

50376 N° d'ordre 213

50376
1970
37

THÈSE

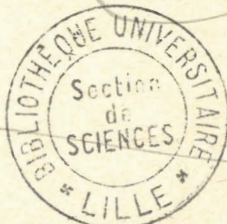
présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Agnès BAUER



**INTERACTION ROTATION-VIBRATION
DANS LE SPECTRE DE ROTATION
DES MOLÉCULES D'ACÉTONITRILE
CH₃CN¹⁴ et CH₃CN¹⁵**

Soutenue le 2 Juin 1970 devant la Commission d'Examen

M. WERTHEIMER,	Président
M. DELHAYE,	Examineur
M. MAES,	Rapporteur
M. AMAT,	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. LIEBAERT	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. BENABOU 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
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT 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. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET 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. CARREZ 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. GUILBAULT Pierre
 M. HERMAN Maurice
 M. HUARD de la MARRE Pierre
 M. JOLY
 Mlle KOSMANN Yvette
 M. LABLACHE COMBIER 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. PÖVY 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 Département de Physique de la Faculté des Sciences de Lille, dans le laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur Wertheimer à qui je tiens à exprimer toute ma reconnaissance pour avoir guidé mes premières recherches dans son laboratoire grâce à ses précieux conseils.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Maes, qui m'a suggéré ce travail et en a suivi les différentes phases avec un intérêt continu et une minutieuse patience.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Delhaye d'avoir accepté d'être membre du Jury.

Monsieur le Professeur Amat, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, a témoigné un grand intérêt pour mes recherches et m'a fait bénéficier des travaux et des conseils des chercheurs de son laboratoire ; je lui en suis très reconnaissante et le remercie d'avoir accepté de se joindre au jury.

J'ai tiré un grand profit des travaux de Madame Tarrago, Chargée de recherche au C.N.R.S., et je lui exprime mes vifs remerciements pour les nombreuses et fructueuses discussions dont j'ai bénéficié.

J'adresse également tous mes remerciements à Monsieur Graner, Maître de recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il a porté à mon étude.

Les calculs de moindres carrés ont été effectués dans des laboratoires de Lille et de Paris. J'adresse tous mes remerciements à Madame Wertheimer, Madame Rémy et J.M. Colson, du Laboratoire de Calcul de la Faculté des Sciences de Lille, ainsi qu'à A. Chédin, attaché de recherche au laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Paris, qui ont mis en oeuvre les programmes nécessaires à ces calculs.

Mes remerciements vont également à l'équipe du laboratoire, en particulier à A. Moïses pour sa collaboration amicale.

Je remercie également le personnel Technique de l'atelier d'Electronique et de l'atelier de Mécanique du Département de Physique.

Je témoigne enfin 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 le Professeur Freymann, qui a parrainé mon travail.

S O M M A I R E

-:-

	Pages
INTRODUCTION	1
A - 1ère PARTIE - PRINCIPES THEORIQUES ET APPAREILLAGE	
<u>Chap. I - Energie et intensité dans les spectres de rotation d'une molécule polyatomique.</u>	4
1 - Energie de rotation du rotateur rigide	4
2 - Energie de vibration dans l'hypothèse harmonique	5
3 - Energie de rotation-vibration	7
4 - Energie d'interaction quadripolaire	11
5 - Intensité des transitions et règles de sélection	13
<u>Chap. II - Etude de l'acétonitrile - Appareillage utilisé</u>	17
1 - Les molécules d'acétonitrile	17
2 - Appareillage utilisé	18
Modulation et détection	
Cellules	
Sources et détecteurs	
Mesures de fréquence	
B - 2ème PARTIE - RESULTATS ET INTERPRETATION DES SPECTRES	
<u>Chap. I - Etat fondamental de vibration</u>	27
1 - Fréquence de rotation	27
2 - Intensités et règles de sélection	28
3 - Spectre de $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$	31
4 - Spectre de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$	33
Correction quadripolaire	
Résultats expérimentaux	

<u>Chap. II - Etat excité $v_8 = 1$</u>	37
1 - Levées de dégénérescence	37
2 - Fréquences de rotation	38
3 - Intensités et règles de sélection	40
4 - Spectre de $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$	41
5 - Spectre de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$	44
Difficultés d'interprétation du spectre	
Correction quadripolaire	
<u>Chap. III - Etat excité $v_8 = 2$</u>	54
1 - Forme théorique du spectre	54
2 - Etude des spectres de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ et $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$	59
Identification du spectre	59
Etude de la résonance	73
3 - Obtention de nouvelles constantes pour $v_8 = 1$	83
<u>Chap. IV - Spectres secondaires</u>	87
1 - $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$	87
2 - $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$	90
CONCLUSION	95
APPENDICES	97
1 - Contributions à la matrice $ H^+ $	98
2 - Contribution diagonale à l'énergie	99
Expression des termes diagonaux de l'énergie	100
3 - Energie de rotation-vibration dans un état $v = 0$	101
Energie de rotation-vibration dans un état $v_t = 1, l_t = 1$	102
Energie de rotation-vibration dans un état $v_t = 2, l_t = 0$	103
Energie de rotation-vibration dans un état $v_t = 2, l_t = 2$	104
4 - Vibrations fondamentales de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$	105
5 - Table de caractères du groupe C_{3v}	106
6 - Raies $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ - $v = 0$	107
7 - Raies $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ - $v = 0$	109
8 - Raies $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ - $v_8 = 1$	112

9 - Raies $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$	- $\nu_8 = 1$	115
10 - Raies $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$	- $\nu_8 = 2$	119
11 - Raies $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$	- $\nu_8 = 2$	123
12 - Raies $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$	- $\nu_4 = 1$	127
13 - Raies $\text{CH}_4\text{CN}^{14}$	- Spectres secondaires	128
14 - Raies $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$	- $\nu_4 = 1$	129
15 - Raies $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$	- Spectres secondaires	130
16 - Constantes obtenues		131
17 - Méthode de moindres carrés		134
18 - Notations		136

BIBLIOGRAPHIE	139
---------------	-----

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

-:-:-:-:-

Ce sont les premières expériences sur l'émission et l'absorption des radiations infrarouges faites dans la seconde moitié du 19ème siècle, d'abord interprétées empiriquement, qui ont suscité les premières recherches théoriques portant sur les énergies de vibration et de rotation des molécules. Kratzer {1} en 1920 fut l'un des premiers à appliquer la théorie de Bohr aux calculs des niveaux d'énergie de rotation et de vibration d'une molécule diatomique rigide, afin d'interpréter les structures de bandes des spectres infrarouges.

Ce fut Dunham {2} en 1932 qui utilisa la mécanique de Schrödinger pour résoudre le problème de l'interaction rotation-vibration de la molécule diatomique et put calculer les termes d'ordre supérieur au second nécessaires à l'interprétation des spectres infrarouge.

Les conditions d'Eckart {3} permirent à Wilson et Howard {4} en 1936 de simplifier le problème beaucoup plus difficile des molécules polyatomiques, tandis qu'avaient lieu les premières expériences de spectroscopie hertzienne.

La résolution obtenue dans ces expériences suscita de nouveaux développements théoriques. A partir de 1940, H. H. Nielsen s'attaqua au problème théorique de rotation-vibration dans le cas général, et élabora une théorie jusqu'au deuxième ordre d'approximation développée dans un important article paru en 1951 {5}. Cet article jetait les bases de calculs plus développés et en même temps permettait les interprétations des premiers spectres de rotation d'états excités de vibration observés pour des molécules linéaires d'abord, puis pour des molécules de type toupie symétrique.

Si la théorie de Nielsen suffisait pour rendre compte des phénomènes apparaissant dans le spectre des molécules de type toupie linéaire comme OCS et HCN, elle se révélait très incomplète pour l'interprétation des spectres de molécules du type toupie symétrique, comme CH₃ CN. La théorie fut donc reprise par Nielsen, Amat et Goldsmith {6} à {10} qui la poussèrent à un haut degré de précision.

Par ailleurs, sur le plan expérimental, comme l'étude des spectres de rotation exige, en particulier dans les états excités de vibration, une grande sensibilité d'appareillage, les recherches furent longtemps limitées à un petit nombre de molécules présentant des spectres très intenses. Mais les progrès des techniques expérimentales -comme ceux de la théorie- permettent maintenant de faire l'étude complète des spectres de rotation d'une molécule, tant dans l'état fondamental que dans plusieurs états excités; c'est ce qui nous a amenés à entreprendre ce travail sur l'acétonitrile.

Dans une première partie de notre travail, nous exposons, principalement à partir du travail de Nielsen, les derniers développements théoriques concernant l'interaction rotation-vibration dans le spectre de rotation des molécules de symétrie C_{3v} , ainsi que l'influence de la perturbation quadripolaire sur cette interaction.

La suite est consacrée à l'étude de deux molécules particulières, qui sont les deux isotopes en N^{14} et N^{15} de l'acétonitrile. Après une description de l'appareillage utilisé, nous donnons dans une deuxième partie, les résultats expérimentaux et l'interprétation des spectres observés.

A - PREMIERE PARTIE

PRINCIPES THEORIQUES ET APPAREILLAGE

-:-:-:-:-:-:-:-:-

CHAPITRE I

-:-

ENERGIE ET INTENSITE

DANS LES SPECTRES DE ROTATION-VIBRATION D'UNE MOLECULE POLYATOMIQUE

-:-:-:-:-

Parmi les mouvements des diverses particules qui composent la molécule, le spectroscopiste hertzien se limite à l'étude des mouvements des noyaux.

Après élimination du mouvement de translation d'ensemble de la molécule, l'approximation de Born-Oppenheimer [11] [12] [13] permet de séparer le problème général en étudiant d'abord le mouvement électronique où la position des noyaux fixés intervient comme paramètre, puis en traitant le problème nucléaire avec pour potentiel l'énergie électronique calculée précédemment. Les mouvements nucléaires peuvent ensuite se séparer à l'ordre zéro en mouvements d'ensemble, qui correspondent à la rotation de la molécule, et en petits mouvements internes, qui correspondent aux vibrations des noyaux.

Avant d'introduire l'énergie totale de rotation-vibration de la molécule, on définira les divers nombres quantiques qui caractérisent la mesure de l'énergie du rotateur rigide et de celle d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques.

1 - ENERGIE DE ROTATION DU ROTATEUR RIGIDE

L'état de mouvement de la molécule en rotation est défini à partir de mesures faites sur le moment cinétique de rotation de la molécule.

Soient P_x, P_y, P_z les projections du moment cinétique \vec{P} sur un axe fixe et P_x, P_y, P_z les projections sur les axes principaux d'inertie de la molécule, I_x^e, I_y^e, I_z^e les moments d'inertie principaux ; le hamiltonien de rotation s'écrit alors :

$$H_R = \frac{P_x^2}{2 I_x^e} + \frac{P_y^2}{2 I_y^e} + \frac{P_z^2}{2 I_z^e}$$

On peut, à partir des règles de commutation du type moment cinétique, montrer que P^2 , P_z et P_x forment un ensemble complet d'observables compatibles. Pour les molécules du type toupie symétrique, dans lesquelles $I_x = I_y$, le hamiltonien peut se réduire à la forme :

$$H_R = \frac{P^2}{2 I_x^e} + P_z^2 \left(\frac{1}{2 I_z^e} - \frac{1}{2 I_x^e} \right)$$

ce qui montre que H_R peut être calculé directement dans l'espace des états rapporté aux vecteurs propres de P^2 et P_z , donc communs à P^2 , P_z et P_x .

Dans cet espace, P^2 , P_z et P_x admettent pour valeurs propres respectivement les nombres $\hbar J(J+1)$, $\hbar K$ et $\hbar M$, où J est un entier positif, K et M des entiers vérifiant les inégalités : $-J \leq K \leq J$ et $-J \leq M \leq J$.

La matrice de H_R est diagonale dans cette base, et l'énergie s'écrit :

$$E = \frac{J(J+1) \hbar^2}{8 \pi^2 I_x^e} + \left\{ \frac{\hbar^2}{8 \pi^2 I_z^e} - \frac{\hbar^2}{8 \pi^2 I_x^e} \right\} K^2$$

Les moments d'inertie égaux I_x^e et I_y^e sont généralement désignés par I_B , et I_z^e par I_A ou I_C selon qu'il est inférieur ou supérieur à I_B . L'énergie des niveaux de rotation pour une molécule du type toupie symétrique allongée est alors donnée par :

$$\frac{E}{h} = B J(J+1) + (A - B) K^2$$

avec $A = \frac{h}{8 \pi^2 I_A}$, $B = \frac{h}{8 \pi^2 I_B}$

La dégénérescence en M n'est levée que par application d'un champ électrique ou magnétique dans une direction fixe OZ , au cours d'expériences en effet Stark ou Zeeman.

Nous verrons plus loin comment la dégénérescence sur le signe de K peut être partiellement levée.

2 - ENERGIE DE VIBRATION DANS L'HYPOTHESE HARMONIQUE

En mécanique classique, l'utilisation de coordonnées normales Q_i déduites des coordonnées pondérées des déplacements des noyaux par une transformation orthogonale permet d'écrire les équations de Lagrange sous la forme d'un système simplifié de $3n$ équations linéaires : $\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0$, dont les solutions sont de la forme $Q_i = A_i \cos(\omega_i t + \phi_i)$.

On montre dans le cas d'une molécule non linéaire que six valeurs de ω sont nulles et que, compte-tenu des conditions d'Eckart, les six coordonnées correspondantes de déplacement d'ensemble de la molécule sont nulles ; les $3n - 6$ équations correspondant aux racines non nulles définissent les $3n - 6$ vibrations harmoniques possibles de la molécule.

Les racines simples correspondent à des vibrations normales non dégénérées, dites de type A ou B en notation de théorie des groupes, tandis que les racines doubles correspondent à des vibrations normales dites doublement dégénérées ou de type E, pour lesquelles les directions de vibration constituent un espace vectoriel à deux dimensions.

Le passage au problème quantique se fait plus aisément grâce au choix des coordonnées normales. La molécule est alors considérée comme un ensemble de $3n - 6$ oscillateurs harmoniques indépendants, à une dimension pour chacune des vibrations non dégénérées, à deux dimensions pour les vibrations doublement dégénérées.

L'énergie correspondant à une vibration non dégénérée s'écrit :

$$E_s = \frac{1}{2} (p_s^{*2} + \omega_s^2 Q_s^2), \text{ où } p_s^* = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_s} \text{ désigne le moment conjugué de la coordonnée } Q_s.$$

Nous ne développerons pas le calcul qui est exposé dans tous les traités de base de mécanique quantique, calcul en général effectué dans la représentation de Schrödinger, après introduction des opérateurs q_s et $p_s = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_s}$ déduits de nouvelles coordonnées :

$$q_s = \left(\frac{\omega}{\hbar}\right)^{1/2} Q_s \text{ et } p_s = \left(\frac{\hbar}{\omega}\right)^{1/2} p_s^*$$

L'opérateur hamiltonien s'écrit : $H = \frac{\hbar}{2} \omega \left(\frac{p_s^2}{\hbar^2} + q_s^2 \right)$ et ses valeurs propres obtenues par résolution de l'équation de Schrödinger $H_s \psi_s = E_s \psi_s$ sont :

$$E_s = \hbar \omega \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \text{ avec } v \text{ entier positif ou nul.}$$

Dans le cas d'une vibration dégénérée, le hamiltonien associé à

l'énergie s'écrit :

$$H = \frac{\hbar}{2} \omega \left(\frac{p_{s_1}^2}{\hbar^2} + \frac{p_{s_2}^2}{\hbar^2} + q_{s_1}^2 + q_{s_2}^2 \right)$$

Les valeurs propres de l'énergie sont données par $E_{s_1, s_2} =$

$$\hbar \omega \left(v_{s_1} + \frac{1}{2} + v_{s_2} + \frac{1}{2} \right)$$

Soit $E_s = \hbar \omega (v_s + 1)$, et les fonctions propres en coordonnées polaires sont définies par :

$$\psi_s = N_s e^{-\frac{r^2}{2}} r^{|\ell_s|} L_{\frac{1}{2}(v_s + |\ell_s|)}^{|\ell_s|} (r^2) e^{i\ell_s \phi} \quad \text{où } L \text{ désigne un poly-}$$

nôme de Laguerre associé, et où ℓ est un entier qui ne peut prendre que les valeurs $\pm v, \pm (v - 2), \pm (v - 4) \dots \pm 1$ ou 0 .

On peut ainsi vérifier, compte tenu des valeurs possibles de ℓ_s , que le degré de dégénérescence de la valeur propre E_s est égal à $v_s + 1$.

On peut faire remarquer que les fonctions ψ_s sont également fonctions propres de l'observable ℓ_z , avec la valeur propre $\hbar \ell_s$. Le nombre ℓ_s est donc un nombre quantique caractérisant la projection du moment cinétique de vibration sur l'axe de la molécule.

3 - ENERGIE DE ROTATION-VIBRATION

Dans le développement qui précède, on a traité séparément le problème de la rotation et de la vibration afin de mettre en évidence le rôle des divers nombres quantiques J, K, M, v et ℓ .

Le calcul complet de l'énergie de la molécule suppose cependant un traitement du hamiltonien total de la molécule, qui tient compte des interactions entre les mouvements de rotation et de vibration ; les interactions dues aux moments quadripolaires électriques seront considérées par la suite.

On trouve l'expression de l'énergie de rotation-vibration sous sa forme classique en particulier chez Wilson et Howard {4}. En ce qui concerne le traitement du problème quantique, le choix d'une base est rendu difficile par le fait qu'on ne peut plus séparer l'espace des états de rotation et celui des états de vibration ; il n'est plus possible de trouver pour le hamiltonien complet une base dans laquelle la matrice énergie est totalement diagonale, et la contribution des termes correctifs doit être traitée par un calcul de perturbation. Il est donc nécessaire d'une part de choisir une base, d'autre part une forme du hamiltonien appropriée au calcul de perturbation.

Le problème a été traité en mécanique de Schrödinger par la plupart des auteurs, et différentes formes ont été proposées pour le hamiltonien : l'une est celle de Wilson et Howard {4}, l'autre de Darling et Dennisson {14}.

La seconde forme a été choisie parce qu'elle est mieux adaptée au calcul de perturbation. Ce hamiltonien est une fonction compliquée des composantes P_x, P_y, P_z du moment cinétique, des coordonnées normales Q_s , des moments

conjugués p_s^* des coordonnées normales, ce qui laisse prévoir un calcul difficile.

Dans le cas d'une toupie symétrique, le problème fondamental qui se pose est celui des levées de dégénérescences, qui entraînent des dédoublements de niveaux, lesquels peuvent eux-mêmes produire, mais pas nécessairement, des dédoublements de raies. La théorie des groupes permet de prévoir quelles sont les dégénérescences qui peuvent être levées, d'après le type de symétrie de la molécule, tandis que seul le calcul analytique permet de connaître l'ordre de grandeur de ces dégénérescences.

Contrairement au cas des molécules du type toupie asymétrique, une méthode générale de calcul est difficile à appliquer de façon rigoureuse au cas des toupies symétriques à cause des levées de dégénérescences pour lesquelles interviennent de façon importante des coefficients dont l'ordre de grandeur dépend de la molécule considérée.

Un traitement général suppose une classification a priori des différents termes de développement du hamiltonien, qui dépendent évidemment des constantes moléculaires. C'est ce qu'ont fait Amat et Nielsen {10} en choisissant $\frac{H_{n+1}}{H_n} = \gamma = \left(\frac{B}{\omega}\right)^{1/2} \approx \frac{1}{30}$, si le hamiltonien est développé de la façon suivante : $H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots + H_n$.

L'expression de l'énergie de rotation-vibration a été donnée pour la première fois sous une forme générale applicable à toutes les molécules par Nielsen {5}, qui s'arrêta cependant au second ordre d'approximation. Pour appliquer ce résultat à des ordres d'approximation plus élevés, Goldsmith, Amat et Nielsen {6} {7} {8} {9} ont obtenu une expression de l'énergie sous une forme mathématique plus utilisable, permettant l'étude jusqu'au quatrième ordre d'approximation.

En l'absence de champ extérieur, la matrice énergie est entièrement diagonale en J et M. Pour diagonaliser cette matrice par rapport au nombre quantique v_s en l'absence de résonance vibrationnelle, les auteurs précédents ont utilisé la méthode de Van Vleck {15}, justifiée dans le cas du calcul de rotation vibration par S. Maes et G. Amat {16}.

La méthode consiste à faire subir au hamiltonien H des transformations de contact successives du type $H' = T H T^{-1} = H'_0 + h'_1 + h'_2 + h'_3 + \dots$ où T est une matrice unitaire de la forme $e^{i\lambda S}$, S étant un opérateur hermitique. On choisit S de façon à obtenir un hamiltonien transformé H' dans lequel $H'_0 + h'_1$ sera entièrement diagonal. On aura de plus ici $H'_0 = H_0$. Une seconde

transformation de contact donne un hamiltonien $H^+ = T H' T^{-1} = H_0 + h'_1 + h_2^+ + h_3^+ + h_4^+$, dans lequel $H_0 + h'_1 + h_2^+$ est complètement diagonal par rapport aux nombres quantiques v_s , tandis que les éléments de h_3^+ non diagonaux en v_s peuvent être négligés si on limite un calcul de l'énergie au quatrième ordre.

Il reste ensuite à diagonaliser la matrice $\{H^+\}$ par rapport aux nombres quantiques K et ℓ ; cette diagonalisation comporte trois étapes.

a) La première étape consiste à faire une classification de tous les éléments diagonaux et non diagonaux de la matrice $\{H^+\}$, afin d'éliminer ceux qui contribuent à l'énergie à un ordre supérieur à 6 en rotation et 4 en vibration, (*) pour J et K faibles. G. Amat et H. H. Nielsen {10} ont étudié la contribution à l'énergie des éléments matriciels de $\{H^+\}$ en fonction de J et K , et ont distingué trois cas :

$$J \approx 30, K \approx 30$$

$$J \approx 30, K \approx 1$$

$$J \approx 1, K \approx 1.$$

Ces auteurs distinguent l'indice de grandeur vrai n d'un élément matriciel quelconque $\langle K, \ell_t \dots | 0 | K', \ell'_0 \dots \rangle$. L'indice n est calculé à partir de l'indice m du hamiltonien h_m^+ qui dans le développement de H^+ contient l'opérateur O . Si j désigne le degré de l'opérateur O par rapport aux opérateurs de rotation P , l'indice n pour J et K faibles est égal à $m + j$.

On définit d'autre part l'indice de grandeur p qui caractérise l'ordre de grandeur de la différence d'énergie $\langle K, \ell_t \dots | H^+ | K, \ell_t \dots \rangle - \langle K', \ell'_t \dots | H^+ | K', \ell'_t \dots \rangle$ entre deux niveaux couplés. Ce nombre dépend de la valeur des sauts quantiques, et pour des valeurs faibles de v et de K , on a en général $p = 2$. Certains cas particuliers peuvent cependant se présenter : si les deux niveaux couplés ont même énergie, on a $p = \infty$, et on se trouve en présence d'un dédoublement ; si les deux niveaux couplés ont, par suite de valeurs particulières des constantes moléculaires, une différence d'énergie faible, p devient localement très grand et on est en présence d'une résonance accidentellement forte.

L'ordre de grandeur k de la contribution à l'énergie d'un élément diagonal est égal à son indice de grandeur vrai n .

(*) La notion d'ordre sera définie plus loin.

Pour déterminer l'ordre k de la contribution d'un élément non diagonal $\langle K, \ell_t \dots | 0 \rangle \langle K', \ell'_t \dots \rangle$, il faut le comparer à la différence des éléments diagonaux qu'il couple. Dans ce but, on détermine l'indice de grandeur vrai n' de l'élément $\langle K, \ell_t \dots | 0 \rangle \langle K', \ell'_t \dots \rangle$ qui constitue la partie principale dans le développement de l'élément de matrice $\langle K, \ell_t \dots | H^+ | K', \ell'_t \dots \rangle$ où figure l'élément considéré :

$$\langle K, \ell_t \dots | H^+ | K', \ell'_t \dots \rangle = \langle K, \ell_t \dots | 0' + \dots + 0 + \dots | K', \ell'_t \dots \rangle,$$

($n' \leq n$). Si l'élément non diagonal d'indice n est caractérisé par un indice n' supérieur à p , il contribue à l'énergie par résonance faible, sauf si les niveaux qu'il couple sont liés indirectement par une résonance forte ; l'ordre de sa contribution à l'énergie est alors $k = n + n' - p$. Si l'élément non diagonal est caractérisé par un indice n' inférieur ou égal à p , il contribue à l'énergie par résonance forte ; l'ordre de sa contribution à l'énergie est dans ce cas $k = n$.

Compte tenu des règles précédentes, G. Tarrago {17} donne l'ordre de grandeur des différents termes du développement de H^+ , dont nous reproduisons le tableau en appendice n° 1 ; les termes sont du type $r^n P^m$ où r représente un opérateur de vibration q ou p , et P un opérateur moment cinétique de rotation. On s'est limité au cas où J et K sont faibles et aux éléments matriciels contribuant à l'énergie lorsqu'une vibration dégénérée au plus est excitée ; l'ordre k des éléments non diagonaux a été donné dans les trois cas de dédoublement (déd.), résonance faible (Rf) et résonance accidentellement forte (RAF).

b) La seconde étape de la diagonalisation en K et ℓ consiste à utiliser les propriétés de symétrie des fonctions de base afin d'obtenir la matrice sous une forme complètement réduite. C'est dans cette étape qu'intervient le type de symétrie de la molécule, et des considérations de théorie des groupes permettent, sans les calculer, de montrer que certains éléments non diagonaux de $\{H^+\}$ sont nuls.

c) Enfin la troisième étape consiste à diagonaliser la matrice énergie ; dans ce calcul également la symétrie de la molécule intervient pour la simplification de la matrice.

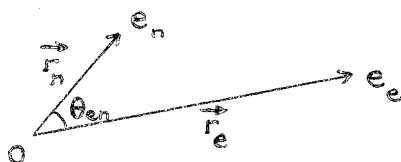
L'expression de l'énergie dans le cas d'une molécule de symétrie C_{3v} est donnée sous forme très générale par G. Tarrago {17}. On trouvera, d'après cet auteur, pour J et K faibles et en se limitant à l'ordre 4 en vibra-

tion et 6en rotation, d'une part, dans l'appendice n° 2, la contribution purement diagonale à l'énergie, d'autre part, dans l'appendice n° 3, l'expression complète de l'énergie, en l'absence de résonance forte, pour l'état fondamental de vibration $v = 0$ et pour des états de vibration dégénérée $v_E = 1$ et $v_E = 2$.

4 - ENERGIE D'INTERACTION QUADRIPOLAIRE

L'énergie d'interaction entre la charge d'un noyau et les charges extérieures, c'est-à-dire celles des électrons et des autres noyaux de la molécule, s'écrit, dans le système électrostatique CGS :

$$W = \sum_{e, n} \frac{e_e e_n}{|\vec{r}_e - \vec{r}_n|}$$



si l'on choisit pour origine le centre du noyau considéré, e_n désignant la charge du n^{ième} proton intérieur au noyau repéré par le rayon vecteur \vec{r}_n , e_e la charge du e^{ième} proton ou électron extérieur repéré par le rayon vecteur \vec{r}_e .

Compte tenu des ordres de grandeur respectifs des dimensions des noyaux et de ceux de la molécule, on peut développer en série les termes de l'énergie au voisinage de $|\vec{r}_n| = 0$, et l'on obtient :

$$W = \sum_{e, n} e_e e_n \frac{1}{|\vec{r}_e|} + \sum_{e, n} e_e e_n \frac{|\vec{r}_n|^2}{|\vec{r}_e|^3} P_1 + \sum_{e, n} e_e e_n \frac{|\vec{r}_n|^4}{|\vec{r}_e|^5} P_2 + \dots$$

où P_1, P_2 désignent les polynômes de Legendre de $\cos \theta_{en}$, θ_{en} étant l'angle entre les vecteurs \vec{r}_e et \vec{r}_n .

Le troisième terme du développement représente la contribution quadripolaire électrique W_Q à l'énergie totale {18}. Cette correction quadripolaire W_Q peut être développée suivant les coordonnées cartésiennes des vecteurs \vec{r}_n et \vec{r}_e , et se met alors sous la forme d'un produit doublement contracté de deux tenseurs {19} : $H = \frac{e}{6} \vec{Q} : \vec{V}$, où \vec{Q} est le quadripôle nucléaire et \vec{V} le tenseur dont les composantes sont les dérivées secondes du potentiel

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha \partial \beta}\right)_{\alpha, \beta} = X, Y, Z \text{ calculées au centre du noyau.}$$

Pour établir le hamiltonien de couplage en mécanique quantique, on

exprime les deux tenseurs à l'aide de leurs composantes sphériques en posant :

$$V_m = \sum_e e \frac{P_m^e}{r_e^5} \quad \text{et} \quad Q_m = \sum_n P_m^n, \quad \text{avec :}$$

$$P_0 = \frac{\sqrt{6}}{2} (3 Z^2 - r^2)$$

$$P_{\pm 1} = 3 Z (X \pm i Y)$$

$$P_{\pm 2} = \frac{3}{2} (X \pm i Y)^2$$

L'énergie de couplage s'écrit alors :

$$W_Q = \frac{e}{6} \sum_{m=-2}^{m=2} V_m Q_{-m}$$

Le théorème de Wigner Eckart permet d'exprimer les éléments de matrice de chacune de ces composantes en fonction de ceux des composantes d'un tenseur de même ordre formé à partir d'un vecteur de type moment cinétique. Les composantes de V sont exprimées par rapport à une base dans laquelle le moment cinétique de rotation de la molécule est diagonal et égal à $\hbar \sqrt{J(J+1)}$ et sa projection sur un axe OZ fixe est $\hbar M_J$, tandis que les composantes du quadripôle sont exprimées par rapport à une base dans laquelle le moment cinétique de spin nucléaire est diagonal et égal à $\hbar \sqrt{I(I+1)}$ et sa projection sur OZ est $\hbar M_I$.

On obtient alors (20), si on se limite au premier ordre au calcul des éléments diagonaux en I et J, un hamiltonien H_Q , non diagonal par rapport à M_I et M_J et éventuellement par rapport à d'autres nombres quantiques α complétant la représentation :

$$H_Q = \frac{1}{2} \frac{e Q q_J}{\hbar^4 J(2J-1) I(2I-1)} \left[3(\vec{I} \cdot \vec{J})^2 + \frac{3}{2} \hbar^2 (\vec{I} \cdot \vec{J}) - I^2 J^2 \right]$$

$$\text{avec } Q = \langle I, M_I = I | \sum_n (3 Z_n^2 - |\vec{r}_n|^2) | I, M_I = I \rangle$$

$$\text{et } q_J = \langle \alpha, J, M_J = J | \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} | \alpha', J, M_J = J \rangle \quad \alpha \neq \text{ou} = \alpha'$$

en O

En présence d'effet quadripolaire, le moment cinétique total $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ effectue un mouvement de précession autour de la direction fixe OZ et reste constant avec la valeur $\hbar \sqrt{F(F+1)}$ ainsi que sa projection sur OZ

avec la valeur $\hbar M_F$. On passe alors à la représentation dont la base est $|\alpha, I, J, F, M_F\rangle$, dans laquelle les opérateurs de H_Q sont diagonaux en F et M_F et ont pour valeur propres $\hbar^2 I(I+1)$ pour I^2 , $\hbar^2 J(J+1)$ pour J^2 et $\hbar \frac{C}{2}$ pour $\vec{I} \cdot \vec{J}$, avec $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$ où

$$F = I + J, I + J - 1, \dots, |I - J|.$$

On en déduit les éléments matriciels de H_Q :

$$\begin{aligned} \text{-I-1-a)} \quad & \langle \alpha, I, J, F, M_F | H_Q | \alpha', I, J, F, M_F \rangle \\ &= \frac{1}{2} \frac{e^Q q_J}{J(2J-1) I(2I-1)} \left[\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1) J(J+1) \right] \end{aligned}$$

Dans le cas où les éléments non diagonaux en α sont nuls ou négligeables, on en déduit la correction quadripolaire du premier ordre :

$$W_Q = \langle \alpha, I, J, F, M_F | H_Q | \alpha, I, J, F, M_F \rangle = \frac{1}{2} \frac{e^Q q_J}{J(2J-1) I(2I-1)} \left[\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1) J(J+1) \right]$$

-I-1-b)

$$\text{avec } q_J = \langle \alpha, J, M_J = J | \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \text{ en } 0 | \alpha, J, M'_J = J \rangle$$

Dans le cas d'effets quadripolaires importants elle doit se compléter d'une correction du second ordre calculée par perturbation.

5 - INTENSITE DES TRANSITIONS ET REGLES DE SELECTION

Si l'on admet une forme de raie d'absorption du type Van Vleck-Weisskopf [21], le coefficient d'absorption maximum γ_{MAX} à la fréquence de résonance ν_0 d'une transition $i \rightarrow j$ est donné par :

$$\gamma_{MAX} = \frac{8 \pi^2 N f |\mu_{ij}|^2 \nu_0^2}{3 c k T \Delta \nu}$$

où N désigne le nombre de molécules par cm^3 , f le pourcentage de molécules dans le niveau inférieur de la transition à la température T et dans l'équilibre thermodynamique ; $|\mu_{ij}|^2$ représente la somme sur les trois directions de l'espace des carrés des éléments de matrice ij des composantes du moment dipolaire $\vec{\mu}$ sur des axes fixes, ν_0 la fréquence de résonance, $\Delta \nu$ la demi largeur de la raie à mi-hauteur.

- Rotation-vibration

Si W_R et W_V désignent l'énergie de rotation et de vibration du ni-

veau inférieur, f est proportionnel à $g e^{-\frac{W_R + W_V}{k T}}$, g désignant la dégénérescence du niveau (ou poids statistique). A une température donnée, la variation d'intensité des transitions de rotation dans divers états excités est en $e^{-\frac{W_V}{kT}}$: l'intensité décroît très rapidement lorsque l'on s'éloigne de l'état fondamental de vibration. Par contre, dans un état de vibration donné à T constant, W_R étant petit devant W_V , le terme :

$$e^{-\frac{W_R + W_V}{k T}}$$

varie très peu. L'intensité est alors proportionnelle à $g |\mu_{ij}|^2$.

Les éléments matriciels des composantes du moment dipolaire sur des axes fixes F ($F = X, Y, Z$) caractérisant les transitions entre deux niveaux i et j identifiés par les vecteurs d'état $|J, K, M\rangle$ et $|J', K', M'\rangle$ sont du type $\langle J, K, M | \mu_F | J', K', M'\rangle$.

Dans le cas d'une transition d'absorption $J \rightarrow J + 1$, en l'absence d'inversion et de champ extérieur, on montre que les seuls éléments non nuls sont les suivants :

$$\langle J, K, M | \mu_Z | J + 1, K, M \rangle, \langle J, K, M | \mu_X | J + 1, K, M \pm 1 \rangle \text{ et}$$

$\langle J, K, M | \mu_Y | J + 1, K, M \pm 1 \rangle$. On en déduit immédiatement les règles de sélection $\Delta J = 1, \Delta K = 0$, auxquelles s'ajouteraient les règles $\Delta M = 0, \pm 1$, si un champ extérieur levait la dégénérescence en M .

La probabilité de transition entre les deux niveaux $J \rightarrow J + 1, K \rightarrow K$, dans le cas d'une onde non polarisée, et lorsque la dégénérescence M n'est pas levée, est donnée par :

$$\langle J, K | \mu | J + 1, K \rangle^2 = \sum_{M=-J}^{M=+J} \sum_F \langle J, K, M | \mu_F | J + 1, K, M \rangle^2$$

où $M' = M$ lorsque $F = Z$, et $M' = M \pm 1$ lorsque $F = X$ ou Y .

On trouve ainsi :

$$\text{A-I-2) } \langle J, K | \mu | J + 1, K \rangle^2 = \mu^2 \frac{(J + 1)^2 - K^2}{J + 1}$$

Bien qu'ayant déjà tenu compte de la dégénérescence en M , on a pour habitude dans les poids statistiques d'en tenir compte une deuxième fois en les multipliant par $2 J + 1$; il est donc nécessaire d'introduire une probabilité moyenne en divisant l'élément matriciel précédent par $2 J + 1$. C'est cette dernière

expression qu'on trouve généralement dans la plupart des ouvrages {26}.

Le type de symétrie de la molécule détermine d'autres règles de sélection plus restrictives que les précédentes.

Dès 1935, E. B. Wilson Jr. {22} a donné par application de la théorie des groupes des règles générales permettant d'obtenir le poids statistique g des niveaux de rotation des molécules polyatomiques. La fonction d'onde du système que constitue la molécule est mise sous la forme de combinaisons linéaires des produits de fonctions d'onde électronique, de spin, de rotation, de vibration : $\psi = \psi_E \psi_S \psi_R \psi_V$. Chercher le degré de dégénérescence se ramène à trouver le nombre de fonctions de spins nucléaires que l'on peut associer à la fonction d'espace pour que la fonction d'onde totale conserve la symétrie convenable (Soit A pour une molécule XY_3 sans inversion) lors des permutations d'atomes identiques équivalents aux opérations du sous groupe de rotation de la molécule. En fait Wilson applique cette méthode en tenant compte des dégénérescences en K et en M. Landau et Lifchitz {23} introduisent les fonctions d'onde de coordonnées de la molécule, ce qui permet d'obtenir directement les symétries possibles des niveaux, avec leurs poids statistiques nucléaires. Une étude détaillée des fonctions d'onde de vibration et de rotation permet ensuite de localiser les niveaux appartenant à un type de symétrie donné. C'est la méthode que nous utiliserons.

Récemment, J. Hougen {24}, I. M. Mills {25} et G. Tarrago {17} ont établi une nouvelle classification des niveaux par rapport au groupe complet de recouvrement de la molécule, et la méthode permet d'aboutir plus directement à des règles de sélection entre niveaux dégénérés λ .

- Interaction quadripolaire

Si une correction de perturbation quadripolaire W_Q s'ajoute à l'énergie de rotation W_R , l'intensité des transitions reste proportionnelle à $|\mu_{ij}|^2$, mais les éléments de matrice de moment dipolaire doivent dans ce cas être rapportés à la base des vecteurs $|\alpha, I, J, F, M_F\rangle$.

Les seuls éléments matriciels non nuls, en l'absence de champ extérieur, correspondent aux transitions $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta F = 0, \pm 1, \Delta I = 0$, avec $|J - I| \leq F \leq J + I$.

Les intensités obtenues sont tabulées dans Townes {26} pour les diverses valeurs de I ; leur valeur relative est ajustée de façon à ce que la somme des intensités des composantes hyperfines d'une transition soit égale à 100, ce nombre correspondant à l'intensité de la transition non perturbée

par l'interaction quadripolaire. Pour une transition $J \rightarrow J + 1$, les composantes les plus intenses sont celles données par $F \rightarrow F + 1$, et parmi les valeurs possibles de F comprises entre $|J - I|$ et $J + I$ ce sont les plus élevées qui correspondent aux composantes les plus intenses.

CHAPITRE II

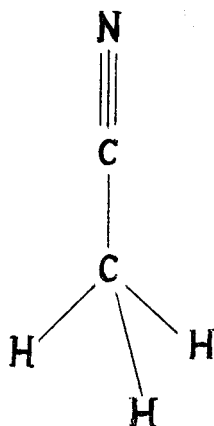
-:-

ETUDE DE L'ACÉTONITRILE - APPAREILLAGE UTILISÉ

-:-:-:-:-

1 - LES MOLECULES D'ACÉTONITRILE

La molécule d'acétonitrile $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ est une molécule du type toupie symétrique, de symétrie C_{3v} , qui se prête particulièrement bien à l'étude des interactions de vibration-rotation en spectroscopie hertzienne.



Elle possède en effet un moment dipolaire important $\mu = 3,913$ debye {27}, qui facilite l'absorption électromagnétique ; d'autre part, parmi les huit modes de vibration de la molécule dont les fréquences ont été déterminées par des expériences en infrarouge {28} {29}, et qui sont données dans l'appendice (n° 4), on note un mode de vibration dégénérée ν_8 (362 cm^{-1}) dont la fréquence est suffisamment basse pour permettre une bonne observation à température ordinaire des raies de rotation des états excités de vibration.

Aussi de nombreux auteurs ont-ils étudié son spectre dans l'état fondamental de vibration et dans certains états excités, en particulier $\nu_8 = 1$ {30} {31} {32} {33}.

Cependant, l'interprétation théorique du spectre de rotation de l'état $\nu_8 = 1$ comporte des difficultés, et un désaccord entre le résultat de mesures dans l'infrarouge et dans l'herzien a pu être mis en évidence.

Nous avons pensé que ces difficultés provenaient peut-être de ce que l'analyse de l'ensemble du spectre de rotation de l'état excité $v_8 = 1$ de $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$ ne peut être faite correctement si on ne tient pas compte de l'effet de perturbation quadripolaire sur toutes les raies, effet qui avait été laissé de côté dans les formulations utilisées jusqu'ici. En revanche, ces formulations doivent donner un résultat parfaitement correct en l'absence d'effet quadripolaire.

C'est la raison pour laquelle nous avons été amenés à étudier l'isotope $\text{CH}_3 \text{CN}^{15}$, dont le noyau d'azote de spin $I = \frac{1}{2}$ ne possède pas de moment quadripolaire électrique : il n'apparaît donc pas dans ce cas de structure hyperfine dans le spectre de rotation, ce qui permet une observation directe de l'interaction rotation-vibration.

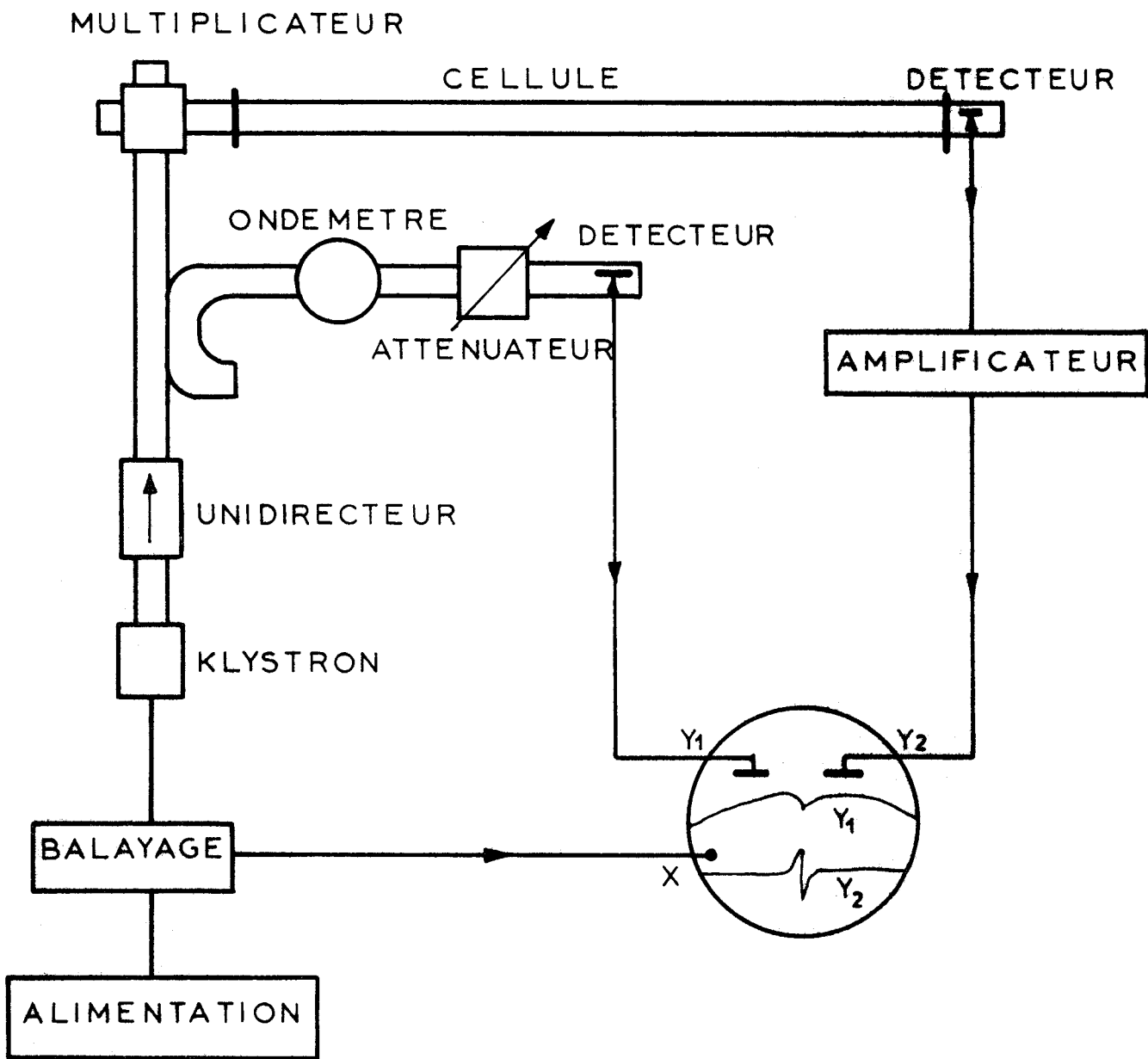
Au cours de l'étude parallèle des spectres de $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$ et $\text{CH}_3 \text{CN}^{15}$, nous avons constaté que la sensibilité de notre appareillage nous permettait une observation du spectre de l'état excité $v_8 = 2$ et la mesure de ses raies dans des conditions analogues à celle de $v = 0$ et $v_8 = 1$. L'interprétation présente des difficultés importantes, et c'est sur cette interprétation et l'identification de ce type de spectre, dont seules des raies isolées avaient été obtenues jusqu'alors, que nous avons fait porter l'essentiel de notre travail.

2 - APPAREILLAGE UTILISE

Nos relevés de spectres ont été faits le plus souvent au spectromètre vidéo, mais nous avons également employé un spectromètre Hughes et Wilson {34} pour des expériences complémentaires en effet Stark.

Les schémas de principe de ces deux spectromètres sont représentés sur les figures (A-II-1) et (A-II-2). Un certain nombre de têtes hyperfréquences adaptables à chacun d'eux permet l'exploration d'une large gamme. Chacune de ces têtes hyperfréquences comprend un klystron reflex balayé en fréquence, un unidirecteur, et un dispositif de repérage de fréquence constitué par un ondemètre pouvant absorber une partie de l'onde hyperfréquence prélevée par un coupleur directif. Divers jeux de raccords pyramidaux permettent le raccordement d'une part des têtes hyperfréquences aux cellules d'absorption, d'autre part des cellules aux détecteurs de signal de l'absorption.

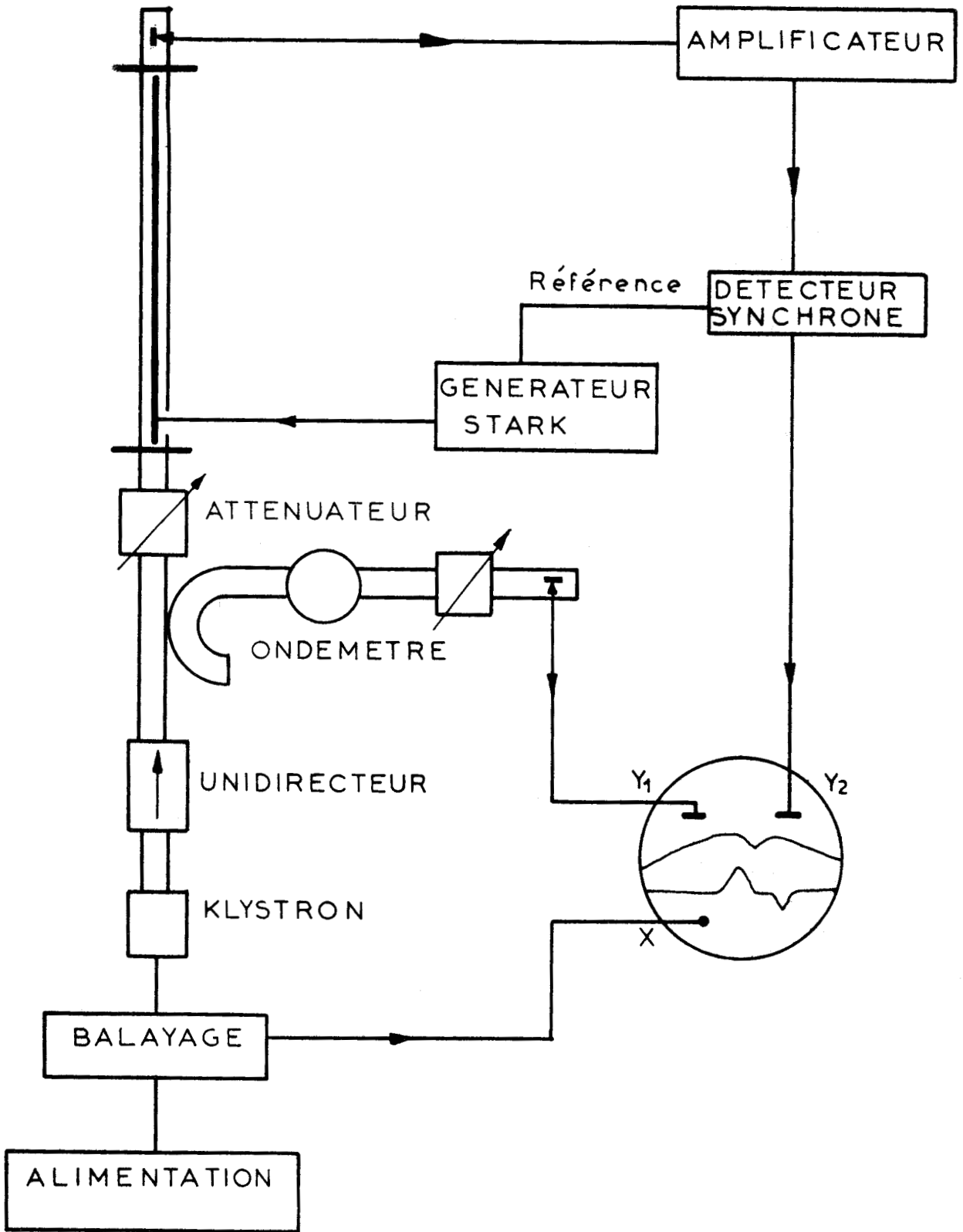
Nous supposerons connues les propriétés générales et les avantages respectifs des spectromètres vidéo et Hughes et Wilson {35} {34}, et nous nous contenterons de décrire les caractéristiques et les particularités essentielles de l'appareillage que nous avons utilisé.



SPECTROMETRE VIDE O

Fig: A-II-1





SPECTROMETRE STARK

Fig: A-II-2



- Modulation et détection

La sensibilité des spectromètres dépend du bruit propre du cristal détecteur, ainsi que du bruit à la sortie de l'amplificateur de direction, lié à sa bande passante, elle-même déterminée par la vitesse de balayage {26}.

Dans le spectromètre vidéo, le bruit de cristal reste toujours prépondérant, car on ne peut diminuer la bande passante de l'amplificateur sans apporter de distorsion. Nous avons choisi un balayage en dent de scie à 50 Hz ; l'amplificateur de détection a un gain maximum à 2 kHz, et la nécessité de diminuer des bruits parasites HF et BF explique la réduction de sa bande passante à 5 kHz environ.

La modulation du spectromètre à effet Stark est fournie par une tension en créneau d'amplitude pouvant varier jusqu'à 1500 V., de fréquence 8,8 kHz ; certaines expériences ont été faites avec une modulation de 100 kHz. Ces fréquences de modulation diminuent le bruit du cristal, et la sensibilité est alors accrue par un rétrécissement de la bande passante de l'amplificateur accordé sur la fréquence de modulation : cette bande a pour largeur 0,7 ou 1,5 kHz ; un détecteur de phase permet de la réduire encore grâce à une constante de temps choisie de 20 à 50 fois plus faible que le temps de passage sur la raie {19}. Le détecteur de phase a en outre l'avantage de délivrer des tensions de signe opposé pour le spectre à champ électrique E nul, auquel nous nous intéressons, et pour le spectre en présence de champ $E \neq 0$, qui correspond aux transitions affectées par l'effet Stark. Le gain de sensibilité par rapport au spectromètre vidéo est d'environ cent.

- Cellules

La cellule utilisée pour les expériences en vidéo est constituée par un guide standard RG 53/U, de huit mètres de long, comportant trois coudes à 180° dans le plan E. L'atténuation assez importante de cette cellule (10 dB) réduit de façon notable le taux d'onde stationnaire qui déforme considérablement les raies et contribue à diminuer la sensibilité.

La cellule du spectromètre Hughes et Wilson {36} est constituée par un guide RG 52/U de trois mètres de long, comportant une électrode centrale parallèle au grand côté du guide.

Pour les deux spectromètres, les guides des cellules sont en général surdimensionnés aux fréquences de travail.

Le pompage des cellules se fait grâce à un ensemble pompe primaire à palette et pompe secondaire à diffusion de mercure ; cependant, dans le

cas de $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$, produit très coûteux, nous avons adopté un système de cryo-pompage en circuit fermé à l'aide d'un piège à azote liquide contigu à la cellule. Les pressions sont repérées à l'aide d'une jauge de Pirani étalonnée pour l'air ; une mesure absolue n'est pas utile dans nos expériences, et la lecture de la jauge ne constitue qu'un moyen de reproduire des conditions expérimentales considérées comme optimales. Nous avons travaillé entre 10^{-2} et 10^{-4} Torr.

- Sources et détecteurs

Les générateurs hyperfréquence équipant nos spectromètres sont des klystrons reflex fonctionnant soit dans leur gamme fondamentale, soit en harmonique 2 ou 3.

Le tableau(A-II-1) donne pour les diverses fréquences de travail les types de klystron, les multiplicateurs et détecteurs utilisés.

De 26 à 44 GHz, la génération d'harmonique 2 a été réalisée à l'aide de deux multiplicateurs que nous avons construits. Ceux-ci sont munis de cristaux en cartouche de type 1 N 53 ; l'un comporte un guide d'entrée RG 96/U (Fig. A-II-3), l'autre un guide RG 97/U. Dans les deux cas, les guides de sortie sont de type RG 99/U. Les détecteurs correspondants sont des appareils commerciaux à cristaux 1 N 53.

Pour l'harmonique 2 de la bande 44-75 GHz, ainsi que pour l'harmonique 3 de 36 GHz, nous nous sommes servis de multiplicateurs et de détecteurs à "moustache" construits au laboratoire {37} {38} {39}, ainsi que d'un multiplicateur commercial 4 mm \rightarrow 2 mm, également à "moustache". La coupe et l'affinement des pointes de ces "moustaches" se fait suivant la technique électrolytique préconisée par Gordy {40}.

- Mesure de fréquences

Dans tous les cas la mesure précise de la fréquence F d'une raie se ramène à celle d'une fréquence variable du domaine radioélectrique normal. Cette fréquence variable f_i s'obtient par battement entre une hyperfréquence F' fixe et de valeur connue avec précision et celle du klystron balayé en fréquence qui alimente le spectromètre.

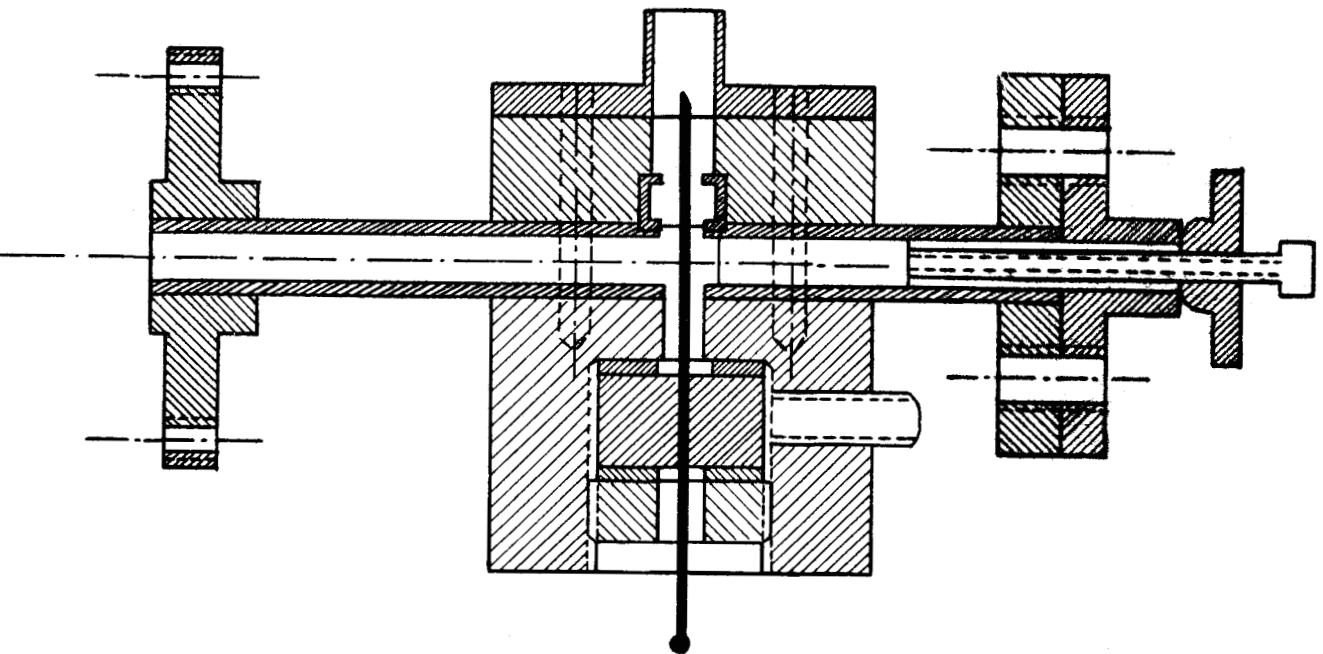
Dans un premier type de mesure, que nous appellerons (A), F' ne peut prendre que certaines valeurs d'une suite discrète mais suffisamment dense pour que f_i tombe toujours dans la gamme d'un récepteur radioélectrique standard.

TABLEAU A II 1

fréquence (GHz)	klystron	rang d'harmonique	multiplicateur	détecteur
17 et 18	Varian V 40 B et OKI 20 V 10	1		C {36}
35 et 36	Raytheon QK 291	1		C Philips
53 et 55	E M I.R.9674	2	C	C Philips
71 et 73	Philips YK 1010	1		C Philips
89 et 92	OKI 47 V 11	2	M {39}	M {37}
107	Philips 55 335	3	M {38}	M {37}
110	BTC 60 BT/A	2	M Philips	M {37}
125 et 129	BTC 60 BT/A	2	M Philips	M {37}
143 et 147	Philips YK 1010	2	M Philips	M {37}

C : à cartouche
M : à "moustache".





ECHELLE: 2

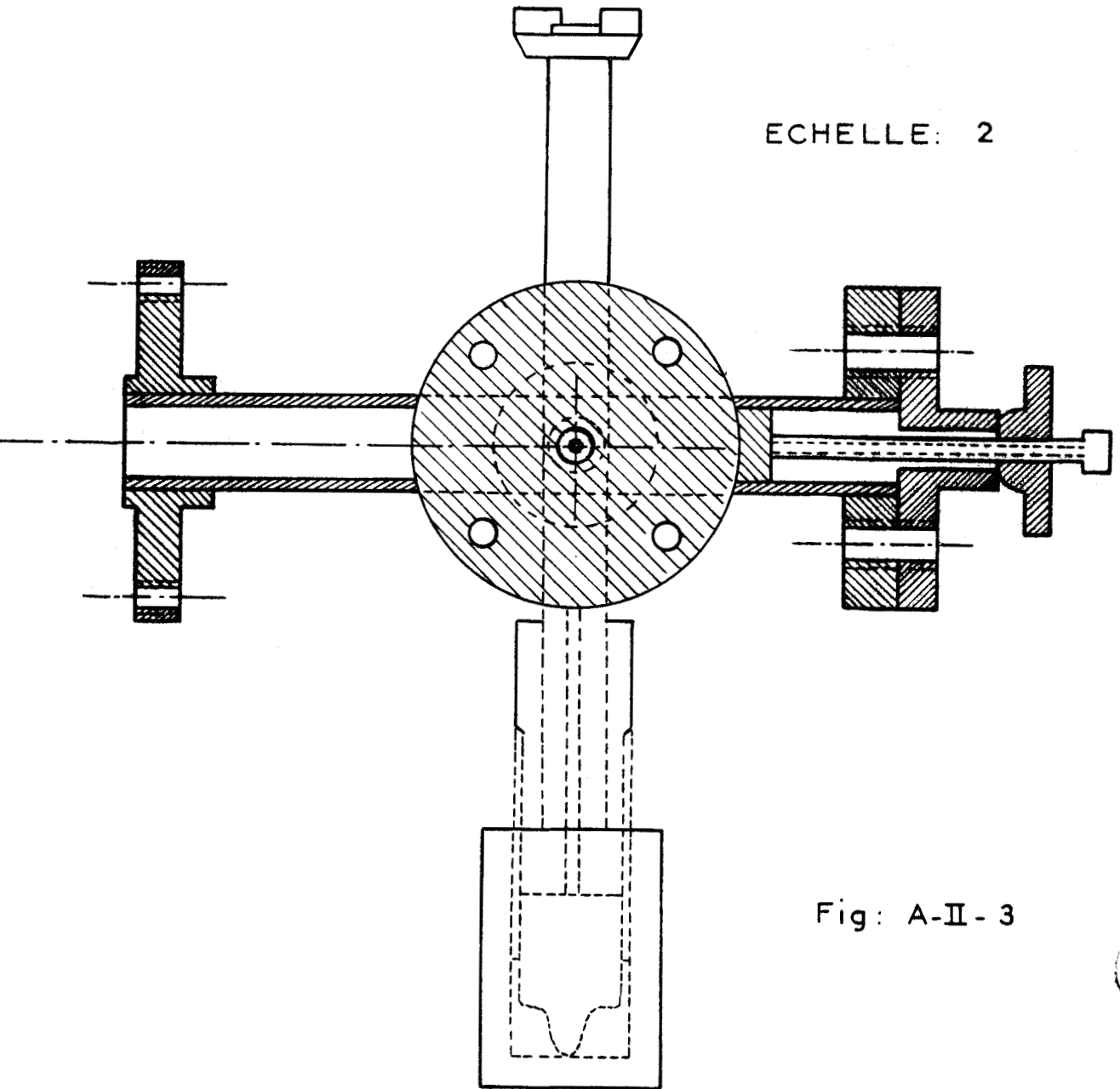


Fig: A-II - 3



Dans un second type, que nous appellerons (B), F' peut varier continuellement de manière que l'on puisse utiliser un récepteur de fréquence fixe et bien connue. Alimenté par la fréquence variable f_i , ce récepteur fournit un transitoire appelé marqueur de fréquence chaque fois que f_i passe sur sa fréquence d'accord.

Les schémas de principe des deux types de mesures sont donnés figure A-II-4. Rappelons rapidement le principe de la mesure (A), exposé dans la référence [41].

L'oscillateur local est un klystron de la gamme 2000 à 4300 MHz, stabilisé en phase par un synchronisateur (Hewlett-Packard, Dymec 2654 A), lui-même piloté extérieurement par un étalon local de 5 MHz dont la fréquence peut être connue avec une erreur relative inférieure à $\pm 10^{-8}$. Cet oscillateur local fournit alors les fréquences étalons $f = n \times 120 \pm 30$ MHz. Le battement de fréquence f_i , obtenu grâce à un cristal mélangeur, est appliqué à un récepteur de trafic qui délivre un transitoire lorsqu'est satisfaite la relation :

$$|F - Nf| = |F - N(n \times 120 \pm 30)| = f_i$$

Comme l'étalonnage du cadran du récepteur est insuffisant, on mesure f_i avec une précision suffisante en substituant au signal de battement un signal de fréquence f'_i connue grâce à un fréquencemètre ; lorsque $f'_i = f_i$, le battement zéro est mis en évidence par un maximum de courant détecté du récepteur.

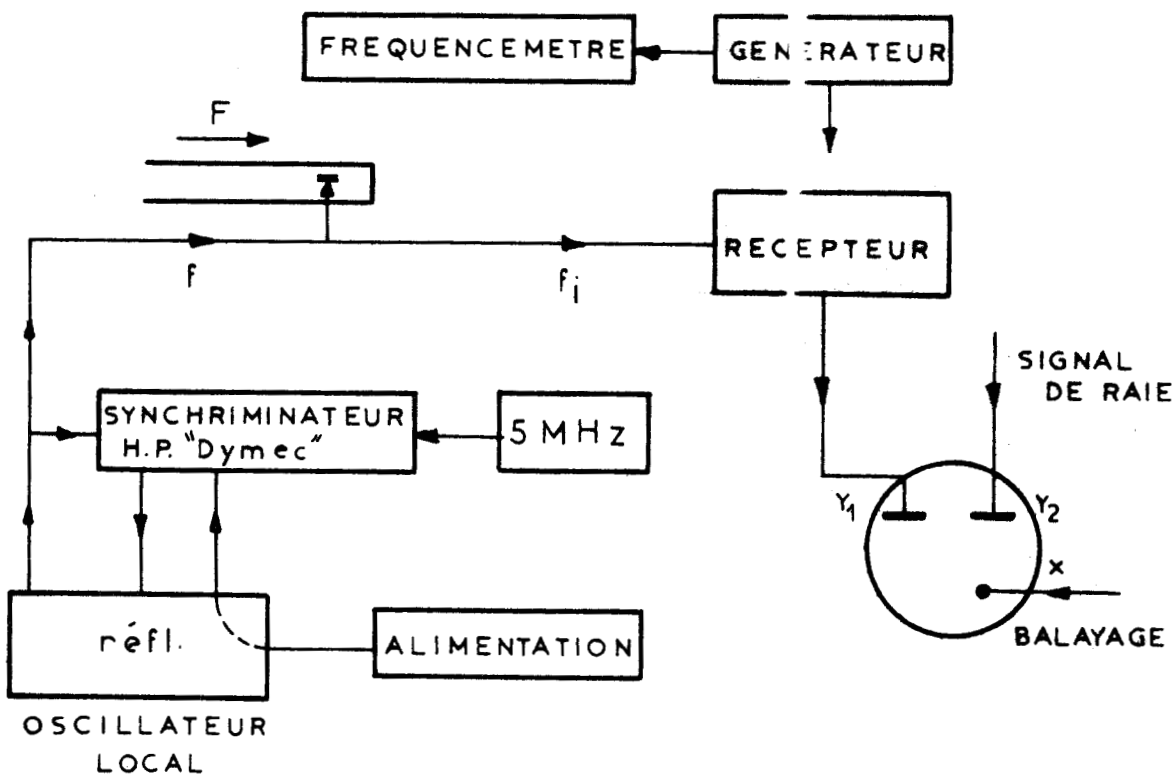
La fréquence du klystron en mégahertz est donnée par :

$$F = N(n \times 120 \pm 30) \pm f_i$$

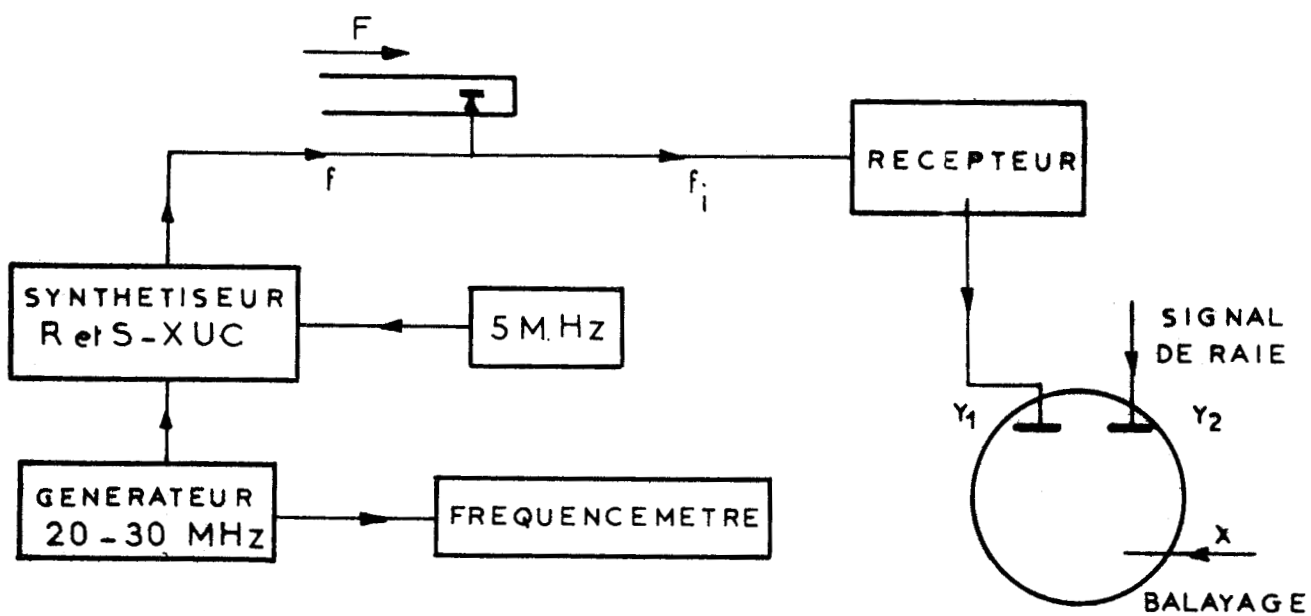
Dans le type de mesure (B), l'oscillateur local est un synthétiseur (Rohde et Schwartz, XUC et XSU) synchronisé sur l'étalon 5 MHz du laboratoire ; le synthétiseur délivre les fréquences f_0 entre 470 et 1000 MHz avec un pas de 10 MHz. L'appareil permet l'addition à ces fréquences fixes de fréquences f_1 variables de 0 à 10 MHz grâce à un générateur d'interpolation externe dont la fréquence de 20 à 30 MHz peut être comptée par un fréquencemètre. Le battement entre la fréquence F du klystron et les harmoniques de la fréquence de l'oscillateur local est reçu par un amplificateur sélectif accordé sur 10,480 MHz. Il s'agit d'un récepteur superhétérodyne dont l'oscillateur local est un oscillateur à quartz.

La fréquence du klystron est donnée par :

$$F = N(f_0 + f_1) \pm 10,480 \text{ MHz.}$$



MESURE DE FREQUENCES (A)



MESURE DE FREQUENCES (B)

Fig: A-II-4



Les ensembles (A) et (B) ne permettent d'obtenir la fréquence exacte de la raie observée qu'à condition d'effectuer la mesure dans deux sens de balayage, afin d'éliminer la différence de temps de transit entre signaux de la voie marqueur et de la voie raie ; la moyenne des deux mesures donne la fréquence de la raie.

Expériences en balayage très lent

Nous avons vu que la sensibilité d'un spectromètre Stark peut être accrue par un rétrécissement de la bande passante de l'amplificateur de sortie. Une diminution de la vitesse de balayage de la source présente deux avantages : d'une part, la sensibilité est accrue, car la bande passante de l'amplificateur peut être réduite, d'autre part, la résolution est augmentée indirectement par suite de l'augmentation de sensibilité qui permet une observation des raies à des pressions plus basses.

Cependant, lorsque le temps de passage sur la raie à étudier diminue, les fluctuations en fréquence de la source ne sont plus négligeables devant la largeur de la raie et il devient nécessaire de stabiliser le klystron.

Nous avons utilisé un procédé de stabilisation de phase mis au point au laboratoire {41}*{42}. Un schéma de la chaîne de stabilisation et du marquage en fréquence est donné fig. (A-II-5).

Grâce à un synchroiseur (Schomandl FDS 30), la phase du klystron est asservie pour les fréquences $F = nf \pm 30$ MHz à celle d'un étalon de fréquence $f = f_0 + f_1$, où f_0 est une des fréquences de l'échelle du synthétiseur alimenté par le pilote 5 MHz du laboratoire et où f_1 est la fréquence continument variable du synthétiseur.

Le balayage électronique de la fréquence F se fait par l'intermédiaire de f_1 qui peut être wobulée grâce à la tension en dent de scie d'un générateur TBF. Celle-ci est appliquée à une varicap qui commande f_1 . Nous avons utilisé une fréquence de balayage de 10^{-3} Hz, correspondant à une vitesse de 250 kHz par minute.

La raie est observée sur un enregistrement X-Y synchronisé sur la dent de scie de wobulation.

Compte tenu de la lenteur de sa variation, la fréquence f_1 est connue à chaque instant grâce à un comptage de l'oscillateur d'interpolation 20-30 MHz. Un marquage est obtenu par une levée de plume de l'enregistreur déclenchée à chaque changement de chiffre d'une décade du fréquencemètre.

La fréquence de la raie est $F = N(f_0 + f_1) \pm 30$ MHz.

Précision des mesures

La stabilité de l'étalon de 5 MHz et la précision du comptage de la fréquence f_1 dans le système de mesure (A), de la fréquence f_2 dans le système (B), permettent une évaluation de la précision de mesure, qui en valeur relative est de l'ordre de 10^{-7} aux longueurs d'onde de 4 mm.

La précision réelle de mesure dépend cependant essentiellement de la précision du pointé de la coïncidence entre raie et marqueur {41}.

En vidéo, la limitation de la précision est surtout due au fait que souvent les conditions de travail sont à la limite du rapport signal sur bruit. On réduit les risques d'erreur grossière en faisant un grand nombre de mesures, quatre au minimum.

En spectroscopie Stark, un des facteurs d'imprécision est constitué par la largeur de raie : pour CH_3CN , une autre difficulté provient de l'ordre de grandeur de l'effet Stark, lié à un moment dipolaire très important. Pour des valeurs relativement faibles de la tension Stark appliquée, cela conduit à un empiètement des composantes Stark des raies intenses de l'état de vibration fondamental sur les autres raies ; on réduit cette erreur en faisant des mesures avec des valeurs différentes du champ Stark appliqué.

D'autre part, et toujours à cause de l'importance du moment dipolaire de la molécule étudiée, les conditions correspondant au champ Stark nul doivent être rigoureusement respectées car la moindre tension résiduelle ΔV subsistant lors de la demi période où la tension Stark appliquée est en principe nulle entraîne un décalage de la raie observée. Les raies $K = 0$, pour lesquelles l'effet Stark est quadratique, permettent de calculer la correction à apporter ; le décalage en fréquence s'écrit $\Delta f = \alpha (\Delta V)^2$, il est toujours dans le même sens, et l'annulation effective de la tension Stark correspond à une valeur stationnaire de Δf . Si on ajoute artificiellement au créneau Stark des tensions continues connues V , il est possible de tracer la courbe $\Delta f + f = \alpha (\Delta V + V)^2$; le minimum de cette courbe permet de connaître ΔV et d'effectuer la correction de fréquence correspondante sur toutes les raies mesurées, que leur effet Stark soit linéaire ou quadratique, à condition qu'elles soient identifiées. Nous avons tracé la courbe $\Delta f + f = \alpha (\Delta V + V)^2$ pour la transition $J = 0 \rightarrow 1$ dans l'état $v_8 = 2$ de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ (Fig. A-II-6) ; elle donne une tension résiduelle de - 10 volts sur un créneau de 1000 volts et une correction en fréquence de - 20 kHz.

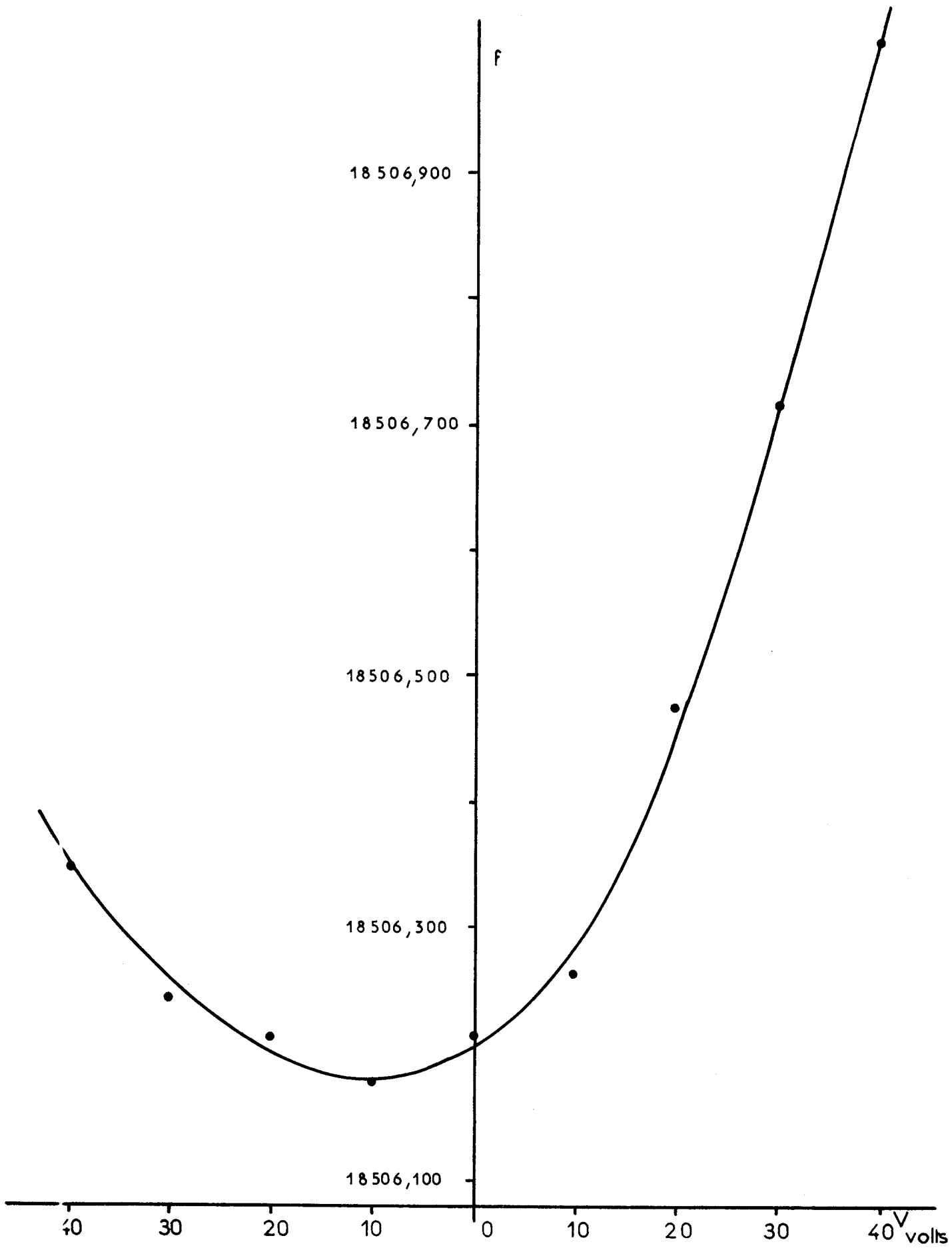


Fig: A - II - 6



Compte tenu de tous ces facteurs d'imprécision de mesure, liés essentiellement à la forme de raie, l'erreur sur la mesure absolue de la fréquence du maximum d'absorption peut être évaluée, pour les expériences en vidéo à $p \times 30$ kHz, p étant le rang d'harmonique utilisé comme source d'alimentation du spectromètre (la mesure de fréquence s'effectue sur la fondamentale) ; pour le spectromètre Hughes et Wilson, dans les conditions les plus favorables elle est égale à 50 kHz.

Cela entraîne une précision relative en fréquence identique de 5×10^{-7} pour des mesures à une longueur d'onde de 4 mm faites en fréquence fondamentale de klystron et pour celles effectuées à une longueur d'onde 2 mm grâce à l'harmonique 2 du même klystron.

Avec le spectromètre Hughes et Wilson et pour les mesures faites avec stabilisation de phase à une longueur d'onde de 1,25 cm, la précision est de $2,5 \times 10^{-6}$.

B - DEUXIEME PARTIE

RESULTATS ET INTERPRETATION DES SPECTRES

CHAPITRE I.

-:-

ETAT FONDAMENTAL DE VIBRATION

-:-:-:-:-:-:-:-

Les raies du spectre de rotation dans l'état $v_1 = v_2 = \dots v_n = 0$ sont les plus intenses du spectre ; celles de $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$ ont été observées dès 1947 par Gordy et Coll. {43}. Pour notre part nous n'avons étudié l'état fondamental de vibration que dans la mesure où il nous permettait une comparaison avec les états excités de vibration.

1 - FREQUENCES DE ROTATION

L'énergie de rotation et de vibration de la molécule du type toupie symétrique déduite du hamiltonien d'ordre zéro s'écrit :

$$E = hB J(J + 1) + h(A - B) K^2 + \sum_s \omega_s \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right)$$

où ω_s désigne ici une fréquence* et où g_s désigne le degré de dégénérescence de la vibration.

Dans cette hypothèse simplifiée, la fréquence d'une transition $J \rightarrow J + 1$ serait donnée par $f = 2 B (J + 1)$, et le spectre ne serait constitué que par une série de raies simples dont l'intervalle serait $2 B$.

Pour interpréter convenablement le spectre de rotation, il est nécessaire de tenir compte de l'interaction rotation-vibration, qui se manifeste dès $v = 0$.

Nous ne considérerons par la suite, compte tenu de la classification annoncée dans le chapitre A-I, que le cas où J et K sont faibles.

Pour calculer l'énergie de l'état fondamental de vibration, il suffira de prendre les seules contributions totalement diagonales (jusqu'à l'ordre 4 en vibration et 6 en rotation), puisque, les l étant nuls, il n'y a pas lieu d'envisager les éléments non diagonaux en l et qu'il n'existe pas

d'éléments diagonaux en l et non diagonaux en K pouvant contribuer à ces ordres.

L'expression de l'énergie se déduira donc de l'appendice n° 2, en posant $l = 0$. Le résultat est reporté dans l'appendice n° 3.

L'interaction rotation-vibration se traduit par plusieurs effets. Le plus important est celui de distorsion centrifuge, dont les coefficients sont, pour J et K faibles : D_J , D_{JK} , D_K ; vient ensuite la variation des moments d'inertie en fonction des nombres quantiques de vibration; les constantes B^{ii} ($i = x, y, z$) données par l'expérience ne correspondent jamais aux constantes d'équilibre B_e^{ii} , et dès l'état fondamental on a, d'après G. Tarrago [17]:

$$B_o^{ii} = B_e^{ii} - \sum_s \alpha_s \left(\frac{g_s}{2}\right) + \sum_{\substack{ss' \\ s \ll s'}} \gamma_{ss'}^i \frac{g_s g_{s'}}{4} + \Delta B_e^{ii}$$

Le troisième effet de l'interaction rotation-vibration est l'adjonction de termes anharmoniques à l'énergie de vibration.

La fréquence des raies de rotation est alors donnée par :

$$-I-1) \quad f = 2(J + 1) B_o^{xx} - 2(J + 1) K^2 D_{JK}^e - 4(J + 1)^3 D_J^e$$

La présence du coefficient D_{JK} , beaucoup plus faible que B_o^{xx} , entraîne une séparation des raies, et le spectre se présente sous la forme de paquets de raies espacés d'environ $2 B_o^{xx}$. Ces paquets comportent chacun $J + 1$ raies correspondant aux différentes valeurs de $|K|$,

2 - INTENSITES ET REGLES DE SELECTION

Si on suppose que la fonction d'onde électronique reste symétrique pour l'ensemble de la molécule, ce qui est toujours le cas dans nos expériences, la fonction d'onde totale se réduit à $\psi = \psi_s \psi_R \psi_v$.

Pour calculer le poids statistique nucléaire, Landau et Lifschitz [23] se basent sur le fait que les facteurs de spin réalisent une représentation (en général réductible) du groupe de symétrie de la molécule. Ils donnent les caractères de cette représentation, soit $\chi_s(G) = \prod_a (2 I_a + 1)$, où le produit est pris sur les groupes d'atomes échangeant leurs places dans la transformation G considérée, à raison d'un facteur de chaque groupe dans le produit, I_a représentant le spin d'un noyau a de la molécule.

Compte tenu des statistiques de Bose ou de Fermi qui impliquent

que la fonction d'onde totale reste inchangée ou change de signe lors de la permutation de chaque couple de noyaux, ils en déduisent le système de caractères $\chi(G)$ de la représentation impliquant toutes les représentations irréductibles suivant lesquelles se transforment les fonctions d'onde de coordonnées, soit :

$$\chi(G) = \prod (2 I_a + 1) (-1)^{2 I_a (N_a - 1)}$$

où N_a représente le nombre de noyaux de chaque groupe échangeant leur place dans la transformation G.

La molécule $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$ comporte un atome de spin $I = 1$, celui d'azote, situé sur l'axe d'ordre trois, et trois atomes de spin $I = \frac{1}{2}$, ceux d'hydrogène : les atomes de carbone ne possèdent pas de spin. La molécule de $\text{CH}_3 \text{CN}^{15}$ diffère de celle de $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$ par le spin de l'azote qui devient $I = \frac{1}{2}$. L'application de la formule précédente aux différentes opérations du groupe C_{3v} donne pour les deux molécules les caractères suivants (*)

	:	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$:	24	6	- 12
$\text{CH}_3 \text{CN}^{15}$:	16	4	- 8

Si l'on décompose ces représentations en représentations irréductibles d'après la table de caractères du groupe C_{3v} donnée dans l'appendice n° 5, on obtient les types de symétrie possibles des fonctions d'onde de coordonnées de $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$ et $\text{CH}_3 \text{CN}^{15}$ avec les multiplicités de dégénérescence de spin des niveaux d'énergie correspondants, soit respectivement $12 A + 6 E$ et $8 A + 4 E$.

(*) Il est en fait plus rigoureux de ne pas tenir compte des noyaux sur l'axe et de multiplier les résultats obtenus par $2 I + 1$. le résultat final obtenu est identique.

Or, d'après G. Tarrago (*) {17}, le classement des niveaux de rotation-vibration peut être déterminé à partir du comportement des fonctions d'onde de rotation-vibration dans les opérations du groupe de symétrie de la molécule (**). On montre alors facilement que, pour une molécule possédant un axe de symétrie ternaire, les fonctions d'onde de rotation-vibration ont la symétrie A si $|K - \sum_t \ell_t| = 3 p$ et E si $|K - \sum_t \ell_t| \neq 3 p$, p entier positif ou nul.

En rapprochant ces résultats des poids statistiques déterminés précédemment en fonction des types de symétrie des niveaux, on en déduit immédiatement, en supposant une seule vibration dégénérée excitée au maximum, les poids nucléaires g_s en fonction de $|K - \ell|$ (tableau (B-I-1)).

	CH ₃ CN ¹⁴	CH ₃ CN ¹⁵
K - ℓ = 3 p (y compris zéro) :	12(A)	8(A)
K - ℓ ≠ 3 p	6(E)	4(E)

TABEAU (B-I-1)

Dans l'état fondamental de vibration, on a $\ell = 0$, et les poids statistiques des niveaux, compte tenu de la dégénérescence de degré 2 en K

(*) Pour ce classement, G. Tarrago considère les trièdres de référence liés à une configuration de la molécule ; comme la molécule possède des noyaux identiques, plusieurs systèmes de ces axes physiquement indiscernables sont équivalents ; ils s'obtiennent après des transformations qui superposent la configuration d'équilibre à elle-même. On définit ainsi des opérations de symétrie dont l'ensemble caractérise le groupe de recouvrement de la molécule.

(**) En utilisant éventuellement les fonctions d'onde symétrisées définies dans la référence {17}.

pour $|K| \neq 0$ (*), sont les suivants :

	$\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$	$\text{CH}_3 \text{CN}^{15}$
$K = 0$	12	8
$ K = 3 p (\neq 0)$	24	16
$ K \neq 3 p$	12	8

TABLEAU (B-I-2)

On remarque qu'aucun des poids statistiques n'est nul : les raies correspondant à toutes les valeurs de K sont permises, mais présentent des intensités différentes suivant les valeurs de K.

3 - SPECTRE DE $\text{CH}_3 \text{CN}^{15}$

Nous avons observé et mesuré toutes les raies de rotation correspondant aux transitions $J = 0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 6, 6 \rightarrow 7, 7 \rightarrow 8$, ainsi qu'une raie correspondant à $J = 11 \rightarrow 12$.

La résolution de notre appareillage est suffisante, et le coefficient de distorsion centrifuge D_{JK} assez grand pour permettre une observation des raies correspondant à toutes les valeurs de K.

En ce qui concerne les intensités des raies, il n'est pas possible dans nos expériences d'en faire une analyse quantitative absolue, ni une observation comparative dans un large domaine de fréquence, car la sensibilité propre de l'appareillage intervient. Celle-ci dépend de la puissance hyperfréquence injectée, et cette puissance varie en fonction de la fréquence : elle est parfois insuffisante pour atteindre la sensibilité optimale dans certaines expériences réalisées en harmonique ; la sensibilité de la cellule intervient également, car son standard de guide est plus ou moins approprié aux fréquences de travail ; enfin intervient également la sensibilité propre du cristal de détection.

Nous avons cependant pu observer l'augmentation prévue de l'in-

(*) On a déjà tenu compte de la dégénérescence en M dans l'établissement de la formule (A-I-2) ; les poids statistiques ne sont donc pas à multiplier par $2J + 1$.

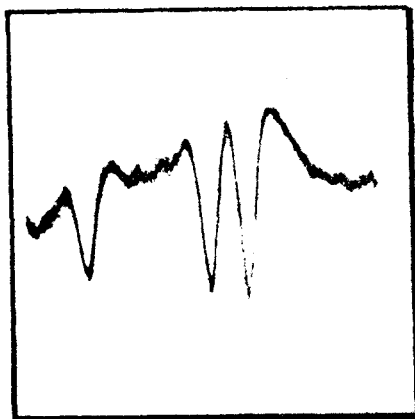
tensité en fonction de l'augmentation de la fréquence, due au terme en $\frac{2}{v_0}$ du coefficient d'absorption, que ne peuvent compenser les décroissances dues aux variations de population de Boltzmann de l'énergie de rotation et à la variation en fonction de J de l'élément de matrice de moment dipolaire.

C'est ainsi que dans la gamme basse fréquence de notre domaine expérimental, nous n'avons pu observer la transition $J = 0 \rightarrow 1$ à l'aide de la technique vidéo, et nous avons dû utiliser le spectromètre Stark.

D'autre part, dans de petits domaines de fréquence, pour une valeur de J donnée, nous avons pu observer la variation d'intensité des raies correspondant aux différentes valeurs de K due au terme :

$$\frac{(J + 1)^2 - K^2}{(J + 1)(2J + 1)}$$

du carré de l'élément de matrice de moment dipolaire. Cependant, par suite de l'influence des poids statistiques de spin, les raies correspondant aux valeurs $|K| = 3p$ pour $p > 1$ voient leur intensité doublée.



$J = 2 \rightarrow 3$

A partir de l'ensemble des mesures, nous avons effectué un calcul de moindres carrés à l'aide de la formule (B-I-1), calcul dans lequel les mesures sont affectées de poids variant de 0,5 à 1 suivant la précision expérimentale.

Les valeurs des constantes de rotation et de distorsion centrifuge obtenues sont les suivantes, en mégahertz :

$$\begin{aligned} B_0^{xx} &= 8\,922,0409 \pm 0,0038 \\ D_J &= 0,003561 \pm 0,000033 \\ D_{JK} &= 0,16866 \pm 0,00013 \end{aligned}$$

Les fréquences mesurées ainsi que les fréquences calculées à l'aide de ces paramètres sont données dans l'appendice n° 6.

On constate que les différences entre fréquences mesurées et fréquences calculées pour chacune des transitions observées sont en général contenues à l'intérieur des domaines d'erreur expérimentaux.

4 - SPECTRE DE CH₃ CN¹⁴

Le spectre de l'acétonitrile CH₃ CN¹⁴ se présente sous une forme générale analogue à celui du composé isotopique CH₃ CN¹⁵. Cependant, le spin I = 1 de l'atome d'azote introduit une interaction quadripolaire, d'où l'apparition d'une structure hyperfine pour chacune des transitions, due à l'adjonction d'un terme de correction quadripolaire à l'énergie de rotation vibration.

- Correction quadripolaire

L'expression générale de la correction quadripolaire à l'énergie est donnée par la formule (A-I-1-b). Il convient cependant d'explicitier le coefficient

$$q_J = \langle \alpha, J, M_J = J | \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{\text{en } o} | \alpha, J, M'_J = J \rangle$$

d'abord dans l'approximation d'une molécule non déformée par la vibration, dans la base de rotation propre au type de symétrie de la molécule.

Dans une molécule de type toupie symétrique rigide, la distribution de charges est symétrique par rapport à l'axe de la liaison chimique, qui coïncide avec l'axe Oz de la molécule ; la quantité $\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}$ explicitée en

fonction des dérivées secondes par rapport aux axes principaux d'inertie de la molécule et de l'angle d'Euler θ , devient, si l'on fait coïncider OX et O_x :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} = \sin^2 \theta \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \cos^2 \theta \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$$

L'application de l'équation de Laplace compte tenu de

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \text{ entraîne : } \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right)$$

La quantité $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_{\text{en } o}$ est la valeur au centre du noyau de la

dérivée seconde, suivant la direction de l'axe de la molécule, du potentiel

dû aux charges extérieures à ce noyau ; cette quantité caractérise une propriété de la molécule indépendante de son état de rotation. On la désigne par q .

Le calcul des éléments $\langle J, K, M_J = J | \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{\text{en } o} | J, K, M_J = J \rangle$ se

fait dans le système des fonctions de base classique :

$$\psi_R = \sqrt{\frac{2J+1}{2\pi(2J)!}} P_J^J(\cos\theta) e^{iM\phi} \quad (\text{avec } M = J)$$

et s'obtient par le calcul de l'intégrale :

$$q \int \psi_R^* \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \psi_R d\tau \quad \text{pour laquelle on obtient :}$$

$$q_J = q \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] \frac{J}{2J+3}$$

La correction quadripolaire s'écrit finalement, compte tenu de (A-I-1-b) :

$$W_Q = e Q q \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] f(I, J, F)$$

où $f(I, J, F) = \frac{\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1) J(J+1)}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}$ désigne la fonction dite de Casimir, qui se trouve tabulée dans de nombreux ouvrages.

Pour une transition de rotation $J \rightarrow J+1$, la correction sur la fréquence s'écrit :

$$(B-I-2): W_{Q2} - W_{Q1} = e Q q \left\{ \left[\frac{3K^2}{(J+1)(J+2)} - 1 \right] f(I, J+1, F_2) - \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] f(I, J, F_1) \right\}$$

Nous avons tracé en fonction de J pour chaque valeur de $|K|$ les courbes $\frac{W_{Q2} - W_{Q1}}{e Q q}$, pour les transitions $F \rightarrow F+1$ correspondant aux valeurs

$F = J+1, J, J-1$ qui donnent lieu aux raies les plus intenses de structure hyperfine (Fig. B-I-1).

Le tracé de ces courbes appelle plusieurs remarques.

La structure hyperfine quadripolaire n'est pas symétrique, et en particulier la fréquence de la raie la plus intense, correspondant à $F = J+1$, n'est pas celle de la raie non perturbée.

Pour une valeur de J donnée, la structure s'élargit lorsque K augmente, et pour une même valeur de K , la structure se concentre lorsque J aug-

mente. La structure est donc plus large et mieux décelable en cas de résolution difficile pour les valeurs les plus élevées de K dans les transitions de J faible ; cette facilité de résolution est cependant compensée par la plus faible intensité des raies.

- Résultats expérimentaux

L'étude du spectre de rotation dans l'état fondamental de vibration avait fait l'objet de plusieurs travaux, en particulier ceux de Kessler, Ring, Trambarulo, Gordy {30} et Venkateswarlu, Baker, Gordy {32}.

Nous avons repris cette étude avec une précision améliorée, en la complétant de transitions non encore observées. L'ensemble des mesures est reporté dans l'appendice n° 7 et concerne toutes les transitions de $J=0 \rightarrow 1$ à $J=7 \rightarrow 8$.

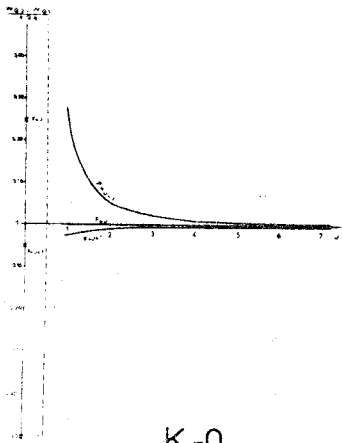
Comme dans le cas de $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$, les raies $J=0 \rightarrow 1$ n'ont pu être observées qu'en spectrométrie Stark, tandis que les autres raies bénéficiaient de la précision de la spectrométrie vidéo en faible rang d'harmonique.

Nous n'avons pu résoudre les composantes de structure quadripolaire les plus intenses, celles correspondant aux transitions $F \rightarrow F + 1$, que pour des valeurs de J faibles ou de K élevées. Roberts, Tung et Lin {44} signalent d'ailleurs pour CH_3CN une largeur de raie de cinq à dix fois supérieure à celle d'autres molécules du type toupie symétrique : d'après ces auteurs, cette largeur est due à un effet de collision se manifestant sous la forme d'interaction dipôle-dipôle, et s'explique par le moment dipolaire important de cette molécule.

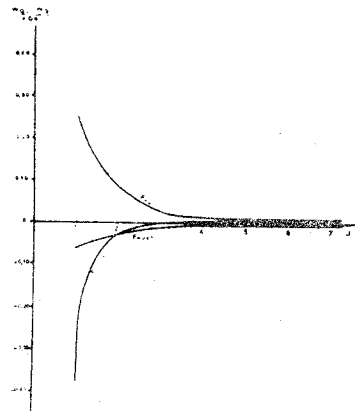
Dans ce cas où les composantes hyperfines sont très rapprochées, la mesure de la raie unique observée attribuée à la transition : $F = J + 1 \rightarrow F + J + 2$ n'est pas entachée d'erreur à la précision expérimentale près, mais dans le cas où la structure est plus large, mais pas suffisante pour être résolue, la mesure est légèrement erronée du fait que la structure n'est pas symétrique et qu'on n'a pas en toute rigueur le droit d'attribuer le maximum d'absorption à la transition $F = J + 1 \rightarrow F = J + 2$; nous avons noté les raies de ce type d'un astérisque, et elles n'interviendront pas dans le calcul des constantes.

La fréquence des raies pour une transition $J \rightarrow J + 1$ est donnée par la formule (B-I-1) à laquelle il convient d'ajouter le terme de correction quadripolaire $W_{Q2} - W_{Q1}$ défini par (B-I-2).

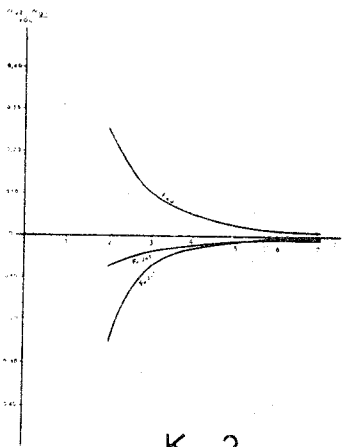
Un calcul de moindres carrés effectué sur l'ensemble des transi-



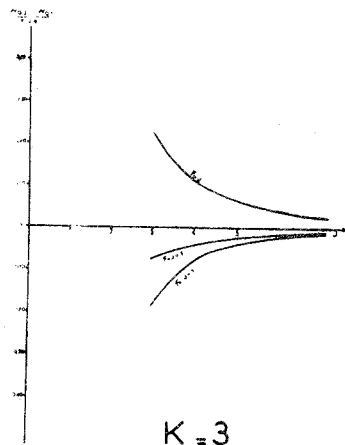
K=0



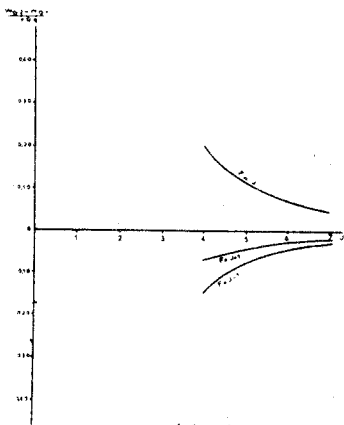
K=1



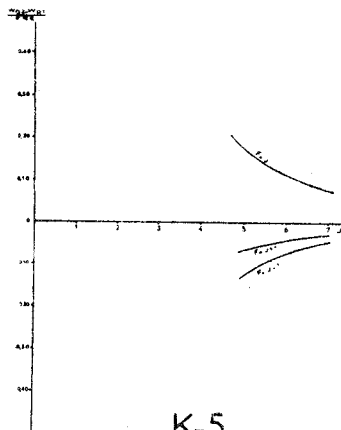
K=2



K=3



K=4



K=5



Fig: B-I-1

tions, sauf celles pour lesquelles une erreur est prévue, a donné les constantes suivantes, en MHz :

$$B_o^{XX} = 9198,8970$$

$$D_J^e = 0,003807$$

$$D_{JK}^e = 0,17691$$

$$eQq = - 4,28$$

Les résultats sont comparables à ceux obtenus par Gordy et coll. {32}, et pour la constante de couplage quadripolaire, à ceux de Kemp, Pochan et Flygare {45} qui ont obtenu $- 4,214 \pm 0,016$ MHz dans une expérience de haute résolution.

Les différences entre fréquences mesurées et fréquences calculées à l'aide des paramètres obtenus sont inférieures aux erreurs d'expérience, sauf en ce qui concerne les raies marquées d'un astérisque.

CHAPITRE II

--:-

ETAT EXCITE $v_g = 1$

--:--:-

Compte tenu du facteur de Boltzmann en $e^{-\frac{W_v}{kT}}$, à température ordinaire l'intensité du spectre de rotation dans un état de vibration $v \neq 0$ ne correspond qu'à un faible pourcentage de celle du spectre dans l'état fondamental, ce qui constitue une difficulté expérimentale.

D'autre part, les études théoriques concernant les spectres d'états excités dégénérés de toupies symétriques sont relativement récentes : les premières interprétations, dues à Nielsen {46} {47}, datent de 1950, et ne permettaient qu'une explication partielle des spectres.

Pour ces raisons, peu d'études ont été faites jusqu'à ce jour sur les états excités de vibration de toupies symétriques, et en particulier la structure quadripolaire a été généralement négligée dans le calcul des niveaux de rotation.

1 - LEVEES DE DEGENERESCENCE

Dans un état excité de vibration dégénérée $v \neq 0$ intervient le moment cinétique de vibration caractérisé par le nombre quantique ℓ , qui pour $v = 1$ prend les valeurs $\ell = +1$ et $\ell = -1$.

Nielsen {46} et De Heer {48} ont montré que ce moment cinétique contribue à lever certaines dégénérescences en K .

Comme une dégénérescence ne peut être levée que par une perturbation qui a la même symétrie que la fonction d'onde totale de la molécule (*) {49}, seuls les niveaux pour lesquels on a $|K - \ell| = 0$ ou $3p$, qui ont la symétrie A_g , peuvent voir leur dégénérescence totalement levée, tandis que les autres niveaux restent dégénérés et ne peuvent certainement à notre ordre

(*) Il semble que ce principe ne soit applicable en toute rigueur qu'aux ordres faibles d'approximation.

d'approximation donner lieu à une séparation.

Cependant, tandis que la théorie des groupes permet de connaître quelles sont les dégénérescences qui peuvent être levées, seul le calcul analytique permet de connaître l'ordre de grandeur de la séparation des niveaux ; c'est ainsi que pour $v = 1$, seules sont levées les dégénérescences des niveaux $K = \ell = \pm 1$ à notre degré d'approximation.

2 - FREQUENCES DE ROTATION

Pour rendre parfaitement compte du spectre de rotation dans le cas $v_E = 1$, il est nécessaire de diagonaliser ce hamiltonien en tenant compte de toutes les corrections jusqu'à l'ordre quatre en vibration et six en rotation.

Comme pour $v = 0$, les énergies E_0 et E_1 sont données par les éléments diagonaux de H_0 et H'_1 , mais dans ce cas intervient le terme $E_1 = -2 \sum_t \zeta_t B^{zz} K \ell_t$. Ce terme caractérise l'interaction de Coriolis entre le moment cinétique total et le moment cinétique interne dû à la vibration dégénérée ; ζ_t est le coefficient de couplage de Coriolis, c'est un nombre sans dimension tel que $|\zeta_t| \leq 1$. L'influence de la vibration se traduit par une première levée partielle de la dégénérescence K , qui dédouble tous les niveaux $|K \ell| \neq 0$, et dans le cas où une seule vibration dégénérée est excitée, ce dédoublement vaut $4 B^{zz} |\zeta_t K|$, il est indépendant de J , ce qui signifie qu'au premier ordre ce dédoublement ne peut être mis en évidence dans une transition $J \rightarrow J + 1$. D'autre part, pour pousser le calcul aux ordres supérieurs, il faut introduire dans la matrice, outre les éléments totalement diagonaux (*) donnés dans l'appendice n° 2, les éléments non diagonaux (*) en ℓ suivants :

$$(1) \langle K, \ell_t | K \pm 2, \ell_t \pm 2 \rangle = q_0^t \left[J(J+1) - K(K \pm 1) \right]^{1/2} \\ \times \left[J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2) \right]^{1/2} (v_t + \ell_t + 1 \pm 1)^{1/2} (v_t - \ell_t + 1 \mp 1)^{1/2}$$

et dans le cas où les éléments diagonaux couplés sont égaux, ce terme devient un terme de dédoublement de la forme :

(*) Les contributions à ces éléments provenant des opérateurs h_3^+ (ou h'_3) et h_4^+ ont été calculées respectivement par S. Maes {50} et S.K. Kurtz {51}.

$$\langle K, \ell_t | K \pm 2, \ell_t \pm 2 \rangle = q_{\text{eff}}^t (v_t + 1) J(J + 1)$$

$$\text{avec } q_{\text{eff}}^t = q_0^t + \sum_s f_{22}^{ts} (v_s + \frac{g_s}{2})$$

$$(2) \langle K, \ell_t | K \pm 1, \ell_t \mp 2 \rangle = q_{12}^t (2K \pm 1) [J(J + 1) - K(K \pm 1)]^{1/2} \\ \times (v \pm \ell)^{1/2} (v \mp \ell + 2)^{1/2}$$

Comme la contribution à l'énergie des éléments non diagonaux autres que ceux de dédoublement est une contribution de résonance faible, la diagonalisation peut être effectuée par calcul de perturbation.

La valeur de l'énergie obtenue à la suite de ce calcul est donnée dans l'appendice n° 3.

Il y a apparition, en plus du dédoublement de tous les niveaux $|K \ell| \neq 0$, d'une séparation du niveau $K = \ell = \pm 1$, d'intervalle $4 q_{\text{eff}}^t J(J + 1)$, appelée dédoublement de type ℓ . La constante q_{eff}^t est la constante de dédoublement ℓ .

Le schéma (B-II-1) donne la position des niveaux $J = 1$ et $J = 2$ aux ordres 2, 4 et 6, et montre l'influence des divers dédoublements sur l'aspect du spectre de rotation de la transition correspondante.

La fréquence d'une transition $J \rightarrow J + 1$ est donnée, après regroupement de certains termes {52}, par :

$$(B-II-1) f = 2(J + 1) B^{\text{xx}*} - 4(J + 1)^3 D_J^e - 2(J + 1)(K \ell - 1)^2 D_{JK}^e \\ + 2(J + 1)(K \ell - 1) \rho^* \\ \pm 4(J + 1) q_{\text{eff}}^t \quad \text{si } K \ell = + 1 \\ - 4(J + 1)^3 \frac{(q_0^t)^2}{(K \ell - 1)(B_e^{\text{xx}} - B_e^{\text{zz}} + B_e^{\text{zz}} \zeta_t)} \quad \text{si } K \ell \neq + 1$$

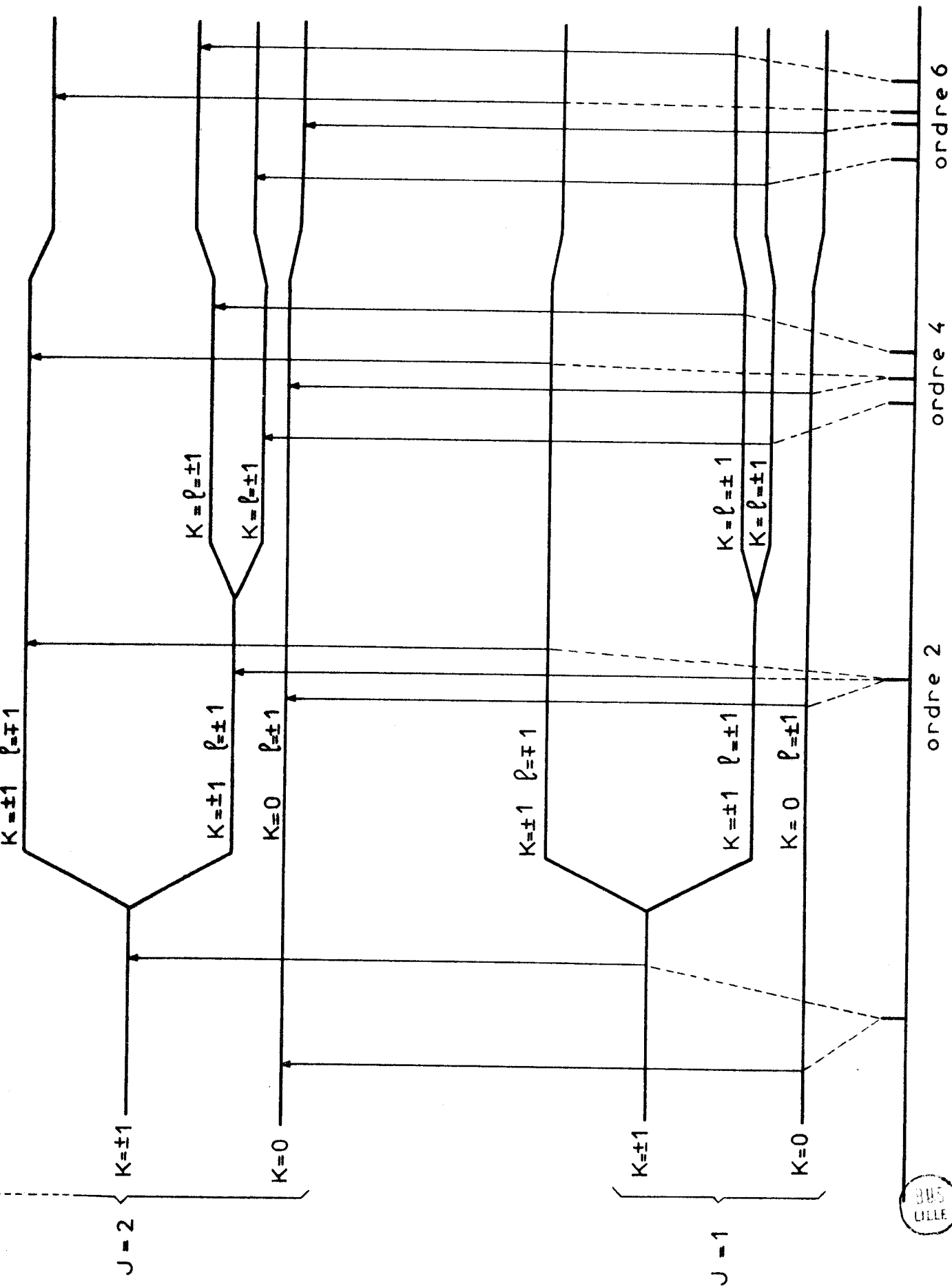


Fig : B-II-1.

$$\text{avec } B^{xx*} = B_v^{xx} - D_{JK}^e + \eta_J^t + 12 \frac{(q_{12}^t)^2}{B_e^{xx} - B_e^{zz} - 2 B_e^{zz} \zeta_t}$$

$$\rho^* = \eta_J^t - 2 D_{JK}^e + \frac{2 (q_0^t)^2}{B_e^{xx} - B_e^{zz} + B_e^{zz} \zeta_t} + \frac{8 (q_{12}^t)^2}{B_e^{xx} - B_e^{zz} - 2 B_e^{zz} \zeta_t}$$

3 - INTENSITES ET REGLES DE SELECTION

Les éléments de matrice intervenant dans la relation (A-I-2) ont été calculés dans le système des fonctions de base constitué par les fonctions d'ordre zéro, ce qui implique la séparation de la vibration et de la rotation. En toute rigueur, ils doivent être calculés dans le système des fonctions propres, c'est-à-dire, dans l'espace de vibration-rotation. Les corrections qui en résultent sont évidemment plus importantes pour les états excités dégénérés présentant un moment cinétique de vibration.

Cependant, on peut admettre que l'influence de ce moment cinétique ne se traduit que par des effets d'ordre supérieur, comme pour l'établissement des fréquences de rotation, et que la formule (A-I-2) donnant la variation des intensités en fonction de J et K reste suffisamment valable.

Par contre, en ce qui concerne les poids statistiques déterminés par les symétries des fonctions d'onde de la molécule, on constate par rapport au cas de l'état fondamental des changements de symétrie dus à la valeur non nulle de ℓ . On part encore des éléments du tableau (B-I-1) qui sont généraux, mais on doit tenir compte ici des dégénérescences des niveaux par rapport à K et ℓ simultanément. Or, l'énergie dépendant du produit K ℓ (cf. appendice n° 3) tout niveau K $\ell \neq 1$, c'est-à-dire $|K - \ell| \neq 0$, est la superposition de deux niveaux correspondant à une même valeur de K ℓ , mais où K et ℓ ont tous deux changé de signe. Un niveau $|K - \ell| \neq 0$ est donc dégénéré en K et ℓ de degré deux. Au contraire, si K - ℓ = 0 (K = ± 1 , ℓ = ± 1), cette dégénérescence est levée par le dédoublement de type ℓ . Compte tenu de ces dégénérescences en K et ℓ on obtient aisément les poids statistiques suivants selon les valeurs de $|K - \ell|$:

	CH ₃ CN ¹⁴	CH ₃ CN ¹⁵
K - ℓ = 0	12	8
K - ℓ = 3 p ($\neq 0$)	24	16
K - ℓ $\neq 3 p$	12	8

TABEAU B-II-1

Les propriétés des fonctions d'onde d'ordre zéro définies précédemment permettent en outre d'établir la règle de sélection $\Delta l = 0$, pour les transitions de rotation pure.

Les classifications précédentes sont cependant insuffisantes pour la détermination des règles de sélection des raies de dédoublement, et il est alors nécessaire d'utiliser les fonctions d'onde symétrisées ψ^+ et ψ^- définies dans la référence { 17 }. Les propriétés de symétrie de ces fonctions permettent d'attribuer à chacun des niveaux de dédoublement de type l une symétrie A_1 ou A_2 , d'où l'appellation dédoublement $A_1 A_2$. On peut alors montrer que, compte tenu de la règle de sélection $A_1 \leftrightarrow A_2$, les transitions $J \rightarrow J + 1$ ne peuvent avoir lieu qu'entre composantes inférieures du doublet d'une part et composantes supérieures d'autre part.

4 - SPECTRE DE CH₃ CN¹⁵

Le spectre des transitions de $J = 0 \rightarrow 1$ à $J = 7 \rightarrow 8$ a été observé et mesuré avec une précision comparable à celle de l'état fondamental pour les mêmes transitions.

Les diagrammes des spectres sont reportés sur la fig. (B-II-2), tandis que la fig. (B-II-3) donne un schéma comparatif des spectres $v = 0$ et $v_8 = 1$ pour la transition $J = 7 \rightarrow 8$.

D'autre part, le tableau (B-II-2) donne une comparaison entre les fréquences théoriques f_0 du spectre de l'état fondamental de vibration et celles f_{v_1} ($K_l - 1 > 0$) et f_{v_2} ($K_l - 1 < 0$) des raies de l'état excité $v_8 = 1$.

$$\underline{v = 0 :}$$

$$f_0 = 2(J+1) B_0^{xx} - 4(J+1)^3 D_J^e - 2(J+1) K^2 D_{JK}^e$$

$$\underline{v_8 = 1 :}$$

$$\text{Si } K_l - 1 > 0 : f_{v_1} = 2(J+1) B^{xx*} - 4(J+1)^3 D_J^e - 2(J+1) (K_l - 1)^2 D_{JK}^e + U$$

$$\text{Si } K_l - 1 < 0 : f_{v_2} = 2(J+1) B^{xx*} - 4(J+1)^3 D_J^e - 2(J+1) (K_l - 1)^2 D_{JK}^e - U$$

$$\text{Si } K_l - 1 = 0 : f'_v = 2(J+1) B^{xx*} - 4(J+1)^3 D_J^e \pm 4(J+1) q_{\text{eff}}^t$$

où U est une fonction de $|K_l - 1|$

TABLEAU B-II-2

CH₅ CN¹³

$V_8 = 1$

J - 1 - 2

35900

35700

35800

J - 2 - 3

53800

53600

53700

J - 3 - 4

71700

71500

71600

J - 4 - 5

89600

89400

89500

J - 5 - 6

107500

107200

107300

J - 6 - 7

125400

125100

125300

J - 7 - 8

143300

143000

143200



Fig. B-II-2

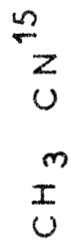
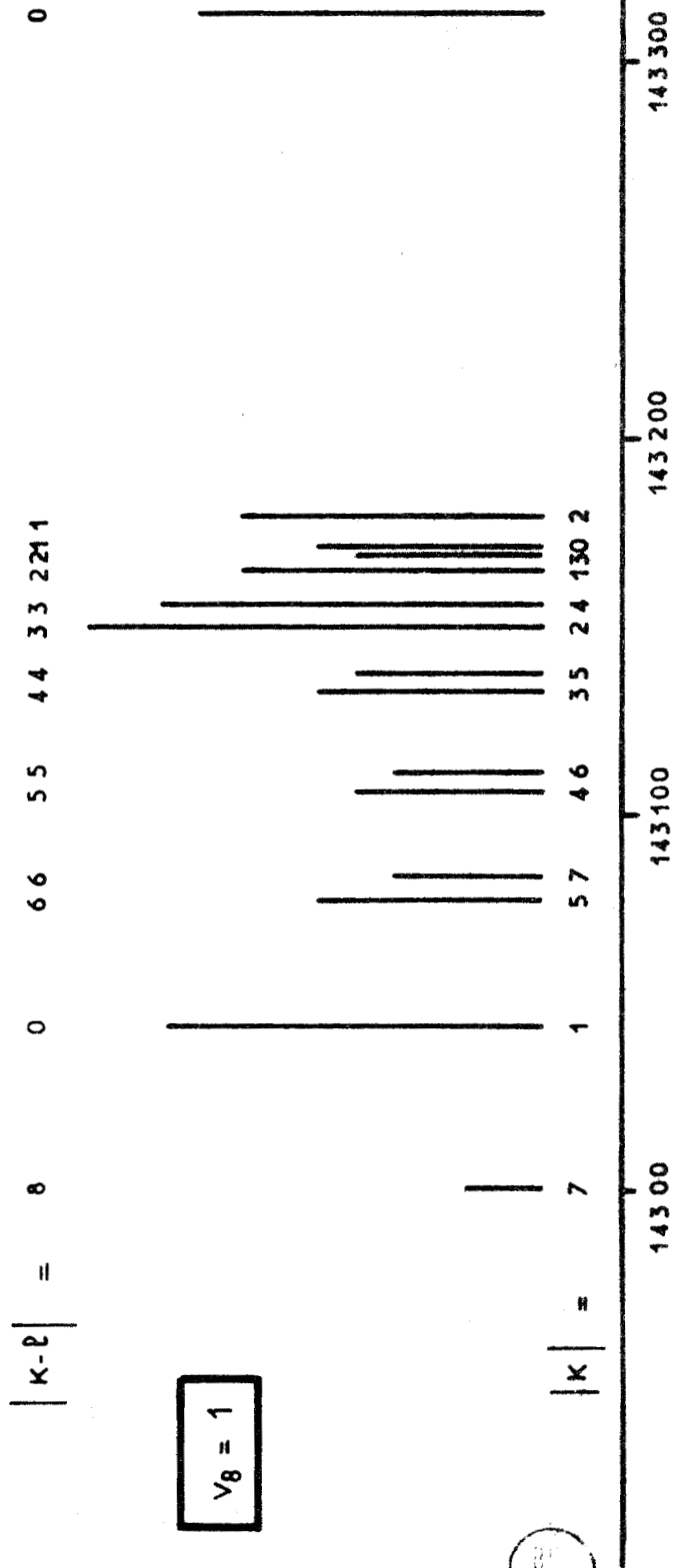
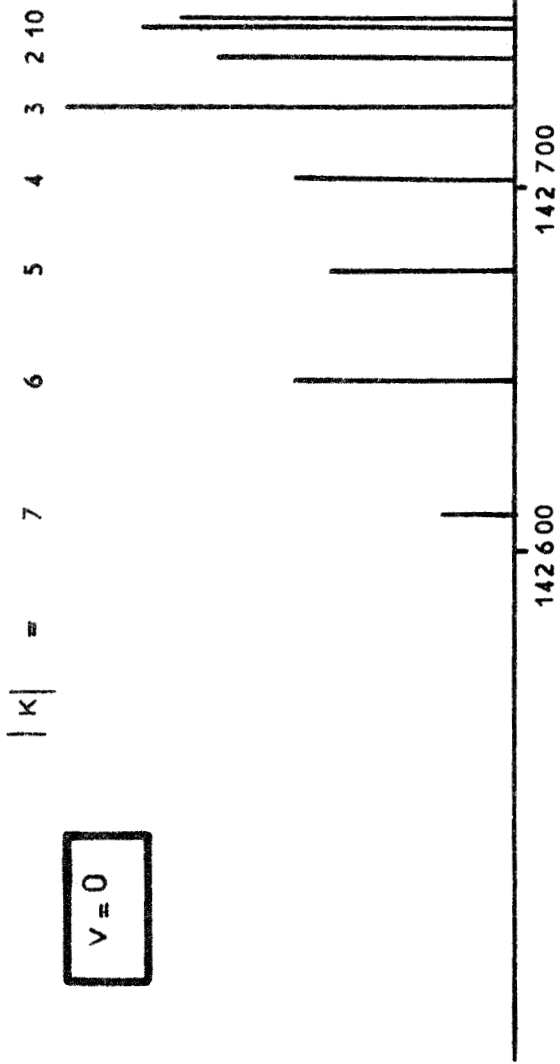


Fig: B-II-3



On peut, en faisant le rapprochement entre les diagrammes et les formules, faire les remarques suivantes conduisant à l'identification aisée du spectre :

- a) Pour chaque transition de $v_8 = 1$, on observe deux raies isolées encadrant un groupe de raies central. Ces deux raies ont un écart proportionnel à $J + 1$ et correspondent aux raies de doublet ℓ .
- b) Le groupe de raies central se présente sous une forme analogue à celle du spectre $v = 0$ de la transition correspondante. Cependant, à chaque raie de $v = 0$, sauf pour $K = 0$, correspond dans $v_8 = 1$ un doublet dû à la levée partielle de la dégénérescence K par le nombre quantique ℓ . La comparaison des formules de l'état $v = 0$ et de l'état $v_8 = 1$ montre que les centres des doublets $|K \ell - 1| = p$ de l'état $v_8 = 1$ sont obtenues par une même translation, compte tenu de l'écart entre B^* et B_0 , à partir des raies $|K| = p$ de l'état $v = 0$.

Ceci permet une identification des doublets de même valeur de $|K \ell - 1|$.

- c) Les intensités des doublets de même valeur de $|K \ell - 1|$ diminuent pour les valeurs croissantes de $|K \ell - 1|$, car $|K|$ augmente (Cf. relation (A-I-2)) ; on observe cependant des intensités plus grandes pour certains doublets : ce sont ceux pour lesquels $|K - \ell|$ est multiple de trois (on a d'ailleurs $|K - \ell| = |K \ell - 1|$). D'autre part, en vertu de la relation (A-I-2), la raie de doublet $|K \ell - 1|$ la plus intense correspond à la valeur la plus faible de $|K|$, ce qui permet de choisir entre f_1 et f_2 et d'attribuer définitivement la valeur de $K \ell$ à chaque raie.

Après une facile identification, l'application de la formule (B-II-1) nous a permis d'interpréter le spectre ; un calcul de moindres carrés a permis d'obtenir les constantes suivantes (en mégahertz) :

$$B^* = 8949,1087$$

$$D_J^e = 0,003680$$

$$D_{JK}^e = 0,16951$$

$$\rho^* = 0,02428$$

$$|q_{\text{eff}}^8| = 4,2133$$

ainsi que
$$\frac{(q_0^8)^2}{B_e^{xx} - B_e^{zz} + B_e^{zz} \zeta_8} = - 0,001697$$

Les fréquences mesurées ainsi que les fréquences calculées à l'aide de ces paramètres sont reportées dans l'appendice n° 8. Les différences entre fréquences mesurées et fréquences calculées sont du même ordre que celles obtenues pour les mêmes transitions de l'état $v = 0$, ce qui justifie pleinement la formulation théorique adoptée.

L'écart $\Delta f = 8 |q_{\text{eff}}^8| J(J + 1)$ entre les raies du doublet de type λ pour une valeur de J donnée permet de calculer simplement $|q_{\text{eff}}^8|^{(*)}$ pour chaque transition. Ce calcul, donné dans le tableau (B-II-3), nous a permis de constater que l'on ne pouvait, compte tenu des erreurs expérimentales, déceler la variation avec J de la constante de dédoublement λ , ce qui est conforme aux hypothèses d'ordre de grandeur adoptées.

J	Δf (MHz)	$ q_{\text{eff}}^8 $
1 → 2	67,388 ± 0,060	4,212 ± 0,004
2 → 3	101,062 ± 0,120	4,211 ± 0,005
3 → 4	134,808 ± 0,060	4,213 ± 0,002
4 → 5	168,576 ± 0,120	4,214 ± 0,003
5 → 6	202,221 ± 0,180	4,213 ± 0,004
6 → 7	235,926 ± 0,120	4,213 ± 0,002
7 → 8	269,678 ± 0,120	4 214 ± 0,002

TABLEAU B-II-3

Par ailleurs, la faible valeur obtenue pour le terme :

$$\frac{(q_o^8)^2}{B_e^{xx} - B_e^{zz} + B_e^{zz} \zeta_8}$$

justifie a posteriori la validité du calcul de perturbation

utilisé pour l'établissement de la formule.

Nous avons supposé que la valeur de $A = B_e^{zz}$ était la même que celle de $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$, ce qui est raisonnable puisque la substitution isotopique s'effectue sur l'axe de symétrie. Les valeurs des angles et distances interatomiques déterminées pour $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$ par Thomas, Sherrard et Sheridan {53} à partir de

(*) Nos expériences ne nous permettent pas d'atteindre le signe de q_{eff} ou q_o^t .

substitutions isotopiques sur les atomes d'hydrogène sont les suivantes :

$$\widehat{HCC} = 109^{\circ},40'$$

$$C H = 1,112 \text{ \AA}$$

et la valeur de A calculée, à un pour cent près, à partir de ces données, est 152 440 MHz. Si on admet que $B_e^{XX} \approx B^* = 8949 \text{ MHz}$, et si l'on suppose que $q_{\text{eff}} = q_0^{(*)}$, on obtient pour ζ_8 la valeur 0,873.

On peut remarquer que les deux constantes B^* et ρ^* ne permettent pas d'obtenir B_v , η_J^8 et q_{12}^8 : ces derniers coefficients ne peuvent être atteints par les seules expériences faites sur $v_8 = 1$.

5 - SPECTRE DE CH₃ CN¹⁴

- Difficultés d'interprétation du spectre

La première observation de trois raies de l'état excité $v_8 = 1$ a été faite par Kessler, Ring, Trambarulo et Gordy {30} pour la transition $J = 1 \rightarrow 2$. Appliquant les théories les plus récentes pour interpréter ce spectre, S. Maes {50} obtint pour valeur de coefficient de couplage de Coriolis $\zeta_8 = 0,94$. Or, les meilleures mesures infrarouges permettaient d'obtenir $\zeta_5 = 0,07$, $\zeta_6 = -0,35$, $\zeta_7 = 0,42$, et grâce à la relation $\zeta_5 + \zeta_6 + \zeta_7 + \zeta_8 = 1 + \frac{B}{2A} \approx 1,03$, on pouvait obtenir $\zeta_8 = 0,89$ {54}, ce qui est en désaccord avec la valeur obtenue à partir des expériences de Kessler et coll. {30}.

J. Sheridan et A. G. Turner {33}, en reprenant l'étude expérimentale, ont constaté qu'une raie avait été omise dans la transition.

Si l'on calcule alors ζ_8 à partir de leurs fréquences expérimentales, on trouve bien $\zeta_8 \approx 0,90$, ce qui semble en bon accord avec les résultats de l'infra-rouge. Cependant, nous avons mesuré à nouveau ces raies et avons trouvé des différences assez sensibles avec leurs fréquences (Cf. tableau B-II-4), et nettement supérieures à notre erreur expérimentale. Or, si on calcule ζ_8 à l'aide de ces nouvelles fréquences, on retrouve $\zeta_8 = 0,93$ (**).

(*) q_{eff} comporte la variation de q_0 avec v , que l'on néglige.

(**) Tous ces calculs sont évidemment effectués sans correction de structure hyperfine.

Il nous a donc paru qu'il y avait là une contradiction entre les résultats microondes et infra-rouges, que seule l'étude simultanée du plus grand nombre possible de transitions $J \rightarrow J + 1$ permettrait peut-être de lever.

K	ℓ	Mesures {30}	Mesures {33}	Nos mesures (transitions F=2→3)
± 1	± 1	36 942,15	36 942,00	36 942,282
± 1	± 1	36 870,94	36 870,85	36 871,117
0	± 1	—	36 905,50	36 905,643
± 1	∓ 1	36 903,40	36 903,31	36 903,561

TABLEAU (B-II-4)

Il faut noter que d'autres études ont été faites par plusieurs auteurs pour les transitions de J faibles {55} {31}, ainsi que pour des valeurs de J plus élevées {32}. Cependant, les mesures ont été effectuées avec une précision médiocre, les interprétations de ces spectres n'ont pas bénéficié des théories les plus récentes et il n'a jamais été tenu compte de la structure quadripolaire.

Notre étude porte sur les transitions $J = 0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 6, 6 \rightarrow 7$ et $7 \rightarrow 8$: les résultats sont rassemblés dans l'appendice n° 9.

L'allure générale du spectre reste semblable à celle du spectre de $\text{CH}_3 \text{CN}^{15}$; cette similitude permet d'identifier les raies à partir de celles de l'isotope, et de prévoir des constantes peu différentes de celles de $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$.

Cependant, nos expériences ont permis de mettre en évidence la structure quadripolaire des raies, et pour certaines d'en résoudre effectivement la structure hyperfine. C'est ainsi que nous avons observé pour la transition $J = 1 \rightarrow 2$ trois composantes pour chacune des transitions de dédoublement ℓ : $K = \pm 1, \ell = \pm 1$, ainsi que cinq composantes pour les deux transitions $K = 0, \ell = \pm 1$ et $K = \pm 1, \ell = \mp 1$; pour la transition $J = 2 \rightarrow 3$, nous avons observé deux composantes pour chacune des raies correspondant à $K = 2$.

D'après les courbes (B-I-1), la structure quadripolaire n'est pas

symétrique et la composante la plus intense $F=J+1$ subit un décalage de fréquence par rapport à la position qu'occuperait la raie non perturbée par l'interaction quadripolaire ; ceci explique que pour des valeurs de J faibles et de K élevés (valeurs pour lesquelles la perturbation quadripolaire est la plus forte) on ne puisse arriver à une interprétation correcte du spectre si on ne tient pas compte de cette perturbation quadripolaire.

Nos premiers essais d'interprétation du spectre ont consisté à ajouter à l'énergie de rotation vibration pour un état de vibration dégénérée le terme de correction quadripolaire classique ; la fréquence est alors donnée par la formule (B-II-1) corrigée par le terme $W_{Q_2} - W_{Q_1}$ donné en (B-I-2) :

$$W_{Q_1} - W_{Q_2} = eQq \left\{ \left[\frac{3K^2}{(J+1)(J+2)} - 1 \right] f(I, J+1, F_2) - \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] f(I, J, F_1) \right\}$$

Les résultats obtenus n'ont pas permis d'obtenir une bonne concordance entre résultats expérimentaux et résultats théoriques ; en particulier une différence de structure quadripolaire observée pour chacune des raies de doublet ne pouvait s'expliquer par le seul terme en $\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1$.

L'application directe de la correction quadripolaire précédente suppose en effet que la perturbation due au couplage quadripolaire se superpose à celle due au moment cinétique de vibration. Or une étude comparative de l'ordre de grandeur des corrections d'ordre supérieur à deux dues à ce moment cinétique et de la perturbation quadripolaire sur les niveaux d'énergie montre que les deux perturbations sont de l'ordre du mégahertz : une interaction se produit donc entre les deux phénomènes.

Des observations similaires ont été faites pour des molécules linéaires, en particulier ICN et HCN. Plusieurs auteurs {56} {57} {58} ont remarqué des anomalies dans le spectre de dédoublement λ , et ont pu mettre en évidence d'une part une dépendance vibrationnelle de la constante eQq , d'autre part le rôle d'un coefficient d'asymétrie η , en assimilant la molécule à une toupie faiblement asymétrique, et en utilisant l'expression suivante donnée par Bragg {59} :

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{\text{en } 0} = \frac{q}{(J+1)(2J+3)} \sum_K \left\{ a_{JK}^2 [3K^2 - J(J+1)] - 2a_{JK} a_{JK+2} [f'(J, K+1)] \right\}^{1/2} \eta$$

où $f'(J, K+1) = \frac{1}{4} [J^2 - (K+1)^2] [(J+1)^2 - (K+1)^2]$, $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)$

où a_{JK} et a_{JK+2} désignent des coefficients et $\eta = \frac{1}{q}$ en 0.

Ces expressions sont obtenues à la suite d'un développement de la fonction d'onde d'une toupie asymétrique (*) en somme de fonctions d'ondes de toupies symétriques suivant la relation :

$$\psi_{JK-1, K-1, M} = \sum_{K=K-1 \pm 2n} a_{JK} \psi_{JKM} \quad (n \text{ entier})$$

L'assimilation d'une molécule du type toupie symétrique dans un état de vibration dégénérée à une toupie faiblement asymétrique ne constitue cependant qu'une approximation. En fait, il est préférable d'effectuer un calcul complet directement dans l'espace de rotation vibration de la toupie symétrique.

- Correction quadripolaire

A la suite des difficultés rencontrées pour l'interprétation du spectre, G. Tarrago et S. Maes {60} ont été amenés à réévaluer la quantité :

$\langle \alpha, J, M_J = J | \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{\text{en } 0} | \alpha', J, M'_J = J \rangle$, car dans le cas où l'on tient compte de l'interaction rotation vibration, le potentiel dépend des coordonnées de vibration.

1 - Calcul de $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{\text{en } 0}$

La quantité $\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}$ explicative en fonction des angles d'Euler et des dérivées $\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha \partial \beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$, axes principaux d'inertie à l'équilibre)

(*) Où l'on a adopté la notation de Mulliken.

l'écrit :

$$(B-II-2)_a: \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} = \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \cos^2 \theta \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} - \sin^2 \theta \sin 2\varphi \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \\ - \sin 2\theta \cos \varphi \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} + \sin 2\theta \sin \varphi \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z}$$

Pour faire apparaître la dépendance de la vibration, on développe les $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha \partial \beta}\right)_{\text{en } 0}$ en série à partir de leur valeur à l'équilibre en fonction des coordonnées normales $q_{s\sigma}$ en se limitant aux termes quadratiques car les déplacements dus à la vibration sont petits :

$$(B-II-2)_b: \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha \partial \beta}\right)_{\text{en } 0} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha \partial \beta}\right)_e + \sum_{s\sigma} a_{s\sigma}^{(\alpha, \beta)} q_{s\sigma} + \sum_{s\sigma s'\sigma'} b_{s\sigma s'\sigma'}^{(\alpha, \beta)} q_{s\sigma} q_{s'\sigma'}$$

Dans le cas d'une molécule de symétrie C_{3v} , si l'on écrit $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right)_{\text{en } 0}$ dans de nouveaux systèmes d'axes mobiles déduits des précédents par les opérations $C_z\left(\frac{2\pi}{3}\right)$ ou $\sigma_v(xOz)$, systèmes dans lesquels $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right)_{\text{en } 0}$ reste invariant, on peut montrer que certains des coefficients $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha \partial \beta}\right)_e$, $a_{s\sigma}^{(\alpha, \beta)}$ et $b_{s\sigma s'\sigma'}^{(\alpha, \beta)}$ sont nuls et établir un certain nombre de relations entre les autres, ce qui simplifie les expressions des développements précédents. Portant ces expressions dans la relation (B-II-2 a), on obtient $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right)_{\text{en } 0}$ en fonction de θ et des coordonnées normales.

2 - Calcul de la correction quadripolaire

Si on considère le hamiltonien total $H = H_{VR} + H_Q$ dans la représentation $|v, \ell, K, F, M_F, I, J\rangle$, en ce qui concerne sa partie rotation vibration H_{VR} , on montre facilement que ses éléments matriciels sont les mêmes dans la base $|v, \ell, K, F, M_F, I, J\rangle$ que dans la base $|v, \ell, K, J, M_J\rangle$, dans laquelle le calcul détaillé a déjà été effectué.

Il reste donc le calcul des éléments matriciels :

$\langle v, \ell, K, F, M_F, I, J | H_Q | v, \ell', K', F, M_F, I, J \rangle$ que l'on notera par la suite :

$$\langle v, \ell, K, | H_Q | v', \ell', K' \rangle \quad (*)$$

Parmi ceux-ci, seuls seront à envisager les diagonaux et parmi les non diagonaux ceux dont la contribution à l'énergie sera d'un ordre équivalent à celui auquel on s'est arrêté pour le calcul de vibration rotation. Leur contribution dépend de la séparation des niveaux non perturbés, ce qui permet, lorsqu'elle est importante, de négliger les éléments de H_Q qui les couplent.

On montre ainsi que les seuls éléments non nuls pouvant contribuer à l'énergie à l'ordre d'approximation adopté pour le calcul de vibration rotation sont finalement $\langle v, \ell, K | H_Q | v, \ell, K \rangle$ et $\langle v_t, \ell_t, K | H_Q | v_t, \ell_t, \pm 2K \pm 2 \rangle$

Compte tenu de la relation (A-I-1-a), où α représente ici les nombres quantiques v, ℓ, K , il suffit donc de calculer $\langle v, \ell, K, J, M_J = J | \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{\text{en } 0} | v, \ell, K, J, M_J' = J \rangle$ et $\langle v_t, \ell_t, K, J, M_J = J | \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{\text{en } 0} | v_t, \ell_t, \pm 2, K \pm 2, J, M_J' = J \rangle$.

Pour effectuer ce calcul, on remarque que les opérateurs de $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{\text{en } 0}$ sont de la forme $C^{te} \times f(\theta) g(\varphi) h(q)$, et on est donc ramené au calcul des éléments $\langle v, \ell, K, J, M_J = J | f(\theta) g(\varphi) h(q) | v', \ell', K', J, M_J' = J \rangle$ dans le système des fonctions de base d'ordre zéro classiques $\psi_R^{(o)} \psi_V^{(o)}$, c'est-à-dire au calcul d'intégrales du type :

$$\int \psi_{J, K, J}^{-(o)} f(\theta) g(\varphi) \psi_{J, K', J}^{(o)} \partial z_R \times \langle v, \ell | h(q) | v', \ell' \rangle.$$

$$\text{On trouve ainsi finalement : } \langle v, \ell, K | \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{\text{en } 0} | v, \ell, K \rangle = \frac{3K^2 - J(J+1)}{(J+1)(2J+3)}$$

$$\begin{aligned} & \times \left[q_e + \sum_n b_{nn}^{(zz)} \left(v_n + \frac{1}{2} \right) - \sum_t \left(b_{t_1 t_1}^{(xx)} + b_{t_2 t_2}^{(xx)} \right) \left(v_t + 1 \right) \right] \langle v_t, \ell_t, K | \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{\text{en } 0} | v_t, \ell_t, \pm 2, K \pm 2 \rangle \\ & = \frac{[(J+K)(J+K-1)(J+K+1)(J+K+2)(v_t \mp \ell_t)(v_t \pm \ell_t + 2)]^{1/2}}{2(J+1)(2J+3)} \left[b_{t_2 t_2}^{(xx)} - b_{t_1 t_1}^{(xx)} \right] \end{aligned}$$

avec $q_e = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_e$, et où n désigne une vibration non dégénérée, t une vibra-

(*) De la même façon, pour abrégier l'écriture, $\langle v, \ell, K, J, M_J = J | \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{\text{en } 0} | v', \ell', K', J, M_J' = J \rangle$ sera souvent noté dans la suite de ce calcul $\langle v, \ell, K | \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{\text{en } 0} | v', \ell', K' \rangle$

tion doublement dégénérée, les b sont les constantes intervenant dans les développements (B-II-2-b).

La matrice de H_Q comporte donc, en l'absence de résonances, outre les éléments diagonaux, un seul type d'élément non diagonal non nul. Ce type d'élément ne contribue qu'aux états $K\ell = 1$, ceux affectés par le dédoublement de type \bar{t} ; dans les autres niveaux, il est négligeable car la différence entre les niveaux couplés est grande. Compte tenu de la relation (A-I-1-a) et si on introduit la fonction de Casimir, cet élément s'écrit :

$$\begin{aligned} & \langle v_t, \ell_t = \pm 1, K = \pm 1 | H_Q | v_t, \ell'_t = \bar{\mp} 1, K' = \bar{\mp} 1 \rangle \\ & = \frac{eQ}{2} \left[b_{t_2 t_2}^{(xx)} - b_{t_1 t_1}^{(xx)} \right] (v_t + 1) f(I, J, F) \end{aligned}$$

Pour les niveaux $K\ell \neq 1$, on obtient donc directement :

$$\begin{aligned} W &= W_{VR} + \langle v, \ell, K | H_Q | v, \ell, K \rangle \\ &= W_{VR} + eQ \langle v, \ell, K | \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \right)_{en 0} | v, \ell, K \rangle \frac{2J+3}{J} f(I, J, F) \\ &= W_{VR} + eQ \left[q_e + \sum_n b_n^{(zz)} (v_n + \frac{1}{2}) - \sum_{\bar{t}} \left(b_{t_1 t_1}^{(xx)} + b_{t_2 t_2}^{(xx)} \right) (v_t + 1) \right] \\ & \quad \times \left[\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] f(I, J, F) . \end{aligned}$$

Pour les niveaux $K\ell = 1$, on obtient après diagonalisation :

$$\begin{aligned} W^\pm &= W_{VR} + \langle v_t, \ell_t = \pm 1, K = \pm 1 | H_Q | v_t, \ell_t, K \rangle \\ & \quad \pm \langle v_t, \ell_t = \pm 1, K = \pm 1 | H_Q | v_t, \ell'_t = \bar{\mp} 1, K' = \bar{\mp} 1 \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{soit } W^\pm &= W_{VR} + eQ \left\{ \left[q_e + \sum_n b_n^{(zz)} (v_n + \frac{1}{2}) - \sum_{\bar{t}} \left(b_{t_1 t_1}^{(xx)} + b_{t_2 t_2}^{(xx)} \right) (v_t + 1) \right] \right. \\ & \quad \times \left. \left[\frac{3}{J(J+1)} - 1 \right] \pm \frac{b_{t_2 t_2}^{(xx)} - b_{t_1 t_1}^{(xx)}}{2} (v_t + 1) \right\} f(I, J, F) \end{aligned}$$

Une autre méthode de calcul consiste à utiliser les fonctions symétriques et antisymétriques $\psi_{v,\ell,J,M,|K|}^+$ et $\psi_{v,\ell,J,M,|K|}^-$ définies dans la référence {17}, dont les expressions sont plus compliquées que celles de ψ_R , mais permettent la diagonalisation immédiate de la matrice. Le résultat obtenu est évidemment le même, et se met finalement sous la forme suivante {60} :

- Niveaux $K\ell_t \neq 1$:

$$W = W_{VR} + eQq_e \left[1 + \sum_s \epsilon_s \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) \right] \left[\frac{3 K^2}{J(J+1)} - 1 \right] f(I,J,F)$$

- Niveaux $K\ell_t = 1$:

$$W^\pm = W_{VR} + eQq_e \left\{ \left[1 + \sum_s \epsilon_s \left(v_s + \frac{d_s}{2} \right) \right] \left[\frac{3}{J(J+1)} - 1 \right] \pm \eta_t (v_t + 1) \right\} f(I,J,F)$$

relations où on a posé : $\frac{b_n^{(zz)}}{q_e} = \epsilon_n$; $-\frac{b_{t_1 t_1}^{(xx)} + b_{t_2 t_2}^{(xx)}}{q_e} = \epsilon_t$ et $\frac{b_{t_2 t_2}^{(xx)} - b_{t_1 t_1}^{(xx)}}{2 q_e} = \eta_t$

Si l'on introduit la nouvelle constante q_t propre à l'état de vibration $v_t = 1$, soit :

$$q_t = q_e \left[1 + \sum_{s \neq t} \epsilon_s \frac{d_s}{2} + 2 \epsilon_t \right] = q_0 + q_e \epsilon_t, \quad (*)$$

on obtient les corrections quadripolaires W_Q et W_Q^\pm suivantes : (**)

- Niveaux $K\ell_t \neq 1$:

$$W_Q = eQq_t \left[\frac{3 K^2}{J(J+1)} - 1 \right] f(I,J,F)$$

- Niveaux $K\ell_t = 1$:

$$W_Q^\pm = \left\{ eQq_t \left[\frac{3}{J(J+1)} - 1 \right] \pm 2 eQq_e \eta_t \right\} f(I,J,F)$$

(*) q_0 constante de l'état fondamental est donc différente de q_e , on a :

$$q_0 = q_e \left(1 + \sum_s \epsilon_s \frac{d_s}{2} \right)$$

(**) Le détail des calculs nous a été aimablement communiqué par G. Tarrago et S. Maes.

Cette dernière expression peut être comparée à celle de Bragg {59} , reprise par Yarmus {58} pour l'étude de HCN :

$$W_Q = eQq \left[\frac{3}{J(J+1)} - 1 \pm \frac{\eta}{2} \right] f(I, J, F)$$

La différence provient essentiellement de ce que, bien que le coefficient η corresponde qualitativement dans les deux formules au même effet, il n'a pas tout à fait la même définition dans les deux cas.

- Résultats

Nous avons, pour interpréter ce spectre, rajouté à la formule (B-II-1) donnant les fréquences de rotation dans un état $v_E=1$ la correction quadripolaire nouvellement calculée.

Les valeurs des constantes obtenues après un calcul de moindres carrés sur l'ensemble des raies mesurées, sauf les raies non résolues, sont les suivantes : (en MHz)

$$\begin{aligned} B^{xx*} &= 9226,6392 \\ D_J &= 0,003877 \\ D_{JK} &= 0,17799 \\ \rho^* &= 0,02894 \\ |q_{eff}^8| &= 4,448 \\ eQq_8 &= -4,34 \\ eQq_e \eta_8 &= 0,11 \end{aligned}$$

ainsi que :

$$(B-II-3) \quad \frac{(q_o^8)^2}{B_e^{xx} - B_e^{zz} + B_e^{zz} \zeta_8} = -0,001936$$

On peut constater que les différences entre les fréquences calculées à l'aide de ces valeurs et les fréquences mesurées restent dans les limites de la précision expérimentale, sauf pour quelques raies non ou mal résolues : on trouve là une première justification de la formulation utilisée.

De l'expression (B-II-3) on tire ζ_8 en prenant :
 $B_e^{xx} \approx B_e^{xx*} = 9226$ MHz, ainsi que la valeur calculée $B_e^{zz} = 152\,440$ MHz, et en supposant $q_{eff}^8 \approx q_0^8$, on trouve ainsi $\zeta_8 = 0,872$.

Cette valeur est en bon accord avec celle déduite des mesures infrarouges ; on peut admettre que sont levées les difficultés signalées plus haut.

On remarquera par ailleurs que si la variation de eQq avec v n'est pas significative dans nos résultats puisque $eQq_8 - eQq_0 = -0,06$ est inférieur à la précision obtenue sur eQq_0 (0,18), par contre $eQq_e \eta_8$, bien que connu avec une mauvaise précision, n'est pas négligeable. On peut en déduire (avec $eQq_e \approx eQq_0$) $\eta_8 \approx -0,0026$.

Notons cependant que, compte tenu de la précision expérimentale, l'influence de ce coefficient d'asymétrie n'est réellement observable que pour $J = 1 \rightarrow 2$; la différence $f(I, J+1, F_2) - f(I, J, F_1)$ décroît en effet très rapidement lorsque J augmente, d'après les courbes (B-I-1). Cette remarque explique les valeurs aberrantes trouvées antérieurement pour ζ_8 , car elles étaient en général calculées d'après la transition $J = 1 \rightarrow 2$ uniquement. Seuls M.L. Grenier - Besson et G. Amat (*) avaient trouvé 0,88, mais en effectuant le calcul à l'aide de transitions de J élevés où ils avaient pu négliger l'effet quadripolaire.

En ce qui concerne la constante q_{eff} de dédoublement de type λ , notre méthode expérimentale permet d'atteindre sa valeur à 0,005 MHz près ; la valeur trouvée (4,448 MHz) est en accord, aux erreurs d'expérience près, avec celle que W. Lafferty {61} a obtenue par une méthode différente utilisant des transitions directes entre niveaux de dédoublement du type λ pour les valeurs élevées de J .

(*) Résultat non publié, rapporté dans la référence {54}.

CHAPITRE III

-:-

ETAT EXCITE $v_8 = 2$

-:-:-:-

L'énergie relativement élevée du niveau $v_8=2$ (720 cm^{-1} environ pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$) n'autorise pour les raies d'absorption du spectre de rotation qu'une intensité correspondant à environ 3 % de celle du spectre de l'état fondamental, ce qui constitue une difficulté expérimentale importante.

Comme seule observation de ce type de spectre faite jusqu'à présent, on relève le travail de Gordy et coll. {32} qui ont étudié en haute fréquence un spectre incomplet de $v_8=2$ pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$, mais n'ont pu identifier les raies observées.

D'autre part les études théoriques concernant cet état excité sont très récentes {17}, et les formulations obtenues n'ont jamais bénéficié d'une vérification expérimentale.

1 - FORME THEORIQUE DU SPECTREa) Levées de dégénérescence

La valeur $v=2$ autorise dans le cas d'une vibration doublement dégénérée les valeurs $l=0$ et $l=\pm 2$.

Les fonctions d'onde de rotation vibration ont une symétrie dépendant de la valeur absolue de $K-l$; pour $l=0$, elles ont la symétrie de la fonction d'onde de rotation, soit A si $|K|=3p$ et E si $|K|\neq 3p$, tandis que pour $l=\pm 2$, elles ont la symétrie A si $|K-l|=3p$ et E si $|K-l|\neq 3p$. Le tableau (B-III-1) donne les symétries des fonctions d'onde de rotation-vibration des niveaux pour $l=0$ et $l=\pm 2$, $K \leq 6$.

Pour les niveaux $l=0$ ne peuvent être levées que les dégénérescences des niveaux $|K|=3p$. En fait, à la précision des mesures et des calculs correspondants aucune de ces dégénérescences n'apparaît effectivement.

Pour les niveaux $l=\pm 2$, les niveaux K, l correspondant à $|K-l|$ multiple de trois peuvent voir leur dégénérescence levée, par exemple $K=\pm 1$, $l=\mp 2$ ($Kl=-2$) et $K=\pm 2$, $l=\pm 2$ ($Kl=4$). Ce sont d'ailleurs les seuls dédoublements A_1A_2 dont on peut tenir compte à notre approximation.

K	ℓ		ℓ		
0	0	A	± 2	E	
± 1	}	0	± 2	E	
± 1					
± 2	}	0	± 2	A	(K ℓ = 4)
± 2					
± 3	}	0	± 2	E	
± 3					
± 4	}	0	± 2	E	
± 4					
± 5	}	0	± 2	A	(K ℓ = 10)
± 5					
± 6	}	0	± 2	E	
± 6					

Tableau B-III-1



b) Fréquences de rotation

La diagonalisation de la matrice du hamiltonien $H=H_0+H_1+H_2+\dots$ se fait suivant la méthode utilisée pour l'état $v = 1$; cependant, le problème est compliqué par suite des 3 valeurs possibles de ℓ , ce qui augmente le rang de la matrice à diagonaliser.

Les éléments diagonaux sont ceux donnés dans l'appendice n° 2.

Les éléments non diagonaux restant à la suite des deux transformations de contact s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 a &= \langle K, \ell_t | K \pm 2, \ell_t \pm 2 \rangle = q_0^t [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} \\
 &\quad \times [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2} [v_t + \ell_t + 1 \pm 1]^{1/2} [v_t - \ell_t + 1 \mp 1]^{1/2} \\
 b &= \langle K, \ell_t | K \pm 1, \ell_t \mp 2 \rangle = [q_{12}^t (2K \pm 1) + d_{12}^{tt} (\ell_t \mp 1)] \\
 &\quad \times [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} [v_t + \ell_t + 1 \mp 1]^{1/2} [v_t - \ell_t + 1 \pm 1]^{1/2} \\
 c &= \langle K, \ell_t | K \pm 2, \ell_t \mp 4 \rangle = f_{24}^t v_t (v_t + 2) J(J+1)
 \end{aligned}$$

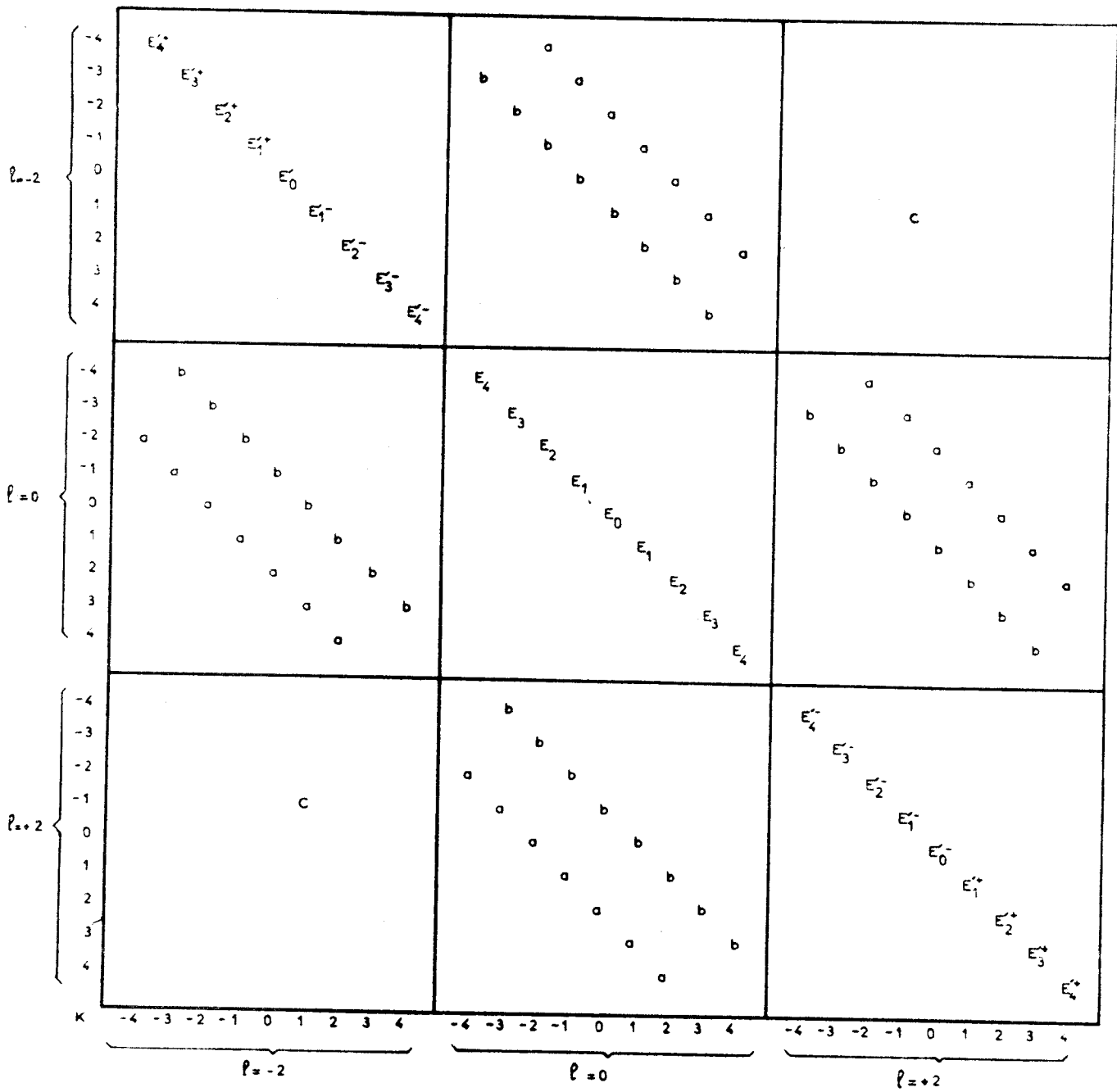
La figure (B-III-1) schématise la matrice obtenue pour $J=4$. Les éléments diagonaux correspondant à $\ell=0$ sont désignés par E_K . Les éléments correspondant à $\ell=\pm 2$ pour K et ℓ de même signe sont désignés par E_K^+ , tandis que les éléments correspondant à K et ℓ de signe différent s'écrivent E_K^- . Les éléments non diagonaux sont désignés par a, b, c suivant le type.

L'élément de type c met immédiatement en évidence un dédoublement des niveaux $K = -2$, qui est faible car cet élément contribue au sixième ordre.

Cependant au cours de la diagonalisation apparaît un second dédoublement de niveaux, faible également, provoqué par l'élément de type a lorsqu'il couple des niveaux $K\ell=4$.

La contribution des autres éléments est calculée par perturbation après réarrangement de la matrice.

L'expression de l'énergie obtenue après diagonalisation est donnée dans l'appendice n° 3, et la fréquence des transitions $J \rightarrow J+1$ est donnée dans le tableau (B-III-2) où l'on a posé :



$$V_E = 2$$

$$J = 4$$



Fig: B. III - 1

Formules (B-III-2) : Etat excité $v_E = 2$

$l_t = 0$

$$f = 2(J+1) B_{v=2}^{xx} - 4(J+1)^3 D_J - 2(J+1) K^2 D_{JK}$$

$$\ell=0$$

$$- \frac{16(q_0^t)^2 (J+1) [(J+1)^2 T' + K^2 (2 S' - T') - T']}{K^2 S'^2 - T'^2}$$

$$- \frac{32(J+1) \left\{ 4 K^2 [(q_{12}^t)^2 (T-2S) + 2S q_{12}^t d_{12}^{tt}] + T(q_{12}^t - d_{12}^{tt})^2 \right\}}{4 K^2 S'^2 - T'^2}$$

$|l_t| = 2$

	$f = 2(J+1) B_{v=2}^{xx} - 4(J+1)^3 D_J - 2(J+1) K^2 D_{JK}$ $\ell=0$ $+ 2(J+1) K\ell \eta_t^J + 8(J+1) \gamma_{\ell_8 \ell_8}^x$
si $K\ell \neq 4$	$- \frac{4(q_0^t)^2 (J+1) [4(J+1)^2 - (K\ell - 2)^2]}{K\ell S' - 2 R'}$
si $K\ell = 4$ (déd. $A_1 A_2$)	$\left\{ \begin{array}{l} + 0 \\ - \frac{16(q_0^t)^2 J(J+1)(J+2)}{T'} \end{array} \right.$
si $K\ell \neq -2$	$+ \frac{16(J+1) [q_{12}^t (K\ell + 1) + d_{12}^{tt}]^2}{K\ell S + R}$
si $K\ell = -2$ (déd. $A_1 A_2$)	$\left\{ \begin{array}{l} + 16(J+1) f_{24}^t \\ - 16(J+1) \left[f_{24}^t + \frac{2(q_{12}^t - d_{12}^{tt})^2}{T} \right] \end{array} \right.$

Tableau B-III-2



$$\begin{aligned}
 R &= -B_e^{ZZ} + B_e^{XX} + 4x_{\ell\ell} \\
 R' &= -B_e^{ZZ} + B_e^{XX} + x_{\ell\ell} \\
 S &= -B_e^{ZZ} + B_e^{XX} - 2 B_e^{ZZ} \zeta_t \\
 S' &= -B_e^{ZZ} + B_e^{XX} + B_e^{ZZ} \zeta_t \\
 T &= -B_e^{ZZ} + B_e^{XX} - 4 B_e^{ZZ} \zeta_t - 4 x_{\ell\ell} \\
 T' &= -B_e^{ZZ} + B_e^{XX} + 2 B_e^{ZZ} \zeta_t - x_{\ell\ell}
 \end{aligned}$$

c) Intensités et règles de sélection

De même que pour $v = 1$, on suppose que l'influence de la vibration est négligeable sur la variation des intensités en fonction de J et K, et que la formule (A-I-2) reste valable.

Compte tenu des symétries des fonctions d'onde de la molécule données dans le tableau (B-I-1) et des dégénérescences en K et ℓ intervenant dans les états $\ell = \pm 2$ (*), on en déduit les poids statistiques donnés dans le tableau suivant (B-III-3) :

		dégénérescence	poids $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$	poids $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$
$\ell=0$	$K = 0$	aucune	12	8
	$ K = 3p \ (\neq 0)$	non levée (*)	24	16
	$ K \neq 3p$	non levée	12	8
$\ell = \pm 2$	$ K-\ell = 0 \quad K\ell = 4$	levée	12	8
	$ K-\ell = 3 \quad \begin{cases} K\ell = -2 \\ K\ell = 10 \end{cases}$	levée	12	8
		non levée (*)	24	16
	$ K-\ell = 3p \ (\neq 0 \text{ et } 3)$	non levée (*)	24	16
	$ K-\ell \neq 3p$	non levée	12	8

Tableau B-III-3

(*) On n'a tenu compte que des dégénérescences pouvant être effectivement levées au 6ème ordre d'approximation.

Pour $\ell = 0$, les résultats sont identiques à ceux de l'état $v = 0$.

Pour $\ell = \pm 2$, les raies pour lesquelles on a $|K - \ell| = 3p$ ($p \neq 0$) voient leur intensité doublée, sauf les raies $K = \pm 1$, $\ell = \mp 2$. Cependant si ces dernières ne sont pas résolues, la raie unique observée a évidemment une intensité doublée.

Les règles de sélection demeurent les règles habituelles auxquelles s'ajoute la règle $\Delta \ell = 0$.

2 - ETUDE DES SPECTRES DE $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ ET $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$

La sensibilité de notre spectromètre vidéo nous a permis d'observer et de mesurer pour les deux isotopes de l'acétonitrile les transitions $J = 2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 6$, $6 \rightarrow 7$ et $7 \rightarrow 8$. Cette étude s'est révélée difficile en raison de la faible intensité du spectre, observé souvent à la limite du rapport signal sur bruit du spectromètre, ce qui explique l'absence ou la mauvaise résolution de certaines raies de valeur de K élevée. Le diagramme du spectre observé pour $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ est donné fig. (B-III-2).

Nous avons, au cours de l'identification, été amenés à résoudre les raies de la transition $J = 0 \rightarrow 1$, invisible en spectrométrie vidéo, et nous avons dû utiliser la technique de balayage lent en spectrométrie Stark.

Les figures (B-III-3) et (B-III-4) donnent les enregistrements obtenus pour les raies $J = 0 \rightarrow 1$ de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ et $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$, à des pressions différentes. On observe pour $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ deux raies, mesurées à 17959,533 et 17949,453 MHz ; pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$, trois raies se présentent nettement aux fréquences de 18507,007, 18506,171 et 18504,917 MHz, tandis qu'une quatrième raie semble se dessiner vers 18505,70 MHz.

L'ensemble des mesures pour $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ et $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ est reportée dans les appendices n° 10 et 11.

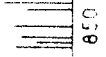
a) Identification du spectre

Contrairement aux spectres de $v = 0$ et $v_g = 1$, le spectre expérimental de $v_g = 2$ se présente pour chaque valeur de J sous une forme disséminée tant du point de vue position de raies en fréquence qu'en intensités.



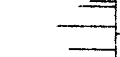
$d = 2 \rightarrow 5$

538 000 650 539 000



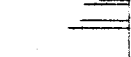
$d = 5 \rightarrow 4$

71700 71800 71500



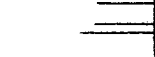
$d = 4 \rightarrow 3$

89600 89700 89800



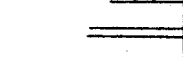
$d = 3 \rightarrow 6$

107600 107700 107800



$d = 6 \rightarrow 7$

125500 125600 125700



$d = 7 \rightarrow 8$

143400 143500 143600 143700



BUS
LILLE

Fig. - B - III - 2.

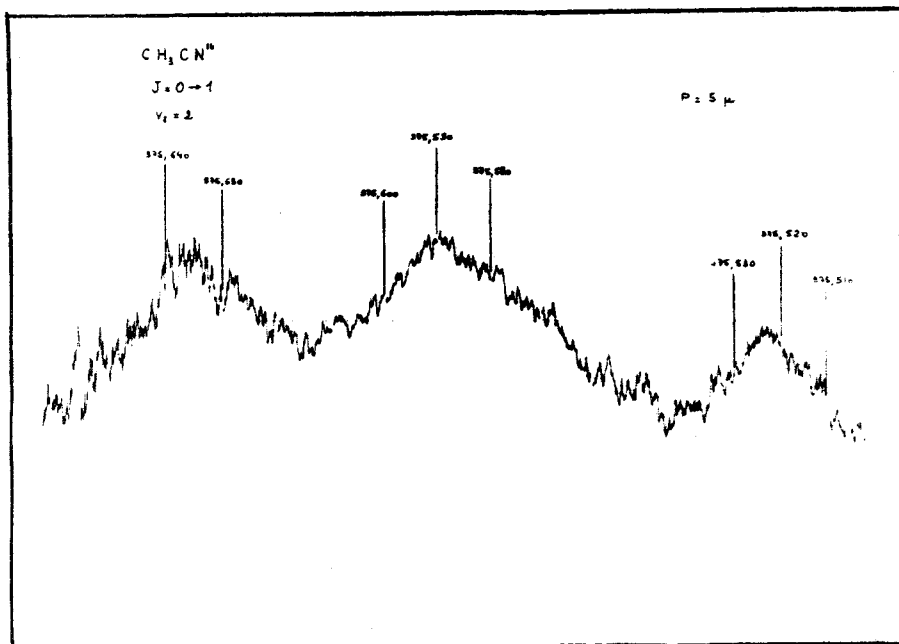
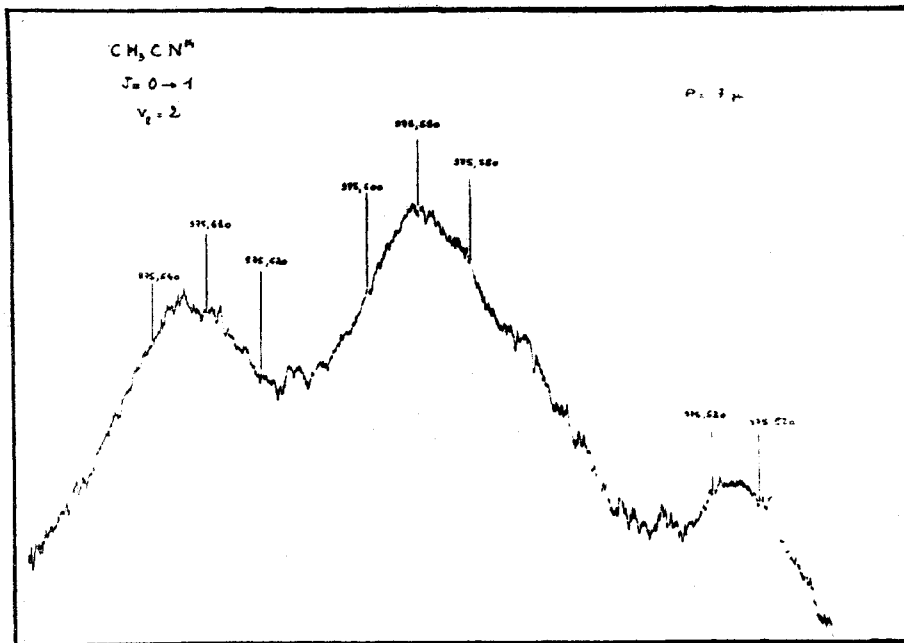


Fig: B-III-3.

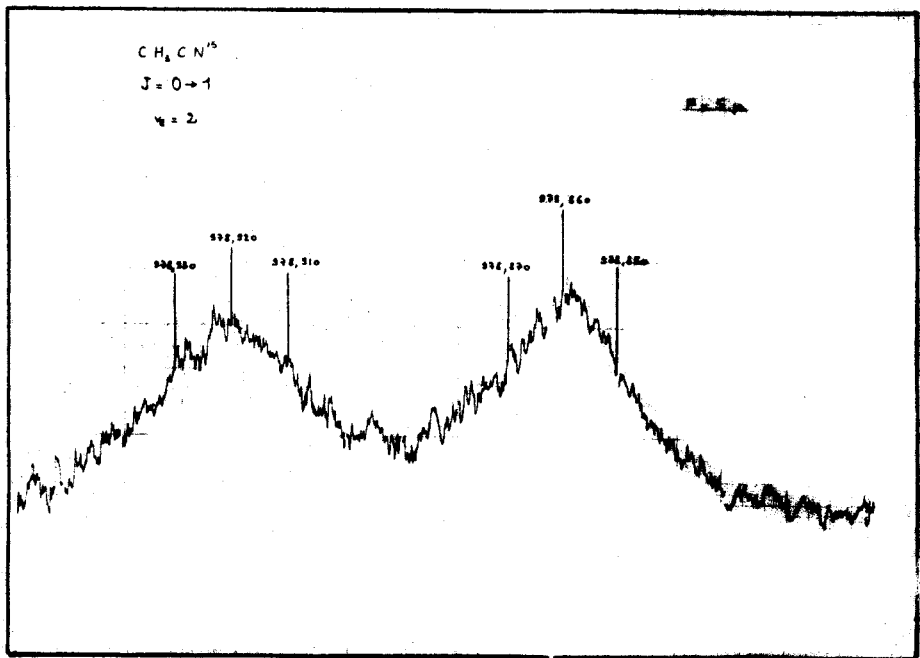
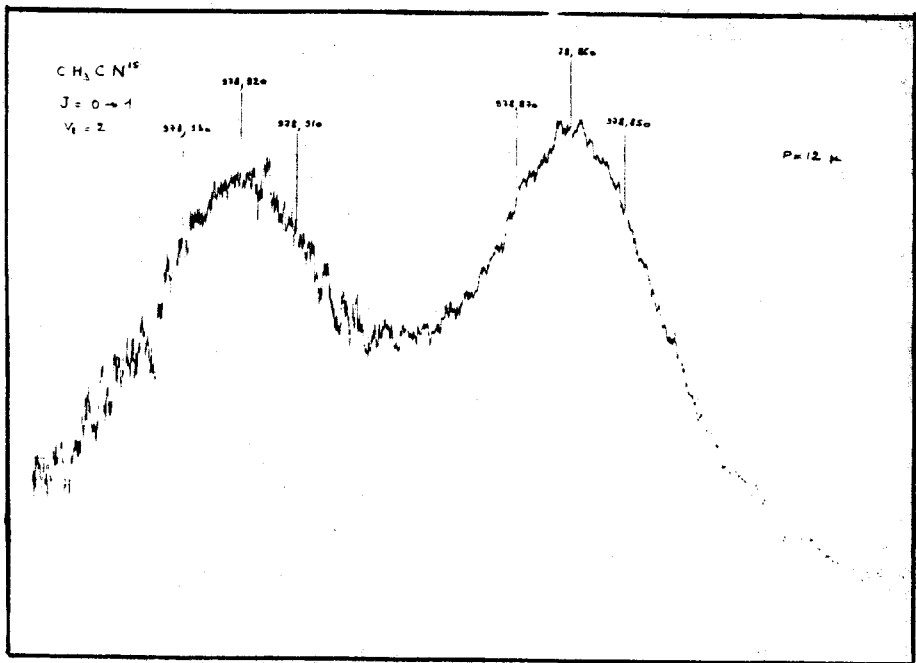


Fig: .B-III-4.

Pour chaque valeur de J on est en présence d'une superposition de trois spectres correspondant aux valeurs $\ell = 0, \ell = +2$ et $\ell = -2$, pour lesquelles les formulations sont différentes.

Les seules constantes intervenant dans la formulation pour les deux isotopes sont les suivantes : $B_e^{zz} = 152400$ MHz, valeur calculée précédemment pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$, ainsi que les constantes dont la valeur a été déterminée lors des études de l'état fondamental et de l'état $v_8=1$, c'est-à-dire $D_J^e, D_{JK}^e, |q_0^8| = |q_{\text{eff}}^8|$ et ζ_8 . La valeur de $x_{\ell\ell}$ a été calculée pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ à partir de spectres dans l'infrarouge par Parker, Nielsen et Fletcher {62} qui ont obtenu $x_{\ell\ell} = 1,7 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$, soit 51000 ± 18000 MHz.

D'autre part la formule approchée $B_v^{xx} \approx B_e^{xx} - \sum_s \alpha_s (v_s + \frac{g_s}{2})$ permet de déduire, à partir de la relation

$B_0^{xx} = B_e^{xx} - \sum_s \alpha_s \frac{g_s}{2}$, les expressions de B_v^{xx} pour $v_8=1$ et $v_8=2$, qui sont respectivement : $B_0^{xx} - \alpha_8$ et $B_0^{xx} - 2\alpha_8$. Si l'on suppose que pour $v=1$ on a $B_v^{xx} = B_v^{xx*}$, on déduit des mesures faites sur $v=0$ et $v_8=1$ les valeurs respectives de $\alpha_8 = 27,7$ et $21,7$ MHz pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ et $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$, d'où les valeurs approchées pour $v_8=2$: $B_v^{xx} = 9254$ et 8976 MHz respectivement.

Nous avons procédé à des premiers essais d'identification en comparant les spectres expérimentaux à différents spectres théoriques obtenus à partir des constantes précédentes connues, complétées pour les constantes inconnues de valeurs choisies arbitrairement, mais restant de l'ordre de grandeur prévu par la classification.

Ces essais se sont rapidement révélés infructueux, et nous avons abouti à l'identification par une méthode très différente.

On remarque du point de vue théorique que l'expression de la fréquence d'une transition $J \rightarrow J+1$ ne comporte que des termes en puissances impaires de $J+1$, jusqu'à $(J+1)^3$ à notre degré d'approximation. Les formules (B-III-2) peuvent en effet se mettre sous la forme :

$f = (J+1) A(K, \ell) + (J+1)^3 B(K, \ell)$, où $A(K, \ell)$ et $B(K, \ell)$ sont des fonctions compliquées de K et ℓ . On a donc :

$$\frac{f}{J+1} = A(K, \ell) + (J+1)^2 B(K, \ell).$$

D'autre part, du point de vue expérimental, on remarque d'une transition à une autre une correspondance entre certaines raies, tant en position relative par rapport aux autres raies de même J qu'en intensité.

A partir des deux remarques précédentes, on reporte pour les raies qui se correspondent les points $\frac{f}{J+1}$ en fonction de $(J+1)^2$; on obtient un ensemble de droites correspondant chacune à une valeur de K et ℓ , (*) que l'on complète ensuite par d'autres droites que l'on peut tracer à partir de tous les autres points expérimentaux $\frac{f}{J+1}$, même sans avoir pu à priori déceler de correspondance entre les raies.

L'identification est alors obtenue à partir de différentes indications données par ces droites D_n reproduites sur les schémas (B-III-5) pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ et (B-III-6) pour $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$.

A l'aide du tracé des droites D_n , on peut aisément obtenir l'identification en $|K|$ pour des valeurs de $|K|$ faibles, donc l'identification complète des spectres de J faibles. On peut ensuite de proche en proche réaliser l'identification en $|K|$ pour des valeurs de $|K|$ plus élevées et par suite compléter l'identification des spectres de J élevés. Les droites comportant un point pour une valeur minimum de $J = J_0$ correspondent à une valeur de $|K|$ au plus égale à J_0 - mais non nécessairement à $|K| = J_0$ car des raies de J inférieur peuvent ne pas avoir été observées par suite de leur faible intensité; la similitude des tracés de droites pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ et $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ permet de lever certaines incertitudes sur des raies homologues mieux observées pour l'une des molécules que pour l'autre.

Les expériences particulières faites pour la transition $J = 0 \rightarrow 1$ ont permis de localiser les deux droites correspondant à $K = 0$ ($\ell = 0$ et $\ell = \pm 2$).

Pour $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$, les fréquences des deux raies du spectre obtenu (Fig. B-III-4) se placent sur les deux droites du réseau D_7 et D_{10} . En ce qui concerne $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$, le spectre obtenu comporte des composantes de structure quadripolaire (fig. B-III-7a). Le spectre théorique d'une transition $J = 0 \rightarrow 1$ se compose des transitions $F = 1 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 1$ et $1 \rightarrow 0$, d'intensités relatives respectives

(*) En fait si $\ell = 0$, à une valeur de $|K|$ et si $\ell = \pm 2$, à une valeur de $K\ell$.

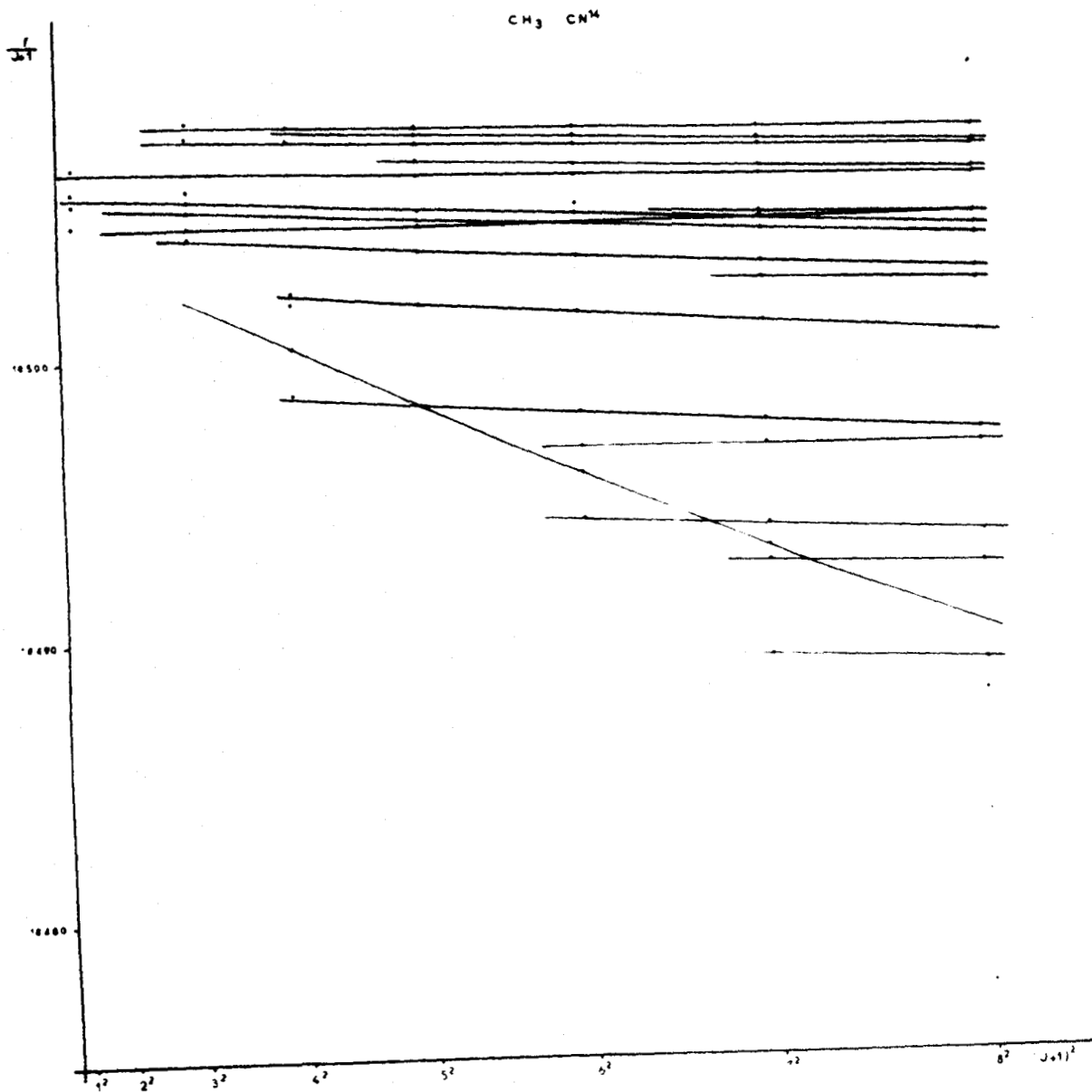


Fig. B-III-5-a



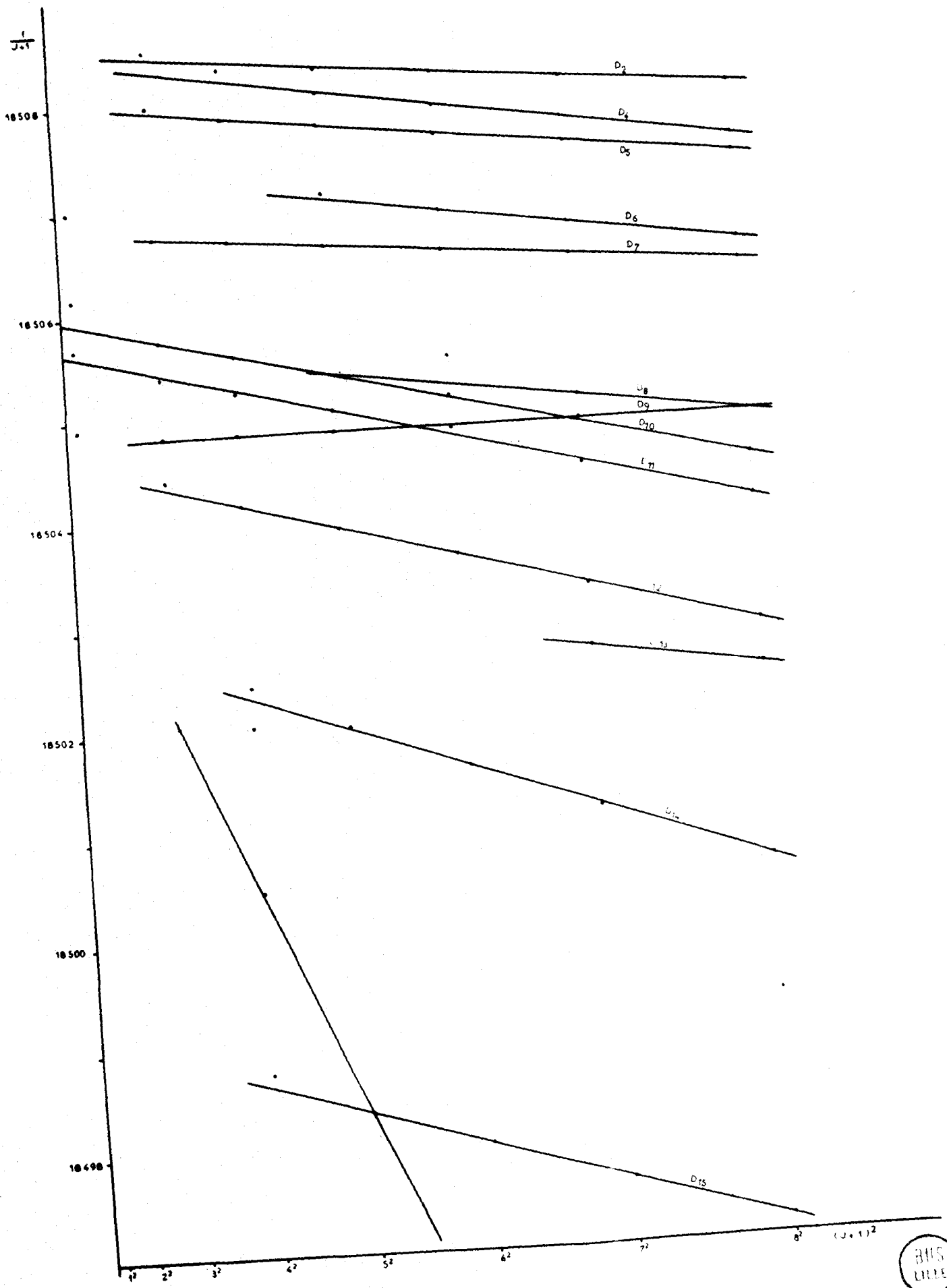
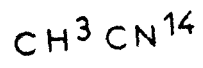


Fig: B - III - 5 - b

CH₃ CN¹⁵

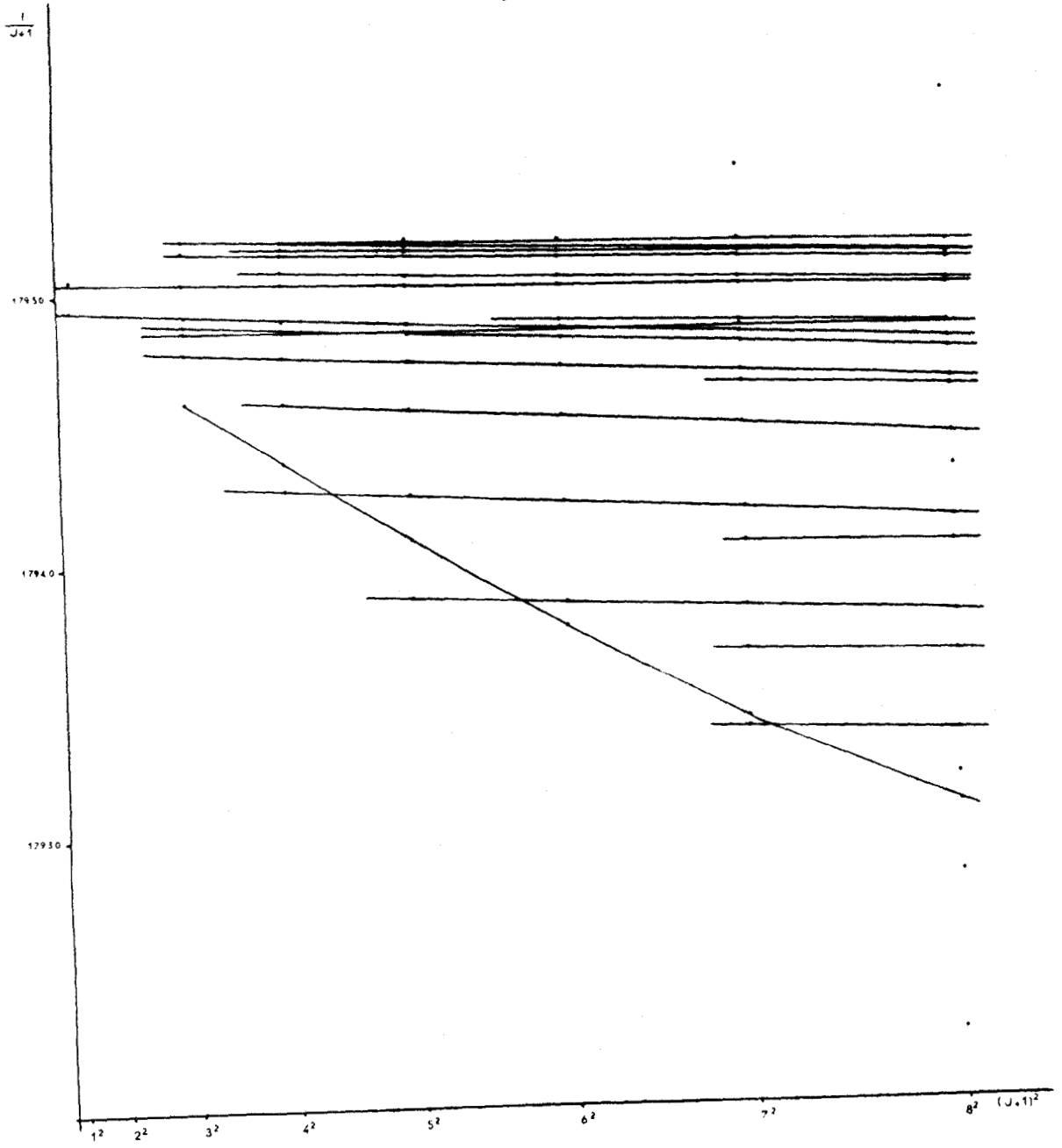


Fig: B-III-6-a.



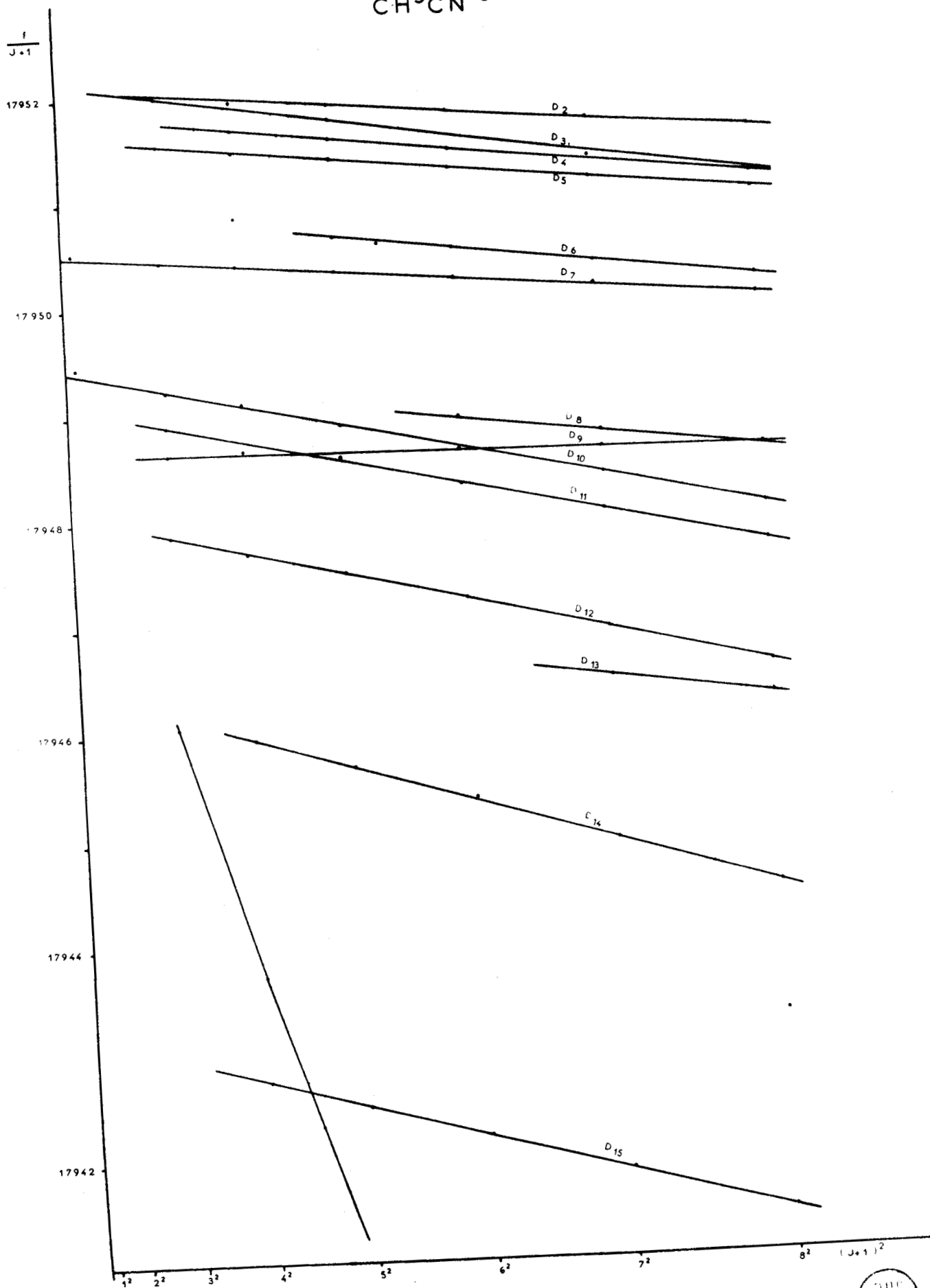
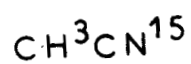
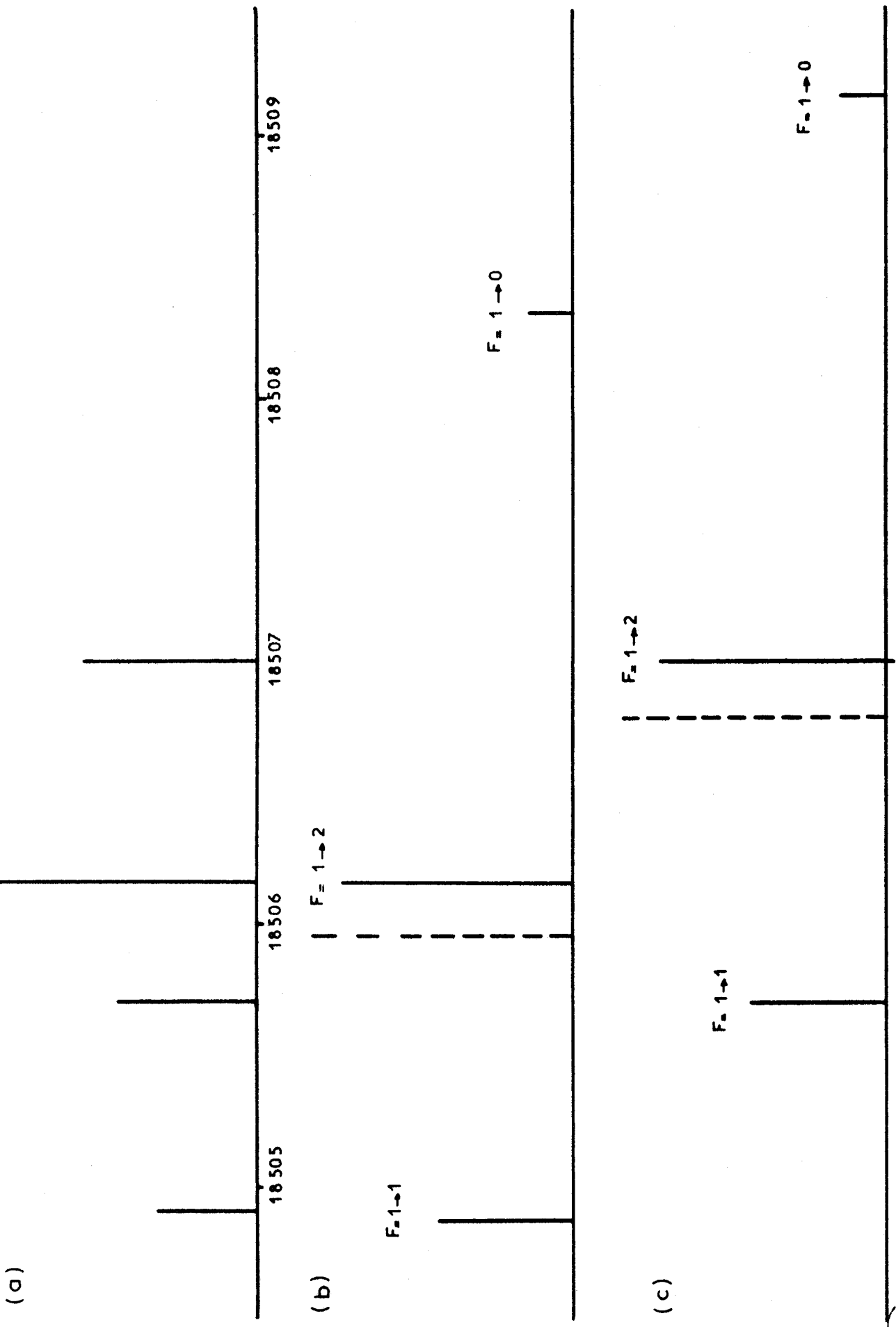


Fig: B - III - 6 - b.





$\text{CH}_3 \text{CN}^{14} - v_8=2 \quad J=0 \rightarrow 1$

Fig : B - III - 7.



55, 33 et 11. (fig.B-III-7 b et c) ; la transition la plus intense est déplacée de la position de la raie non perturbée (en pointillé) de la quantité 0,05 eQq. La comparaison des schémas (B-III-7 a) et (B-III-7 b,c) montre que si l'on prend pour eQq la valeur de 4,3 MHz^(*) obtenue pour $v=0$ et $v_8=1$, on peut faire coïncider les raies $F = 1 \rightarrow 2$ du spectre théorique avec les raies les plus intenses du spectre expérimental, et qu'alors les raies $F = 1 \rightarrow 1$ coïncident avec les autres. On peut alors faire les attributions suivantes :

$$\begin{array}{l} \ell = \pm 2 \text{ ou } 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} F = 1 \rightarrow 2 \\ F = 1 \rightarrow 1 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} f = 18507,007 \text{ MHz} \\ f = 18505,70 \text{ MHz} \end{array} \\ \\ \ell = 0 \text{ ou } \pm 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} F = 1 \rightarrow 2 \\ F = 1 \rightarrow 1 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} f = 18506,171 \text{ MHz} \\ f = 18504,917 \text{ MHz} \end{array} \end{array}$$

La fréquence des raies non perturbées est alors $f = 18505,956$ et $f = 18506,792$ et ces fréquences se placent comme pour $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ sur les droites D_7 et D_{10} du réseau.

(2) Les droites relatives aux raies les plus intenses correspondent aux valeurs de $|K|$ les plus faibles ou aux valeurs de $|K-\ell|$ multiples de trois, y compris $K = \pm 1$, $\ell = \bar{+}2$ lorsque le dédoublement A, A_2 n'est pas résolu - ce que nous avons été amené à admettre.

C'est ainsi que la droite D_9 correspondant aux raies les plus intenses du spectre a été attribuée à $K = \pm 1$, $\ell = \bar{+}2$. On remarque également la droite D_{14} ($K = \pm 3$; $\ell = 0$).

(3) Une indication supplémentaire est donnée dans le cas de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ par la structure quadripolaire. La structure hyperfine n'a pu être résolue que dans un seul cas ; dans les autres cas la raie mesurée correspond à la transition la plus intense $F \rightarrow F+1$, avec $F=J+1$, qui présente un écart par rapport à la raie non perturbée, écart non négligeable dans le cas de J faibles.

Si les droites D ont été tracées à l'aide de points correspondant à des valeurs de J élevées, pour des J faibles la différence entre les

(*) On néglige ici la variation de la structure quadripolaire avec v et ℓ , qui est faible comme on l'a vu dans le chapitre précédent.

Tableau B-III-4

	J	$\left(\frac{f}{J+1}\right)_{mes.}$	$\left(\frac{f}{J+1}\right)_{mes.} - \left(\frac{f}{J+1}\right)_D$	$f_{mes.} - f_D$	$W_{Q_2} - W_{Q_1}$	K	F
D ₂	2→3	18508,535	0,079	0,237	0,307	2	3→4
D ₅	2→3	18507,986	0,052	0,156	0,115	1	3→4
D ₇	2→3	18506,730	- 0,004	- 0,012	0,051	0	3→4
D ₁₀	2→3	18505,746	- 0,012	- 0,036	0,051	0	3→4
D ₁₂	2→3	18504,404	0,080	0,240	0,307	2	3→4
D ₁₄	3→4	18502,407	0,107	0,428	0,311	3	4→5
		18502,028	- 0,272	- 1,088	- 0,967	3	3→4
D ₁₅	3→4	18498,75	0,13	0,52	0,311	3	4→5

Tableau B-III-5

J	K	F	$\frac{W_{Q_2} - W_{Q_1}}{eQq}$	$W_{Q_2} - W_{Q_1}$ avec $eQq = -4,30$ MHz
2→3	0	3→4	- 0,0119	0,051
	1	3→4	- 0,0268	0,115
	2	3→4	- 0,0714	0,307
3→4	0	4→5	- 0,0075	0,032
		3→4	0	0
	1	4→5	- 0,0148	0,064
		3→4	0,0250	- 0,107
	2	4→5	- 0,0364	0,156
		3→4	0,1000	- 0,430
	3	4→5	- 0,0724	0,311
		3→4	0,2250	- 0,967



ordonnées des points expérimentaux $\left(\frac{f}{J+1}\right)_{\text{mes}}$ et les ordonnées correspondantes des droites $\left(\frac{f}{J+1}\right)_D$ donne l'ordre de grandeur de la structure hyperfine et permet d'en déduire la valeur de $|K|$.

Le tableau (B-III-4) donne pour diverses droites la quantité $\left(\frac{f}{J+1}\right)_{\text{mes}} - \left(\frac{f}{J+1}\right)_D$, d'où l'on déduit la quantité $f_{\text{mes}} - f_D$ que l'on compare aux corrections quadripolaires $W_{Q_2} - W_{Q_1}$ (*) données dans le tableau (B-III-5) pour diverses valeurs de $|K|$.

(4) Pour les deux molécules étudiées l'une des courbes tracées parmi le réseau de droites D_n présente une légère courbure, ainsi qu'une pente très différente de celle des droites D_n . Ceci laisse prévoir que les fréquences de certaines raies du spectre ne suivent pas la loi générale.

A partir des diverses indications données par le réseau de droites, une identification provisoire est obtenue. On détermine ensuite par moindres carrés les équations numériques de toutes les droites D_n , dont les coefficients sont donnés pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ et $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ dans les tableaux (B-III-6) et (B-III-7).

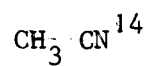
Si pour une valeur donnée de $|\ell|$ on reporte les ordonnées à l'origine des droites D en fonction de $|K|$, on obtient trois courbes représentatives de la fonction $A(K, \ell)$, une pour $\ell=0$ et deux pour $|\ell| = 2$ ($K\ell \geq 0$ et $K\ell < 0$). Elles sont d'allure parabolique (fig. B-III-8 et B-III-9).

De même si on reporte les pentes de ces droites en fonction de K^2 pour $\ell=0$ et de $|K|$ pour $|\ell|=2$, on obtient encore trois courbes représentatives de $B(K, \ell)$, d'allure hyperbolique (fig. B-III-10 et B-III-11).

Le tracé de ces courbes permet de compléter les identifications provisoires obtenues, et leur équation permet d'obtenir par un procédé purement expérimental une forme générale approchée de la formulation des fréquences.

Le procédé permet en outre, après identification des fonctions $A(K, \ell)$ et $B(K, \ell)$ à la partie principale des termes correspondants de la formule (B-III-2), d'obtenir une valeur approchée de diverses constantes encore inconnues intervenant dans la formulation.

(*) On néglige la variation avec v et ℓ .

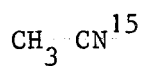


Identification et coefficients des droites D

	K	l	ordonnée à l'origine	pente
D ₂	±2	±2	18 508,528	- 0,008156
D ₃	±2	±2	18 508,461	- 0,014894
D ₄	±3	±2	18 508,461	- 0,014894
D ₅	±1	±2	18 508,031	- 0,010815
D ₆	±4	±2	18 507,463	- 0,015084
D ₇	0	±2	18 506,806	- 0,007959
D ₈	±5	±2	18 505,744	- 0,013933
D ₉	±1	+2	18 504,805	+ 0,000705
D ₁₀	0	0	18 505,976	- 0,024179
D ₁₁	±1	0	18 505,628	- 0,024815
D ₁₂	±2	0	18 504,565	- 0,026777
D ₁₃	±6	±2	18 503,325	- 0,013933
D ₁₄	±3	0	18 502,866	- 0,035398
D ₁₅	±3	+2	18 499,113	- 0,030560
D ₁₆	±5	0	18 496,859	- 0,003010
D ₁₇	±4	+2	18 495,011	- 0,023805
D ₁₈	±6	0	18 493,144	- 0,012400
D ₁₉	±5	+2	18 490,154	- 0,020267

Tableau B-III-6



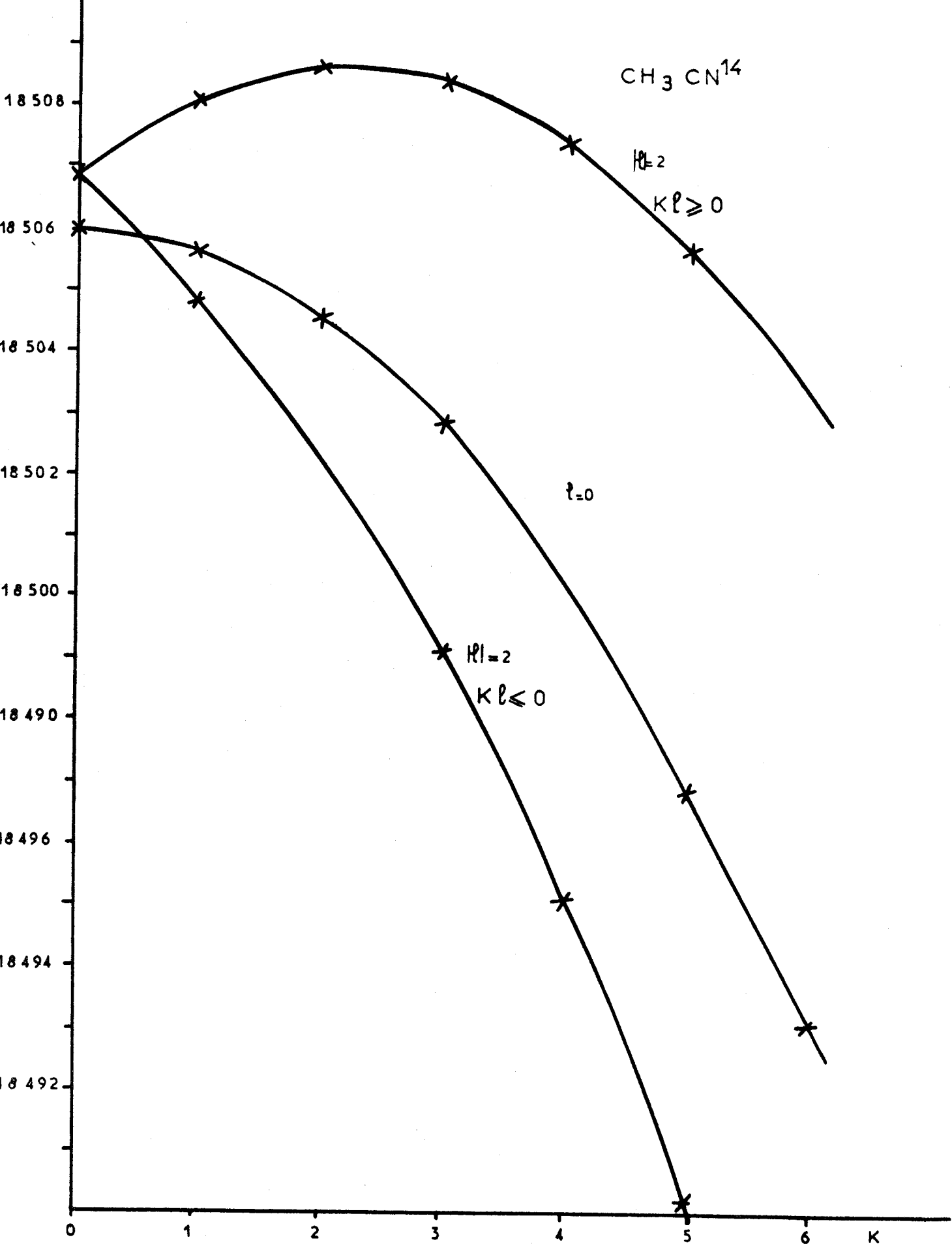


Identification et coefficients des droites D

	K	l	ordonnée à l'origine	pente
D ₂	±2	±2	17 952,075	- 0,007474
D ₃	±2	±2	17 952,152	- 0,016411
D ₄	±3	±2	17 951,863	- 0,011289
D ₅	±1	±2	17 951,638	- 0,010172
D ₆	±4	±2	17 950,965	- 0,012555
D ₇	0	±2	17 950,504	- 0,008040
D ₈	±5	±2	17 949,351	- 0,012411
D ₉	±1	-2	17 948,632	- 0,001058
D ₁₀	0	0	17 949,418	- 0,021888
D ₁₁	±1	0	17 949,081	- 0,022229
D ₁₂	±2	0	17 948,066	- 0,023895
D ₁₃	±6	±2	17 947,116	- 0,013933
D ₁₄	±3	0	17 946,428	- 0,030798
D ₁₅	±3	-2	17 943,188	- 0,027684
D ₁₆	±5	0	17 940,756	- 0,003733
D ₁₇	±4	-2	17 939,269	- 0,021257
D ₁₈	±6	0	17 937,118	- 0,010733
D ₁₉	±5	-2	17 934,673	- 0,018333

Tableau B-III-7

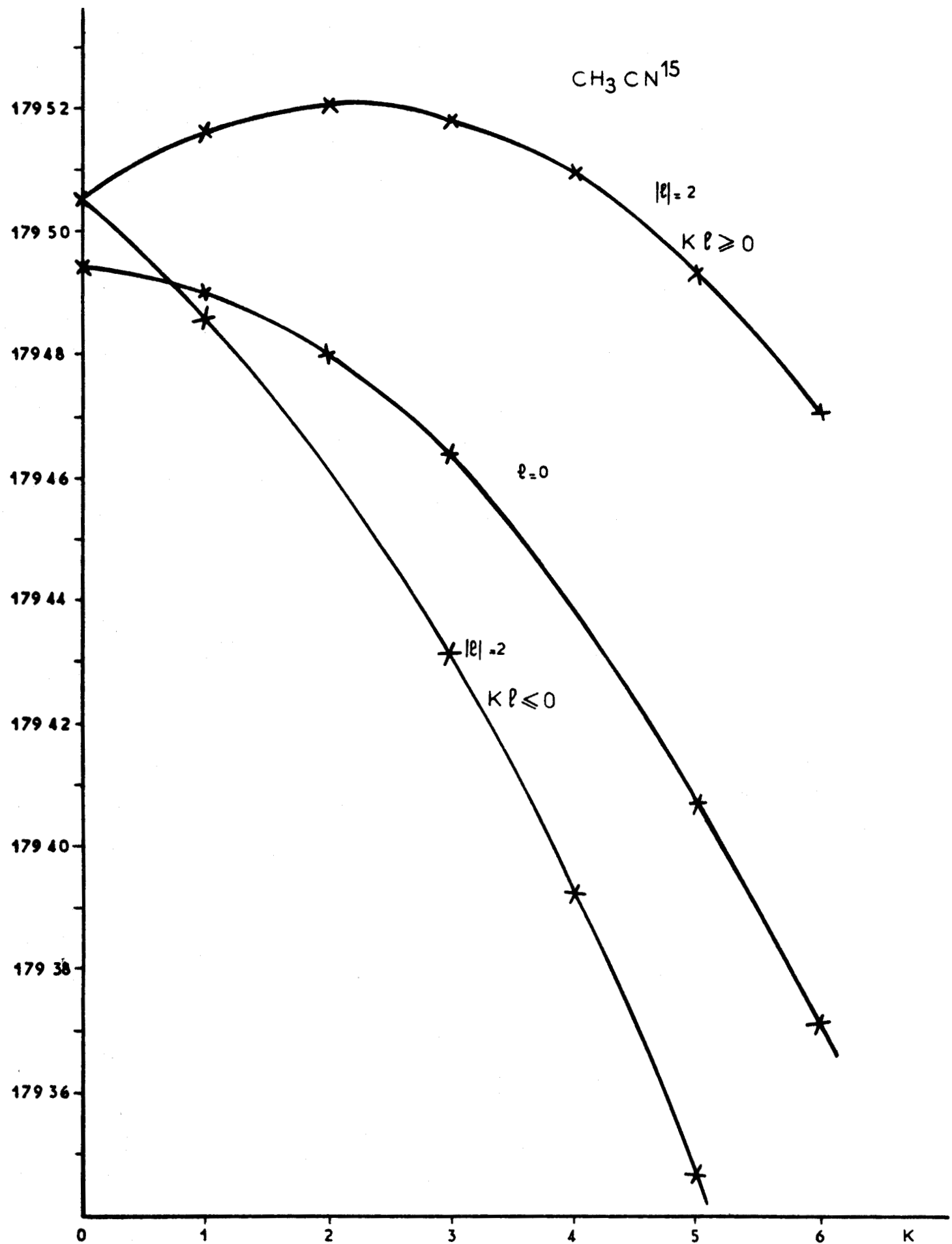




Courbes A (K, l)

Fig: B-III-8.

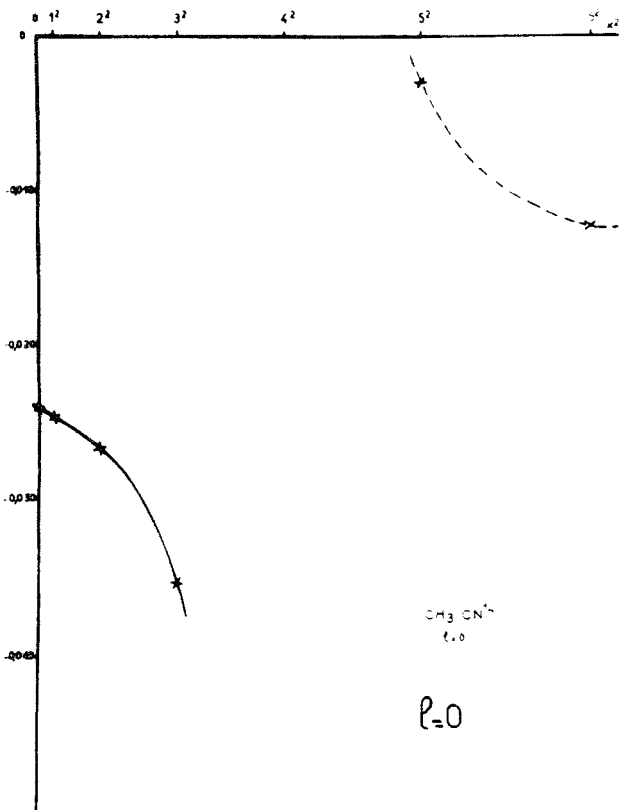
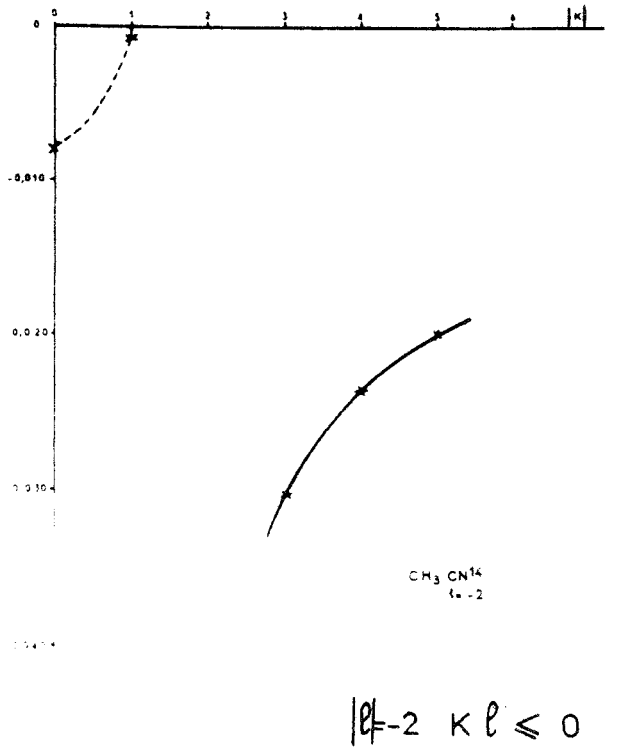
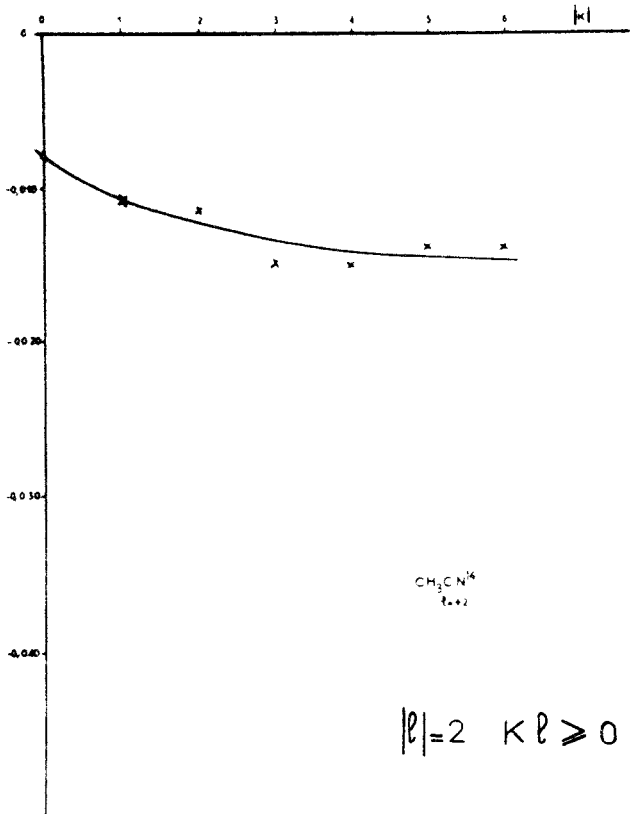




Courbes A (K, l)

Fig: B. III. 9.

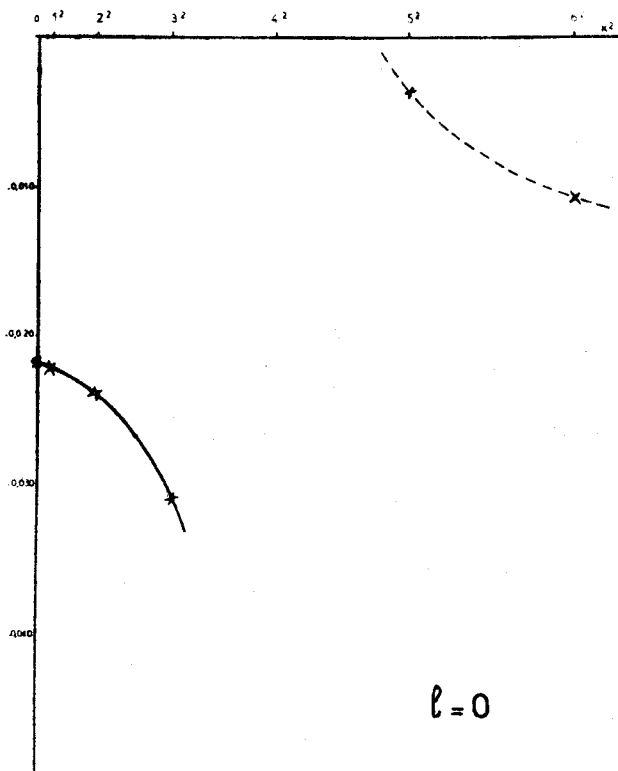
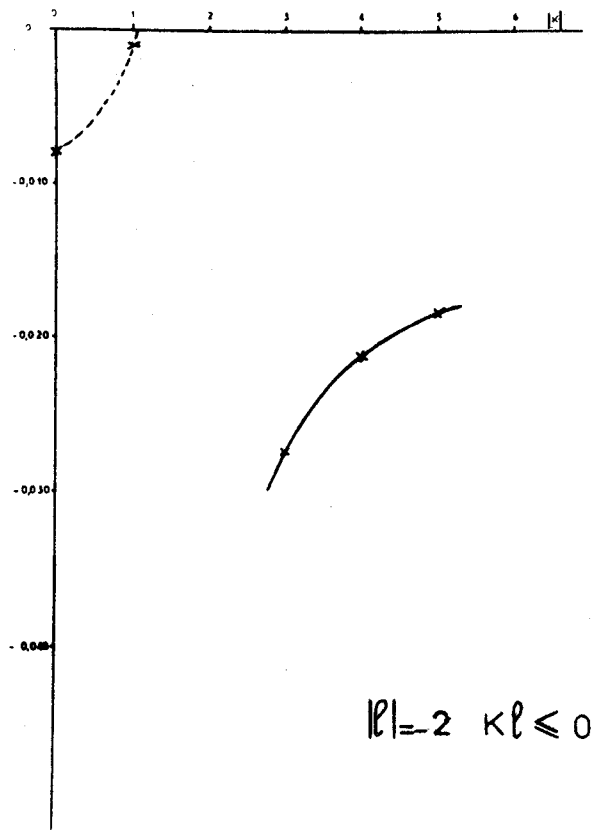
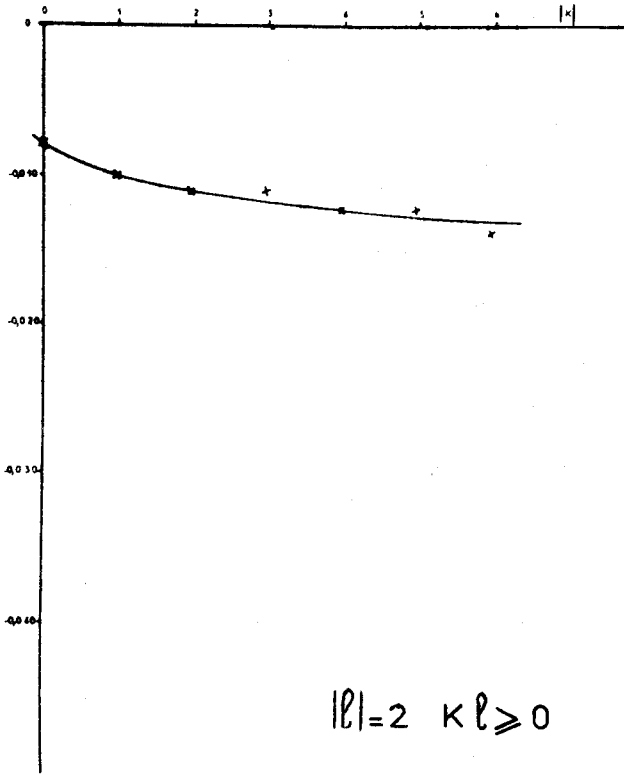




$\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$
 Courbes B (K, l)

Fig: B-III-10





$\text{CH}_3 \quad \text{CN}^{15}$

Courbes B (κ, ℓ)

Fig: B. III - 11



On a en effet pour $\ell=0$:

$$\begin{aligned} \frac{f}{J+1} &= 2 B_{v=2}^{xx} - 2 K^2 D_{JK}^e - 16(q_o^8)^2 \frac{K^2(2S'-T')-T'}{K^2 S'^2 - T'^2} \\ &- 32 \frac{4 K^2 [q_{12}^8 (T-2S) + 2S \cdot q_{12}^8 d_{12}^{88}] + T(q_{12}^8 - d_{12}^{88})^2}{4 K^2 S^2 - T^2} \\ &- \left[4 D_J^e + \frac{16(q_o^8)^2 T'}{K^2 S'^2 - T'^2} \right] (J+1)^2 \end{aligned}$$

L'ordonnée à l'origine des droites D_n est de la forme :

$$A(K,0) = \alpha_o + \beta_o K^2 + \frac{\gamma_o + \delta_o K^2}{\epsilon_o + \theta_o K^2} + \frac{\lambda_o + \mu_o K^2}{\nu_o + \xi_o K^2}$$

Une approximation par moindres carrés avec une fonction du second degré donne immédiatement les valeurs approchées suivantes :

	CH ₃ CN ¹⁴	CH ₃ CN ¹⁵
$B_{v=2}^{xx}$ $\ell=0$	9252,994	8974,710
D_{JK}^e	0,180	0,173

La pente des droites D_n est de la forme :

$$B(K,0) = \pi_o + \frac{\rho_o}{\sigma_o + \zeta_o K^2}$$

On obtient immédiatement $\pi_o = -4D_J^e$. D'autre part on a $\frac{\rho_o}{\sigma_o} = \frac{16|q_o^8|^2}{T'}$ et

$$\frac{\zeta_o}{\sigma_o} = -\frac{S'^2}{T'^2}$$

En utilisant les valeurs de $|q_o^8|$ et ζ_o obtenues pour $v_8=1$, pour B_e^{ZZ} la valeur calculée, et en admettant $B_e^{xx} \approx B_v^{xx}$, on obtient les résultats suivants :

	CH ₃ CN ¹⁴	CN ₃ CN ¹⁵
D _J ^e	0,00240	0,00384
x _{l₈l₈}	151 461	165 828

Pour $|\ell| = 2, K\ell \geq 0$, on a :

$$\begin{aligned} \rightarrow \text{si } K\ell \neq 4 : \quad \frac{f}{J+1} &= 2 B_{v,\ell=0}^{xx} - 2 K^2 D_{JK}^e + 4|K| \eta_J^8 + 8 \gamma_{l_8 l_8}^x \\ &+ \frac{8(q_0^8)^2 (|K|-1)^2}{|K| S' - R'} + \frac{16 [q_{12}^8 (2|K|+1) + d_{12}^{88}]^2}{2 |K| S + R} \\ &- \left[4 D_J^e + \frac{8(q_0^8)^2}{|K| S' - R'} \right] (J+1)^2 \end{aligned}$$

$$\text{d'où } A(K,2)_{K\ell \geq 0} = \alpha_2 + \beta_2 |K| + \gamma_2 K^2 + \frac{(|K|-1)^2}{\delta_2 + \epsilon_2 |K|} + \frac{(\theta_2 + 2|K|)^2}{\lambda_2 + \mu_2 |K|}$$

$$\text{et } B(K,2)_{K\ell \geq 0} = \pi_2 + \frac{\rho_2}{\sigma_2 + \tau_2 |K|}$$

• si $K\ell = 4$, on est en présence d'un dédoublement;

l'une des droites a pour coefficients :

$$A_1(2,2) = \alpha_2 + \beta_2 |K| + \gamma_2 K^2 + \frac{(\theta_2 + 2|K|)^2}{\lambda_2 + \mu_2 |K|}$$

$$B_1(2,2) = \pi_2$$

l'autre a pour coefficients :

$$A_2(2,2) = \alpha_2 + \beta_2 |K| + \gamma_2 K^2 + \frac{2(|K|-1)^2}{\delta_2 + \epsilon_2 |K|} + \frac{(\theta_2 + 2|K|)^2}{\lambda_2 + \mu_2 |K|}$$

$$B_2(2,2) = \pi_2 + \frac{2\rho_2}{\sigma_2 + \tau_2 |K|}$$

On remarque que, au point $K = \pm 2$, $\ell = \pm 2$, les moyennes $\frac{1}{2} [A_1(2,2) + A_2(2,2)]$ et $\frac{1}{2} [B_1(2,2) + B_2(2,2)]$ suivent la loi générale, ce qui permet de placer correctement le point (2,2) sur les courbes représentatives de $A(K,2)$ et $B(K,2)$.

Pour $|\ell| = 2$, $K\ell \leq 0$, on a de même :

si $K\ell \neq -2$

$$A(K,2)_{K\ell \leq 0} = \alpha_2 - \beta_2 |K| + \gamma_2 K^2 + \frac{(|K|+1)^2}{\delta_2 - \epsilon_2 |K|} + \frac{(\theta_2 - 2|K|)^2}{\lambda_2 - \mu_2 |K|}$$

$$B(K,2)_{K\ell \leq 0} = \pi_2 + \frac{\rho_2}{\sigma_2 - \zeta_2 |K|}$$

si $K\ell = -2$, il y a dédoublement, et l'on a, de même que précédemment :

$$A_1(1,2) = \alpha'_2 - \beta_2 |K| + \gamma_2 K^2 + \frac{(|K|+1)^2}{\delta_2 - \epsilon_2 |K|}$$

où $\alpha'_2 = \alpha_2 + 16 f_{24}^8$

$$B_1(1,2) = \pi_2 + \frac{\rho_2}{\sigma_2 - \zeta_2 |K|}$$

$$A_2(1,2) = \alpha''_2 - \beta_2 |K| + \gamma_2 K^2 + \frac{(|K|+1)^2}{\delta_2 - \epsilon_2 |K|} + \frac{2(\theta_2 - 2|K|)^2}{\lambda_2 - \mu_2 |K|}$$

où $\alpha''_2 = \alpha_2 - 16 f_{24}^8$

$$B_2(1,2) = \pi_2 + \frac{\rho_2}{\sigma_2 - \zeta_2 |K|}$$

Les deux droites de dédoublement sont confondues à condition que $\alpha'_2 = \alpha''_2 + \frac{2(\theta_2 - 2|K|)^2}{\lambda_2 - \mu_2 |K|}$, ($|K|=1$), ce qui est le cas pour l'acétonitrile.

Il en résulte que les points $A(1,2)$ et $B(1,2)$ correspondant à la droite unique observée se placent sur les courbes représentatives $A(K,2)$ et $B(K,2)$, ($K\ell \leq 0$).

L'identification des coefficients $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \pi_2, \frac{\rho_2}{\sigma_2}$ et $\frac{\zeta_2}{\sigma_2}$ avec les coefficients de la formulation (B-III-2) permet d'obtenir les constantes approchées suivantes :

	CH ₃ CH ¹⁴	CH ₃ CN ¹⁵
$B_v^{xx} + 4\gamma_{\ell_8\ell_8}$ $\ell=0$	9253,378	8975,243
D_{JK}^e	0,186	0,174
η_J^8	0,387	0,354
D_J^e	0,00424	0,00364
$x_{\ell_8\ell_8}$	162 753	164 400

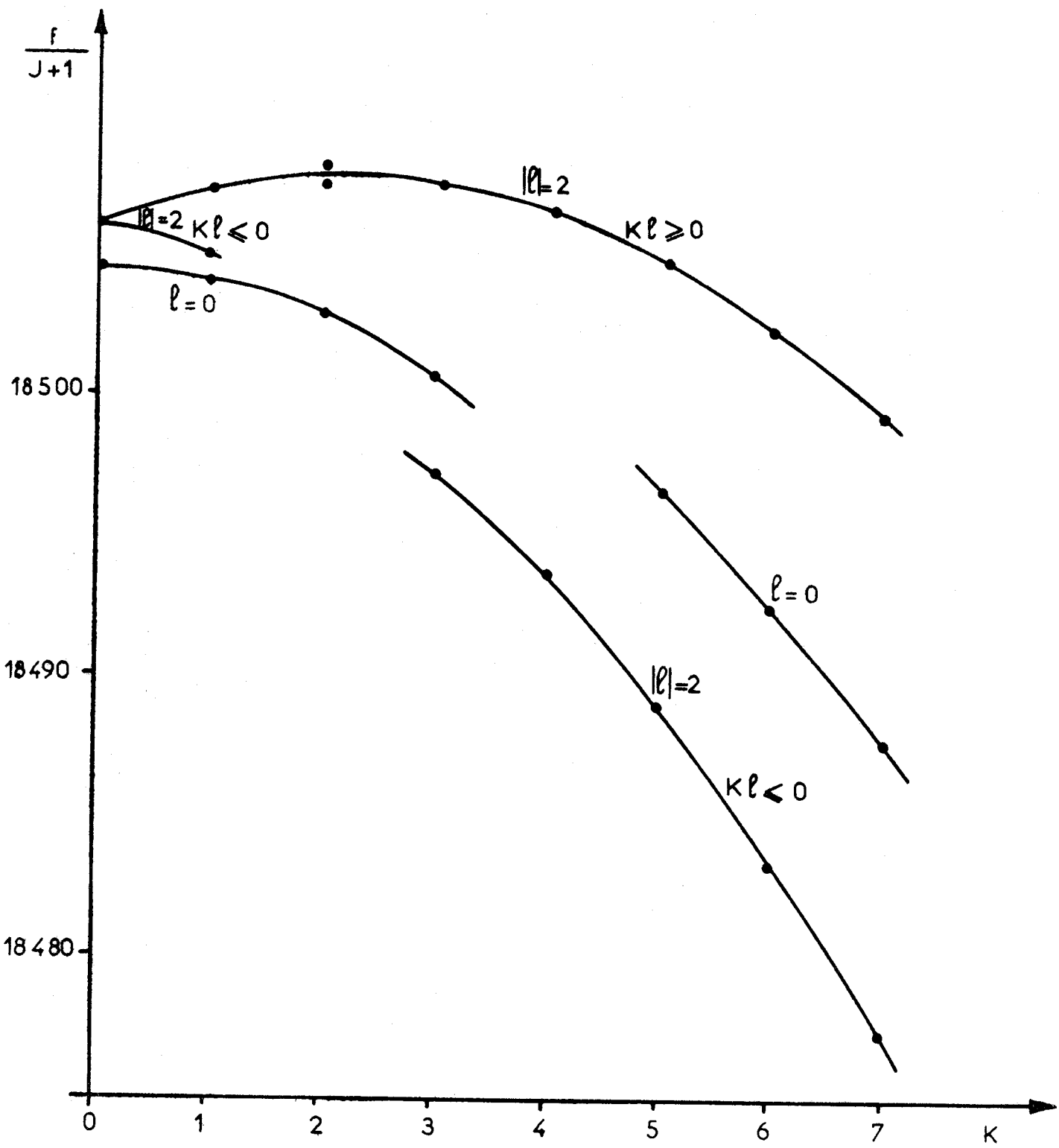
On déduit des valeurs de B_v^{xx} obtenues pour $\ell=0$ et de $B_v^{xx} + 4\gamma_{\ell_8\ell_8}$ les valeurs de $\gamma_{\ell_8\ell_8}$: 0,096 MHz pour CH₃CN¹⁴ et 0,133 MHz pour CH₃CN¹⁵. L'identification des raies peut être confirmée pour une transition J→J+1 donnée par d'autres courbes C obtenues en traçant f ou $\frac{f}{J+1}$ en fonction de $|K|$ pour $\ell=0$ et pour $|\ell|=2$ ($K\ell>0$ et $K\ell<0$). De telles courbes sont tracées pour J=7→8 sur les figures (B-III-12) et (B-III-13).

Une remarque importante peut être faite après examen des courbes A, B, C. On ne peut placer sur les courbes A les points $K = \pm 4, \ell = 0$ et $K = \pm 2, \ell = \bar{+}2$, tandis que les autres présentent des discontinuités pour ces mêmes points. En particulier, les courbes $B(K, \ell), \ell=0$ et $|\ell|=2, K\ell \leq 0$, présentent des asymptotes verticales au voisinage de ces points ; dans les fonctions correspondantes, cela correspond à une annulation des dénominateurs $K^2 S'^2 - T'^2$ (pour $\ell=0$ et $|K|=4$) et $|K|S'+R'$ (pour $|\ell|=2, K\ell \leq 0, |K|=2$) des termes de perturbation de type $\langle K, \ell | K\pm 2, \ell\pm 2 \rangle$ couplant les niveaux $\langle \pm 4, 0 | \pm 2, \bar{+}2 \rangle$. On peut d'ailleurs facilement vérifier que les relations $16 S'^2 - T'^2 \approx 0$ et $2 S'+R' \approx 0$ impliquent $E_4 - E'_2 \approx 0$, ce qui suggère une résonance entre ces deux niveaux.

Un schéma (fig.B-III-14) des niveaux d'énergie calculés par les expressions approchées :

$$E = E_{v=2} + J(J+1) B_v^{xx} + (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2 \quad \text{pour } \ell=0$$

$$E' = E_{v=2} + J(J+1) B_v^{xx} + (B_v^{zz} - B_v^{xx}) K^2 - 2 \zeta_8 B_v^{zz} K \ell_8 + x_{\ell_8\ell_8} \ell_8^2 \quad \text{pour } \ell_8 = \pm 2$$

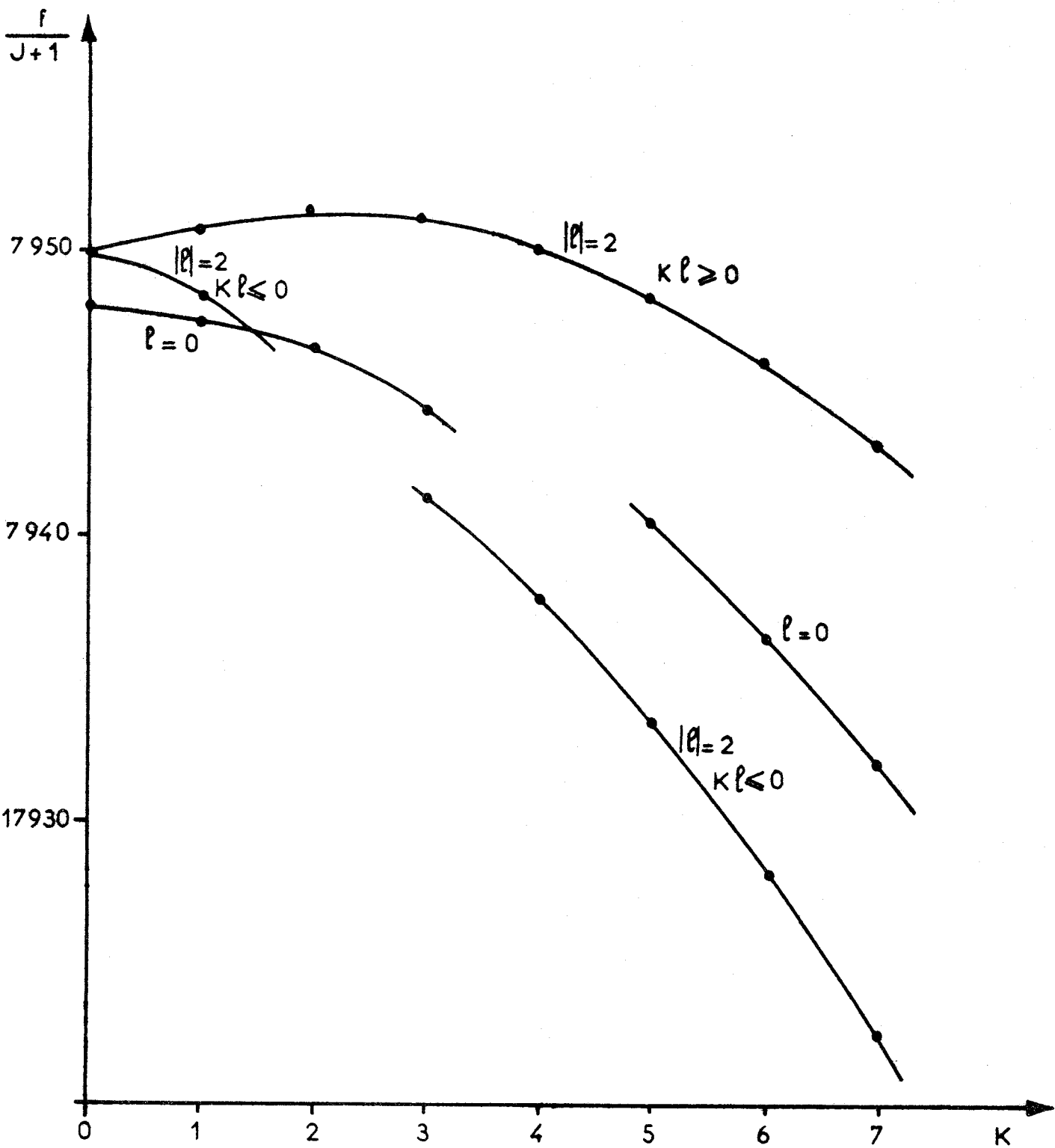


$\text{CH}_3 \text{CN}^{14} - J = 7 \rightarrow 8$

Courbes C

Fig: B. III - 12.





$\text{CH}_3 \text{CN}^{15} - J=7 \rightarrow 8$

Courbes C

Fig B. III.13.



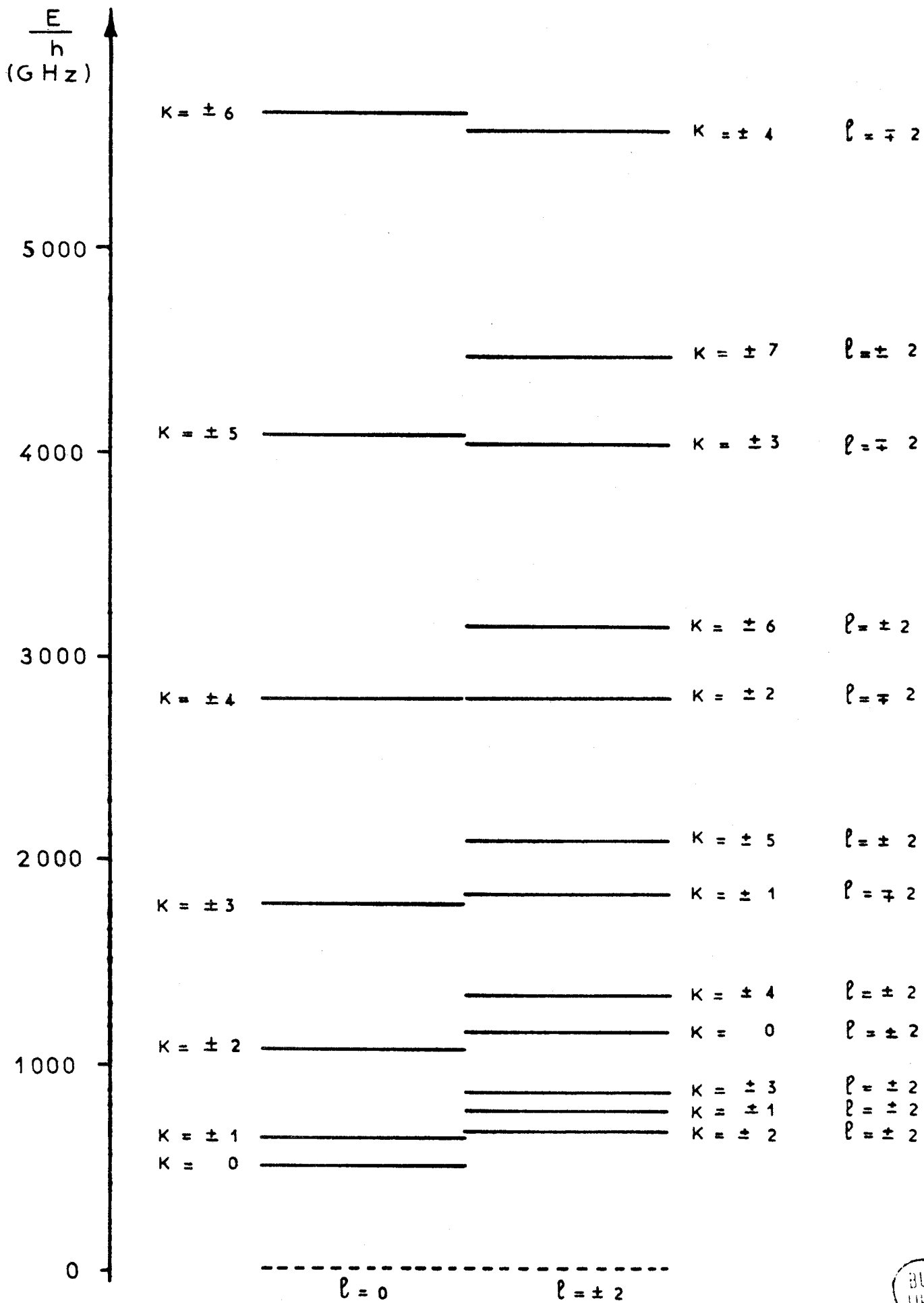


Fig: B-III -14



montre qu'il ne peut y avoir coïncidence des niveaux $K=\pm 4$, $\ell=0$ et $K=\pm 2$, $\ell=\pm 2$ que si la constante d'anharmonicité $x_{\ell_8 \ell_8}$ est voisine de 165000 MHz pour les deux molécules étudiées.

Cette valeur est très différente de la valeur de 51000 MHz obtenue en infrarouge pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ {62}, mais est déjà confirmée par ^{les} calculs des valeurs approchées, effectués à partir des courbes $A(K, \ell)$ et $B(K, \ell)$.

Nous avons fait pour chaque molécule un calcul de moindres carrés par itérations comportant les fréquences de toutes les raies mesurées, sauf les raies de résonance et pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ celles qui sont trop affectées par l'interaction quadripolaire.

Les constantes de départ choisies pour le calcul ont été celles déterminées par nos calculs précédents.

Des premiers essais ont montré que les coefficients q_{12}^t et d_{12}^t ne pouvaient être atteints ; en effet, même s'ils prennent la valeur de 10 MHz, supérieure à l'ordre de grandeur prévu, ils ne peuvent influencer le résultat des calculs d'une quantité supérieure à l'erreur expérimentale, car ils interviennent dans des termes à dénominateur important. Les valeurs B_e^{zz} et ζ_8 ont été considérées comme fixes dans le calcul ; cependant, tout en restant compatibles avec les résultats de $v_8=1$, elles sont au départ affectées d'une certaine marge d'incertitude, que nous avons évaluée à 3000 MHz pour B_e^{zz} et 0,005 pour ζ_8 . Aussi, comme une faible variation de chacune d'entre elles entraîne une variation importante des valeurs de $|q_0^8|$ et $x_{\ell_8 \ell_8}$, avons-nous effectué une série de calculs de moindres carrés avec diverses valeurs de ces constantes.

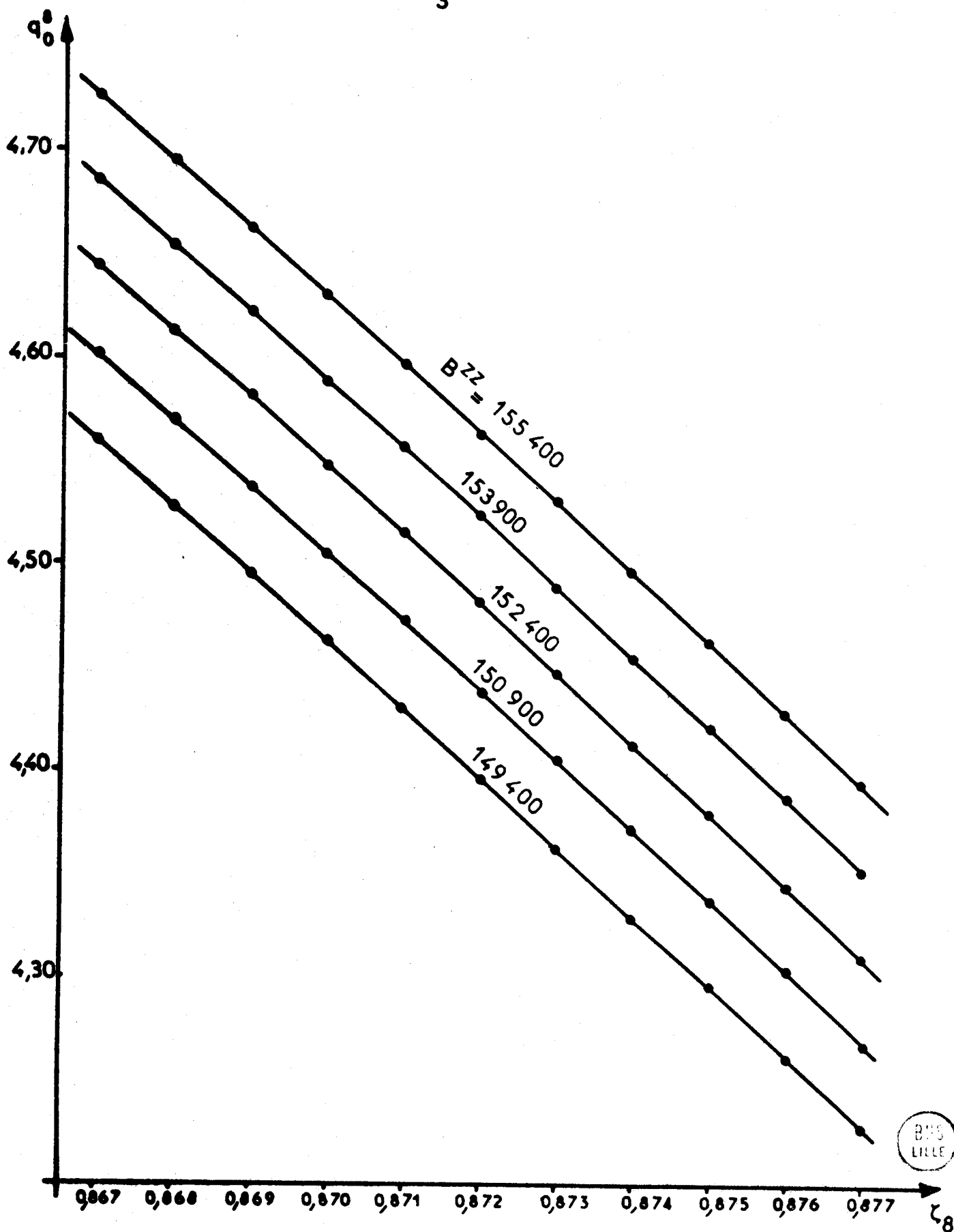
Nous avons constaté que chacun de ces calculs aboutit à un même écart type (*) final, ce qui ne permet pas de choisir a posteriori un couple de valeurs de départ de B_e^{zz} et ζ_8 plus favorable.

Nous avons tracé pour chacune des deux molécules la variation des valeurs de $|q_0^8|$ et de $x_{\ell_8 \ell_8}$ obtenues à partir des différentes valeurs de B_e^{zz} en fonction de ζ_8 . (fig. B-III-15-16-17-18). Les valeurs extrêmes de $|q_0^8|$ et $x_{\ell_8 \ell_8}$ sont les suivantes, en mégahertz :

$\text{CH}_3\text{CN}^{14}$	$\text{CH}_3\text{CN}^{15}$
$4,23 \leq q_0^8 \leq 4,73$	$3,96 \leq q_0^8 \leq 4,42$
$157800 \leq x_{\ell_8 \ell_8} \leq 168200$	$158600 \leq x_{\ell_8 \ell_8} \leq 169100$

(*) La définition est donnée dans l'appendice n° 17

Fig: B. III -15.



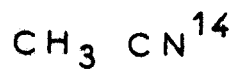


Fig: B - III - 16.

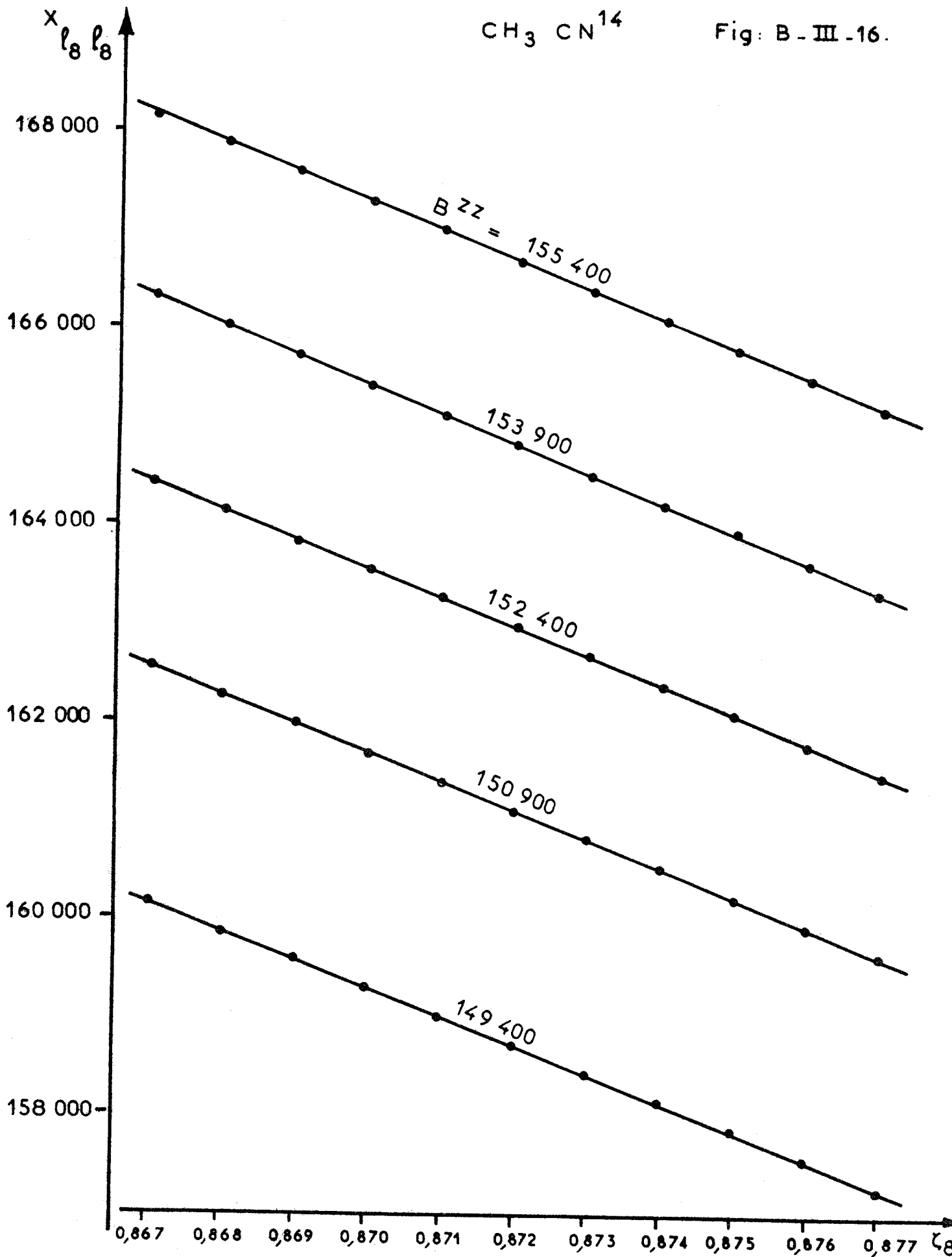
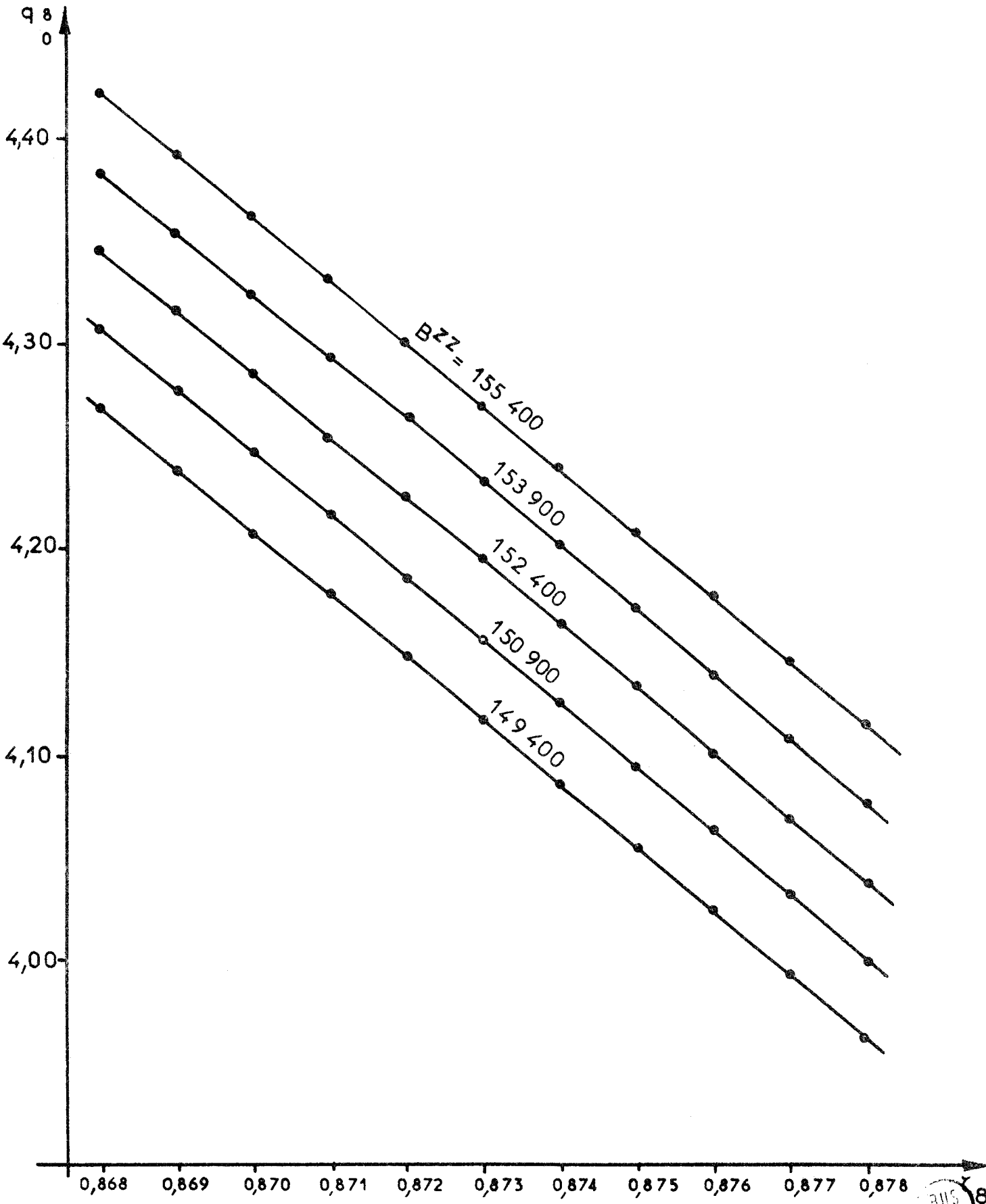
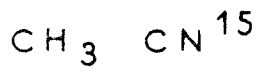
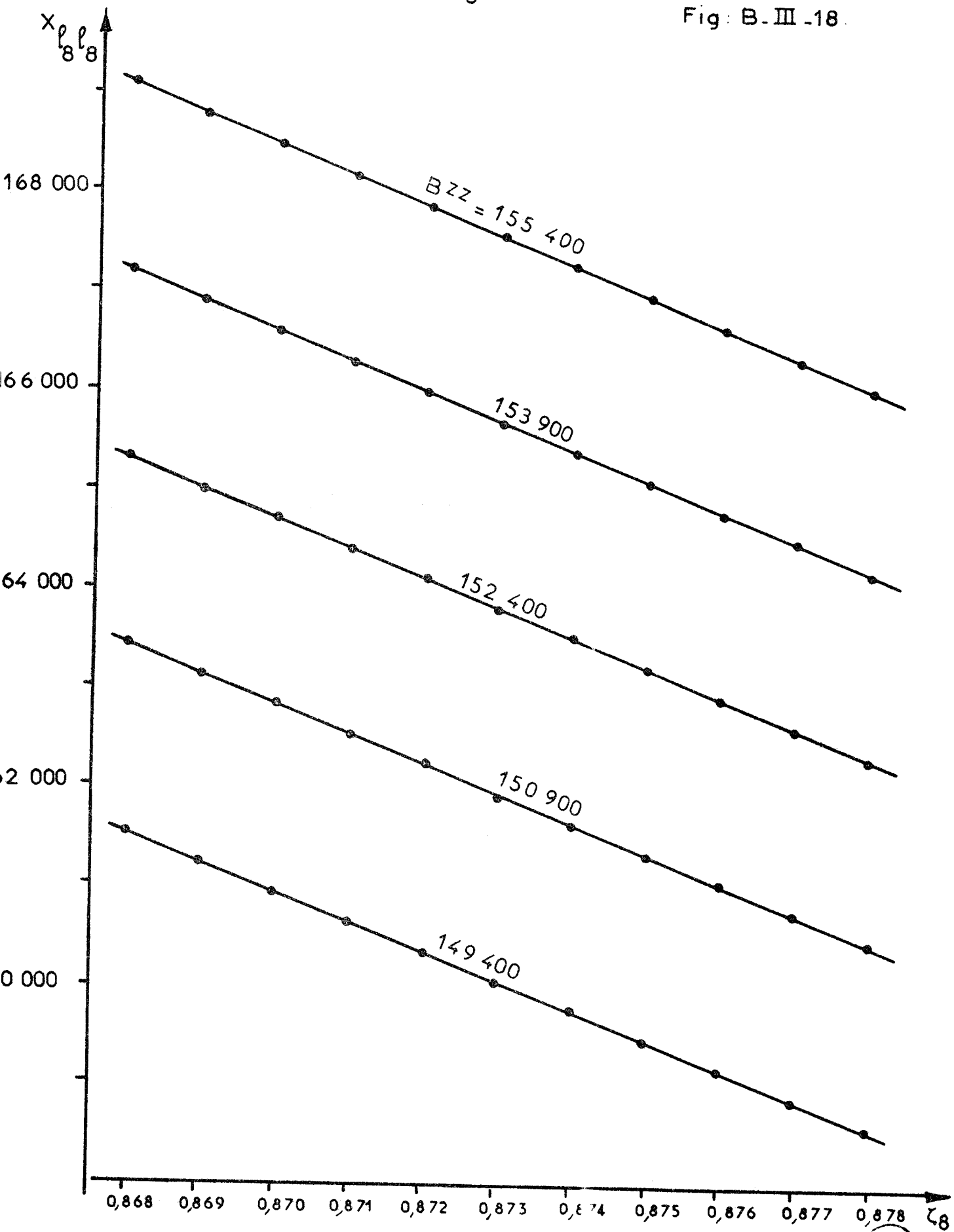


Fig: B. III .17.



CH₃ CN¹⁵

Fig: B-III-18.



BUS LILLE

La variation des autres constantes est négligeable.

Les valeurs des constantes obtenues si on prend $B_e^{zz} = 152400$ MHz, $\zeta_8 = 0,872$ pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ et 0,873 pour $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ sont données dans le tableau (B-III-8)

	$\text{CH}_3\text{CN}^{14}$	$\text{CH}_3\text{CN}^{15}$
$B_{v=2}^{xx}$ $\ell=0$	9252,9882	8974,7078
D_J^e	0,004000	0,003753
D_{JK}^e	0,1783	0,1702
$\gamma_{\ell_8 \ell_8}^{xx}$	0,1069	0,1367
η_J^8	0,3929	0,3704
q_0^8	4,482	4,195
$x_{\ell_8 \ell_8}$	162 975	163 819

Tableau B-III-8

Les identifications obtenues sont confirmées par les calculs de moindres carrés à la suite desquels nous avons obtenu un écart quadratique moyen de 0,130 MHz pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ et de 0,083 MHz pour $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$.

Les différences entre fréquences mesurées et fréquences calculées à l'aide des constantes précédentes, données dans l'appendice n° 10 pour $\text{CN}_3\text{CN}^{15}$ et n° 11 pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$, laissent toutefois apparaître un écart supérieur à l'erreur expérimentale pour les valeurs de K élevées (K = 6 ou 7).

Ces calculs de moindre carrés confirment également les valeurs approchées des constantes obtenues à partir des courbes $A(K, \ell)$ et $B(K, \ell)$, en particulier celle de $x_{\ell_8 \ell_8}$.

G. Graner {63} a montré à la suite de nos calculs que la nouvelle valeur obtenue pour $x_{\ell_8 \ell_8}$ dans $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ pouvait être compatible avec le résultat du spectre infrarouge à condition de réinterpréter le spectre de la bande ν_8 ; on obtient alors $x_{\ell_8 \ell_8} = 5,3 \pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire :

159000 ± 18000 MHz si $\nu_8 = 361 \text{ cm}^{-1}$, ou $x_{\ell_8 \ell_8} = 6,3 \text{ cm}^{-1}$, soit 189000 MHz si $\nu_8 = 362 \text{ cm}^{-1}$.

D'autres études de spectres de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ dans l'infrarouge sont en cours.

La constante f_{24}^8 n'a pu être obtenue par suite de la non résolution du doublet $K=\pm 1, \ell=\mp 2$; l'écart théorique entre les raies du doublet est :

$$\Delta f = 32(J+1) \times \left| f_{24}^8 + \frac{(q_{12}^8 - d_{12}^{88})^2}{T} \right|$$
, et si on considère que pour ces raies la résolution expérimentale est de 0,7 MHz et qu'on n'a pas pu séparer le doublet $J = 7 \rightarrow 8$, on peut en déduire que :

$$\left| f_{24}^8 + \frac{(q_{12}^8 - d_{12}^{88})^2}{T} \right| < 0,0027 \text{ MHz.}$$

b) Etude de la résonance

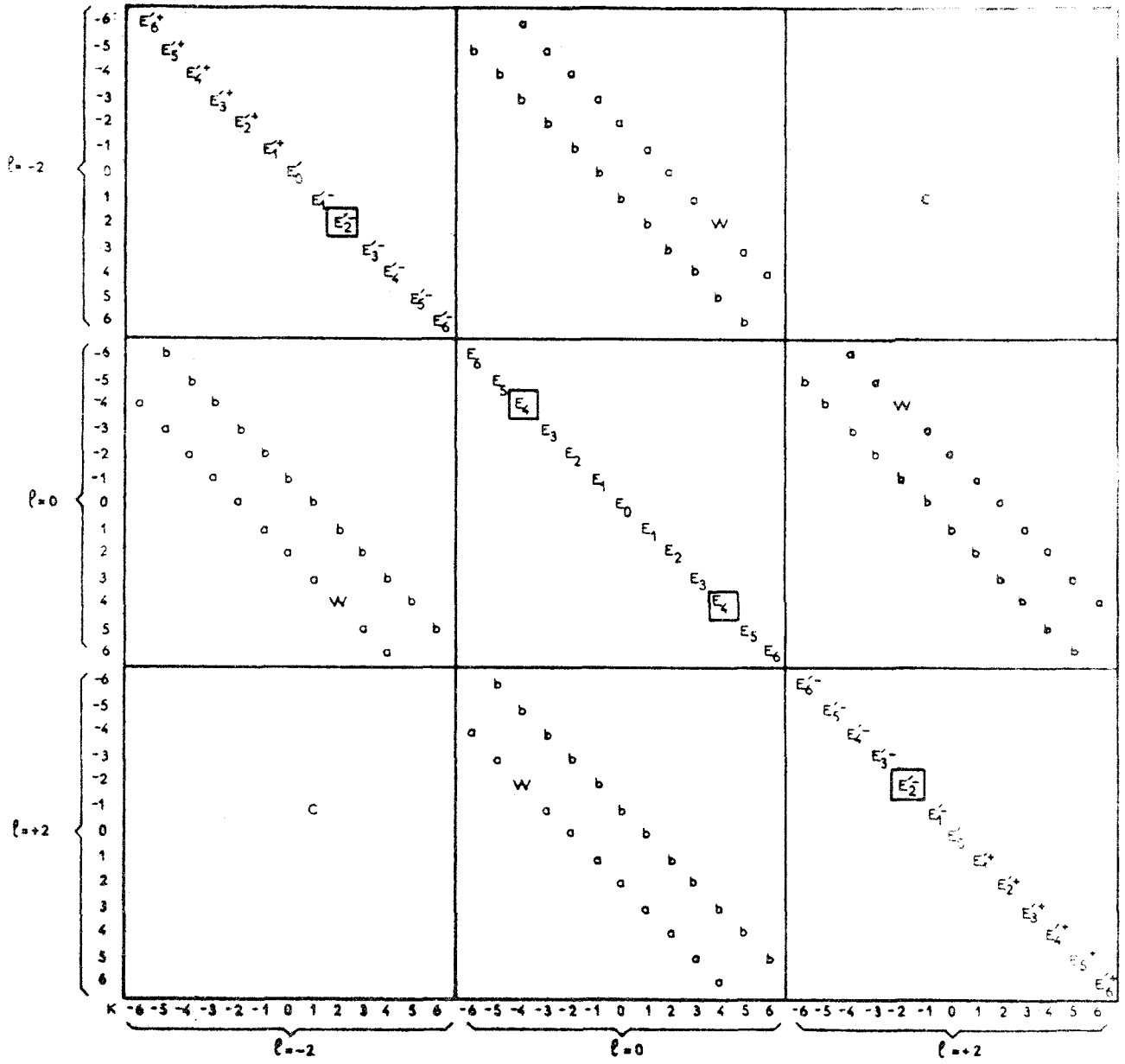
Etude théorique

La résonance mise en évidence dans nos expériences est une résonance du type accidentellement forte, qui se produit lorsque, par suite de la valeur particulière des constantes moléculaires, deux niveaux d'énergie se trouvent suffisamment rapprochés pour que la valeur du terme de couplage entre ces niveaux ne reste plus faible devant leur différence, de sorte que le calcul de perturbation n'est plus valable. Une diagonalisation particulière à ces niveaux est alors nécessaire.

La matrice énergie est tracée (fig.B-III-19) pour le cas $J=6$; on remarque, outre les termes diagonaux, les termes non diagonaux a, b, c déjà définis précédemment; le terme $b = \langle K, \ell_t | K \pm 1, \ell_t \mp 2 \rangle$ ne comportant que des coefficients q_{12}^t et d_{12}^{tt} peut être négligé; le terme $a = \langle K, \ell_t | K \pm 2, \ell_t \pm 2 \rangle$ devient un terme W de résonance accidentellement forte parce qu'il couple les niveaux d'énergie E_4 et E_2' . On a en effet :

$$W = \langle \pm 4, 0 | \pm 2, \mp 2 \rangle = q_0^8 \sqrt{8 [J(J+1)-6] [J(J+1)-12]} \quad \text{et}$$

$$E_4 - E_2' \approx -4 x_{\ell_8 \ell_8} + 12(B_V^{ZZ} - B_V^{XX}) - 8 B_V^{ZZ} \zeta_8.$$



$$V_E = 2$$

$$J = 6$$

Fig: B - III - 19.



Dans ce cas, la méthode générale de calcul consiste à diagonaliser la matrice par rapport aux éléments W responsables de la résonance forte, puis à calculer la contribution des éléments "a" par perturbation.

Le terme de perturbation sur E_4 s'écrit : $\frac{a^2}{(E_4)_{RF} - E_6'^+}$

$$= \frac{\langle \pm 4, 0 | \pm 6 \pm 2 \rangle^2}{(E_4)_{RF} - E_6'^+}$$

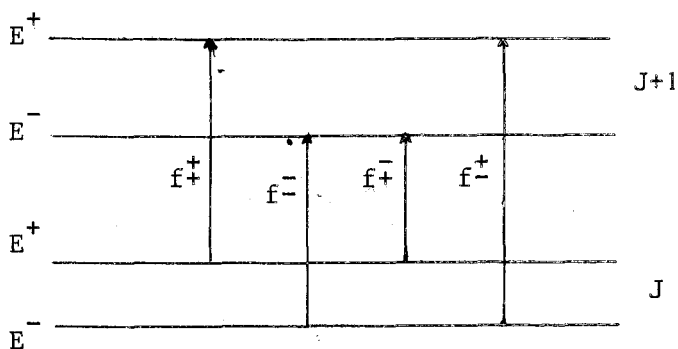
On montre facilement que $(E_4)_{RF} - E_6'^+$ ne subit qu'une variation de 3×10^{-4} par rapport à $E_4 - E_6'^+$, ce qui est négligeable dans le calcul de perturbation.

On calculera donc :

$$\frac{a^2}{E_4 - E_6'^+} = \frac{8(q_0^8)^2 [J(J+1)-20] [J(J+1)-30]}{4 x_{\ell\ell} + 20(B_V^{zz} - B_V^{xx}) - 24 B_V^{zz} \zeta_8} = \frac{2(q_0^8)^2 [J(J+1)-20] [J(J+1)-30]}{4 S' + T'}$$

que l'on reconnaît comme terme de perturbation dans l'expression de l'énergie (*) (appendice n° 3).

Dans le cas d'une résonance forte, le mélange des fonctions d'onde d'ordre zéro dans les états E^+ et E^- autorise les quatre transitions suivantes : $(E^+)_J \rightarrow (E^+)_{J+1}$, $(E^-)_J \rightarrow (E^-)_{J+1}$, $(E^+)_J \rightarrow (E^-)_{J+1}$ et $(E^-)_J \rightarrow (E^+)_{J+1}$ dont les fréquences sont respectivement f^+ , f^- , f^+ et f^- .



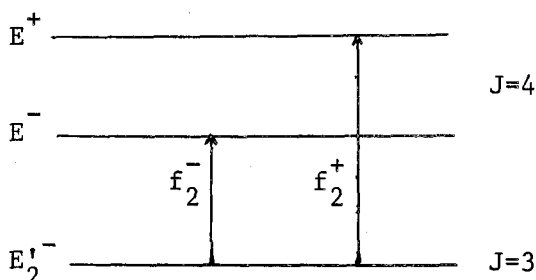
(*) Comme précédemment, dans les dénominateurs on confond B_e^{xx} et B_v^{xx} .

Les grandeurs relatives des niveaux E_4 et E_2^- ne sont pas connues avec suffisamment de précision pour qu'on puisse identifier a priori chacun des niveaux $(E_4)_{RF}$ et $(E_2^-)_{RF}$ avec E^+ ou E^- ($(E_4)_{RF}$ et $(E_2^-)_{RF}$ désignant les niveaux perturbés par la résonance forte.) On négligera donc au début le terme correctif sur $(E_4)_{RF}$, qui n'intervient d'ailleurs que pour $J \geq 6$.

On peut remarquer immédiatement que les courbes :

$\frac{f}{J+1}$ ($f = f_2^+, f_2^-, f_3^+, f_3^-$) en fonction de $(J+1)^2$ ne sont pas des droites, par suite de la présence des radicaux $\sqrt{\Delta_J}$ et $\sqrt{\Delta_{J+1}}$. Pour une valeur de J donnée, on a $E^+ - E^- = \sqrt{\Delta_J}$, et si l'on a $\sqrt{\Delta_{J+1}} > \sqrt{\Delta_J}$, ce qui est raisonnable (*), on a $f_2^- < f_2^+ < f_3^+ < f_3^-$, ce qui détermine les ordonnées relatives des courbes $\frac{f}{J+1}$ en fonction de $(J+1)^2$.

La transition $J = 3 \rightarrow 4$ constitue un cas particulier ; en effet dans $J=3$ le niveau E_4 n'existe pas et le niveau E_2^- n'est donc pas perturbé, tandis que pour $J=4$ interviennent les niveaux E^+ et E^- définis précédemment.



Deux transitions sont possibles : $(E_2'^-)_{J=3} \rightarrow (E^-)_{J=4}$ et $(E_2^-)_{J=3} \rightarrow (E^+)_{J=4}$, dont les fréquences respectives f_2^- et f_2^+ sont données par :

$$f_2^- = \left[\frac{E_2'^- + E_4}{2} \right]_{J+1} - \frac{\sqrt{\Delta_{J+1}}}{2} - (E_2'^-)_{J} \quad \text{et} \quad f_2^+ = \left[\frac{E_2^- + E_4}{2} \right]_{J+1} + \frac{\sqrt{\Delta_{J+1}}}{2} - (E_2^-)_{J}$$

On a $f_2^- < f_2^+$.

(*) On peut en effet montrer facilement que $\sqrt{\Delta_J}$ est une fonction croissante de J si $E_4 - E_2^-$ est inférieur à 6000 MHz environ, compte tenu des valeurs des constantes calculées sur les niveaux non affectés par la résonance.

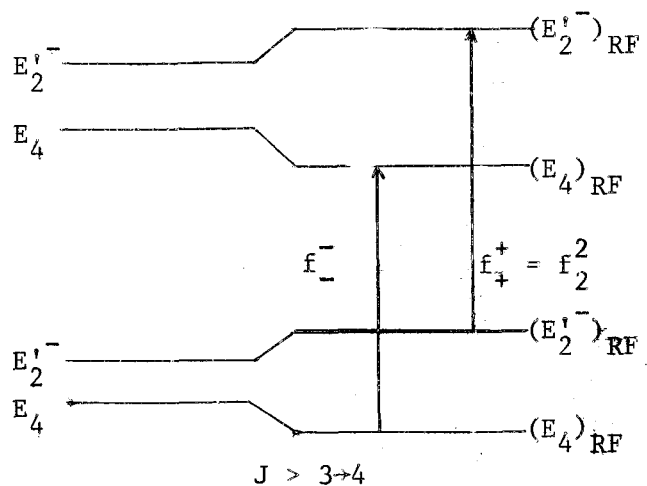
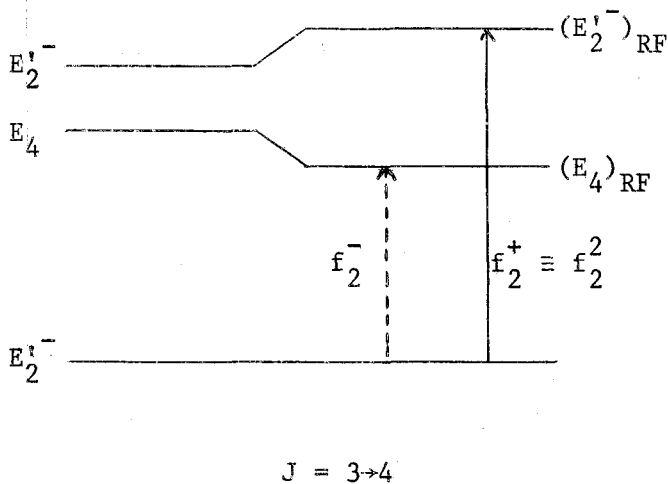
Identification

Parmi les réseaux de droites D (fig. B-III-5 et B-III-6) une correspondance a pu être établie entre la plupart des points et toutes les raies dont la fréquence se calcule suivant la formulation habituelle pour $v_8=2$ (B-III-2), tandis que certains points demeuraient non identifiés. Parmi ces derniers, certains se placent sur une courbe qui comporte ainsi un point pour chaque valeur de J à partir de $J = 3$ et passe par le point calculé $J = 2 \rightarrow 3$, $K = \pm 2$, $\ell = \bar{+}2$. On désignera par f_A les fréquences correspondant à ces points. D'autres points, également non identifiés, correspondent à des fréquences f_B supérieures à f_A .

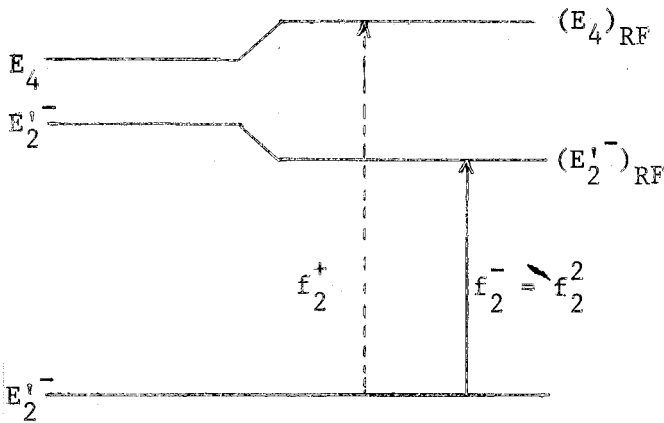
Les fréquences f_A et f_B sont de l'ordre de grandeur des fréquences des raies normales du spectre $v_8=2$, tandis que les intensités correspondantes sont également du même ordre que celles des raies normales, ce qui laisse prévoir que ces raies correspondent aux transitions obéissant aux règles de sélection normales, c'est-à-dire aux raies de fréquence f_-^- et f_+^+ , compte tenu du fait que l'ordre relatif E_4 et $E_2'^-$ reste certainement le même quelque soit J, la variation de $E_4 - E_2'^-$ avec J étant très faible. D'autre part, la résonance est suffisamment faible pour que les raies $\Delta K = \Delta \ell = 0$ soient d'intensité très supérieure aux autres.

Le cas particulier $J = 3 \rightarrow 4$ permet de connaître la disposition relative des niveaux E_4 et $E_2'^-$, et de là d'en déduire l'identification des raies de résonance.

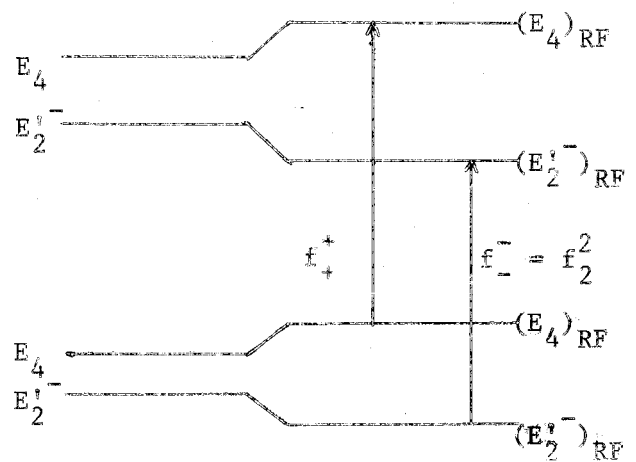
Deux cas peuvent se présenter en effet. Si $E_4 < E_2'^-$, on a $(E_4)_{RF} = E^-$ et $(E_2'^-)_{RF} = E^+$;



dans ce cas f_2^+ correspond à la transition normalement autorisée f_2^2 , qui est un cas particulier des raies f_2^2 pour les J plus élevés, raies qui dans ce cas sont les raies f_+^+ (cf. schéma). On peut d'ailleurs montrer facilement que la relation donnant f_2^+ se déduit, pour $J=3$, de celle donnant f_+^+ , si $E_4 < E_2'^-$. Le point $\frac{f_2^+}{J+1}$ correspondant devrait se situer sur la courbe $\frac{f_+^+}{J+1}$ en fonction de $(J+1)^{2^{J+1}}$, c'est-à-dire sur $\frac{f_B}{J+1}$.



$J = 3 \rightarrow 4$



$J > 3 \rightarrow 4$

Si inversement $E_4 > E_2'^-$, on a $(E_4)_{RF} = E_+^+$ et $(E_2')_{RF} = E_-^-$, et la transition normalement autorisée est $f_2^- = f_2^2$, mais f_2^2 correspond alors aux raies f_-^- (cf. schéma) ; donc dans ce cas la point $\frac{f_2^-}{J+1}$ se situe sur la courbe $\frac{f_A}{J+1}$. C'est ce cas qui est vérifié par l'expérience.

On a ainsi $E_4 > E_2'^-$ et $(E_4)_{RF} > (E_2')_{RF}$, et on identifie les raies $f_-^- = f_A$ aux raies $K = +2, \ell = +2 (f_2^2)$ et les raies $f_+^+ = f_B$ aux raies $K = +4, \ell = 0 (f_4^4)$.

Calcul des fréquences de résonance et résultats

Compte tenu des identifications précédentes, de l'expression de f_+^+ et f_-^- et du terme de perturbation sur E_4 dû au couplage avec E_6^+ , les fréquences des raies de résonance sont données par les formulations du tableau (B-III-9).

K = ±2, l = ±2

▲ J ≥ 3

$$f_2^2 = f_0 - \frac{1}{2} [\sqrt{\Delta_{J+1}} - \sqrt{\Delta_J}]$$

K = 4, l = 0

▲ J = 4 et J = 5

$$f_4^4 = f_0 + \frac{1}{2} [\sqrt{\Delta_{J+1}} - \sqrt{\Delta_J}]$$

▲ J ≥ 6

$$f_4^4 = f_0 + \frac{1}{2} [\sqrt{\Delta_{J+1}} - \sqrt{\Delta_J}] + \frac{8(q_0^8)^2 (J+1) [(J+1)^2 - 25]}{4 S' + T'}$$

avec $f_0 = 2(J+1) B_{v, l=0}^{xx} - 4(J+1)^3 D_J^e - 20(J+1) D_{JK}^e + 4(J+1) \gamma_{\lambda_8 \lambda_8} - 4(J+1) \eta_J^8$

et
$$\Delta_J = (E_4 - E_2^-)^2 + 32(q_0^8)^2 [J(J+1)-6] [J(J+1)-12]$$

$$= \left[12(B_v^{zz} - B_{v, l=0}^{xx}) - 8 B_e^{zz} \zeta_8 - 4 x_{\lambda_8 \lambda_8} + 16 \eta_K^8 - 240 D_K^e + 16 \gamma_{\lambda_8 \lambda_8} - 4 J(J+1) (\gamma_{\lambda_8 \lambda_8} + 3 D_{JK}^e - \eta_J^8) \right]^2 + 32(q_0^8)^2 [J(J+1)-6] [J(J+1)-12]$$

où l'on rappelle que l'on a posé :

$$S' = -B_e^{zz} + B_e^{xx} + B_e^{zz} \zeta_8$$

$$T' = -B_e^{zz} + B_e^{xx} + 2 B_e^{zz} \zeta_8 - x_{\lambda_8 \lambda_8}$$

Tableau B-III-9

Dans ces expressions interviennent des constantes déjà calculées avec précision à partir de toutes les raies non perturbées par la résonance : il s'agit de B_v^{xx} , D_J^e , D_{JK}^e , $\gamma_{\ell_8\ell_8}$, η_J^8 . D'autres constantes ne sont pas connues avec précision, comme B_e^{zz} et ζ_8 , et l'on a vu dans le calcul des raies non perturbées que différents couples de ces valeurs entraînaient des valeurs différentes de $x_{\ell_8\ell_8}$ et q_o^8 . Enfin certaines constantes sont inconnues : ce sont les constantes de vibration η_K^8 et $D_K^{e(*)}$, qui ne sont pas linéairement indépendantes dans la formule, et ne pourront donc être connues séparément.

A partir des fréquences expérimentales, nous avons effectué à l'aide des formules que nous avons établies une série de calculs de moindres carrés en prenant pour inconnue $X = \eta_K^8 - 15 D_K^e$, en donnant à $B_{v,\ell=0}^{xx}$, D_J^e , D_{JK}^e , $\gamma_{\ell_8\ell_8}$ et η_J^8 les valeurs déjà déterminées pour chacune des molécules et en prenant pour paramètres différents groupes des quatre valeurs liées de B_v^{zz} , ζ_8 , $x_{\ell_8\ell_8}$ et $|q_o^8|$ déterminées précédemment.

Ces calculs permettent d'obtenir une bonne concordance entre résultats expérimentaux et théoriques, ce qui confirme les identifications et justifie les formulations proposées.

Les tableaux (B-III-10) et (B-III-11) donnent pour chaque molécule les valeurs de la différence entre niveaux non perturbés $E_4 - E_2^-$ et de $\eta_K^8 - 15 D_K^e$ obtenues à partir de chaque groupe de constantes B_v^{zz} et ζ_8 associées à $x_{\ell_8\ell_8}$ et q_o^8 , ainsi que l'écart quadratique moyen entre fréquences expérimentales et fréquences théoriques. On remarque une variation de l'écart quadratique moyen suivant les valeurs de départ de B_e^{zz} et ζ_8 , ce qui permet un choix de ces valeurs ; les meilleures concordances entre expérience et théorie correspondent pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ à $B_e^{zz} = 152400$ MHz et $0,872 \leq \zeta_8 \leq 0,877$, pour $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ à $B_e^{zz} = 152400$ MHz et $\zeta_8 = 0,873$.

Les valeurs obtenues pour $E_4 - E_2^-$ et $\eta_K^8 - 15 D_K^e$ se situent dans les intervalles suivants (en mégahertz) pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$:

$$2600 - 0,996 J(J+1) \leq E_4 - E_2^- \leq 3300 - 0,996 J(J+1)$$

$$12 \leq \eta_K^8 - 15 D_K^e \leq 18$$

(*) Un calcul théorique de D_K^e effectué pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ par Nakagawa et Shimanouchi {29} donne $D_K^e = 3,057$ ou $3,144$ MHz suivant les valeurs des constantes de forces utilisées.

CH₃CN¹⁴ Résonance

B_e^{zz}	ζ_8	$x_{\lambda_8 \lambda_8}$	$ q_o^8 $	$E_4 - E_2'$	$\eta_K^8 - 15D_K$	Ecart quadra- tique moyen
149 400	0,867	160 677	4,5601	3067-0,9956J(J+1)	16	0,119
149 400	0,872	159 232	4,3968	2838 "	13	0,037
149 400	0,877	158 077	4,2271	2609 "	84	0,111
152 400	0,867	164 449	4,6450	3189 "	17	0,165
152 400	0,872	162 975	4,4815	2956 "	15	0,075
152 400	0,877	161 501	4,3118	2722 "	12	0,052
155 400	0,867	168 220	4,7284	3312 "	18	0,209
155 400	0,872	166 718	4,5647	3074 "	16	0,121
155 400	0,877	165 215	4,3948	2836 "	14	0,036

Tableau B-III-10



CH₃CN¹⁵ Résonance

B_e^{zz}	ζ_8	$x_{\lambda_8 \lambda_8}$	$ q_o^8 $	$E_4 - E_2^{1-}$	$n_K^8 - 15D_K$	Ecart quadratique moyen	
149 400	0,868	161 538	4,2680	1907-1,1076J(J+1)	25	0,176	
149 400	0,873	160 070	4,1170	1755	"	22	0,127
149 400	0,878	158 602	3,9603	1605	"	19	0,425
152 400	0,868	165 316	4,3460	1987	"	26	0,296
152 400	0,873	163 818	4,1947	1833	"	23	0,078
152 400	0,878	162 321	4,0378	1679	"	20	0,268
155 400	0,868	169 094	4,4226	2067	"	28	0,412
155 400	0,873	167 567	4,2710	1910	"	25	0,181
155 400	0,878	166 040	4,1139	1753	"	21	0,131

Tableau B-III-11



et pour $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$:

$$1600 - 1,108 J(J+1) \leq E_4 - E_2' \leq 2070 - 1,108 J(J+1)$$

$$19 \leq \eta_K^8 - 15 D_K^e \leq 28$$

Compte tenu des valeurs de $E_4 - E_2'$ calculées, on voit que le rapport $\frac{2|W|}{E_4 - E_2'}$ est de l'ordre de 30 % pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ et de 45 % pour $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$, ce qui explique l'effet important de résonance.

Les tableaux(B-III-12)et(B-III-13)donnent les valeurs obtenues pour les raies de résonance à partir de valeurs moyennes de B_e^{zz} et ζ_8 et font apparaître une diminution très importante des écarts entre fréquences expérimentales et fréquences théoriques par rapport aux écarts calculés à partir de la formulation habituelle de l'état $v_8=2$. On note évidemment un effet de résonance plus important pour $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ que pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$, dû à la valeur plus faible de l'écart des niveaux d'énergie correspondants.

3 - OBTENTION DE NOUVELLES CONSTANTES POUR $v_8 = 1$

La connaissance du coefficient η_J^8 grâce à l'étude de l'état $v_8=2$ permet d'obtenir pour l'état $v_8=1$ les valeurs des constantes B_v^{xx} et $|q_{12}^8|$ qui n'avaient pu être déterminées lors de l'interprétation de cet état excité. Ces constantes sont obtenues grâce aux relations suivantes :

$$\rho^* = - 2 D_{JK}^e + \eta_J^8 + 2 \frac{(q_o^8)^2}{B_e^{xx} - B_e^{zz} + B_e^{zz} \zeta_8} + 8 \frac{(q_{12}^8)^2}{B_e^{xx} - B_e^{zz} - 2B_e^{zz} \zeta_8}$$

$$B^* = B_v^{xx} - D_{JK}^e + \eta_J^8 + 12 \frac{(q_{12}^8)^2}{B_e^{xx} - B_e^{zz} - 2B_e^{zz} \zeta_8}$$

dans lesquelles on prend $B_e^{xx} \approx B^{xx*}$ dans les dénominateurs. On déduit pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ et $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ les valeurs :

	$\text{CH}_3\text{CN}^{14}$	$\text{CH}_3\text{CN}^{15}$
$B_v^{xx} (v_8=1)$	9226,430	8948,913
$ q_{12}^8 $	14,5	13,8

$\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ - $v_8=2$ Fréquence des raies de résonance

J	K	ℓ	f mes.	f calculée formule	$f_m - f_c$	f calculée résonance	$f_m - f_c$
3	± 2	$\bar{+}2$	74001,880	74001,380	0,500	74001,881	-0,001
4	± 4	0				92516,718	
4	± 2	$\bar{+}2$	92491,756	92490,351	1,405	92491,843	-0,087
5	± 4	0	111032,978	111036,239	-3,261	111032,925	0,053
5	± 2	$\bar{+}2$	110975,048	110971,740	3,308	110975,184	-0,136
6	± 4	0				129554,708	
6	± 2	$\bar{+}2$	129451,408	129444,030	7,378	129451,436	-0,028
7	± 4	0	148081,806	148097,143	-15,337	148081,900	-0,094
7	± 2	$\bar{+}2$	147920,982	147905,706	15,276	147920,949	0,033

Tableau B-III-12



$\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ - $v_8=2$ Fréquence des raies de résonance

J	K	ℓ	f mes.	f calculée formule	$f_m - f_c$	f calculée résonance	$f_m - f_c$
3	± 2	$\bar{+}2$	71774,943	71773,007	1,936	71775,111	-0,168
4	± 4	0				89742,476	
4	± 2	$\bar{+}2$	89704,484	89698,275	6,209	89704,531	-0,047
5	± 4	0				107708,783	
5	± 2	$\bar{+}2$	107625,654	107611,554	14,100	107625,645	0,009
6	± 4	0	125681,318	125710,035	-28,717	125681,305	0,013
6	± 2	$\bar{+}2$	125539,122	125510,446	28,676	125539,176	-0,054
7	± 4	0	143657,946	143712,761	-54,815	143658,040	-0,094
7	± 2	$\bar{+}2$	143447,264	143392,553	54,711	143447,274	-0,010

Tableau B-III-13



Les valeurs de B_v^{xx} pour $v=0$, $v_8=1$ et $v_8=2$ sont alors connues, et ceci permet le calcul de coefficients exprimant la variation de B avec le nombre quantique v suivant la loi :

$$(B-III-3) \quad B_v^{xx} = B_e^{xx} - \sum_s \alpha_s^x \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right) + \sum_{\substack{ss' \\ s < s'}} \gamma_{ss'}^x \left(v_s + \frac{g_s}{2}\right) \left(v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2}\right) + \sum_{\substack{tt' \\ t < t'}} \gamma_{tt'}^x \ell_t \ell_{t'} + \Delta B_e^{xx}$$

On obtient alors les relations :

$$\text{Pour } v=0, \ell_t=0 : B_0 = \delta - \alpha_8 + \sum_{s \neq 8} \gamma_{s8} \frac{g_s}{2} + \gamma_{88}$$

$$v_8=1, \ell_8=1 : B_1 = \delta - 2\alpha_8 + 2 \sum_{s \neq 8} \gamma_{s8} \frac{g_s}{2} + 4 \gamma_{88} + \gamma_{\ell_8 \ell_8}$$

$$v_8=2, \ell_t=0 : B_2 = \delta - 3\alpha_8 + 3 \sum_{s \neq 8} \gamma_{s8} \frac{g_s}{2} + 9 \gamma_{88}$$

$$\text{avec } \delta = B_e^{xx} - \sum_{s \neq 8} \alpha_s \frac{g_s}{2} + \sum_{\substack{ss' \\ s, s' \neq 8}} \gamma_{ss'} \frac{g_s}{2} \frac{g_{s'}}{2} + \Delta B_e^{xx}$$

On en déduit les valeurs suivantes des coefficients en mégahertz :

	$\text{CH}_3\text{CN}^{14}$	$\text{CH}_3\text{CN}^{15}$
δ	9170,71	8894,50
$\alpha_8^x - \sum_{s \neq 8} \gamma_{s8} \frac{g_s}{2}$	- 28,57	- 27,14
γ_{88}^{xx}	- 0,38	- 0,40

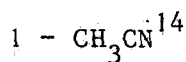
CHAPITRE IV

-:-

SPECTRES SECONDAIRES

-:-:-:-:-

Dans l'étude des deux isotopes de l'acétonitrile, nous avons relevé, outre les spectres dans l'état fondamental de vibration et dans les états excités $v_8 = 1$ et $v_8 = 2$, quelques spectres peu intenses. Parmi les raies observées, certaines nous ont permis d'obtenir de nouvelles constantes et des coefficients intéressants ; d'autres n'ont pu être identifiées.



Nous avons relevé, au-delà des spectres de $v_8 = 2$ des transitions $J = 4 \rightarrow 5$, $6 \rightarrow 7$ et $7 \rightarrow 8$, aux fréquences 92612,936 , 129654,876 et 148174,636 MHz, trois raies isolées extrêmement faibles, pour lesquelles nous avons pu tracer comme dans le cas de $v_8 = 2$ la courbe $\frac{f}{J+1}$ en fonction de $(J+1)^2$, qui est une droite D_1 de pente $-0,019419$ et d'ordonnée à l'origine 18523,074 MHz.

Chacune de ces raies correspond à la raie basse fréquence du doublet de type ℓ des états $\ell = \pm 1$ appartenant aux états de vibration excités par des quanta impairs, ici $v_8 = 3$.

La valeur $v_8 = 3$ autorise les valeurs $\ell = \pm 1$ et $\ell = \pm 3$; la matrice énergie, de rang $4(2J+1)$, comporte les mêmes types d'éléments diagonaux et non diagonaux que pour $v = 1$ et $v = 2$, auxquels s'ajoute cependant un élément de type $\langle \ell_t | \ell_t \pm 6 \rangle$ {17}.

Par un processus de diagonalisation analogue aux précédents, on obtient dans le cas $\ell_t = \pm 1$ la formulation suivante donnant la fréquence d'une transition $J \rightarrow J+1$:

$$f = 2(J+1) B_{v=3}^{xx} - 4(J+1)^3 D_J^e - 2(J+1) K^2 D_{JK}^e + 2(J+1) K \ell \eta_{tJ}$$

$$+ \frac{32(q_{12}^t)^2 (2K\ell+1)}{S} (J+1) + \frac{24 \left[q_{12}^t (2K\ell-1) + 2 d_{12}^{tt} \right]^2}{2T - S(2K\ell+1)} (J+1)$$

$$- \frac{12(q_0^t)^2 (J+1)}{2T' + S'(K\ell-1)} \left[(K\ell+1)^2 - (J+1)^2 \right]$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} + \frac{16(q_o^t)^2(J+1)}{S'(K\ell-1)} \left[(K\ell-1)^2 - (J+1)^2 \right] & \text{si } K\ell \neq 1 \\ \pm 8|q_{\text{eff}}^8|(J+1) & \text{si } K\ell = 1 \end{array} \right.$$

où S, S', T, T' ont été définis précédemment. On peut montrer que, de même que pour $v_8=2$, les termes en q_{12}^8 et d_{12}^{88} sont négligeables et la fréquence des raies de doublet s'écrit :

$$(B-IV-1): f = 2(J+1) B_{v=3}^{xx} - 4(J+1)^3 D_J^e - 2(J+1) D_{JK}^e + 2(J+1)\eta_J^8 - \frac{6(q_o^8)^2}{T'} (J+1) \left[4 - (J+1)^2 \right] \pm 8|q_{\text{eff}}^8|(J+1)$$

$|\ell|=1$

La pente de la droite D_1 a pour expression : $p = -4 D_J^e + \frac{6(q_o^8)^2}{T'}$, et si l'on prend pour D_J^e , $|q_o^8|$ et T' les valeurs obtenues pour $v_8=2$, la valeur calculée est égale à la valeur expérimentale (-0,019419).

L'ordonnée à l'origine de la droite D_1 s'écrit :

$$2 B_{v=3}^{xx} - 2 D_{JK}^e + 2 \eta_J^8 - \frac{24(q_o^8)^2}{T'} - 8|q_{\text{eff}}^8| = 18523,074$$

$(v=3)$

D'après la relation (B-III-3), on a pour $v_8=3$, $|\ell_t|=1$:

$$(B-IV-2) B_{v=3} = \delta - 4\alpha_8 + 4 \sum_{s \neq 8} \gamma_{s8} \frac{g_s}{2} + 16 \gamma_{88} + \gamma_{\ell_8 \ell_8}$$

$|\ell|=1$

où les valeurs de δ , $\alpha_8 - \sum_s \gamma_{s8} \frac{g_s}{2}$, γ_{88} et $\gamma_{\ell_8 \ell_8}$ sont connues. On tire

$$B_{v=3} = 9279,02 \text{ MHz, valeur qui n'est pas suffisamment précise pour qu'on } |\ell|=1$$

puisse en déduire une valeur très significative de $|q_{\text{eff}}^{v=3}|$. On obtient

$$|q_{\text{eff}}^{v=3}| = 4,35 \text{ MHz, ce qui est tout à fait raisonnable.}$$

D'autre part, nous avons relevé, aux environs de 143 GHz, fréquence pour laquelle le spectromètre vidéo possède une grande sensibilité, trois groupes de raies très faibles.

Le premier spectre, observé autour de 146 GHz et dont nous avons pu observer également les raies dans la transition $J = 6 \rightarrow 7$, correspond à l'état excité de vibration non dégénérée $v_4=1$ ($\nu_4 = 920 \text{ cm}^{-1}$) de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$, pour lequel Coles, Good et Hughes {64} donnent la valeur $\alpha_4 = 46,3 \text{ MHz}$. Les fréquences mesurées pour les transitions $J = 6 \rightarrow 7$ et $J = 7 \rightarrow 8$ sont données dans l'appendice n° 12.

A partir de ces mesures, nous avons pu obtenir les valeurs suivantes des constantes :

$$B_{v_4=1}^{\text{xx}} = 9152,656 \pm 0,035 \text{ MHz}$$

$$D_J^e = 0,0039 \pm 0,0003 \text{ MHz}$$

$$D_{JK}^e = 0,1846 \pm 0,0002 \text{ MHz}$$

On en déduit, en négligeant les termes en γ_{ss} , : $\alpha_4 \approx 46,2 \text{ MHz}$.

Le second groupe de raies observé est un spectre très faible groupé autour des raies très intenses de la transition $J=7 \rightarrow 8$ pour l'état fondamental de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$.

Parmi ces raies, dont les fréquences sont données dans l'appendice N° 13, nous avons pu identifier celles de $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{C}^{13}\text{N}^{14}$ en abondance naturelle. Gordy et coll. {30} donnent la valeur $B_0^{\text{xx}} = 9198,28 \text{ MHz}$ à partir de mesures faites sur un produit enrichi. En négligeant la structure quadripolaire, nous avons pu obtenir les valeurs :

$$B_0^{\text{xx}} - 128 D_J^e = 9193,862 \pm 0,007 \text{ MHz}$$

$$D_{JK}^e = 0,1762 \pm 0,0002 \text{ MHz}$$

Parmi les autres raies du groupe, qui n'ont pu être identifiées, certaines correspondent probablement à l'état excité de vibration dégénérée $v_7=1$ ($\nu_7 = 1041 \text{ cm}^{-1}$) de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$

Enfin un troisième spectre a pu être observé autour de 142 900 MHz. Il se présente sous la même forme que le groupe de raies $v = 0$, $J = 7 \rightarrow 8$, avec une intensité beaucoup plus faible. Il a pu être identifié comme correspondant à la transition $J = 7 \rightarrow 8$ de l'isotope $\text{C}^{13}\text{H}_3\text{C}^{12}\text{N}^{14}$ dans son abondance naturelle, qui n'est que de 1,1 %, ceci grâce à la valeur de

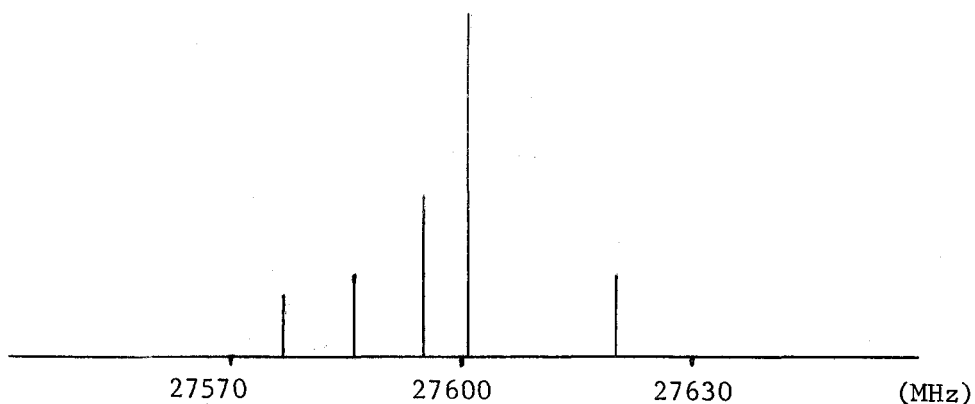
$B_0^{xx} = 8933,15$ MHz donnée par Coles, Good et Hughes {64}. Les fréquences mesurées sont reportées dans l'appendice n°13, et nous avons pu déduire, en négligeant la structure quadripolaire faible pour cette transition, les valeurs :

$$B_0^{xx} - 128 D_J^e = 8932,850 \pm 0,004 \text{ MHz}$$

$$D_{JK}^e = 0,1679 \pm 0,0002 \text{ MHz}$$

Outre ces spectres visibles en spectrométrie vidéo, nous avons pu observer à l'aide du spectromètre Hughes et Wilson de nombreuses raies très peu intenses autour des transitions $J = 0 \rightarrow 1$ et $1 \rightarrow 2$. La fréquence de ces raies faibles et larges, a simplement été repérée {65}.

Observé en spectrométrie Stark également, un spectre intéressant qui demeure inexpliqué a été observé dans une région dont la fréquence coïncide avec $3 B_0^{xx} = 27596,7$ MHz.



Aucune des hypothèses envisagées pour l'interprétation de ce spectre n'a pu être retenue {65}.

2 - CH₃CN¹⁵

Pour la transition $J = 7 \rightarrow 8$, nous avons mesuré, de même que pour CH₃CN¹⁴, une raie appartenant au spectre de l'état excité $v_8 = 3$, à la fréquence 143724,966 MHz. Il s'agit d'une raie de doublet ℓ , dont la fréquence peut être calculée grâce à la formulation (B-IV-1). La valeur de B_v^{xx} peut être calculée pour $v_8 = 3$ $|\ell|=1$, grâce à la relation (B-IV-2) ; on obtient

$B_{v=3}^{xx} = 8996,80 \text{ MHz}$; si on prend pour valeur des autres constantes D_J^e ,
 $|\ell|=1$

$D_{JK}^e, \eta_J^8, |q_0^8|$, celles obtenues pour $v_8 = 2$, on obtient alors $|q_{\text{eff}}^{v=3}| = 3,41$,
 valeur peu significative par suite du manque de précision sur B_v .

D'autre part, nous avons relevé parmi les raies de la transition $J = 7 \rightarrow 8$ plusieurs spectres très peu intenses. Afin d'identifier ces spectres, et en particulier afin de savoir s'ils sont susceptibles de correspondre à des composés de substitution isotopique du carbone, il convient d'effectuer un calcul préliminaire comparant les molécules de $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$ et $\text{CH}_3 \text{CN}^{15}$ grâce à la formule de Kraitchman {66}, en admettant que les distances interatomiques ne varient pas dans la substitution isotopique.

La variation de moment d'inertie principal ΔI_B suivant un axe perpendiculaire à l'axe de la molécule lors d'une substitution isotopique sur un atome de masse m porté par l'axe de la molécule est donné par la relation :

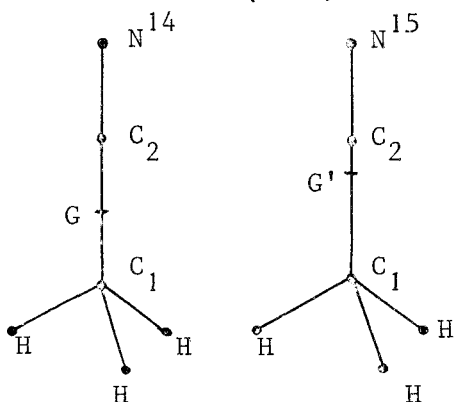
$$r^2 = \frac{M + \Delta m}{M \Delta m} \Delta I_B$$

où r désigne la distance de l'atome considéré au centre de gravité initial G , Δm la variation de masse de cet atome, M la masse totale de la molécule initiale.

Un premier stade du calcul consiste à calculer le déplacement du centre de gravité quand on passe de la molécule de $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$ à la molécule de $\text{CH}_3 \text{CN}^{15}$; le passage de N^{14} à N^{15} donne :

$(GN^{14})^2 = r_N^2 = \frac{M + \Delta m}{M \Delta m} \Delta I_B$, tandis que l'opération inverse donne :

$(G'N^{15})^2 = r'_N{}^2 = \frac{M}{(M + \Delta m) \Delta m} \Delta I_B$, où M désigne la masse de $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$.



A partir des valeurs de B_0^{xx} de $\text{CH}_3 \text{CN}^{14}$ et $\text{CH}_3 \text{CN}^{15}$, on obtient grâce aux relations précédentes :

$$G = r_N - r'_N = 0,031401 \text{ \AA}$$

En appliquant la relation de Kraitchman à la substitution d'un atome de C^{13} à l'atome de carbone C_1^{12} du groupement méthyle dans la molécule de CH_3CN^{14} , on obtient $C_1G = r_c = 1,291656 \text{ \AA}$; la substitution de ce même atome de carbone dans la molécule de CH_3CN^{15} donne :

$$(C_1G')^2 = (C_1G + \Delta G)^2 = (r'_c)^2 = \frac{M + \Delta m}{M \Delta m} \Delta I_B, \text{ où } M \text{ désigne cette fois}$$

la masse de $C^{12}H_3C^{12}N^{15}$, et ΔI_B la variation de I_B quand on passe de $C^{12}H_3C^{12}N^{15}$ à $C^{13}H_3N^{15}$, d'où l'on déduit :

$$\Delta B_{O(C_1 \rightarrow C^{13})}^{xx} = - \frac{8\pi^2}{h} (B_O)_{C_{12}}^2 \Delta I_B = -270,2 \text{ MHz}$$

La valeur de B_O^{xx} pour $C^{13}H_3C^{12}N^{15}$ devient alors (*) $B_O^{xx} = 8922,0 - 270,2 = 8651,8 \text{ MHz}$

Le même calcul effectué à propos de la substitution de l'atome de carbone C_2 lié à l'atome d'azote donne pour la molécule $C^{12}H_3C^{13}N^{15}$:
 $B_O^{xx} = 8922,0 - 2,9 = 8919,1 \text{ MHz}$.

Nous avons relevé un premier spectre très faible autour de 142000 MHz, se présentant sous la même forme que celui d'une transition $J = 7 \rightarrow 8$ dans un état fondamental ou excité de vibration non dégénéré ; les fréquences sont données dans l'appendice n° 14, et nous en avons déduit les constantes suivantes :

$$B_v^{xx} - 128 D_J^e = 8878,323 \pm 0,005 \text{ MHz}$$

$$D_{JK}^e = 0,1733 \pm 0,002 \text{ MHz}$$

Ce spectre a pu être identifié comme appartenant à l'état excité $v_4 = 1$ de CH_3CN^{15} .

(*) Il faudrait en toute rigueur tenir compte des corrections de Costain {67}. Leur incidence serait faible et nous les avons négligées.

On a en effet, d'après Nielsen {68}, la relation :

$$\frac{\alpha_4(N^{15})}{\alpha_4(N^{14})} \approx \frac{\nu_4(N^{14})}{\nu_4(N^{15})} \times \frac{(B_o^{xx})^2(N^{15})}{(B_o^{xx})^2(N^{14})} \approx \frac{(B_o^{xx})^2(N^{15})}{(B_o^{xx})^2(N^{14})}$$

où ν_4 désigne la fréquence de vibration donnée par l'infrarouge pour les molécules de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ et $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ désignées ici par (N^{14}) et (N^{15}) .

On obtient par cette relation $\alpha_4(N^{15}) = 43,5$ MHz, valeur voisine de la valeur 44 MHz obtenue à partir de B_o^{xx} et B_v^{xx} en négligeant D_J et γ_{ss} .

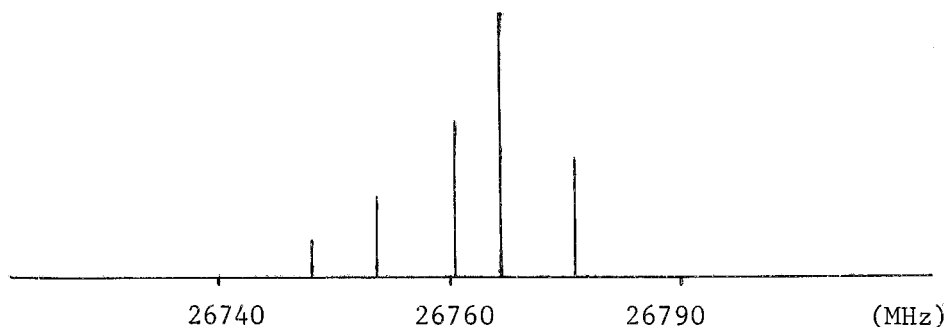
Outre deux raies isolées non identifiées encadrant le spectre $\nu_4 = 1$, nous avons mesuré quelques raies très faibles de la transition $J = 7 \rightarrow 8$ autour de celles de l'état fondamental, dont la fréquence est donnée dans l'appendice n° 15. Les fréquences de certaines de ces raies suivent la loi de variation en K^2 des raies de l'état fondamental, et nous avons pu attribuer à ce spectre, grâce à une détermination graphique (fig. B-IV-1), les valeurs suivantes des constantes :

$$B_o^{xx} - 128 D_J^e = 8918,76 \pm 0,04 \text{ MHz}$$

$$D_{JK}^e = 0,169 \pm 0,002 \text{ MHz}$$

La valeur de B_o^{xx} obtenue, si on admet que D_J^e est négligeable, correspond à celle calculée pour $\text{C}^{12}\text{H}_3\text{C}^{13}\text{N}^{15}$.

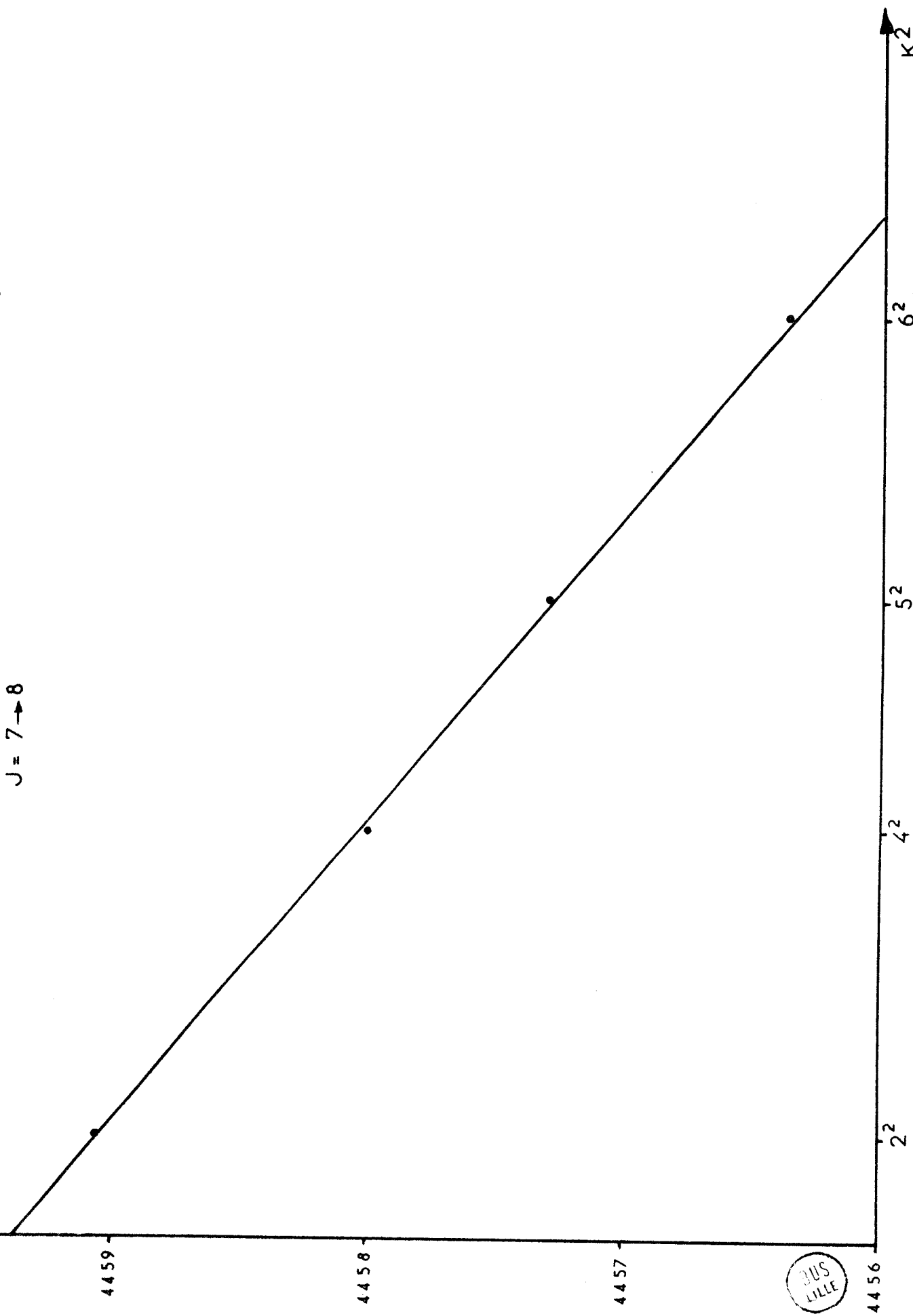
D'autre part, nous avons pu observer en spectrométrie Stark le même type de spectres que ceux observés pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$, et en particulier un spectre qui, comme pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$, se situe à la fréquence $3 B_o^{xx} = 26766$ MHz et demeure également inexpliqué {65}.



f mes.
32

$C^{12} H_3 C^{13} N^{15}$
 $J = 7 \rightarrow 8$

Fig: B-IV.1.



BUS
LILLE

L'ensemble des constantes de rotation et de rotation-vibration obtenues pour $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$, $\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ ainsi que certains de leurs isotopes en C^{13} est donné dans l'appendice n° 16.

CONCLUSION

-:-

L'ensemble de notre étude de l'interaction rotation-vibration dans le spectre de rotation de l'acétonitrile révèle une très bonne concordance entre résultats expérimentaux et résultats théoriques.

Du point de vue expérimental, ce fait confirme la précision des mesures de fréquence effectuées, compte tenu de la sensibilité de notre appareillage qui nous a permis en particulier l'observation d'un spectre complet d'un état excité $v_E = 2$.

Du point de vue théorique, la validité de l'ensemble des formulations utilisées se trouve justifiée. En particulier la classification générale adoptée au départ semble s'adapter au cas des deux molécules étudiées ; il convient cependant de noter une légère variation du coefficient D_{JK} décelée dans l'état excité $v_4 = 1$ par rapport à l'état $v = 0$, variation dont l'ordre de grandeur, d'après la classification, est tel qu'elle ne devrait être mise en évidence que pour des valeurs de J plus élevées, ainsi qu'un écart entre fréquences expérimentales et fréquences théoriques tendant à devenir supérieur à l'erreur expérimentale pour nos valeurs les plus élevées de K dans l'état excité $v_8 = 2$.

L'étude approfondie du spectre de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$ dans l'état $v_8 = 1$ nous a permis de déceler l'influence de la perturbation quadripolaire, et grâce à la nouvelle correction quadripolaire calculée par G. Tarrago et S. Maes pour le cas des états excités des molécules de symétrie C_{3v} , les premières difficultés d'interprétation du spectre ont pu être levées.

D'autre part, l'identification d'un spectre de rotation d'un état excité $v_E = 2$ a pour la première fois été réalisée. Cette identification a été obtenue par un procédé original, basé sur les résultats expérimentaux et pratiquement indépendant de la formulation utilisée ; ce procédé peut se généraliser à d'autres études de spectres, et en particulier peut permettre, grâce aux tracés de courbes, de déterminer, outre l'identification, la forme analytique approchée de la dépendance en J , K et l ainsi que ses coefficients numériques, même dans le cas où la formulation correspondante n'est pas établie.

.../...

A P P E N D I C E S

-:-

Contributions à la matrice H^+ pour J et K faibles

Opérateur	Elément	diag.		non diag.					
		k=n	n	n'	k				
							déd.	Rf.	RAF
H_0	$\left\{ \begin{array}{l} r^2 \\ p^2 \end{array} \right.$	$\langle - - \rangle$	0						
		$\langle - - \rangle$	2						
h'_1	r^2_p	$\langle - - \rangle$	2						
h^+_2	$\left\{ \begin{array}{l} r^4 \\ r^2_p^2 \\ r^2_p^2 \\ r^2_p^2 \\ p^4 \\ p^4 \end{array} \right.$	$\langle - - \rangle$	2						
		$\langle - - \rangle$	4						
		$\langle k, l_t K^+ - 1, l_t^+ - 2 \rangle$		4			6	4	
		$\langle K, l_t K^+ - 2, l_t^+ - 2 \rangle$		4		4	6	4	
		$\langle K K^+ - 3 \rangle$	6	6					6
h^+_3	$\left\{ \begin{array}{l} r^4_p \\ r^4_p \\ r^2_p^3 \\ r^2_p^3 \end{array} \right.$	$\langle - - \rangle$	4						
		$\langle K, l_t K^+ - 1, l_t^+ - 2 \rangle$		4	4	6	4		
		$\langle K K^+ - 3 \rangle$	6	6				6	
h^+_4	$\left\{ \begin{array}{l} r^6 \\ r^6 \\ r^2 \\ r^4_p^2 \\ r^4_p^2 \\ r^4_p^2 \\ r^4_p^2 \\ p^2 \end{array} \right.$	$\langle - - \rangle$	4						
		$\langle l_t l_t^+ - 6 \rangle$		4		4	6		
		$\langle - - \rangle$	4						
		$\langle - - \rangle$	6						
		$\langle K, l_t K^+ - 1, l_t^+ - 2 \rangle$		6	4			6	
		$\langle K, l_t K^+ - 1, l_t^+ - 4 \rangle$		6				6	
		$\langle K, l_t K^+ - 2, l_t^+ - 2 \rangle$		6	4	6		6	
$\langle K, l_t K^+ - 2, l_t^+ - 4 \rangle$		6		6		6			
h^+_5	$\left\{ \begin{array}{l} r^6_p \\ r^6_p \\ r^6_p \\ r^2_p \end{array} \right.$	$\langle - - \rangle$	6						
		$\langle K, l_t K^+ - 1, l_t^+ - 2 \rangle$		6	4			6	
		$\langle K, l_t K^+ - 1, l_t^+ - 4 \rangle$		6				6	
		$\langle - - \rangle$	6						



APPENDICE n° 2

Contribution diagonale à l'Energie

$$J=K \approx 1$$

Ordre de contribution à l'énergie.

Le détail des différents termes est donné page suivante.

	0	2	4	6
$\frac{E_v}{h}$	x	x	x	
$+ J (J+1) B_v^{xx}$		x	x	x
$+K^2 (B_v^{zz} - B_v^{xx})$		x	x	x
$- J^2 (J+1)^2 D_J^e$				x
$- J (J+1) K^2 D_{JK}^e$				x
$- K^4 D_K^e$				x
$- 2 \sum_t K \ell_t (\zeta_t B^{zz})_v$		x	x	x
$+ \sum_t J (J+1) K \ell_t \eta_J^t$				x
$+ \sum_t K^3 \ell_t \eta_K^t$				x



APPENDICE n° 2 bis

Expression des termes diagonaux de l'énergie

$\frac{E_v}{h}$	<p>(o) $\sum_s (v_s + \frac{g_s}{2}) \omega_s$</p> <p>(2) $\sum_{\substack{ss' \\ s \leq s'}} (v_s + \frac{g_s}{2}) (v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2}) x_{ss'} + \sum_{\substack{tt' \\ t \leq t'}} l_{tt'}$</p> <p>(4) $\sum_{\substack{ss's'' \\ s \leq s' \leq s''}} (v_s + \frac{g_s}{2}) (v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2}) (v_{s''} + \frac{g_{s''}}{2}) y_{ss's''}$</p> <p>$+ \sum_{\substack{stt' \\ t \leq t'}} (v_s + \frac{g_s}{2}) l_{tt'} y_{s \ell_{tt'}} + \sum_s (v_s + \frac{g_s}{2}) \Delta \omega_s$</p>
B_v^{ii} <i>i=x,y,z</i>	<p>(2) B_e^{ii}</p> <p>(4) $-\sum_s (v_s + \frac{g_s}{2}) \alpha_s^i$</p> <p>(6) $\sum_{\substack{ss' \\ s \leq s'}} (v_s + \frac{g_s}{2}) (v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2}) \gamma_{ss'}^i + \sum_{\substack{tt' \\ t \leq t'}} l_{tt'} \gamma_{\ell_{tt'}}^i + \Delta B_e^{ii}$</p>
$(\zeta_t^{zz})_v$	<p>(2) $\zeta_t^z B_e^{zz}$</p> <p>(4) $-\frac{1}{2} \sum_s (v_s + \frac{g_s}{2}) \eta_{ts}$</p> <p>(6) $-\sum_{\substack{ss' \\ s \leq s'}} (v_s + \frac{g_s}{2}) (v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2}) \xi_{ss'}^t - \sum_{\substack{t't'' \\ t \leq t' \leq t''}} l_{t't''} \xi_{\ell_{t't''}}^t + \Delta (\zeta_t^z B_e^{zz})$</p>



APPENDICE n° 3

Energie de rotation-vibration dans un état $v=0$

pour $J=K=1$

	0	2	4	6
$\frac{E_v}{h}$	x	x	x	
$+ J(J+1) B_v^{xx}$		x	x	x
$+ K^2 (B_v^{zz} - B_v^{xx})$		x	x	x
$- J^2 (J+1)^2 D_J^e$				x
$- J (J+1) K^2 D_{JK}^e$				x
$- K^4 D_K^e$				x



Energie de rotation vibration dans un état

$$\underline{v_t=1, |\ell_t|=1}$$

pour J=K=1

$$\begin{aligned} & \frac{E_v}{h} \\ + & J(J+1)B_v^{xx} \\ + & K^2 (B_v^{zz} - B_v^{xx}) \\ - & 2K\ell_t (\zeta_t B^{zz})_v \\ - & J^2 (J+1)^2 D_J^e \\ - & J(J+1)K^2 D_{JK}^e \\ - & K^4 D_K^e \\ + & J(J+1)K\ell_t \eta_J^t \\ + & K^3 \ell_t \eta_K^t \\ - & \frac{4 (2K\ell_t + 1) [J(J+1) - K\ell_t (K\ell_t + 1)] (q_{12}^t)^2}{B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2 B_e^{zz} \zeta_t} \end{aligned}$$

si $K\ell_t=1$: $\frac{1}{2} J(J+1) q_{eff}^t$

si $K\ell_t \neq 1$: $+\frac{[J(J+1) - K\ell_t - 1] [J(J+1) - (K\ell_t - 1)(K\ell_t - 2)]}{(K\ell_t - 1) (B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz} \zeta_t)} (q_s^t)^2$

	0	2	4	6
$\frac{E_v}{h}$	x	x	x	
$J(J+1)B_v^{xx}$		x	x	x
$K^2 (B_v^{zz} - B_v^{xx})$		x	x	x
$2K\ell_t (\zeta_t B^{zz})_v$		x	x	x
$J^2 (J+1)^2 D_J^e$				x
$J(J+1)K^2 D_{JK}^e$				x
$K^4 D_K^e$				x
$J(J+1)K\ell_t \eta_J^t$				x
$K^3 \ell_t \eta_K^t$				x
$4 (2K\ell_t + 1) [J(J+1) - K\ell_t (K\ell_t + 1)] (q_{12}^t)^2$				x
si $K\ell_t=1$: $\frac{1}{2} J(J+1) q_{eff}^t$			x	x
si $K\ell_t \neq 1$: $+\frac{[J(J+1) - K\ell_t - 1] [J(J+1) - (K\ell_t - 1)(K\ell_t - 2)]}{(K\ell_t - 1) (B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz} \zeta_t)} (q_s^t)^2$				x



Energie de rotation-vibration dans un état $v_t = 2, \lambda_t = 0$
pour $J=K=1$

$$\begin{aligned}
 & \frac{E_v}{h} \\
 & + J(J+1) B_v^{xx} \\
 & + K^2 (B_v^{zz} - B_v^{xx}) \\
 & - J^2 (J+1)^2 D_J^e \\
 & - J(J+1) K^2 D_{JK}^e \\
 & - K^4 D_K^e
 \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\lambda_t=2, -2} \frac{2 \left[4J(J+1) - K\lambda_t(K\lambda_t - 2) \right] \left[q_{12}^t (K\lambda_t - 1) + d_{12}^{tt} \right]^2}{(K\lambda_t - 1) (B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2B_e^{zz} \zeta_t) - 2B_e^{zz} \zeta_t^{-4x} \lambda_t \ell_t}$$

$$- \sum_{\lambda_t=2, -2} \frac{\left[4J(J+1) - K\lambda_t(K\lambda_t + 2) \right] \left[4J(J+1) - (K\lambda_t + 2)(K\lambda_t + 4) \right] (q_{10}^t)^2}{4 (K\lambda_t + 2) (B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz} \zeta_t) - 8B_e^{zz} \zeta_t + 8x \lambda_t \ell_t}$$

0	x					
2	x	x	x			
4	x	x	x			
6				x		x



APPENDICE n° 3

Energie de rotation-vibration dans un état $v_t = 2, |\ell_t| = 2$ pour $J \approx K \approx 1$

	0	2	4	6
$\frac{E_v}{h}$	X	X	X	
+ $J(J + 1) B_v^{xx}$		X	X	X
+ $K^2 (B_v^{zz} - B_v^{xx})$		X	X	X
- $2 K \ell_t (\zeta_t B^{zz})_v$		X	X	
- $J^2 (J + 1)^2 D_J^e$				X
- $J (J + 1) K^2 D_{JK}^e$				X
- $K^4 D_K^e$				X
+ $J(J + 1) K \ell_t \eta_J^t$				X
+ $K^3 \ell_t \eta_K^t$				X
▲ Si $K \ell_t \neq -2$:				X
				X
▲ Si $K \ell_t \neq 4$:				X
				X
▲ Si $K \ell_t = -2$:				X
				X
▲ Si $K \ell_t = 4$:				X
				X



Vibrations fondamentales de $\text{CH}_3\text{CN}^{14}$

ν_1	(A ₁)	2954 cm ⁻¹	C - H	valence
ν_2	(A ₁)	2267 cm ⁻¹	C \equiv N	valence
ν_3	(A ₁)	1385 cm ⁻¹	C H ₃	déformation
ν_4	(A ₁)	920 cm ⁻¹	C - C	valence
ν_5	(E)	3009 cm ⁻¹	C - H	valence
ν_6	(E)	1453 cm ⁻¹	C H ₃	déformation
ν_7	(E)	1041 cm ⁻¹	C H ₃	balancement
ν_8	(E)	362 cm ⁻¹	C -C \equiv N	déformation

APPENDICE n° 5

Table de caractères du groupe C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1 ; z$	1	1	1
A_2	1	1	-1
$E ; x, y$	2	-1	0



APPENDICE n° 6

CH₃ CN¹⁵ - ETAT FONDAMENTAL

J	K	f. mesurées (MHz)	f. calculées	f ₁ - f _c
0 → 1	0	17 844,17	17 844,068	0,10
1 → 2	0	35 688,077 ± 0,030	35 688,050	0,027
	1	35 687,368 "	35 687,375	- 0,007
2 → 3	0	53 531,916 ± 0,060	53 531,861	0,055
	1	53 530,884 "	53 530,849	0,035
	2	53 527,874 "	53 527,813	0,061
3 → 4	0	71 375,447 ± 0,030	71 375,415	0,032
	1	71 374,068 "	71 374,066	0,002
	2	71 370,028 "	71 370,018	0,010
	3	71 363,256 "	71 363,272	- 0,016
4 → 5	0	89 218,700 ± 0,060	89 218,628	0,072
	1	89 216,972 "	89 216,942	0,030
	2	89 211,974 "	89 211,882	0,092
	3	89 203,406 "	89 203,449	- 0,043
	4	89 191,592 "	89 191,643	- 0,051
5 → 6	0	107 061,41 ± 0,09	107 061,41	0,00
	1	107 059,34 "	107 059,39	- 0,05
	2	107 053,27 "	107 053,32	- 0,05
	3	107 043,14 "	107 043,20	- 0,06
	4	107 028,94 "	107 029,03	- 0,09
	5	107 010,77 "	107 010,82	- 0,05
6 → 7	0	124 903,658 ± 0,060	124 903,69	- 0,03
	1	124 901,292 "	124 901,33	- 0,04
	2	124 894,254 "	124 894,24	0,01
	3	124 882,408 "	124 882,44	0,03
	4	124 865,860 "	124 865,91	0,05
	5	124 844,600 "	124 844,66	- 0,06
	6	124 818,664 "	124 818,68	- 0,02



J	K	f. mesurées (MHz)	f. calculées	$f_m - f_c$
7 → 8	0	142 745,356 ± 0 060	142 745,36	0,00
	1	142 742,670 "	142 742,66	0,01
	2	142 734,570 "	142 734,57	0,00
	3	142 721,098 "	142 721,07	0,03
	4	142 702,180 "	142 702,18	0,00
	5	142 677,884 "	142 677,90	- 0,02
	6	142 648,234 "	142 648,21	0,02
	7	142 613,210 "	142 613,13	0,08
11 → 12	4	214 039,64 ± 0 09	214 039,60	0,04

ECART QUADRATIQUE MOYEN : 0,043



APPENDICE n° 7

CH₃ CN¹⁴ - ETAT FONDAMENTAL

	K	F	Fréquences mesurées (MHz)	Fréquences calculées	f _m - f _c
J = 0 → 1	0	1 → 0	18 399,98 * ± 0,050	18 399,919	0,06
	0	1 → 2	18 398,12 *	18 397,993	0,13
	0	1 → 1	18 396,85 *	18 396,709	0,14
J = 1 → 2	0	1 → 1	36 797,574 ± 0,030	36 797,606	- 0,032
	1	0 → 1	36 796,344	36 796,363	- 0,019
	0	2 → 3	36 795,563	36 795,558	- 0,005
	0	1 → 2		36 795,466	- 0,097
	1	2 → 3	36 795,013	36 795,018	- 0,005
	0	0 → 1	36 794,323 *	36 794,396	- 0,073
	1	2 → 2		36 794,330	- 0,007
	0	2 → 2		36 794,182	0,141
	1	1 → 2	36 793,739	36 793,688	0,051
J = 2 → 3	0	3 → 4	55 193,026 ± 0,060	55 193,022	0,004
	0	2 → 3		55 192,970	0,056
	1	3 → 4	55 192,042	55 192,024	0,018
	1	1 → 2		55 192,016	0,026
	1	2 → 3	55 191,662	55 191,641	0,021
	2	1 → 2	55 189,822	55 189,795	0,027
	2	3 → 4	55 189,062	55 189,030	0,032
	2	2 → 3	55 187,702	55 187,655	0,047
J = 3 → 4	0	4 → 5	73 590,207 ± 0,030	73 590,234	- 0,027
	1	4 → 5	73 588,764	73 588,849	- 0,085
	2	4 → 5	73 584,748	73 584,696	0,052
	2	2 → 3		73 584,846	- 0,088
	2	3 → 4	73 584,101	73 584,112	- 0,011
	3	2 → 3	73 578,256	73 578,266	- 0,010
	3	4 → 5	73 577,768	73 577,773	- 0,005
	3	3 → 4	73 576,501	73 576,500	0,001



	K	F	fréquences mesurées (MHz)	fréquences calculées	$f_m - f_c$
J = 4 → 5	0	5 → 6	91 987,054 ± 0,0060	91 987,089	- 0,035
	1	5 → 6	91 985,284	91 985,337	- 0,053
	2	5 → 6	91 979,998	91 980,081	- 0,083
	3	5 → 6	91 971,374	91 971,322	- 0,052
	3	3 → 4		91 971,483	- 0,109
	3	4 → 5	91 970,642	91 970,663	- 0,021
	4	5 → 6	91 959,206 *	91 959,058	0,148
	4	3 → 4		91 959,402	- 0,196
	4	4 → 5	91 957,908	91 957,904	0,004
J = 5 → 6	0	6 → 7	110 383,494 ± 0,060	110 383,491	0,003
	1	6 → 7	110 381,362	110 381,379	- 0,017
	2	6 → 7	110 374,986 *	110 375,041	- 0,055
	3	6 → 7	110 364,490 *	110 364,480	0,010
	3	4 → 5		110 364,540	- 0,050
	3	5 → 6	110 364,050	110 364,093	- 0,043
	4	6 → 7	110 349,706 *	110 349,693	0,013
	4	4 → 5		110 349,838	- 0,132
	4	5 → 6	110 348,972	110 349,018	- 0,046
	5	6 → 7	110 330,728 *	110 330,682	0,046
	5	4 → 5		110 330,936	- 0,208
	5	5 → 6	110 329,608	110 329,637	- 0,029
J = 6 → 7	0	7 → 8	128 779,404 ± 0,060	128 779,347	0,057
	1	7 → 8	128 776,928	128 776,877	0,051
	2	7 → 8	128 769,440	128 769,468	- 0,028
	3	7 → 8	128 757,140	128 757,119	0,021
	4	7 → 8	128 739,852	128 739,830	0,022
	5	7 → 8	128 717,628 *	128 717,602	0,026
	5	5 → 6		128 717,727	- 0,099
	5	6 → 7	128 716,860	128 716,937	- 0,077
	6	7 → 8	128 690,538 *	128 690,434	0,104
	6	5 → 6		128 690,629	- 0,091
	6	6 → 7	128 689,476	128 689,483	- 0,007

.../...

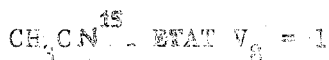


	K	F	fréquences mesurées (MHz)	fréquences calculées	$f_m - f_c$
J = 7 → 8	0	8 → 9	147 174,596 ± 0 060	147 174,564	0,032
	1	8 → 9	147 171,768	147 171,739	0,029
	2	8 → 9	147 163,300	147 163,261	0,039
	3	8 → 9	147 149,128	147 149,133	- 0,005
	4	8 → 9	147 129,248	147 129,352	- 0,114
	5	8 → 9	147 103,902	147 103,920	- 0,018
	6	8 → 9	147 072,868	147 072,837	0,031
	6	6 → 7		147 072,944	- 0,076
	6	7 → 8	147 072,110	147 072,195	0,085
	7	8 → 9	147 036,206	147 036,102	0,104
	7	6 → 7		147 036,257	- 0,051
	7	7 → 8	147 035,206	147 035,231	- 0,025

Ecart quadratique moyen : 0,048



APPENDICE n° 8



	K	ℓ	fréquences mesurées (MHz)	fréquences calculées	$f_m - f_c$
J = 0 → 1	0	± 1	17 897,91 ± 0,050	17 897,808	0,10
J = 1 → 2	± 1	± 1	35 830,027 ± 0,030	35 830,034	- 0,007
	± 1	± 1	35 762,639	35 762,621	0,017
	0	± 1	35 795,507	35 795,488	0,019
	± 1	± 1	35 793,355	35 793,384	- 0,028
J = 2 → 3	± 1	± 1	53 744,864 ± 0,060	53 744,831	0,033
	± 1	± 1	53 643,802	53 643,711	0,090
	± 2	± 1	53 693,618	53 693,567	0,051
	0	± 1	53 692,928	53 692,909	0,019
	± 1	± 1	53 689,890	53 689,804	0,086
	± 2	± 1	53 684,668	53 684,603	0,065
J = 3 → 4	± 1	± 1	71 659,377 ± 0,030	71 659,362	0,015
	± 1	± 1	71 524,546	71 524,536	0,010
	± 2	± 1	71 591,253	71 591,200	0,052
	0	± 1	71 589,958	71 589,943	0,015
	± 3	± 1	71 587,160	71 587,109	0,051
	± 1	± 1	71 585,913	71 585,898	0,015
	± 2	± 1	71 579,015	71 578,995	0,020
	± 3	± 1	71 569,323	71 569,344	- 0,021
J = 4 → 5	± 1	± 1	89 573,552 ± 0,060	89 573,540	0,012
	± 1	± 1	89 404,976	89 405,008	- 0,032
	± 2	± 1	89 488,646	89 488,644	0,002
	0	± 1	89 486,458	89 486,461	- 0,002
	± 3	± 1	89 483,382	89 483,377	0,005
	± 1	± 1	89 481,558	89 481,557	0,001
	± 4	± 1	89 474,998	89 475,002	- 0,004
	± 2	± 1	89 472,906	89 472,980	- 0,073

.../...



	K	ℓ	fréquences esurées (MHz)	fréquences calculées	$f_m - f_c$
	± 3	$\bar{+} 1$	89 460,888	89 460,942	- 0,053
	± 4	$\bar{+} 1$	89 445,422	89 445,485	- 0,062
J = 5 → 6	± 1	± 1	107 487,22 ± 0,090	107 487,28	- 0,06
	± 1	± 1	107 285,00	107 285,04	- 0,03
	± 2	± 1	107 385,83	107 385,85	- 0,02
	0	± 1	107 382,34	107 382,33	0,01
	± 3	± 1	107 379,28	107 379,30	- 0,02
	± 1	$\bar{+} 1$	107 376,62	107 376,67	- 0,05
	± 4	± 1	107 369,15	107 369,18	- 0,03
	± 2	$\bar{+} 1$	107 366,42	107 366,45	- 0,03
	± 5	± 1	107 355,08	107 355,11	- 0,03
	± 3	$\bar{+} 1$	107 351,96	107 352,05	- 0,09
	± 4	$\bar{+} 1$	107 333,44	107 333,52	- 0,08
	± 5	$\bar{+} 1$	107 310,85	107 310,90	- 0,05
J = 6 → 7	± 1	± 1	125 400,464 ± 0,060	125 400,48	- 0,02
	± 1	± 1	125 164,538	125 164,54	- 0,01
	± 2	± 1	125 282,794	125 282,77	0,02
	0	± 1	125 277,444	125 277,43	0,01
	± 3	± 1	125 274,810	125 274,82	- 0,01
	± 1	$\bar{+} 1$	125 271,156	125 271,14	0,01
	± 4	± 1	125 262,908	125 262,91	- 0,00
	± 2	$\bar{+} 1$	125 259,278	125 259,32	- 0,04
	± 5	± 1	125 246,418	125 246,44	- 0,02
	± 3	$\bar{+} 1$	125 242,488	125 242,56	- 0,07
	± 6	± 1	125 225,234	125 225,31	- 0,08
	± 4	$\bar{+} 1$	125 220,900	125 220,98	- 0,08
	± 5	$\bar{+} 1$	125 194,598	125 194,61	- 0,01
	± 6	$\bar{+} 1$		125 163,47	

.../...



	K	ℓ	fréquences mesurées (MHz)	fréquences calculées	$f_m - f_c$
J = 7 → 8	± 1	1	143 313,082 ± 0,060	143 313,07	0,01
	± 1	1	143 043,404	143 043,42	- 0,02
	± 2	1	143 179,408	143 179,36	0,05
	0	1	143 171,712	143 171,63	0,08
	± 3	1	143 169,852	143 169,87	- 0,02
	± 1	+ 1	143 164,870	143 164,84	0,03
	± 4	1	143 156,158	143 156,12	0,04
	± 2	+ 1	143 151,446	143 151,47	- 0,02
	± 5	1	143 137,262	143 137,23	0,03
	± 3	+ 1	143 132,354	143 132,38	- 0,03
	± 6	1	143 113,044	143 113,03	0,01
	± 4	+ 1	143 107,780	143 107,76	0,02
	± 7	1	143 083,442	143 083,47	- 0,03
	± 5	+ 1	143 077,614	143 077,65	- 0,04
	± 6	+ 1		143 042,09	
	± 7	+ 1	143 001,238	143 001,08	0,16

Ecart quadratique moyen : 0,043



APPENDICE n° 9

CH₃CN¹⁴ - Etat V₈ = 1

	K	l	F	fréquences mesurées (MHz)	fréquences calculées	f _m - f _c
J = 0 → 1	0	± 1	1 → 2	18 453,11 * ± 0,050	18 453,058	0,05
J = 1 → 2	± 1	± 1	0 → 1	36 943,596 ± 0,030	36 943,592	- 0,004
	± 1	± 1	2 → 3	36 942,282	36 942,288	0,006
	± 1	± 1	1 → 2	36 940,943	36 940,934	0,009
	± 1	± 1	0 → 1	36 872,530	36 872,528	0,002
	± 1	± 1	2 → 3	36 871,117	36 871,104	0,013
	± 1	± 1	1 → 2	36 869,788	36 869,760	0,028
	0	± 1	1 → 1	36 907,611 *	36 907,714	- 0,103
	0	± 1	2 → 3	36 905,643	36 905,636	0,007
	0	± 1	0 → 1	36 904,391	36 904,458	- 0,067
	± 1	+ 1	2 → 3	36 903,561	36 903,586	- 0,025
	± 1	+ 1	1 → 2	36 902,223	36 902,237	- 0,014
J = 2 → 3	± 1	± 1	3 → 4	55 412,874 ± 0,060	55 412,916	- 0,042
	± 1	± 1	3 → 4	55 306,024	55 306,149	- 0,125
	± 2	± 1	1 → 2	55 359,864	55 359,816	0,048
	± 2	± 1	3 → 4	55 359,066	55 359,041	0,025
	0	± 1	3 → 4	55 357,992	55 358,017	- 0,025
	± 1	+ 1	3 → 4	55 354,680 *	55 354,809	- 0,129
	± 2	+ 1	3 → 4	55 349,512	55 349,524	- 0,012
	± 2	+ 1	2 → 3	55 348,158	55 348,129	- 0,081
J = 3 → 4	± 1	± 1	4 → 5	73 883,392 ± 0,030	73 883,361	0,031
	± 1	± 1	4 → 5	73 740,985	73 741,009	- 0,024
	± 2	± 1	4 → 5	73 811,729 *	73 811,582	0,147
			2 → 3		73 811,734	- 0,005
	± 2	± 1	3 → 4	73 811,014	73 810,990	0,024
	0	± 1	4 → 5	73 810,017	73 810,003	0,014
	± 3	± 1	4 → 5	73 807,627 *	73 807,450	0,177
			2 → 3		73 807,950	- 0,323
					.../...	



	K	l	F	fréquences mesurées (MHz)	fréquences calculées	$f_m - f_c$
	± 1	$\bar{+}$ 1	4 → 5	73 805,755	73 805,779	- 0,024
	± 2	$\bar{+}$ 1	4 → 5	73 798,688 *	73 798,604	0,084
			2 → 3		73 798,756	- 0,068
	± 2	$\bar{+}$ 1	3 → 4	73 798,004	73 798,012	- 0,008
	± 3	$\bar{+}$ 1	4 → 5	73 788,765 *	73 788,602	0,163
			2 → 3		73 789,102	- 0,337
	± 3	$\bar{+}$ 1	3 → 4	73 787,336	73 787,311	0,025
J = 4 → 5	± 1	± 1	5 → 6	92 353,516 ± 0,060	92 353,463	0,053
	± 1	± 1	5 → 6	92 175,520	92 175,524	- 0,004
	± 2	± 1	5 → 6	92 263,992	92 264,024	- 0,032
	0	± 1	5 → 6	92 261,440	92 261,439	0,001
	± 3	± 1	5 → 6	92 258,412 *	92 258,577	- 0,165
			3 → 4		92 258,740	- 0,328
	± 1	$\bar{+}$ 1	5 → 6	92 256,288	92 256,311	- 0,023
	± 4	± 1	5 → 6	92 250,142 *	92 249,927	0,215
			3 → 4		92 250,277	- 0,135
	± 4	± 1	4 → 5	92 248,754	92 248,757	- 0,003
	± 2	$\bar{+}$ 1	5 → 6	92 247,240	92 247,336	- 0,096
	± 3	$\bar{+}$ 1	5 → 6	92 234,812 *	92 234,755	0,057
			3 → 4		92 234,919	- 0,107
	± 3	$\bar{+}$ 1	4 → 5	92 234,048	92 234,087	- 0,039
	± 4	$\bar{+}$ 1	5 → 6	92 218,728 *	92 218,617	0,111
			3 → 4		92 218,966	- 0,238
	± 4	$\bar{+}$ 1	4 → 5	92 217,422	92 217,447	- 0,025
J = 5 → 6	± 1	± 1	6 → 7	110 823,126 ± 0,060	110 823,111	0,015
	± 1	± 1	6 → 7	110 609,594	110 609,585	0,009
	± 2	± 1	6 → 7	110 716,278	110 716,264	0,014
	0	± 1	6 → 7	110 712,220	110 712,182	0,038
	± 3	± 1	6 → 7	110 709,552 *	110 709,422	0,130
			4 → 5		110 709,482	0,070
	± 1	$\bar{+}$ 1	6 → 7	110 706,340	110 706,274	0,066
	± 4	± 1	6 → 7	110 699,060 *	110 698,886	0,174
			4 → 5		110 699,033	0,027



	K	l	F	fréquences mesurées (MHz)		fréquences calculées	$f_m - f_c$
	± 4	± 1	5 → 6	110 698,264		110 698,201	0,063
	± 2	+ 1	6 → 7	110 695,592		110 695,558	0,034
	± 5	± 1	6 → 7	110 684,442 *		110 684,239	0,203
			4 → 5			110 684,497	- 0,055
	± 5	± 1	5 → 6	110 683,282		110 683,178	0,104
	± 3	+ 1	6 → 7	110 680,438 *		110 680,452	- 0,014
			4 → 5			110 680,514	- 0,076
	± 4	+ 1	6 → 7	110 661,124 *		110 661,041	0,083
			4 → 5			110 661,188	- 0,064
	± 4	+ 1	5 → 6	110 660,292		110 660,356	- 0,064
	± 5	+ 1	6 → 7	110 637,520 *		110 637,351	0,169
			4 → 5			110 637,609	- 0,089
	± 5	+ 1	5 → 6	110 636,278		110 636,291	- 0,013
J = 6 → 7	± 1	± 1	7 → 8	129 292,248 ± 0,060		129 292,206	0,042
	± 1	± 1	7 → 8	129 043,162		129 043,093	0,069
	± 2	± 1	7 → 8	129 168,298		129 168,240	0,058
	0	± 1	7 → 8	129 162,126		129 162,089	0,037
	± 3	± 1	7 → 8	129 159,870		129 159,877	- 0,007
	± 1	+ 1	7 → 8	129 155,552		129 155,544	0,008
	± 4	± 1	7 → 8	129 147,512 *		129 147,429	0,083
			6 → 7			129 147,498	0,014
	± 2	+ 1	7 → 8	129 143,132		129 143,143	- 0,011
	± 5	± 1	7 → 8	129 130,338 *		129 130,234	0,104
			5 → 6			129 130,361	- 0,023
	± 5	± 1	6 → 7	129 129,568		129 129,560	0,008
	± 3	+ 1	7 → 8	129 125,528		129 125,551	- 0,023
	± 6	± 1	7 → 8	129 108,254 *		129 108,157	0,097
			5 → 6			129 108,356	- 0,102
	± 6	± 1	6 → 7	129 107,170		129 107,193	- 0,023
	± 4	+ 1	7 → 8	129 102,868 *		129 102,901	0,033
			6 → 7			129 102,970	- 0,102
	± 5	+ 1	7 → 8	129 075,276 *		129 075,238	0,038
			5 → 6			129 075,365	- 0,089
	± 5	+ 1	6 → 7	129 074,526		129 074,564	- 0,038
	± 6	+ 1					.../...

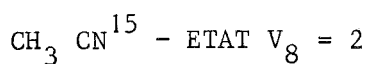


	K	l	F	fréquences mesurées (MHz)	fréquences calculées	$f_m - f_c$
J = 7 → 8	± 1	± 1	8 → 9	147 760,654 ± 0,060	147 760,652	0,002
	± 1	± 1	8 → 9	147 476,038	147 475,953	0,085
	± 2	± 1	8 → 9	147 619,916	147 619,897	0,019
	0	± 1	8 → 9	147 611,034	147 611,022	0,012
	± 3	± 1	8 → 9	147 609,788	147 609,859	- 0,071
	± 1	± 1	8 → 9	147 603,998	147 604,003	- 0,005
	± 4	± 1	8 → 9	147 595,408	147 595,456	- 0,048
	± 2	± 1	8 → 9	147 589,934	147 589,976	- 0,042
	± 5	± 1	8 → 9	147 575,716 *	147 575,698	0,018
			6 → 7		147 575,765	- 0,049
	± 3	± 1	8 → 9	147 569,858	147 569,933	- 0,075
	± 6	± 1	8 → 9	147 550,436 *	147 550,386	0,050
			6 → 7		147 550,494	- 0,058
	± 6	± 1	7 → 8	147 549,664	147 549,734	- 0,070
	± 4	± 1	8 → 9	147 544,000	147 544,072	- 0,072
	± 7	± 1	8 → 9	147 519,544 *	147 519,455	0,089
			6 → 7		147 519,612	- 0,068
	± 7	± 1	7 → 8	147 518,540	147 518,571	- 0,031
	± 5	± 1	8 → 9	147 512,368 *	147 512,458	- 0,090
			6 → 7		147 512,525	- 0,157
	± 6	± 1		—		
	± 7	± 1	8 → 9	147 432,372 *	147 432,076	0,276
			6 → 7		147 432,232	0,140
	± 7	± 1	7 → 8	147 431,342	147 431,192	0,150

Ecart quadratique moyen 0,047



APPENDICE n° 10



	K	ℓ	fréquences mesurées (MHz)	Intens: observ.	fréquences calculées	$\bar{\nu}_{obs} - \bar{\nu}_c$	
J = 0→1	0	± 2	17 950,533		17 950,494	0,039	
	0	0	17 949,453		17 949,401	0,052	
J = 2→3	± 2	± 2	53 856,004*	3	53 856,091	-0,087	
	± 2	± 2			53 856,927		
	± 1	± 2	53 854,652	2	53 854,670	-0,018	
	0	± 2	53 851,254	2,5	53 851,289	-0,035	
	0	0	53 847,646	2	53 847,677	-0,031	
	1	0	53 846,658	1,5	53 846,656	0,002	
	± 1	± 2	53 845,860	2,5	53 845,868	-0,008	
	± 1	± 2			53 845,868		-0,008
	± 2	0	53 843,562	1,5	53 843,590	-0,028	
	± 2	± 2	53 838,164	1	53 838,148	0,016	
J = 3→4	± 2	± 2	71 807,758*	5	71 807,893	-0,145	
	± 2	± 2			71 807,482		0,276
	± 3	± 2	71 806,726	2	71 806,730	-0,004	
	± 1	± 2	71 805,867	3	71 805,934	-0,067	
	0	± 2	71 801,548	5	71 801,491	0,057	
	0	0	71 796,313	4	71 796,291	0,022	
	± 1	± 2	71 794,569*	10	71 794,464	0,105	
	± 1	± 2			71 794,564		0,105
	± 1	0			71 794,916		-0,347
	± 2	0	71 790,705	3,5	71 790,776	-0,071	
	± 3	0	71 783,737	5	71 783,769	-0,032	
RAF	± 2	± 2	71 774,943	3	71 775,111	-0,168	
	± 3	± 2	71 770,995	2	71 771,040	-0,045	
J = 4→5	± 2	± 2	89 759,532	3	89 759,498	0,034	



	K	ℓ	fréquences mesurées (MHz)	Intens. observ.	fréquences calculées	f - f m c
	± 2	± 2	89 758,804	2,5	89 758,677	0,127
	± 3	± 2	89 757,910	2	89 757,860	0,050
	± 1	± 2	89 756,928	3	89 756,948	-0,021
	± 4	± 2	89 753,236	3,5	89 753,246	-0,010
	0	± 2	89 751,530	4	89 751,499	0,031
	0	0	89 744,380	5	89 744,381	-0,001
	± 1	± 2	89 742,798*	8	89 743,037	-0,239
	± 1	± 2			89 743,037	-0,239
	± 1	0			89 742,641	0,157
	± 2	0	89 737,348	5	89 737,382	-0,034
	± 3	0	89 728,276	6	89 728,316	-0,40
	± 3	± 2	89 712,466	3	89 712,535	-0,069
RAF	± 2	± 2	89 704,484	4	89 704,531	-0,047
	± 4	± 2	89 693,708	3	89 693,800	-0,092
J = 5→6	± 2	± 2	107 710,920	3	107 710,859	0,061
	± 2	± 2	107 708,742*	3	107 709,422	0,320
	± 3	± 2			107 708,622	0,120
	± 1	± 2			107 707,644	-0,005
	± 4	± 2	107 703,111	4	107 703,055	0,056
	0	± 2	107 701,293	5	107 701,264	0,029
	± 5	± 2	107 693,448	3,5	107 693,423	0,025
	± 1	± 2	107 691,696*	10	107 691,581	0,115
	± 1	± 2			107 691,581	0,115
	0	0			107 691,815	-0,119
	± 1	0	107 689,641	4	107 689,69	-0,055
	± 2	0	107 683,269	6	107 683,262	0,007
	± 3	0	107 671,950	8	107 671,932	0,018
	± 3	± 2	107 653,122	2	107 653,187	-0,065
	± 4	± 2	107 630,994	2	107 631,129	-0,135
RAF	± 2	± 2	107 625,654	3	107 625,645	0,009
J = 6→7						
RAF	± 4	0	125 681,318	4	125 681,305	0,013
	± 2	± 2	125 662,016	6	125 661,925	0,091

.../...



	K	ℓ	fréquences mesurées (MHz)	Intens: obs.	fréquences calculées	f - f m c
	± 2	± 2	125 659,456*	5	125 659,627	-0,171
	± 3	± 2			125 658,941	0,515
	± 1	± 2	125 658,020	4	125 657,975	0,045
	± 4	± 2	125 652,464	5	125 652,405	0,059
	0	± 2	125 650,756	5	125 650,737	0,019
	± 5	± 2	125 641,156	5	125 641,138	0,018
	± 1	∓ 2	125 640,106	6	125 640,091	0,015
	± 1	∓ 2			125 640,091	0,015
	0	0	125 638,458	5	125 638,462	-0,004
	± 1	0	125 635,918	6	125 635,948	-0,030
	± 2	0	125 628,278	6	125 628,271	0,007
	± 6	± 2	125 625,034	4	125 625,128	-0,094
	± 3	0	125 614,412	9	125 614,432	-0,020
	± 3	∓ 2	125 592,854	5	125 592,827	0,027
	± 5	0	125 584,016	4	125 584,063	-0,047
	± 4	∓ 2	125 567,592	6	125 567,678	-0,086
	± 6	0	125 556,150	4	125 556,077	0,073
RAF	± 2	∓ 2	125 539,122	4		
	± 5	∓ 2	125 536,426	2	125 536,569	-0,0143
J = 7→8						
RAF	± 4	0	143 657,946	3	143 658,040	-0,094
	± 2	± 2	143 612,660	6	143 612,649	0,011
	± 2	± 2	143 609,120*	8	143 609,201	0,081
	± 3	± 2			143 608,745	0,375
	± 1	± 2	143 607,860	8	143 607,861	-0,001
	± 4	± 2	143 601,274	6	143 601,220	0,054
	0	± 2	143 599,900	7	143 599,869	0,031
	± 1	∓ 2	143 588,486	21	143 588,561	-0,075
	± 1	∓ 2			143 588,561	-0,075
	± 5	± 2	143 588,305		143 588,305	0,181
	0	0	143 584,146	10	143 584,191	-0,045
	± 1	∓ 0	143 581,324	9	143 581,262	0,062

.../...

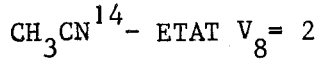


	K	ℓ	fréquences mesurées (MHz)	Intens. observ.	fréquences calculées	f - f m c
	± 2	0	143 572,274	8	143 572,264	0,010
	± 6	± 2	143 569,794	4	143 569,978	-0,184
	± 3	0	143 555,648	16	143 555,629	0,019
	± 7	± 2	143 546,014	3	143 546,228	-0,214
	± 3	∓ 2	143 531,324	7	143 531,286	0,038
	± 5	0	143 524,136	6	143 524,233	-0,097
	± 4	∓ 2	143 503,280	10	143 503,317	-0,037
	± 6	0	143 491,454	8	143 491,494	-0,040
	± 5	∓ 2	143 468,004	4,5	143 468,027	-0,023
	± 7	0	143 455,402	2	143 455,168	0,234
RAF	± 2	∓ 2	143 447,264	8	143 447,274	-0,010
	± 6	∓ 2	143 426,634	2,5	143 426,808	-0,174
	± 7	∓ 2	143 380,290	2	143 379,948	0,342

Ecart quadratique moyen : 0,083



APPENDICE n° 11



	K	ℓ	fréquences mesurées (MHz)	Intens. observ.	fréquences calculées	f _m - f _c	
J = 0 → 1	0	± 2	18 507,007*	}			
						18 506,815	
	0	0	18 506,171*				
	0	± 2	18 505,696*			18 505,960	
J = 2 → 3	0	0	18 504,917*				
	± 2	± 2	} 55 525,607 *		55 525,393	0,214	
					3		
	± 2	± 2			55 525,202	0,405	
	± 1	± 2	55 523,956 *	2	55 523,841	0,115	
	0	± 2	55 520,191 *	2,5	55 520,246	-0,055	
	0	0	55 517,239 *	2	55 517,295	-0,056	
	± 1	0	55 516,158 *	1,5	55 516,225	-0,067	
	± 1	± 2	} 55 514,466 *		55 514,518	-0,052	
					2,5		
± 1	± 2			55 514,518	-0,052		
± 2	0	55 513,214 *	1,5	55 513,013	0,201		
± 2	± 2	55 506,201 *	1	55 506,342	-0,141		
J = 3 → 4	± 2	± 2	} 74 033,326 *		74 033,622	-0,296	
	± 2	± 2			5	74 033,144	0,182
	± 3	± 2				74 032,451	-0,125
	± 1	± 2	74 031,440	5	74 031,478	-0,038	
	0	± 2	74 026,717	5	74 026,762	-0,045	
	0	0	74 022,348	6	74 022,378	-0,030	
	± 1	0	74 020,886	6	74 020,935	-0,049	
	± 1	± 2	} 74 019,271 *		74 019,369	-0,098	
					8		
	± 1	± 2			74 019,369	-0,098	
± 2	0	74 016,558	5	74 016,590	-0,032		
± 3	0	74 009,628*	4		0,416		
				.../...			



	K	l	fréquences mesurées (MHz)	Intens. obser.	fréquences calculées	$f_m - f_c$	
					74 009,212		
	± 3	0	74 008,113	2		-1,099	
RAF	± 2	+ 2	74 001,880	3	74 001,881	-0,001	
	± 3	+ 2	73 995,0 *	1	73 994,578	0,4	
J = 4→5	± 2	+ 2	92 541,610	2	92 541,648	-0,038	
	± 2	+ 2	92 540,406*		92 540,692	-0,286	
	± 3	+ 2			92 539,968	0,438	
	± 1	+ 2			92 538,850	-0,040	
	± 4	+ 2	92 535,512	1	92 535,223	0,289	
	0	± 2	92 533,028	4	92 553,080	-0,052	
	0	0	92 526,846	4	92 526,876	-0,030	
	± 1	0	92 525,086	1,5	92 525,086	0,038	
	± 1	+ 2	92 524,118		92 524,228	-0,110	
					5,5		
	± 1	+ 2				92 524,228	-0,110
	± 2	0	92 519,472*	2,5	92 519,516	-0,044	
	± 3	0	92 509,934	3	92 509,921	0,013	
RAF	± 2	+ 2	92 491,756		92 491,843	-0,087	
					2		
	± 3	+ 2			92 491,824	-0,068	
J = 5→6	± 2	+ 2	111 049,432	2	111 049,421	0,011	
	± 2	+ 2	111 047,548*		111 047,748	-0,200	
					3		
	± 3	+ 2				111 047,089	0,458
	± 1	+ 2	111 045,808	4	111 045,890	-0,082	
	± 4	+ 2	111 041,386	2	111 041,360	0,026	
	0	± 2	111 039,116	4	111 039,148	-0,032	
RAF	± 4	0	111 032,978	1	111 032,925	0,053	
	0	0	111 030,686	4	111 030,643	0,043	
	± 1	+ 2	111 028,800*		111 029,099	-0,299	
	± 1	+ 2			6	111 029,099	-0,299
	± 1	0				111 028,413	0,387

.../...



	K	l	fréquences mesurées (MHz)	Intens. observ.	fréquences calculées	f - f _m	-f _c
	± 2	0	111 021,580	4	111 021,628	-0,048	
	± 3	0	111 009,494	5	111 009,566	-0,071	
	± 3	∓ 2	110,988,052	1,5	110 988,136	-0,084	
	± 5	0	110 980,494	1	110 980,588	-0,094	
RAF	± 2	∓ 2	110 975,048	2	110 975,184	-0,136	
	± 4	∓ 2	110 964,900	1,5	110 964,992	-0,092	
J = 6→7	± 2	± 2	129 556,914	4	129 556,890	0,024	
	± 2	± 2	129 554,264*		129 554,213	0,051	
				4,5			
	± 3	± 2			129 553,734	0,521	
	± 1	± 2	129 552,536	3	129 552,533	0,003	
	± 4	± 2	129 547,062	3	129 547,001	0,061	
	0	± 2	129 544,932	3,5	129 544,918	0,014	
	± 5	± 2	129 535,430	2	129 535,319	0,111	
	± 1	∓ 2	129 533,862*		129 533,983	-0,121	
	± 1	∓ 2		8	129 533,983	-0,121	
	0	0			129 533,533	0,329	
	± 1	0	129 530,922	4	129 539,881	0,041	
	± 2	0	129 522,806	4	129 522,762	0,044	
	± 6	± 2	129 518,608	1	129 518,672	-0,064	
	± 3	0	129 507,962	7,5	129 507,935	0,027	
	± 3	∓ 2	129 483,274	3	129 483,329	-0,055	
	± 5	0	129 477,014	2	129 477,038	-0,024	
	± 4	∓ 2	129 456,966	3	129 456,974	-0,008	
RAF	± 2	∓ 2	129 451,408	3,5	129 451,436	-0,028	
	± 6	0	129 447,752	2	129 447,618	0,134	
	± 5	∓ 2	129 424,132	1	129 424,315	-0,183	
J = 7→8							
RAF	± 4	0	148 081,806	1,5	148 081,900	-0,094	
	± 2	± 2	148 064,040	4	148 064,005	0,035	
	± 2	± 2	148 059,952*		148 059,990	-0,128	
				5			
	± 3	± 2			148 059,824	0,128	

.../...



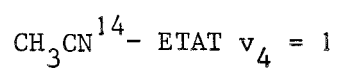
K		fréquences mesurées (MHz)	Intens. observ.	fréquences calculées	$f_m - f_c$		
± 1	± 2	148 058,714	3,5	148 058,710	0,004		
± 4	± 2	148 052,034	3	148 052,064	-0,030		
0	± 2	148 050,360	3	148 050,339	0,021		
± 1	± 2	148 038,818*	8,5	148 038,884	-0,066		
± 1	± 2			148 038,884	-0,066		
± 5	± 2			148 038,668	0,150		
0	0			148 035,414	5	148 035,399	0,015
± 1	0			148 032,272	5	148 032,302	-0,030
± 2	0	148 022,800	4,5	148 022,757	0,043		
± 6	± 2	148 019,468	2	148 019,608	-0,140		
± 3	0	148 004,800	6	148 004,816	-0,015		
± 7	± 2	147 994,514	1	147 994,971	-0,357		
± 3	± 2	147 977,252	3,5	147 977,216	0,036		
± 5	0	147 973,244	2	147 973,343	-0,099		
± 4	± 2	147 947,874	3	147 947,950	-0,076		
± 6	0	147 938,804	2,5	147 938,888	-0,083		
RAF ± 2	± 2	147 920,982	3,5	147 920,949	0,033		
± 5	± 2	147 910,858	1,5	147 910,922	-0,064		
± 7	0	147 900,942	1	147 900,769	0,173		
± 6	± 2	147 867,560	1,5	147 867,649	-0,089		
± 7	± 2	147 818,852	1	147 818,451	0,401		

Ecart quadratique moyen : 0,130



APPENDICE N° 12

-:-



	K	Fréquences mesurées
J = 6→7	0	128 131 , 872
	1	128 129 , 194
	2	128 121 , 476
	3	128 108 , 590
	4	128 090 , 484
J = 7→8	0	146 434 , 492
	1	146 431 , 534
	2	146 422 , 630
	3	146 407 , 928
	4	146 387 , 266
	5	146 360 , 748
	6	146 328 , 154



APPENDICE N° 13

-:-

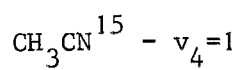
CH₃CN¹⁴ - Spectres secondaires

	J	K	Fréquences mesurées	Intensités observées
C ¹³ H ₃ C ¹² N ¹⁴	7→8	0	142 925 , 600	
"	7→8	1	142 922 , 844	
"	7→8	2	142 914 , 850	
"	7→8	3	142 901 , 396	
"	7→8	4	142 882 , 626	
"	7→8	5	142 858 , 466	
"	7→8	6	142 828 , 900	
			147 123 , 802	2
C ¹² H ₃ C ¹³ N ¹⁴	7→8	0	147 101 , 780	3
"	7→8	1	147 099 , 038	4
"	7→8	2	147 090 , 542	4
			147 086 , 674	3
			147 082 , 102	3
			147 079 , 964	3,5
C ¹² H ₃ C ¹³ N ¹⁴	7→8	3	147 076 , 396	6
			147 069 , 128	1
C ¹² H ₃ C ¹³ N ¹⁴	7→8	4	147 056 , 562	3,5
			147 054 , 948	3,5
			147 048 , 070	3
			147 042 , 382	1,5
C ¹² H ₃ C ¹³ N ¹⁴	7→8	5	147 031 , 286	1,5
			147 007 , 964	1,5
C ¹² H ₃ C ¹³ N ¹⁴	7→8	6	147 000 , 346	3



APPENDICE N° 14

--



J = 7→8	K	Fréquences mesurées
	0	142 053 , 168
	1	142 050 , 418
	2	142 042 , 056
	3	142 028 , 226
	4	142 008 , 764
	5	141 984 , 140
	6	141 953 , 404



APPENDICE N° 15

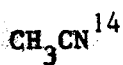
-:-

$\text{CH}_3\text{CN}^{15}$ - Spectres secondaires

	J	K	Fréquences mesurées	Intensités observées
$\text{C}^{12}\text{H}_3\text{C}^{13}\text{N}^{15}$	7→8	2	142 960 , 728	3
			142 897 , 646	2,5
			142 764 , 708	2,5
			142 689 , 690	3
			142 656 , 010	4
			142 633 , 386	2,5
$\text{C}^{12}\text{H}_3\text{C}^{13}\text{N}^{15}$	7→8	6	142 619 , 368	2,5
			142 603 , 590	2,5
			142 091 , 716	2,5
			140 986 , 618	2



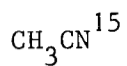
APPENDICE n° 16



	$v = 0$	$v_8 = 1$	$v_8 = 2$	$v_4 = 1$
B_V^{xx}	9198,8970	9226,430	9252,9882 ($l=0$)	9152,656
D_J^e	0,003807	0,003877	0,004000	0,0039
D_{JK}	0,17691	0,17799	0,1783	0,1846
$ q_{eff}^8 $		4,448		
$ q_0^8 $			4,482	
$ q_{12}^8 $		14,5		
η_J^8			0,3929	
$\gamma_{l_8 l_8}$			0,1069	
ζ_8		0,872		
$\kappa_{l_8 l_8}$			162 975	
$\delta = 9170,71$ $\alpha_8 - \sum_{\delta} \gamma_{\delta 8} \frac{\delta_8}{2} = - 28,57$ $\gamma_{88} = - 0,38$				



APPENDICE n° 16



	$v = 0$	$v_8 = 1$	$v_8 = 2$	$v_4 = 1$
B_v^{xx}	8922,0409	8948,913	8974,7078 ($\ell=0$)	} $B_v^{xx} - 128 D_J^e = 8878,323$
D_J^e	0,003561	0,003680	0,003753	
D_{JK}	0,16866	0,16951	0,1702	
$ q_{eff}^8 $		4,213		
$ q_o^8 $			4,195	
$ q_{12}^8 $		13,8		
η_J^8			0,3704	
$\gamma_{\ell_8 \ell_8}$			0,1367	
ζ_8		0,873		
$x_{\ell_8 \ell_8}$			163 820	
$\delta = 8894,50$ $\alpha_8 - \sum_s \gamma_{s8} \frac{g_s}{2} = - 27,14$ $\gamma_{88} = - 0,40$				



APPENDICE n° 16

	$C^{13}H_3C^{12}N^{14}$	$C^{12}H_3C^{13,14}$	$C^{12}H_3C^{13,15}$
$B_o^{xx} - 128 D_J^e$	8932,850	9193,862	8918,76
D_{JK}^e	0,1679	0,1762	0,169



APPENDICE n° 17

MOINDRES CARRÉS

-:-

Soit à trouver la solution approchée d'un système de n équations à p inconnues ($n > p$) : $f(x_1 \dots x_p) = f_n$ mes.

Si la fonction f est linéaire par rapport aux x_p , on peut écrire sous forme matricielle $FX = F_{mes}$.

Si la fonction f n'est pas linéaire par rapport aux x_p , une approximation possible x^0 des x correspond à : $f(x_1^0, \dots, x_p^0) + \sum_p \frac{\partial f}{\partial x_p^0} dx_p^0 = f_n$ mes.

d'où $\sum_p \frac{\partial f}{\partial x_p^0} dx_p^0 = f_n$ mes - $f(x_1^0 \dots x_p^0)$, ce qui peut s'écrire sous forme matricielle : $\left| \frac{\partial F}{\partial X^0} \right| dX^0 = F_M - F_C = U$. On se ramène alors à un système linéaire dont la résolution permet d'obtenir les dx^0 ; les nouvelles valeurs $x^1 = x^0 + dx^0$ constituent une meilleure approximation du système de départ $f(x_1 \dots x_p) = f_n$ mes.

Par conséquent, que la fonction $f(x_1 \dots x_p)$ soit linéaire ou non par rapport aux inconnues, le système auquel on se ramène est un système linéaire surabondant de n équations à p inconnues de la forme $AX = B$.

La méthode de résolution du système dite "de moindres carrés" consiste à rechercher des solutions telles que la somme des carrés des résidus R définis par $B - AX = R$ soit minimum, X désignant une solution approchée.

Algorithme des moindres carrés

Soit A_1 la matrice (p,n+1) obtenue en adjoignant à A(p,n) la colonne B, et A_1^t sa transposée. Soient C_1 la matrice carrée, symétrique, d'ordre n+1 telle que $C_1 = A_1^t \cdot A_1$, et C la sous matrice d'ordre n obtenue en supprimant dans C_1 la dernière ligne et la dernière colonne ; soit L le vecteur formé par les n premiers éléments de la dernière colonne de C_1 .

On montre que la solution X est la solution du système linéaire de n équations à n inconnues $CX = L$.

Ecart type

Soient R les résidus obtenus à partir de la solution X du système.

On adopte comme meilleure évaluation de l'écart type sur les éléments de B l'expression :

$$h = \sqrt{\frac{R^t R}{p-n}}$$

APPENDICE n° 18

NOTATIONS

-:-

X, Y, Z	:	systeme de coordonnees fixes de l'espace.
x, y, z	:	systeme de coordonnees liees a la molecule.
θ, Ψ, ψ	:	angles d'Euler.
P_{α}	:	composante du moment cinetique total le long d'un axe.
I_{α}^e	:	moment d'inertie principal a l'equilibre.
J	:	nombre quantique associe au moment cinetique total de la molecule sans spin.
K	:	nombre quantique associe a la projection du moment cinetique total sur l'axe z de la molecule.
M	:	nombre quantique associe a la projection du moment cinetique total sur un axe Z fixe.
I	:	nombre quantique de spin.
F	:	nombre quantique associe au moment cinetique total de la molecule comportant un spin.
M_F	:	nombre quantique associe a la projection sur un axe Z fixe du moment cinetique total de la molecule avec spin.
A, B, C	:	constantes de rotation de la molecule, liees aux moments d'inertie I^e .
Q_{α}	:	coordonnees normales dans la direction α .
ω_s	:	pulsation d'une vibration s.
P_s	:	moment conjugué de la coordonnée Q_{α} , associé à une vibration s.
P_s, q_s	:	coordonnees normales "sans depression" associees a une vibration s, et operateurs correspondants.
r, χ	:	coordonnees polaires deduites des q.
v_s	:	nombre quantique de vibration associe a une vibration s.
v_t	:	nombre quantique de vibration associe a une vibration degeneratee t.

.../...

- ℓ_t : nombre quantique associé à la projection du moment cinétique d'une vibration t sur un axe z.
- $P_1, P_2 \dots P_n$: polynômes de Legendre
- \vec{V} : tenseur dont les composantes V_m sont les dérivées secondes du potentiel calculées au centre d'un noyau :
- $$\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha_\alpha \partial \beta_\beta} \quad (\alpha, \beta = X, Y, Z).$$
- Q : tenseur quadripôle nucléaire, de composantes Q_m .
- Q : moment quadripolaire du noyau.
- q_J : élément de matrice de : $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ calculé au centre du noyau, diagonal par rapport aux nombres quantiques J et M_J , éventuellement non diagonal par rapport à d'autres nombres quantiques.
- q_e : dérivée seconde du potentiel $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ calculée au centre du noyau pour une molécule à l'équilibre.
- q_t : grandeur dépendant de v se substituant à q_e dans l'expression de l'énergie quadripolaire des états excités.
- q_0 : la grandeur précédente dans l'état fondamental.
- ϵ_t : coefficient exprimant la variation de q_e avec le nombre quantique v_t .
- η : chez Bragg : paramètre d'asymétrie $\frac{\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}}{\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}}$
- η_t : chez G. Tarrago, S. Maes : paramètre d'asymétrie de définition légèrement différente de la précédente.
- eQq : constante de couplage quadripolaire.
- f(I, J, F) : fonction de Casimir.
- μ : moment dipolaire électrique de la molécule, de composantes μ_α
- g : poids statistique ou degré de dégénérescence.
- B_v^{ii} : constante de rotation dans un état de vibration v, par rapport aux axes i(x, y, z).
- B_e^{ii} : constante de rotation à l'équilibre.
- D_J^e, D_{JK}^e, D_K^e : constantes de distorsion centrifuge à l'équilibre.
- ζ_t : constante de couplage de Coriolis.
- $x_{ss'}, x_{t t'}, y_{ss'}, y_{s l_t t'}$: constantes d'anharmonicité de vibration.
- .../...

- $\alpha_s^i, \gamma_{ss}^i, \gamma_{\ell_t \ell_t}^i$: constantes exprimant la variation des constantes de rotation B_v^{ii} avec v et ℓ .
- $\eta_{ts}^t, \xi_{ss}^t, \xi_{\ell_t \ell_t}^t$: constantes exprimant la variation de ζ_{tv}^{zz} avec v et ℓ .
- η_J^t, η_K^t : coefficients en $K\ell$ $J(J+1)$ et en $K^3 \ell$ de l'énergie du 3ème ordre.
- q_{ℓ}^{eff} : constante de dédoublement de type ℓ .
- q_0 : constante de résonance faible de type (2,2).
- f_{22} : constante exprimant la variation de q_0^t avec v .
- q_{12}^t, d_{12}^{tt} : constante de résonance faible de type (1,-2).
- f_{24}^t : constante de dédoublement $K\ell = -2$.
- B^{xx*} : constante de rotation corrigée de termes en D_{JK}^e, η_J^t et q_{12}^t .
- ρ^* : constante combinaison linéaire de termes en $\eta_J^t, D_{JK}^e, (q_0^t)^2, (q_{12}^t)^2$.
- $A(K, \ell), B(K, \ell)$: fonctions intervenant dans l'expression des fréquences de rotation dans les états excités $v_8 = 2$.
- R, R', S, S', T, T' : expressions fonctions de $B_e^{zz}, B_e^{xx}, \zeta_t^z, x_{\ell_t \ell_t}^z$.

BIBLIOGRAPHIE

-:-

- {1} A. KRATZER : Zeit. Physik - 3 - 1920 - p 289
- {2} J.L. DUNHAM : Phys. Rev. 41 - 1932 - p 721
- {3} C. ECKART : Phys. Rev. 47 - 1935 - p 552
- {4} E.B. WILSON Jr. - J.B. HOWARD: J. Chem. Phys. 4 - 1936 - p 262
- {5} H.H. NIELSEN : Rev. Mod. Phys. 23 - 1951 - p 90
- {6} M. GOLDSMITH, G. AMAT, H.H. NIELSEN : J. Chem. Phys. 24 - 1956 - p 1178
- {7} G. AMAT, M. GOLDSMITH, H.H. NIELSEN : J. Chem. Phys. 27 - 1957 - p 839
- {8} G. AMAT, H.H. NIELSEN : J. Chem. Phys. 27 - 1957 - p 845
- {9} G. AMAT, H.H. NIELSEN : J. Chem. Phys. 29 - 1958 - p 665
- {10} G. AMAT, H.H. NIELSEN : J. Chem. Phys. 36 - 1962 - p 1859
- {11} M. BORN, R. OPPENHEIMER : Ann. des Phys. 84 - 1927 - p 454
- {12} M. BORN : Gött. Nachr. math. phys. Kl. 1951 - p 1
- {13} M. BORN, K. HUANG : Dynamical Theory of crystal lattices - Oxford Univ. Press - New-York - 1956
- {14} B.T. DARLING, D.M. DENNISON : Phys. Rev. 57 - 1940 - p 128
- {15} J.H. VAN VLECK : Phys. Rev. 33 - 1929 - p 467
- {16} S. MAES, G. AMAT : Cahiers de Physique - 789 - II - 1957
- {17} G. TARRAGO : Cahiers de Physique - 19 - 1965 - p 149
- {18} N.F. RAMSEY : Nuclear Moments - Wiley - New-York - 1953
- {19} M.P.W. STRANDBERG : Microwave Spectroscopy - Wiley - New-York - 1954
- {20} H.B.G. CASIMIR : On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons
Teylers Tweede Genootschap - Haarlem - Holland
- {21} J.H. VAN VLECK, V.F. WEISSKOPF : Rev. Mod. Phys. 17 - 1945 - p 227
- {22} E.B. WILSON Jr. - : J. Chem. Phys. 3 - 1935 - p 276
- {23} L. LANDAU, E. LIFCHITZ : Mécanique quantique - Mir - Moscou - 1967
- {24} J.T. HOUGEN : J. Chem. Phys. 37 - 1962 - p 1433
- {25} I.M. MILLS : Molecular physics - 7 - 1964 - p 549
- {26} CH. TOWNES, A.L. SCHAWLOW : Microwave Spectroscopy - Mc. Graw - Hill.
New-York - 1955
- {27} P.A. STEINER : Thesis - Duke University - 1965
- {28} F.W. PARKER, A.H. NIELSEN, W.H. FLETCHER : J. Mol. Spectroscopy - 1 -
1957 - p 107

.../...

- {29} I. NAKAGAWA, T. SHIMANOUCI : Spectrochim. Acta - 18 - 1962 - p 513
- {30} M. KESSLER, H. RING, R. TRAMBARULO, W. GORDY : Phys. Rev. 79 - 1950
p 54
- {31} T.S. JASEJA : Proc. Ind. Acad. Sc. So. 1959 - p 108
- {32} P. VENKATES WARLU, J. BAKER, W. GORDY : J. Mol. Spectroscopy - 6 -
1961 - p 215
- {33} J. SHERIDAN , A.G. TURNER : Communication privée - 1962
- {34} R.H. HUGHES, E.B. WILSON - Jr. - : Phys. Rev. 71 - 1947 - p 562
- {35} W. GORDY, W.V. SMITH, R.F. TRAMBARULO : Microwave Spectroscopy -
J. Wiley and Sons - USA. 1953
- {36} A. MOISES : DEA, Université de Lille - 1965
- {37} R. WERTHEIMER : Thèse-Université de Paris - 1956
- {38} H. FOREST : Thèse de 3e Cycle - Université de Lille - 1962
- {39} C. SAMSON : Thèse de Docteur Ingén. Université de Lille - 1966
- {40} C.A. BURRUS, W. GORDY : Phys. Rev. 101 - 1956 - p 599
- {41} A. BAUER : Thèse de 3e Cycle - Université de Lille - 1964
- {41}* J. BURIE : Thèse de 3e Cycle - Université de Lille - 1968
- {42} G. JOURNEL : Thèse - Université de Lille - 1969
- {43} H. RING, H.D. EDWARDS, M. KESSLER, W. GORDY - Phys. Rev. 72 - 1947 -
p 1262
- {44} J.A. ROBERTS, T.K. TUNG, CHUN C.LIN : J. of Chem. Phys. 48 - 1968 -
p 4046
- {45} M.K. KEMP, J.M. POCHAN, W.H. FLYGARE - J. Chem. Phys. 71 - 1967 -
p 765
- {46} H.H. NIELSEN : Phys. Rev. 77 - 1950 - p 130
- {47} H.H. NIELSEN : Phys. Rev. 78 - 1950 - p 415
- {48} J. DE HEER : Phys. Rev. 83 - 1951 - p 741
- {49} M. HAMERMESH : Group Theory - Addison Wesley Publishing Company-Reading
(USA) - 1962
- {50} S. MAES : Cahiers de Physique - 14 - 1960 - p 125
- {51} S.K. KURTZ : Thèse - Ohio State University - 1960
- {52} M.L. GRENIER-BESSON, G. AMAT : J. Mol. Spectroscopy - 8 - 1962 - p 22
- {53} L.F. THOMAS, E.I. SHERRARD, J. SHERIDAN : Trans. Faraday Soc. 51 -
1955 - p 619
- {54} G. AMAT, H.H. NIELSEN : Mol. Orbitals in Chem. Phys. Biol. 1964 -p 293
.../...

- {55} J. SHERIDAN : Communication privée - 1966
- {56} A. JAVAN : Phys. Rev. 99 - 1955 - p 1302
- {57} R.L. WHITE : J. Chem. Phys. 23 - 1955 - p 249
- {58} L. YARMUS : Phys. Rev. 104 - 1956 - p 365
- {59} J.K. BRAGG : Phys. Rev. 74 - 1948 - p 533
- {60} G. TARRAGO, S. MAES : C.R. Acad. Sc. 266 - 1968 - p 699
- {61} W.L. LAFFERTY : J. Mol. Spectroscopy - 25 - 1968 - p 359
- {62} F.W. PARKER, A.H. NIELSEN, W.H. FLETCHER : J. Mol. Spectroscopy - 1 -
1957 - p 107
- {63} G. GRANER : C.R. Acad. Sc. 269 - B - 1969 - p 126
- {64} D.K. COLES, W.E. GOOD, R.H. HUGHES : Phys. Rev. 79 - 1950 - p 224 A
- {65} A. MOISES : Thèse de 3e Cycle - Université de Lille - 1967
- {66} J. KRAITCHMAN : Amer. J. of Physics - 21 - 1953 - p 17
- {67} C.C. COSTAIN : J. Chem. Phys. 29 - 1958 - p 864
- {68} H.H. NIELSEN : Phys. Rev. 60 - 1941 - p 794

