J-1}$	$\pm \frac{A-C}{2} \frac{H^2}{8} \frac{2J^2-2J-1}{J(J-1)}$	$\pm \frac{A-C}{2} \frac{H^2}{4} \frac{1}{J(J-1)(J-2)}$
Ordre 3:	$\mp \frac{A-C}{2} \frac{H^3}{16} \frac{J(2J-1)}{J-1}$	$\mp \frac{A-C}{2} \frac{H^3}{16} \frac{2J^2-2J-1}{J(J-1)}$	$\mp \frac{A-C}{2} \frac{H^3}{8} \frac{1}{J(J-1)(J-2)}$



* groupes (I) et (II) : TABLEAU VIII

$\delta(\Delta f)$ MHZ \ J	5	10	15	20
Ordre 2	1,627	0,305	0,125	0,067
Ordre 3	0,204	0,038	0,015	0,008
Δw	0,440	10^{-5}	$<10^{-6}$	$<10^{-6}$

* groupes (III) et (IV): TABLEAU IX

$\delta(\Delta f)$ MHZ \ J	5	10	15	20	25
Ordre 2	14,653	2,746	1,127	0,609	0,381
Ordre 3	5,495	1,030	0,422	0,228	0,143
Δw	212,191	1,843	0,010	10^{-5}	$<10^{-5}$

Nous avons également reporté dans ces deux tableaux la valeur de l'écart Δw entre les niveaux $(J_{J,0})$ et $(J_{J,1})$ d'une part, $(J_{0,J})$ et $(J_{1,J})$ d'autre part. Les corrections d'ordre 2 et 3 sont d'autant plus faibles que la dégénérescence est moins levée.

5.- GENERALISATION

Dans l'hypothèse du rotateur rigide, le calcul de perturbation a montré que les transitions des groupes (I), et (II), (III) et (IV) donnaient naissance à deux séquences de raies équidistantes très intenses.

Dans le cas général des niveaux $(J_{K_{-1} K_1})$, le calcul de perturbation met encore en évidence les deux équidistances 2A et 2C, mais les corrections d'ordre 2 et 3 n'ont pas une forme simple.

Afin d'étudier l'écart en fréquence des transitions du type $J_{K_{-1} K_1} \rightarrow J+1_{K'_{-1} K'_1}$, nous avons tracé les courbes $\Delta f = f(J)$ pour les trois groupes de transitions suivants:

◦ Branche c_R

$$(I') \left[\begin{array}{l} J_{K_{-1} K_1} \rightarrow (J+1)_{(K_{-1}+1) K_1} \\ J_{K_{-1} (K_1+1)} \rightarrow (J+1)_{(K_{-1}+1) (K_1+1)} \end{array} \right] \quad \text{avec } K_{-1} + K_1 = J$$

◦ Branche b_R

$$(II') \left[\begin{array}{l} J_{K_{-1} K_1} \rightarrow (J+1)_{(K_{-1}+1) (K_1+1)} \\ J_{K_1 (K_1+1)} \rightarrow (J+1)_{(K_{-1}+1) K_1} \end{array} \right] \quad \text{avec } K_{-1} + K_1 = J$$

◦ Branche b_R

$$(III') \left[\begin{array}{l} J_{K_{-1} K_1} \rightarrow (J+1)_{(K_{-1}-1) (K_1+1)} \\ J_{(K_{-1}-1) K_1} \rightarrow (J+1)_{K_{-1} (K_1+1)} \end{array} \right] \quad \text{avec } K_{-1} + K_1 = J+1$$

Les fréquences sont calculées numériquement dans l'hypothèse du rotateur rigide.

Les figures 12, 13 et 14 donnent l'allure des courbes $\Delta f = f(J)$ obtenues pour les trois groupes précédents.

Les courbes des groupes (I') et (II') ont la même asymptote. Il s'agit d'une droite horizontale $\Delta f = cte$.

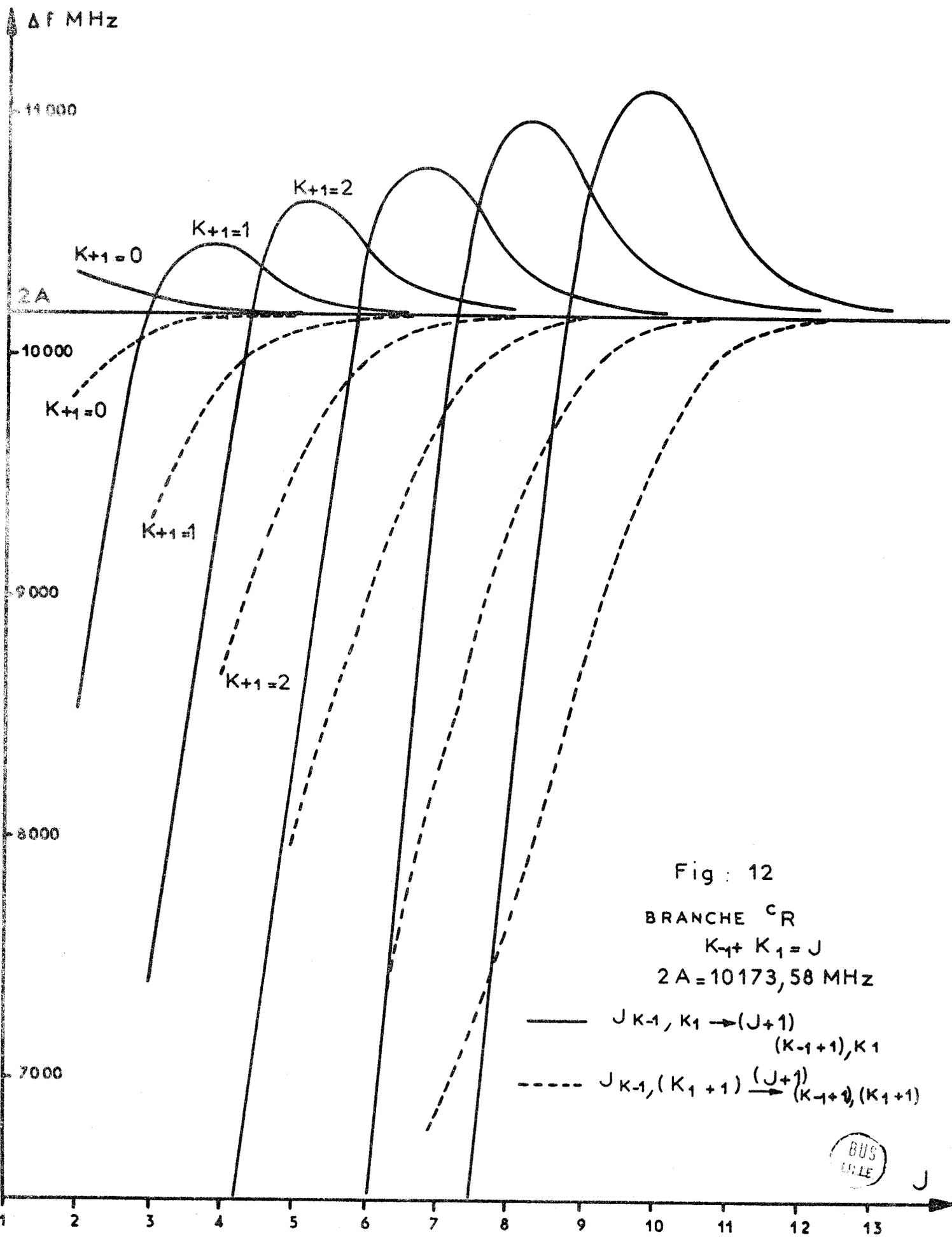


Fig : 12

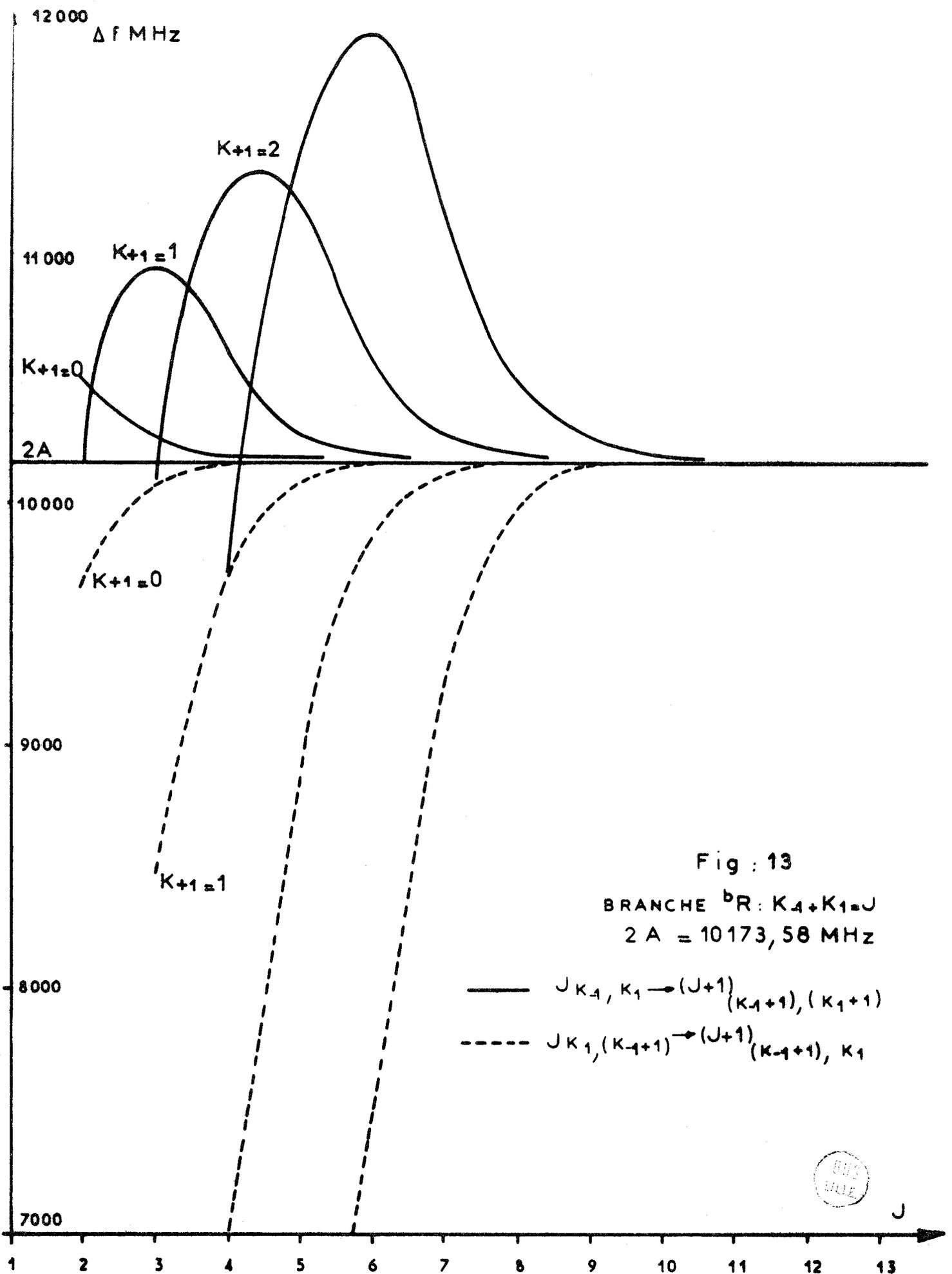
BRANCHE ^cR

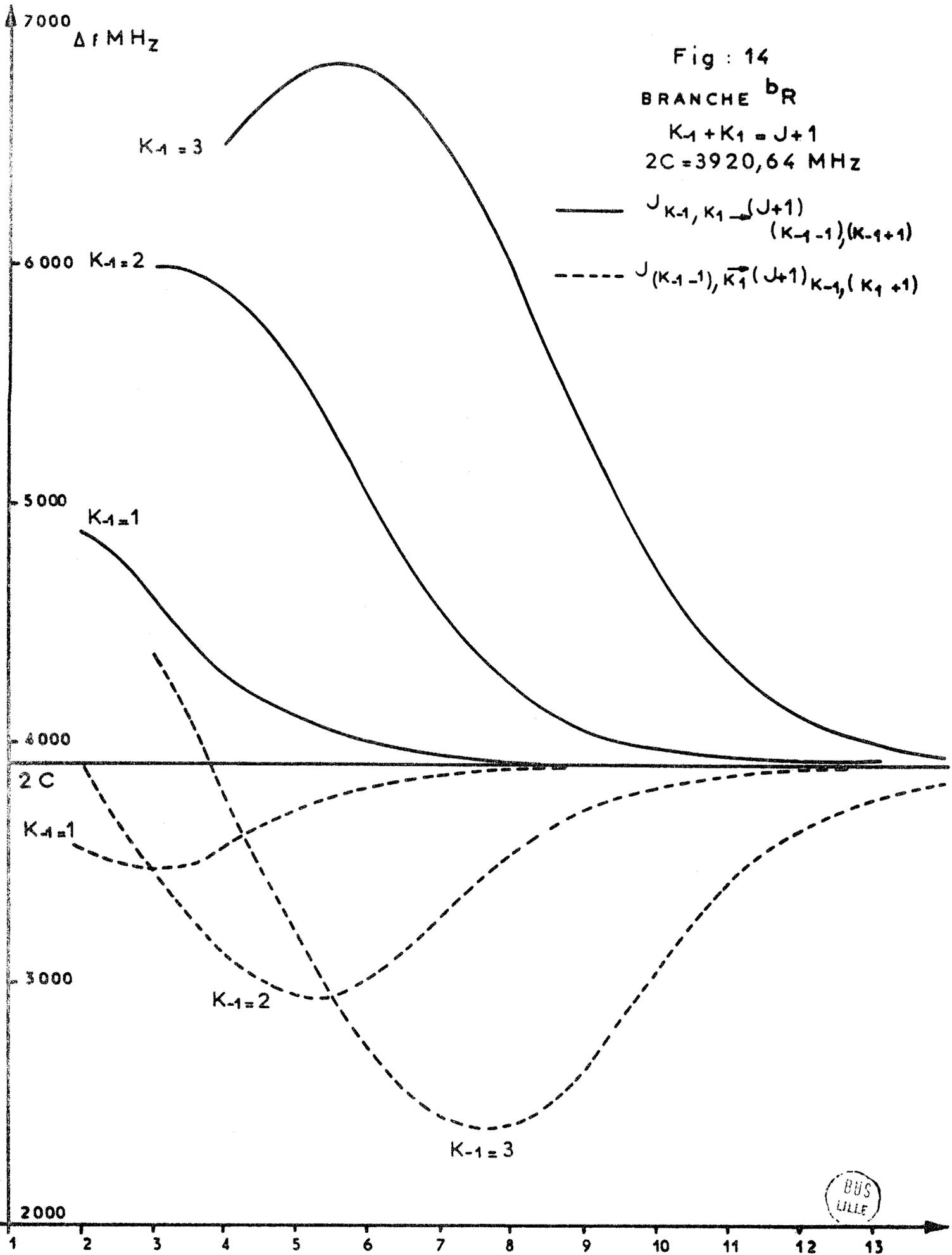
$$K_{-1} + K_1 = J$$

$$2A = 10173,58 \text{ MHz}$$

- $J_{K-1, K_1} \rightarrow (J+1)_{(K-1+1), K_1}$
- - - $J_{K-1, (K_1+1)} \rightarrow (J+1)_{(K-1+1), (K_1+1)}$

BUS
FILE





BUS LILLE

Cette constante est numériquement égale à la valeur de $2A$.
L'asymptote commune aux courbes du groupe (III') correspond à la valeur numérique de $2C$.

L'allure des réseaux de courbes appelle une remarque. Les courbes caractérisées par les valeurs successives de K_{-1} ou K_1 ne tendent vers l'asymptote que pour des valeurs de J de plus en plus élevées. Les multiplets correspondant sont alors rejetés à des fréquences élevées. Les courbes des figures 9 et 10 montrent par ailleurs que ces transitions sont d'intensité plus faible que celles étudiées précédemment.

L'importance de ces multiplets dans la recherche des transitions de type R est donc moindre.

-Remarque-

Comme nous l'avons vu, l'existence de multiplets intenses équidistants est liée à la quasi dégénérescence de certains niveaux. Celle-ci dépend de la valeur de κ mais aussi de la valeur de $\frac{A-C}{2}$.

Dans le cas de molécules lourdes, pour lesquelles $\frac{A-C}{2}$ et $\frac{A+C}{2}$ sont faibles, ou dans le cas de molécules faiblement asymétriques, la quasi dégénérescence des niveaux apparaît pour des J plus faibles et donc pour des fréquences plus basses. Les multiplets correspondant peuvent alors être observés.

6.- CORRECTION DUE A LA DISTORTION CENTRIFUGE

Un calcul de perturbation analogue au précédent peut être effectué sur le hamiltonien réduit de WATSON pris sous la forme :

$H_{\text{red}} = H_0 + V$ ou H_0 est le hamiltonien réduit de la toupie symétrique.

Nous ne donnons que les résultats qui concernent les transitions des groupes (I) et (II). Le niveau (J,J) de la toupie symétrique s'écrit:

$$E_{J,J}^{\circ} = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} J(J-1) - \Delta_J J^2(J+1)^2 - J^2 \left[\Delta_{JK} J(J+1) + \Delta_K J^2 \right]$$

Les corrections successives sur les niveaux quasidegénérés (J,J,0) et (J,J,1) sont de la forme:

	$\delta(W_{J,J})$
Ordre 1:	$-\frac{A-C}{2} H.J$
Ordre 2:	$\frac{A-C}{2} \frac{J(2J-1)}{8(J-1)} \left[8 H\delta + H^2 (1+\Delta) \right]$
Ordre 3:	$-\frac{A-C}{2} \frac{J(2J-1)}{16(J-1)} \left[8 H^2\delta + H^3 (1+2\Delta) \right]$

avec

$$\begin{cases} \delta = \frac{\delta_J}{A-C} J(J+1) + \frac{\delta_K}{A-C} \left[J^2 + (J-2)^2 \right] \\ \Delta = \frac{\Delta_{JK}}{A-C} J(J+1) + \frac{\Delta_K}{A-C} \left[J^2 + (J-2)^2 \right] \end{cases}$$

Le calcul de la fréquence d'une transition $J_{J,0} \rightarrow J+1_{(J+1)0}$ ainsi que de l'écart Δf entre deux transitions successives montre que :

$$\Delta f = 2A + g(J, \Delta_J, \Delta_{JK}, \dots)$$

où $g(J, \Delta_J, \Delta_{JK}, \dots)$ n'est pas une fonction simple.

Qualitativement il est donc possible de prévoir que la distance entre deux multiplets n'est pas constante. Le calcul numérique de f et Δf par diagonalisation directe confirme ces prévisions. Les figures 15 et 16 montrent l'évolution de f et Δf en fonction de J , pour les transitions des groupes I' et III'. Δf s'éloigne de la valeur $2A$ ou $2C$ à mesure que J croît.

Cependant, pour les multiplets dégénérés les plus intenses de la gamme 50 000- 100000 MHz, la correction due à la distortion centrifuge n'excède pas un millième de $2A$ ou $2C$: tableaux X et XI.

* groupe (I')

TABLEAU X

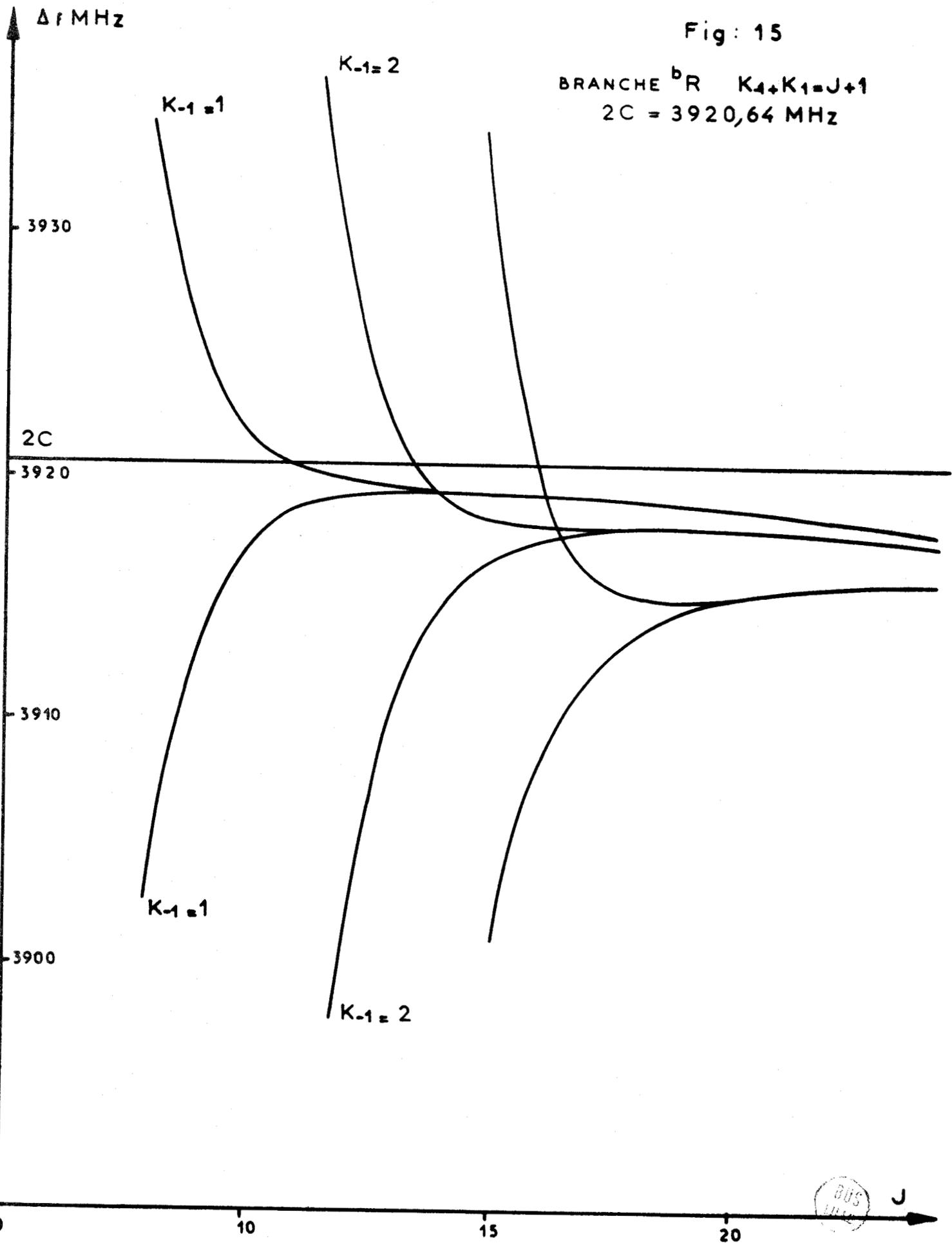
J	5	9
$\frac{\Delta f - 2A}{2A}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
f_{MHz}	58 376,00	99 054,53

* groupe (III')

TABLEAU XI

J	12	15	20
$\frac{\Delta f - 2C}{2C}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
f_{MHz}	52 608,50	64 366,91	83 961,93

BUS
14



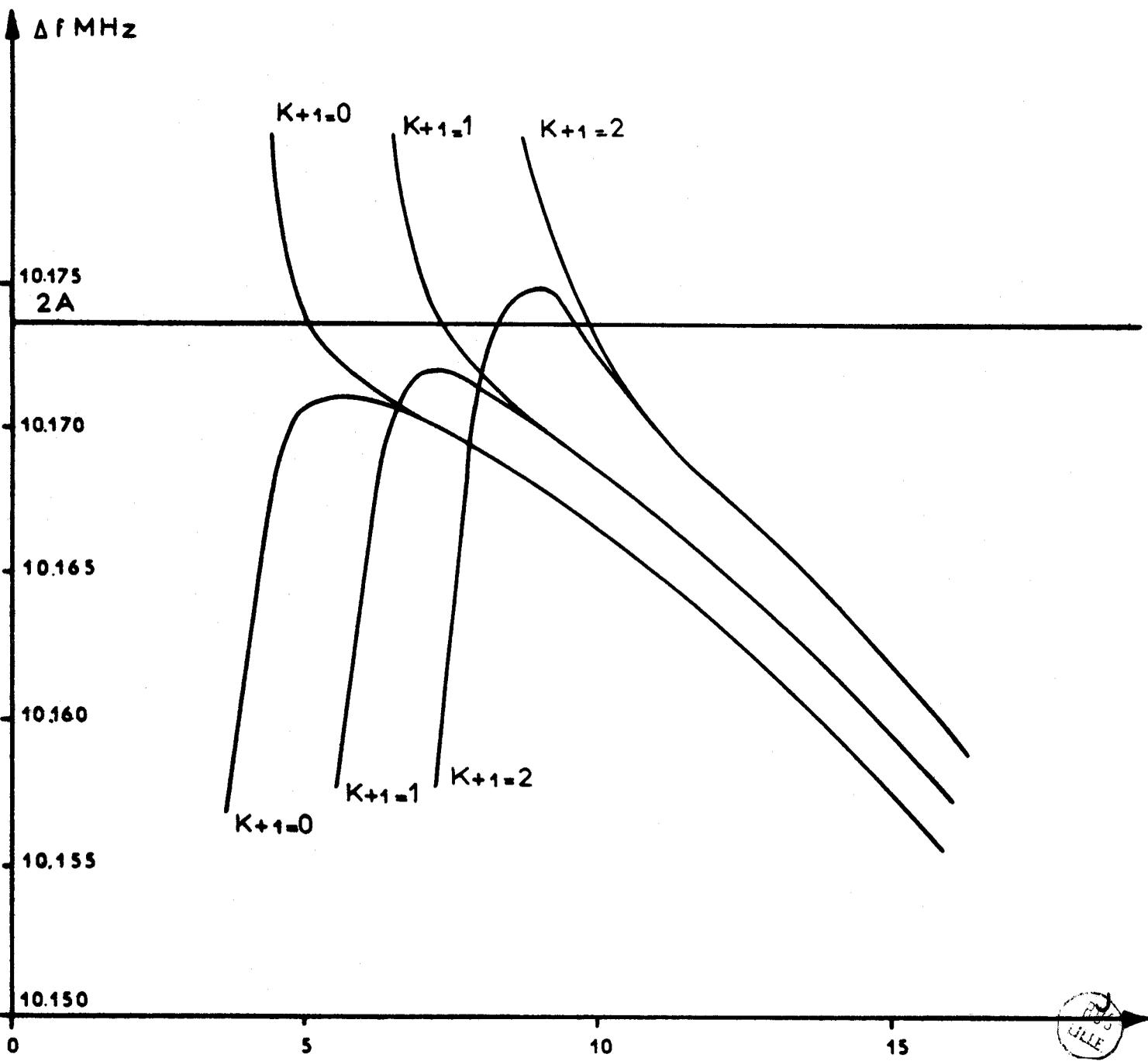


Fig 16
 BRANCHE R: $K_1 + K_2 = J$
 $2A = 10\,173,58$ MHz

7. - CONCLUSION

La présence de niveaux quasidégénérés même dans le cas de molécules fortement asymétriques entraîne l'existence de multiplets. Dans l'approximation du rotateur rigide, un calcul de perturbation effectué sur ces niveaux a permis de montrer que l'écart en fréquence entre deux quadruplets dégénérés est constant et caractéristique des paramètres de rotation A et C de la molécule. L'intensité de ces transitions est très importante.

Le calcul numérique des fréquences des transitions confirme ces résultats. Il permet également de tenir compte de la distortion centrifuge et montre que l'équidistance des multiplets n'est plus parfaite.

Cependant, pour les valeurs de J qui correspondent à des fréquences de transitions aisément observables, la correction due à la distortion centrifuge reste faible. Des valeurs de A et C, approchées à quelques millièmes, peuvent être obtenues par simple observation du spectre expérimental, avant même toute identification.

C - DETERMINATION DES PARAMETRES A+C ET Δ_J

L'identification du spectre Q de la molécule $\text{SOCl}_2^{35}\text{Cl}^{35}$ a permis d'obtenir les valeurs des paramètres : $(A+C)$, κ , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J , δ_K . L'identification complète du spectre de rotation de cette molécule nécessite la détermination des deux paramètres $(A+C)$ et Δ_J .

La méthode que nous décrivons dans cette partie est applicable dès que le spectre Q est identifié.

1.- PRINCIPE DE LA METHODE

Nous avons vu au chapitre II que l'énergie du niveau $J_{K_{-1}K_1}$ est de la forme:

$$W_{J_{K_{-1}K_1}} = \frac{A+C}{2} J(J+1) - \Delta_J J^2 (J+1)^2 + \lambda(J_{K_{-1}K_1})$$

ou $\lambda(J_{K_{-1}K_1})$ est la valeur propre de la matrice réduite H, correspondant au niveau $J_{K_{-1}K_1}$.

Cette valeur propre ne dépend que des 6 paramètres déduits de l'identification du spectre Q. Elle est donc calculable exactement.

La fréquence de la transition

$$J^{-1}_{K_{-1}K_1} \rightarrow J_{K'_{-1}K'_1} \text{ s'écrit:}$$

$$W(J) - W(J-1) = (A+C)J - 4\Delta_J J^2 + \left[\lambda(J_{K'_{-1}K'_1}) - \lambda(J^{-1}_{K_{-1}K_1}) \right]$$

Compte tenu de la structure probable de la molécule, il est possible de calculer une valeur approchée de $(A+C)$ soit $(A+C)_0$. Par contre la valeur du coefficient de distortion centrifuge Δ_J est inconnue. Comme il s'agit d'un terme petit, nous posons $\Delta_J=0$. La fréquence théorique f_0 d'une transition de type R calculée avec ces valeurs approchées est alors:

$$f_0 = (A+C)_0 J + \left[\lambda(J_{K'_{-1}K'_1}) - \lambda(J^{-1}_{K_{-1}K_1}) \right]$$

L'identification du spectre R permet de déduire les valeurs vraies de (A+C) et Δ_J qui rendent compte du spectre expérimental. Aux erreurs de mesure près, la fréquence d'une transition calculée avec ces valeurs est égale à la fréquence mesurée f_m de la transition.

Elle s'écrit:

$$f_m = (A+C)J - 4 \Delta_J J^3 + \left[\lambda(J, K'_{-1}, K'_1) - \lambda(J-1, K_{-1}, K_1) \right]$$

ou, en posant $A+C = (A+C)_0 + \delta(A+C)$

$$f_m = (A+C)_0 J + \left[\lambda(J, K'_{-1}, K'_1) - \lambda(J-1, K_{-1}, K_1) \right] + \delta(A+C)J - 4 \Delta_J J^3$$

Tenant compte de la relation (V-8) nous obtenons:

$$\frac{f_m - f_0}{J} = \delta(A+C) - 4 \Delta_J J^2 \quad (V-9)$$

La quantité $\frac{f_m - f_0}{J}$ est une fonction linéaire de J^2 .

Cette relation est à la base d'une méthode graphique de détermination de A+C et Δ_J .

1. Les fréquences théoriques f_0 des transitions R les plus intenses susceptibles d'être observées dans la gamme étudiée sont calculées avec les valeurs $A+C = (A+C)_0$ et $\Delta_J = 0$
 2. Chacune de ces transitions caractérisées par J est attribuée successivement à toutes les raies intenses du spectre expérimental observé de part et d'autre de la fréquence théorique f_0 . L'étendue de cette exploration est évidemment en fonction de J et de l'erreur probable faite dans le calcul de $(A+C)_0$:
- fig. 17

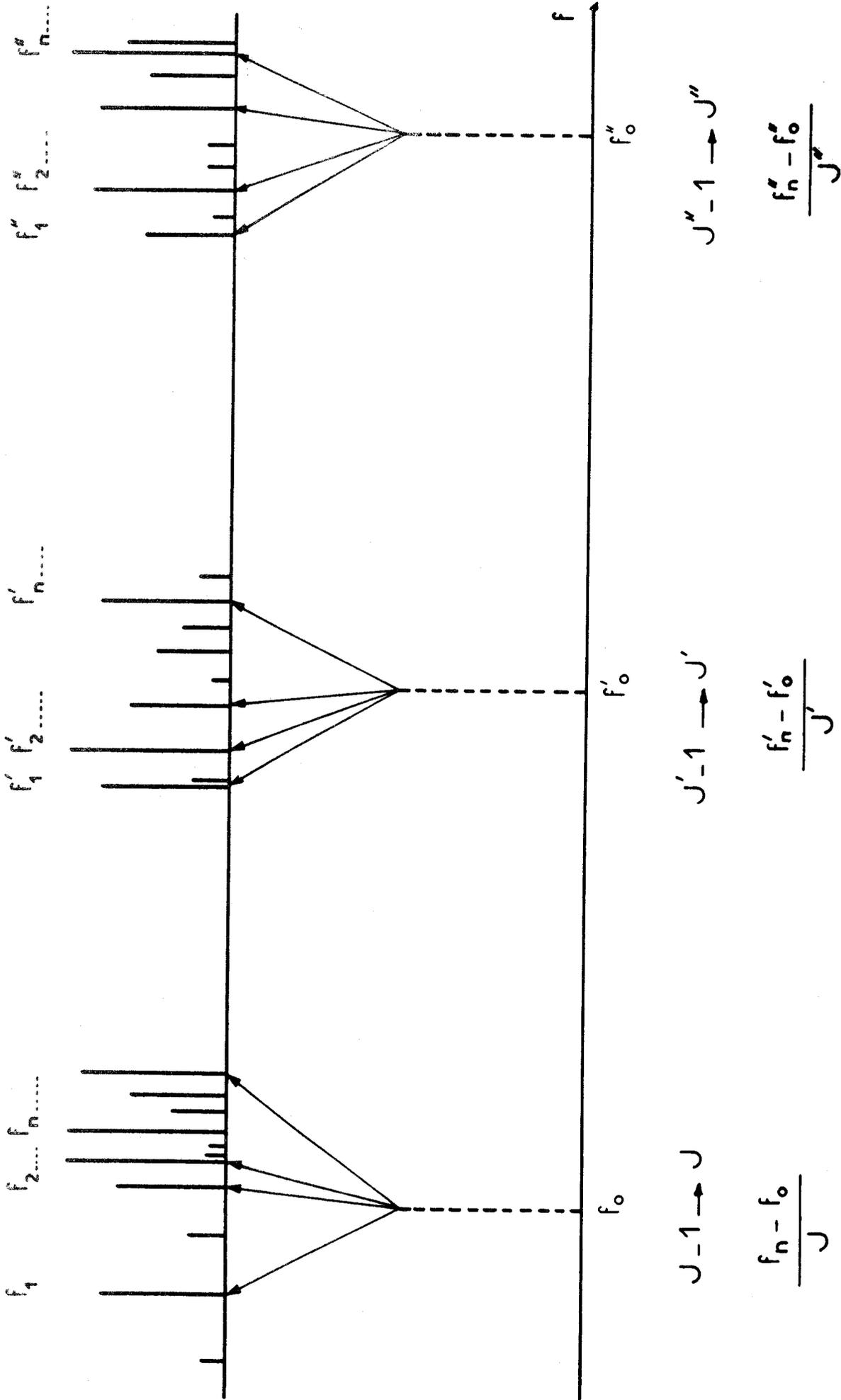


Fig: 17

3. Les quantités $\frac{f_m - f_0}{J}$ sont calculées pour chacune de ces attributions et portées sur un graphique en fonction de J^2 .

Les points correspondant aux transitions R recherchées s'alignent sur une droite d'ordonnée à l'origine $\delta(A+C)$ et de pente $-4 \Delta_J$: fig. 18.

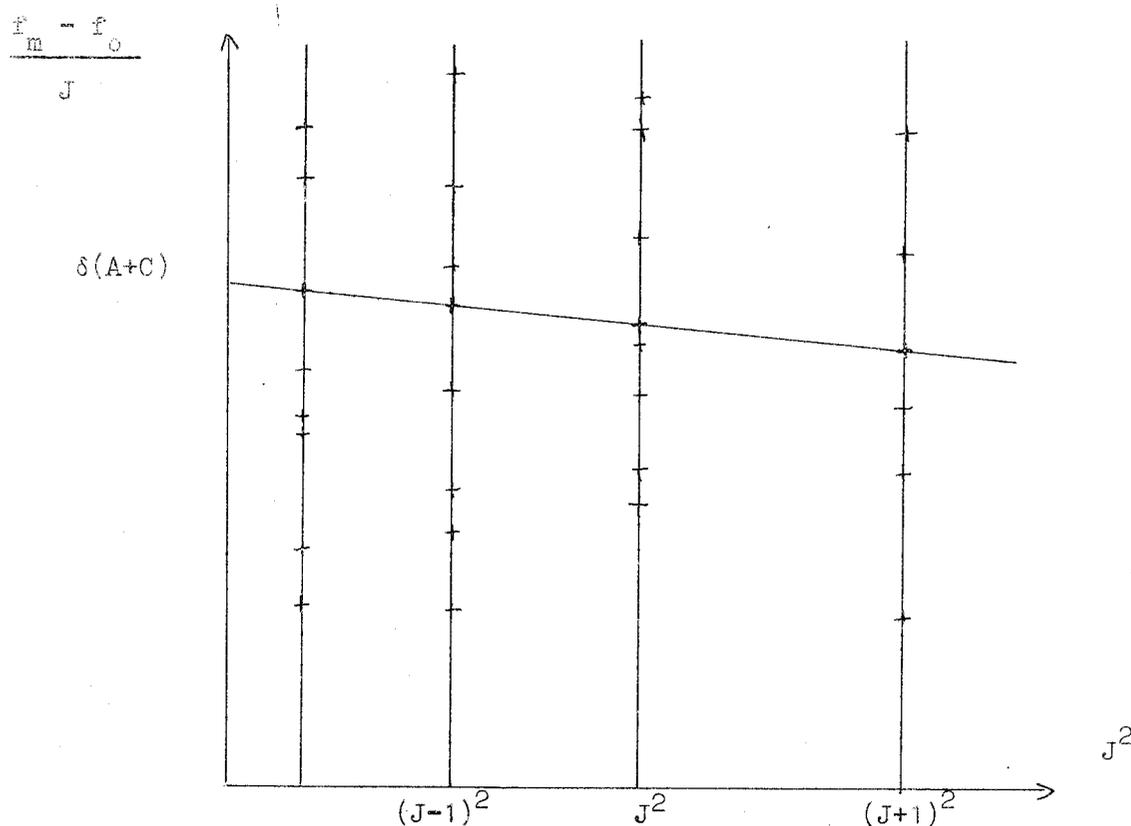


Figure : 18

Des solutions fortuites peuvent apparaître. Il est facile de lever le doute en calculant les fréquences des autres transitions R à l'aide des paramètres déduits de ces différentes solutions et en éliminant celles qui ne permettent pas d'interpréter le spectre expérimental.

2. - CONDITIONS D'APPLICATION

La méthode qui vient d'être exposée est utilisable dès que le spectre Q est identifié. Cependant dans le cas général, les transitions de branche R sont d'intensité moyenne et il faut alors envisager un nombre très important de combinaisons. La méthode graphique devient alors inapplicable pratiquement. Par contre, utilisée conjointement à la méthode des multiplets, elle permet d'identifier les transitions R et de déterminer les paramètres $A+C$ et Δ_J .

En effet, la mise en évidence de séquences de raies intenses équidistantes permet d'attribuer ces transitions à des raies de branche bR ou cR sans aucune ambiguïté et de déterminer une valeur de $(A+C)_0$ avec une bonne approximation. La méthode graphique fournit alors les valeurs exactes de $A+C$ et Δ_J .

Remarquons encore que si le spectre Q est identifié, la valeur de $A-C$ est connue exactement. Il suffit alors de mettre en évidence une seule série de raies équidistantes pour obtenir une valeur approchée de $A+C$.

La recherche expérimentale de ces transitions est facilitée si l'une des équidistances est relativement faible.

C H A P I T R E IV

RECHERCHE EXPERIMENTALE DES TRANSITIONS DE TYPE R

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, la densité du spectre expérimental en raies moyennes et grandes est très importante, de l'ordre de 40 transitions par GHz. Après élimination des transitions de type Q, plus de 80 % de ces raies restent non identifiées.

L'observation expérimentale de transitions Q dont l'intensité est du même ordre de grandeur que celle des multiplets R recherchés montre que les raies correspondantes sont effectivement très intenses. Cependant un nombre important de raies du spectre expérimental possède des intensités tout à fait comparables. Ce nombre est évidemment très supérieur à celui des transitions R inconnues.

1.- IDENTIFICATION DE TRANSITIONS DE TYPE R

La structure probable de la molécule déduite des données de diffraction électronique et améliorées grâce à l'identification du spectre Q fournit une valeur approchée de A+C : $(A+C)_0 = 7\ 285\ \text{MHz}$, avec une incertitude difficile à évaluer mais certainement de l'ordre de quelques centaines de MHz.

Les valeurs de 2A et 2C sont alors:

$$2A = 10\ 411\ \text{MHz}$$

$$2C = 4\ 156\ \text{MHz}$$

Etant donnée la valeur élevée de 2A, peu de multiplets des groupes I et II seront observables. Dans la gamme 55 000-75 000 MHz, il y a donc intérêt à essayer de mettre en évidence la séquence correspondant à l'équidistance 2C.

Le spectre théorique a été calculé avec les valeurs $(A+C)_0 = 7285$ MHz et $\Delta_J = 0$. Les autres paramètres sont ceux qui résultent de l'identification du spectre Q.

Les multiplets dégénérés susceptibles d'être observés dans la gamme 55 000 - 75 000 MHz sont reportés dans le tableau XII, première colonne. Ces transitions sont au nombre de 5.

Il existe une disproportion très grande entre le nombre de transitions recherchées (5) et le nombre de raies observées expérimentalement qui est de l'ordre de 700.

TABLEAU XII

	f_0	f corrigée	f_m	Intensité
$13_{1.13} \rightarrow 14_{0.14}$	59 871,50	56 528,44	56 527,80	60 000
$13_{0.13} \rightarrow 14_{1.14}$	59 871,61	56 528,55		
$14_{1.14} \rightarrow 15_{0.15}$	64 031,87	60 447,77	60 447,30	65 000
$14_{0.14} \rightarrow 15_{1.15}$	64 031,91	60 447,81		
$15_{1.15} \rightarrow 16_{0.16}$	68 192,54	64 367,10	64 366,97	70 000
$15_{0.15} \rightarrow 16_{1.16}$	68 192,55	64 367,11		
$16_{1.16} \rightarrow 17_{0.17}$	72 353,53	68 286,11	68 286,09	75 000
$16_{0.16} \rightarrow 17_{1.17}$	72 353,53	68 286,11		
$17_{1.17} \rightarrow 18_{0.18}$	76 514,86	72 204,94	72 205,41	80 000
$17_{0.17} \rightarrow 18_{1.18}$	76 514,86	72 204,94		

La méthode des doublets fournit alors de nombreuses solutions. Il a été nécessaire d'utiliser conjointement les deux méthodes décrites précédemment.

Sur la figure 19, nous avons tracé l'écart expérimental Δf en fonction de J . L'erreur faite sur la mesure des fréquences est importante environ 600 kHz. Il est en effet évident qu'il n'est pas question de faire une mesure précise de la fréquence des quelques 700 raies observables entre 55 000 et 75 000 MHz.

Les valeurs de $A+C$ et Δ_J déduites de la méthode graphique permettent le calcul des fréquences d'autres transitions R , en particulier celles des quelques quadruplets intenses ($^b R, ^c R$) observables dans la gamme étudiée.

Les valeurs suivantes ont été obtenues:

$$\text{d'où} \left\{ \begin{array}{l} \delta(A+C) = - 237,79 \text{ MHz} \\ 4 \Delta_J = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ MHz} \\ A+C = 7047,21 \text{ MHz} \\ \Delta_J = 0,00127 \text{ MHz} \end{array} \right.$$

La deuxième colonne du tableau XII donne les fréquences calculées à l'aide de ces paramètres.

Il faut noter qu'avec une valeur de $\delta(A+C)$ aussi importante, les transitions de J de l'ordre de 16 sont situées à plus de 4000 MHz de leur fréquence théorique f_0 . Cet écart étant du même ordre de grandeur que l'équidistance $2C$, il y a risque d'attribuer à la transition $J-1_{0,J-1} \rightarrow J_{1,J}$, la raie correspondant à la transition $J_{0,J} \rightarrow J+1_{1(J+1)}$

Dans la méthode graphique, il y a donc lieu d'étudier une très large gamme de part et d'autre de f_0 .

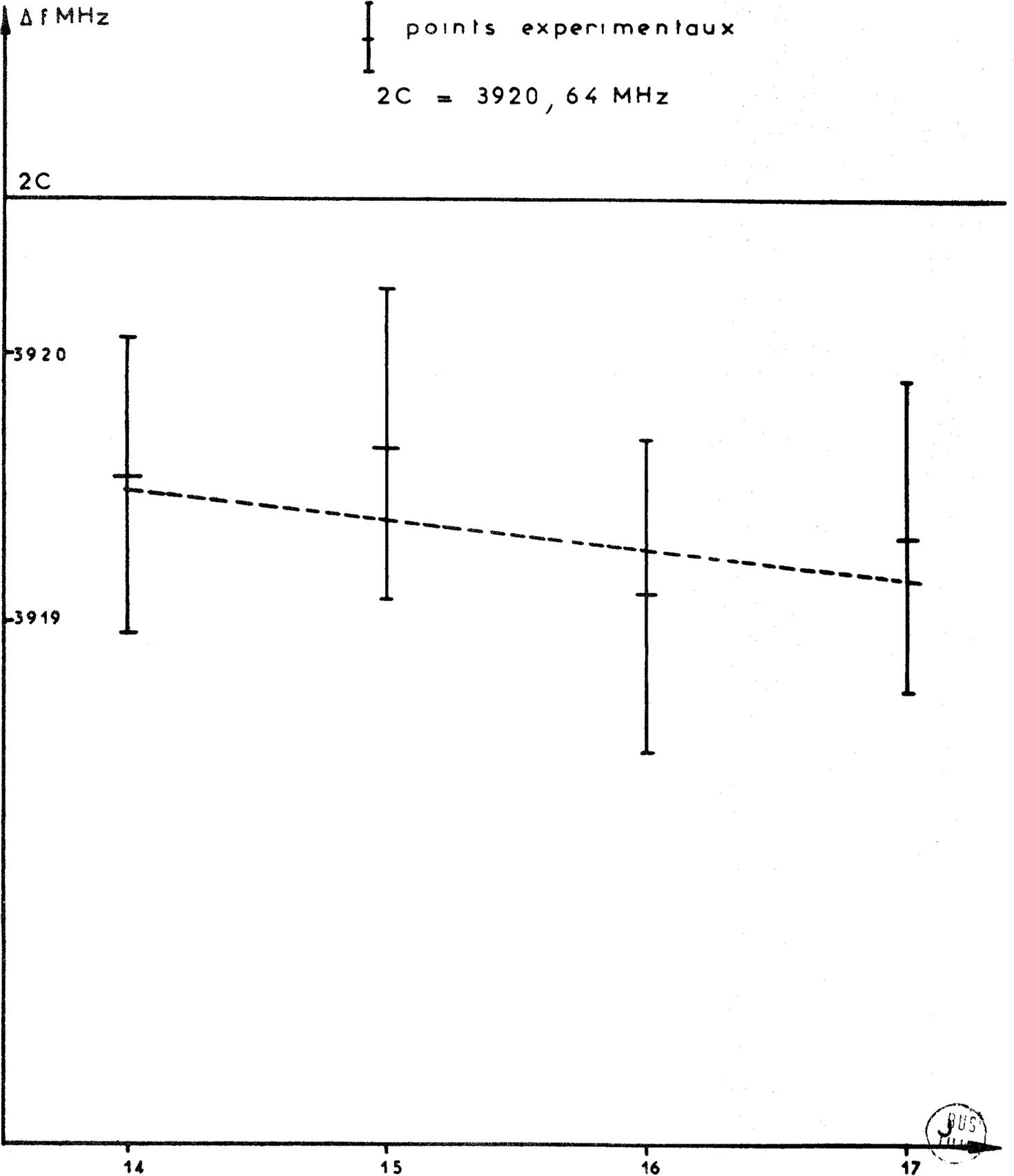
Fig : 19

écart entre les doublets b_R

----- résultat du calcul de moindres carrés

| points expérimentaux

$$2C = 3920,64 \text{ MHz}$$



Avec les valeurs de $A+C$ et Δ_J données ci-dessus et les autres paramètres déduits du spectre Q, nous avons pu recalculer les transitions de branche R avec un écart $f_m - f_c$ toujours inférieur à 1MHz. Il est inutile d'espérer dans ces conditions améliorer encore les paramètres $A+C$ et Δ_J par la méthode graphique.

2.- CALCUL DE MOINDRES CARRES

Les trois constantes $A+C$, $A-C$, κ et les 5 paramètres de distortion centrifuge d'ordre 1 ont été calculés par itérations successives.

Trois jeux de transitions ont été utilisés, les résultats des calculs sont consignés dans le tableau XIII. Celui-ci montre que les trois jeux de paramètres obtenus sont cohérents, malgré un écart moyen assez élevé, qui s'explique par le manque de précision dans la mesure de la fréquence des transitions du type R. La détermination des paramètres obtenus est cependant très suffisante pour permettre l'identification de toutes les transitions de type R. Une série de mesures précises actuellement en cours fournira une meilleure détermination des paramètres d'ordre 0 et 1.

Le calcul effectué avec les 105 transitions de J inférieur à 30 bénéficie d'un écart moyen assez faible. C'est ce qui nous le fait préférer pour l'instant, en attendant les résultats des nouvelles mesures.

MHz	55 transitions J < 25	64 transitions J < 35	105 transitions J < 30
A+C	7047,112	7047,148	7047,120
A-C	3126,452	3126,420	3126,468
κ	-0,448432(147)	-0,448443(539)	-0,448432(752)
Δ_J	0,001160(298)	0,001214(449)	0,001158(301)
Δ_{JK}	-0,002056(944)	-0,002028(902)	-0,002182(632)
Δ_K	0,006404(865)	0,006237(652)	0,006935(819)
δ_J	0,000400(978)	0,000399(801)	0,000398(033)
δ_K	0,001209(393)	0,001149(623)	0,001246(177)
Ecart			
Moyen	200 kHz	240 kHz	150 kHz

TABLEAU XIII

Les transitions de branche R identifiées sont reportées dans le tableau XIV.

BRANCHE cR

TABLEAU XIV

$J_{K-1} K_1 \rightarrow J+1_{K-1} K_1$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
$6_{6.0} \rightarrow 7_{7.0}$	68 547,24	68 547,84	+ 0,60
$6_{6.1} \rightarrow 7_{7.1}$	68 547,28	68 547,84	+ 0,56
$6_{5.1} \rightarrow 7_{6.1}$	63 218,71	63 219,35	+ 0,64
$6_{5.2} \rightarrow 7_{6.2}$	63 222,87	63 223,20	+ 0,33
$8_{5.4} \rightarrow 9_{6.4}$	72 888,59	72 889,12	+ 0,53
$7_{3.5} \rightarrow 8_{4.5}$	58 542,41	58 542,00	- 0,41
$7_{3.4} \rightarrow 8_{4.4}$	55 746,95	55 746,60	- 0,35
$8_{4.5} \rightarrow 9_{5.5}$	67 835,67	67 836,16	+ 0,49
$8_{4.4} \rightarrow 9_{5.4}$	66 700,49	66 700,10	- 0,39
$8_{3.6} \rightarrow 9_{4.6}$	64 294,17	64 293,80	- 0,37
$8_{3.5} \rightarrow 9_{4.5}$	60 105,46	60 105,00	- 0,46
$9_{4.5} \rightarrow 10_{5.5}$	70 723,30	70 723,60	+ 0,30
$8_{2.7} \rightarrow 9_{3.7}$	63 312,80	63 312,45	- 0,35
$9_{3.6} \rightarrow 10_{4.6}$	65 053,98	65 053,70	-0,28
$10_{4.6} \rightarrow 11_{5.6}$	74 656,80	74 656,64	- 0,16
$9_{2.8} \rightarrow 10_{3.8}$	70 242,82	70 242,24	- 0,58
$9_{2.7} \rightarrow 10_{3.7}$	65 530,27	65 530,05	- 0,22
$10_{3.7} \rightarrow 11_{4.7}$	70 814,36	70 814,56	+ 0,20
$9_{1.8} \rightarrow 10_{2.8}$	69 202,31	69 202,48	+ 0,17
$10_{2.8} \rightarrow 11_{3.8}$	73 360,32	73 360,24	-0,08



a) doublets

$J_{K_{-1} K_1} \rightarrow J+1_{K'_{-1} K'_1}$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
13 _{1.13} 14 _{0.14}	56 527,97	56 528,80	-0,17
13 _{0.13} 14 _{1.14}	56 528,08		-0,28
14 _{1.14} 15 _{0.15}	60 447,50	60 447,30	-0,20
14 _{0.14} 15 _{1.15}	60 447,54		-0,24
15 _{1.15} 16 _{0.16}	64 366,92	64 366,97	-0,05
15 _{0.15} 16 _{1.16}	64 366,93		-0,04
16 _{1.16} 17 _{0.17}	68 286,21	68 286,09	-0,12
16 _{0.16} 17 _{1.17}	68 286,21		-0,12
17 _{1.17} 18 _{0.18}	72 205,36	72 205,41	+0,05
17 _{0.17} 18 _{1.18}	72 205,36		+0,05
b) raies uniques			
$J_{K_{-1} K_1} \rightarrow J+1_{K'_{-1} K'_1}$	f_c MHz	f_m MHz	$f_m - f_c$ MHz
12 _{1.11} 13 _{2.12}	55 917,37	55 917,78	+0,41
14 _{1.13} 15 _{2.14}	63 743,04	63 743,30	+0,26
15 _{1.14} 16 _{2.15}	67 659,70	67 660,08	+0,38
16 _{1.15} 17 _{2.16}	71 577,15	71 577,36	+0,21
16 _{2.15} 17 _{1.16}	71 576,78	71 577,36	+0,58

BUS
LILLE

C O N C L U S I O N

L'utilisation de la théorie de WATSON relative à la distortion centrifuge a confirmé les résultats déjà acquis sur la molécule de chlorure de thionyle $\text{SO Cl}_{35} \text{Cl}_{35}$. Elle a permis l'amélioration de certains paramètres et l'observation de nouvelles transitions situées en hautes fréquences.

La détermination de toutes les constantes de rotation d'ordre 0 et d'ordre 1 implique la recherche des raies de branche R. Cette étude, rendue difficile par la densité très grande du spectre, nous a conduit à mettre au point deux méthodes d'identification uniquement basées sur l'allure du spectre expérimental.

A partir de ces identifications, un calcul de moindres carrés a donné les résultats suivants:

$$A = 5086,79 \text{ MHz}, \quad B = 2822,55 \text{ MHz}, \quad C = 1960,32 \text{ MHz}$$

$$\Delta_J = 0,001158301 \text{ MHz} \quad \Delta_{JK} = - 0,002182632 \text{ MHz}$$

$$\Delta_K = 0,006935819 \text{ MHz} \quad \delta_J = 0,000398033 \text{ MHz}$$

$$\delta_K = 0,001246177 \text{ MHz}$$

Ces méthodes qui permettent d'accéder à des valeurs approchées de A et C semblent particulièrement efficaces dans l'étude des molécules lourdes fortement asymétriques. Nous nous proposons actuellement de les appliquer à l'étude du spectre R de la molécule de chlorure de sulfuryle, dont le spectre Q est déjà connu {14}. Les calculs préalables laissent supposer que nous pourrions très rapidement résoudre ce problème.

D'une manière générale, l'identification de transitions de J élevés permet de déterminer tous les coefficients de distortion centrifuge, détermination qui n'avait jamais pu jusque maintenant être tentée pour les molécules du type XYZ_2 et XY_2Z_2 .

Dans l'orientation future de notre travail, nous pensons pouvoir utiliser ces résultats au cours d'études sur les forces interatomiques intervenant dans les molécules de ce type.

B I B L I O G R A P H I E

- {1} D. KIVELSON and E.B. WILSON Jr. Approximate treatment of the effect of centrifugal distortion on the rotational energy levels of asymmetric rotor molecules. J.Chem.Phys. 20, 1575-79 (1952)
- {2} H.DREIZLER und G. DENDL.- Erfahrungen bei der Analyse der Zentrifugal aufweitung in Rotationspektren.I Diméthylsulfoxyd. Z. Naturforschung 20.a, 30-37 (1965)
- {3} H. DREIZLER und H.D. RUDOLPH- Erfahrungen bei der Analyse der Zentrifugalaufweitung in Rotationspektren. II Dimethylsulfid Z. Naturforschung 20.a, 749.51 (1965)
- {4} J.K.G.WATSON-Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric top molecules. II. Dreizler, Dendl, and Rudolph's results. J. Chem.Phys. 48, 181-185 (1968)
- {5} J.K.G. WATSON. Centrifugal corrections for asymmetric top molecules. J. Chem. Phys. 45, 1360-61 (1966)
- {6} J.K.G. WAISON. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric top molecules. J. Chem.Phys.46,1935-49 (1967)
- {7} J.K.G. WATSON. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric top molecules. III. Sextic coefficients. J. Chem.Phys. 48,4517-24 (1968)

- {8} G. STEENBECKELIERS. Traitement au second ordre du rotateur. Spectres hertziens de la molécule $S^{32}O_2^{16}$
Annales de la Soc. Sci. de Bruxelles 82, III 331-404
(1968)
- {9} G.KING,R.M. HAINER, R.C. CROSS. The asymmetric rotor
J.Chem. Phys. 11,27 - 42 (1943)
- {10} J. BURIE, J.L. DESTOMBES, A. DUBRULLE, G. JOURNEL,
Comptes Rendus, 267, série B, p48-50 (1968)
- {11} G. JOURNEL Thèse de doctorat, Faculté des Sciences
Université de Lille (1969)
- {12} G. STEENBECKELIERS. Travaux non publiés.
- {13} A. MOÏSES. D.E.A. Faculté des Sciences , Université de
Lille (1965)
- {14} M.C. ABBAR. Thèse de doctorat - Faculté des Sciences
Université de Lille (1966)
- {15} J. BURIE. Thèse de 3ème cycle Faculté des Sciences,
Université de Lille (1968)
- {16} J.L. DESTOMBES-D.E.A. Faculté des Sciences, Université
de Lille, (1968)
- {17} S.C. WANG. On the asymmetrical top in quantum mechanics
Phys. Rev. 34,243 (1929)
- {18} D. KIVELSON-A(K+2) Order formula for asymmetry doublets
in rotational spectra.
J. Chem. Phys. 21, 536-38 (1953)
- {19} P.F. WACKER-M.R. PRATTO. Microwave spectra tables:
line strengths of asymmetric rotors.
N.B.S. Monograph 70, volume II (décembre 1964)

- {20} G. JOURNEL, A. DUBRULLE, J.L. DESTOMBES, Mme MARLIERE C.
Méthode d'identification des raies de branche R de la
molécule de chlorure de thionyle $\text{SOCl}_{35}^{35}\text{Cl}_{35}$,
Comptes Rendus, à paraître.

