

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le grade de Docteur Es Sciences Physiques

par

Claude SAMSON

ETUDE DES SPECTRES DE ROTATION  
PURE DE LA MOLECULE D'ACIDE FORMIQUE.  
CAS D'UNE RESONANCE DE CORIOLIS ENTRE  
ETATS VIBRATIONNELS EXCITES.



Soutenu le 11 Mai 1971, devant la Commission d'Examen

Membre du Jury : MM. WERTHEIMER, Président  
DELHAYE, Examineur  
BELLET, Rapporteur  
AMAT, Membre invité

UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques et Sociales
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. LOMBARD Jacques	Sciences Economiques et Sociales
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et charges des fonctions)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques et Sociales
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Bethune
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORDONNIER Vincent	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	I.U.T. Lille
M. FAIDHERBE Jacques	Biologie Animale
M. FONTAINE Jacques	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie et Aménagement Spatial
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sciences Economiques et Sociales
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRANELLE	Sciences Economiques et Sociales

M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LHENAFF René	Géographie et Aménagement Spatial
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques et Sociales
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. OUZIAUX Roger	Sciences Appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. SIMON Michel	Sciences Economiques et Sociales
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie et Aménagement Spatial
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Sciences Appliquées
M. VILETTE Michel	I.U.T. Béthune
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

*A mes Parents ,*

*A ma femme .*

## - S O M M A I R E -

	Page
<b>INTRODUCTION</b>	
<b>CHAPITRE – I – : Etude des spectres de rotation des molécules <math>\text{H C}^{12} \text{O}^{16} \text{O}^{16} \text{H}</math> et <math>\text{H C}^{13} \text{O}^{16} \text{O}^{16} \text{H}</math> dans leurs états fondamentaux de vibration.</b>	<b>1</b>
I – 1 : Description sommaire du matériel utilisé	2
I – 2 : Spectre expérimental	6
I – 3 : Etude de l'état fondamental de $\text{H C}^{12} \text{O}^{16} \text{O}^{16} \text{H}$	11
I – 4 : Etude de l'état fondamental de $\text{H C}^{13} \text{O}^{16} \text{O}^{16} \text{H}$	18
<b>CHAPITRE – II – : Etats vibrationnels excités <math>\nu_7</math> et <math>\nu_9</math> de <math>\text{H C}^{12} \text{O}^{16} \text{O}^{16} \text{H}</math>. Identification des spectres de rotation pure.</b>	<b>20</b>
II – 1 : Le spectre infra-rouge	21
II – 2 : Identification du spectre de rotation pure	25
<b>CHAPITRE – III – : Etude théorique</b>	<b>38</b>
III – 1 : Choix de l'hamiltonien	40
III – 2 : Développement de l'hamiltonien ; la résonance de Coriolis	41
III – 3 : Cas de $\nu_7$ et $\nu_9$ de l'acide formique	46
<b>CHAPITRE – IV – : Etude numérique</b>	<b>53</b>
IV – 1 : Traitements approchés	55
IV – 2 : Etude numérique	66
<b>CONCLUSION</b>	<b>72</b>
<b>NOTES :</b>	<b>73</b>
NOTE N 1 : Coefficients de distorsion centrifuge d'une molécule plane	74
NOTE N 2 : Comparaison des constantes de la théorie de WATSON et de la théorie de KIVELSON - WILSON	75
NOTE N 3 : Calcul selon la théorie de WATSON	77
NOTE N 4 :	79

	Page
<u>TABLEAUX :</u>	81
TABLEAU T 1 : $\text{H C}^{12} \text{O}^{16} \text{O}^{16} \text{H}$ état fondamental : Paramètres d'ordre 1 et d'ordre 2 (théorie de WATSON)	82
TABLEAU T 2 : $\text{H C}^{12} \text{O}^{16} \text{O}^{16} \text{H}$ : Spectre observé	83
TABLEAU T 3 : Molécule $\text{H C}^{13} \text{O}^{16} \text{O}^{16} \text{H}$ : Paramètres	88
TABLEAU T 4 : Molécule $\text{H C}^{13} \text{O}^{16} \text{O}^{16} \text{H}$ : Spectre observé	89
TABLEAU T 5 : Etats $\nu_7$ et $\nu_9$ : Paramètres	90
TABLEAU T 6 : Etats $\nu_7$ : Spectre observé	91
TABLEAU T 7 : Etats $\nu_9$ : Spectre observé	92
 <u>LISTING :</u>	 94
LISTING L 1 :	95
LISTING L 2 :	101

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

Les études du mouvement de rotation, des mouvements de vibration et de l'interaction rotation - vibration des molécules ont fait l'objet d'un nombre très important de travaux.

Dans certain cas, la faible différence d'énergie existant entre deux niveaux de vibration particuliers perturbe profondément la structure des niveaux de rotation et nécessite un traitement particulier de l'interaction rotation - vibration. Une telle quasi dégénérescence des niveaux de vibration peut alors donner lieu à ce que l'on appelle une résonance de Coriolis. L'étude théorique de ce type de résonance a été développée dans les articles généraux de E. BRIGHT WILSON <sup>(1)</sup> et H.H. NIELSEN <sup>(2)</sup>.

Plusieurs molécules du type toupie asymétrique, présentant un cas de résonance de Coriolis, ont fait l'objet d'études expérimentales tant en spectrométrie infra-rouge qu'en spectrométrie hertzienne. La plupart de ces molécules <sup>(3 à 13)</sup> appartient au groupe de symétrie  $C_{2v}$ . La molécule de cyanure d'éthyl, qui appartient au groupe de symétrie  $C_s$ , présente un cas de résonance de Coriolis très faible, étudié par LAURIE <sup>(14)</sup>. C'est, à notre connaissance, la seule étude de ce type.

Dans le cas de la molécule d'acide formique, toupie asymétrique du groupe de symétrie  $C_s$ , nous avons mis en évidence et analysé un cas de résonance de Coriolis forte. Nous présenterons tout d'abord ( chapitre I ) une étude approfondie du spectre de rotation pure de la molécule dans l'état fondamental. Cette étude est nécessaire à l'identification du spectre de rotation pure des états vibrationnels excités qui fait l'objet du chapitre II de ce mémoire. Le chapitre III est constitué par l'étude théorique de la résonance de Coriolis, permettant l'étude numérique du problème développée dans le chapitre IV.

C H A P I T R E - I -

ETUDE DES SPECTRES DE ROTATION DES MOLECULES  $\text{HC}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$  ET  
 $\text{HC}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$  DANS LEURS ETATS FONDAMENTAUX DE VIBRATION.

## I – 1 – DESCRIPTION SOMMAIRE DU MATERIEL UTILISE

### A – SPECTROMETRE VIDEO

La majeure partie des transitions entre niveaux de rotation utilisées dans ce travail a été mesurée à l'aide d'un équipement de spectrométrie vidéo classique. Comme l'ensemble des chercheurs du laboratoire travaillant en Spectrométrie vidéo, nous avons toujours cherché à rendre optimum la sensibilité des spectromètres et à en accroître la gamme de fréquence, principalement vers les très hautes fréquences. La gamme que nous avons utilisée s'étend de 8 GHz à 300 GHz (longueur d'onde variant de 40 mm à 1 mm) .

#### ★ LES CELLULES :

En spectrométrie vidéo les deux caractéristiques les plus importantes, permettant de rendre optimum la sensibilité, sont la longueur et la section droite du guide d'onde constituant la cellule d'absorption.

Afin de conserver une bonne sensibilité sur l'ensemble de la gamme expérimentale, plusieurs cellules ont été construites, cellules dont les caractéristiques sont adaptées aux différentes parties de la gamme 8 – 300 GHz . L'étude théorique des caractéristiques optimums des cellules vidéo est développée dans le cours de D.E.A. de Physique Moléculaire <sup>(15)</sup> ainsi que dans de nombreux ouvrages <sup>(16, 17, 18)</sup> .

En résumé les cellules utilisées sont les suivantes :

1 – Une cellule de 16 m en guide standard de la bande K , principalement utilisée pour des longueurs d'onde de l'ordre de 4 mm.

2 – Une cellule de 8 m en guide de la bande K pour des longueurs d'onde de l'ordre de 2 mm.

3 – Deux cellules de la bande X de 6 m et 3 m pour les longueurs d'ondes inférieures à 2 mm.

#### ★ LES SOURCES :

Les sources hyperfréquences généralement utilisées en Spectrométrie hertzienne sont constituées par des klystrons réflex et les harmoniques de leurs fréquences produits par des multiplicateurs. Compte tenu du matériel commercial existant, il n'est guère possible d'utiliser les fondamentaux des klystrons pour des fréquences supérieures à 80 GHz ; il faut alors avoir recours à la multiplication de fréquences. Les études de la génération des harmoniques des fréquences d'un klystron, de la séparation des rangs d'harmoniques et de la détection des hautes fréquences ont fait l'objet de nombreux travaux <sup>(19 à 24)</sup> .

Récemment le laboratoire a acquis un ensemble commercial d'excellente qualité <sup>(25)</sup> qui nous a permis d'étendre notre gamme jusqu'à la fréquence 300 GHz par multiplication de la fréquence de klystrons

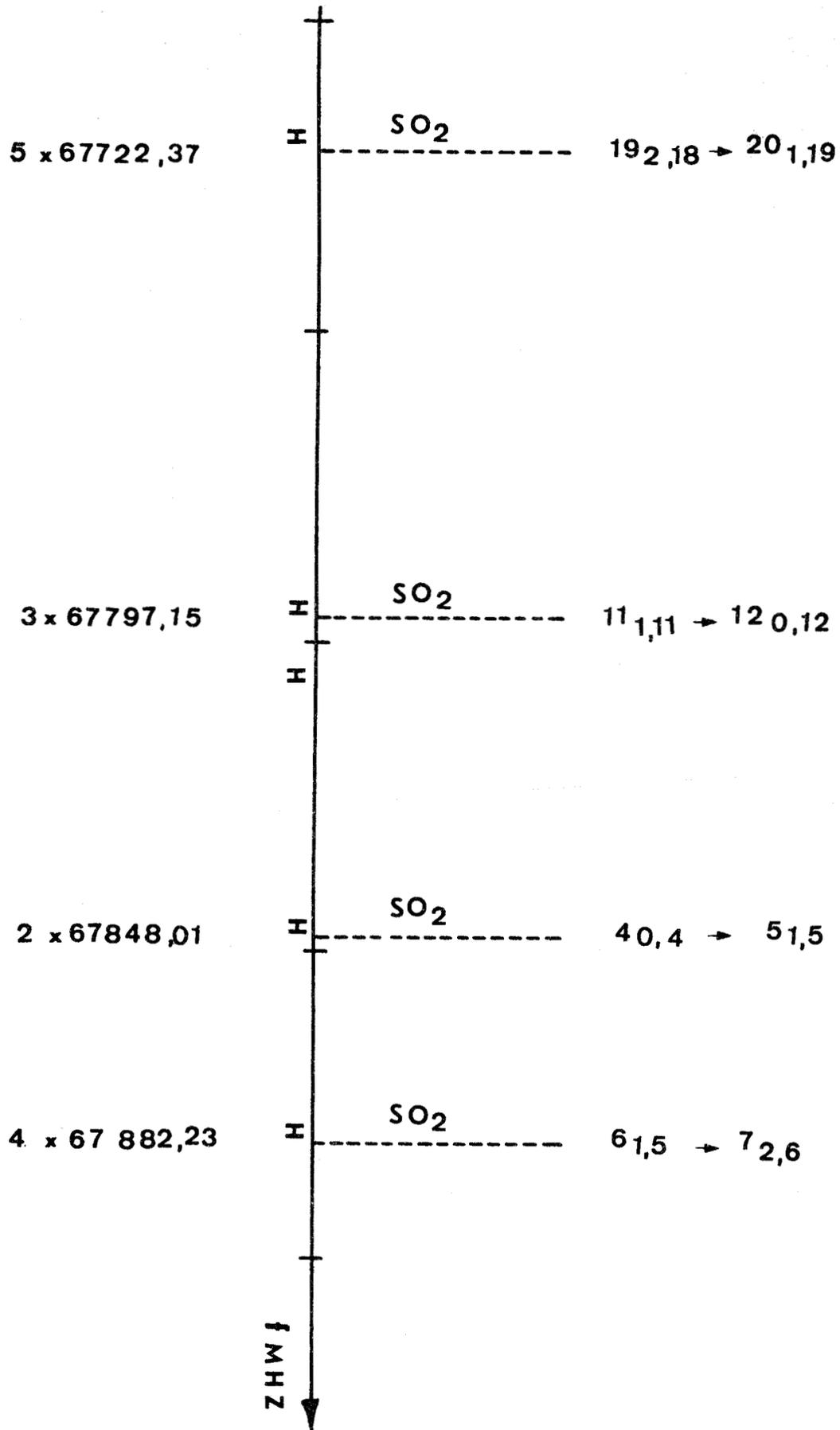


FIGURE I-1-1 : Exemple de transitions de la molécule SO<sub>2</sub> permettant le réglage des très hautes fréquences.

Varian VC 711 . Il faut toutefois noter qu'à ces fréquences, la très faible énergie disponible interdit l'emploi classique de filtre passe haut <sup>(21)</sup> pour la séparation des rangs d'harmonique. Le réglage de l'optimum d'énergie doit alors être réalisé à l'aide d'une molécule test ( SO<sub>2</sub> ) dont les transitions sont parfaitement connues (voir figure I-1-1). Enfin, compte tenu de la très faible énergie produite, seules les transitions les plus intenses de cette partie du spectre, situées vers les très hautes fréquences, ont pu être mesurées.

### B - SPECTROMETRE DU TYPE HUGHES ET WILSON

L'étude des transitions de très faibles intensités a nécessité l'utilisation d'un spectromètre du type Hughes et Wilson à effet Stark couramment appelé spectromètre Stark, dont la sensibilité est, par principe, bien supérieure à celle des spectromètres vidéo. De plus la présence des composantes Stark donne une possibilité d'identification des transitions. Toutefois, compte tenu de la forte atténuation des cellules Stark, la très faible énergie dont nous disposons en très haute fréquence, rend difficile l'emploi de la spectrométrie Stark.

Nous avons utilisé dans nos travaux un spectromètre Stark classique ( cellule de 3 m en bande X ) développé depuis longtemps au laboratoire <sup>(26)</sup>.

### C - MESURE DE FREQUENCES

La mesure précise de la fréquence  $F$  d'une raie est effectuée d'une façon générale, tant en spectromètre Stark qu'en spectrométrie vidéo, de la façon suivante : on fait battre sur un cristal mélangeur une hyperfréquence  $F'$  fixe et de valeur connue, à la précision d'un étalon de fréquence ( dans le laboratoire il s'agit d'un quartz 5 MHz General Radio Compagny type 1115-B dont la stabilité relative à court termes est de  $1 \cdot 10^{-11}$  ), avec l'hyperfréquence du klystron de source et on mesure la fréquence intermédiaire  $F_i$ .

Deux types de montage, habituellement utilisés dans le laboratoire <sup>(21, 27, 28)</sup> sont alors possibles. Dans le premier type de montage l'hyperfréquence  $F'$  peut varier continuellement et nous pouvons utiliser un récepteur fixe pour détecter la fréquence  $F_i$ , alors que dans le second  $F'$  ne peut prendre qu'une suite de valeurs discrètes et il est nécessaire de disposer d'un récepteur de trafic pour  $F_i$ . C'est ce dernier type de montage que nous avons le plus souvent utilisé.

Les méthodes de mesure employées permettent de déterminer l'erreur commise lors de la mesure d'une raie. En spectrométrie vidéo on peut estimer que l'erreur relative de mesure est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-7}$ . Toutefois, dans certaines conditions expérimentales moins favorables ( rang d'harmonique élevé, rapport signal / bruit de la raie peu supérieur à 1 ), cette erreur peut être multipliée par un facteur deux ou même trois. En spectrométrie Stark classique, l'augmentation de la largeur de la raie diminue la précision de la mesure. L'erreur relative est alors estimée à quelques  $10^{-6}$ .

La figure I-1-2, qui représente le montage général d'un spectromètre vidéo, comprend un schéma simplifié de la mesure de fréquence que nous avons utilisé. Le spectromètre Stark ne diffère de la figure I-1-2 que par la cellule qui comporte une électrode, le générateur de la tension Stark modulé appliquée à cette électrode et la détection de phase remplaçant l'amplificateur large bande du montage vidéo.

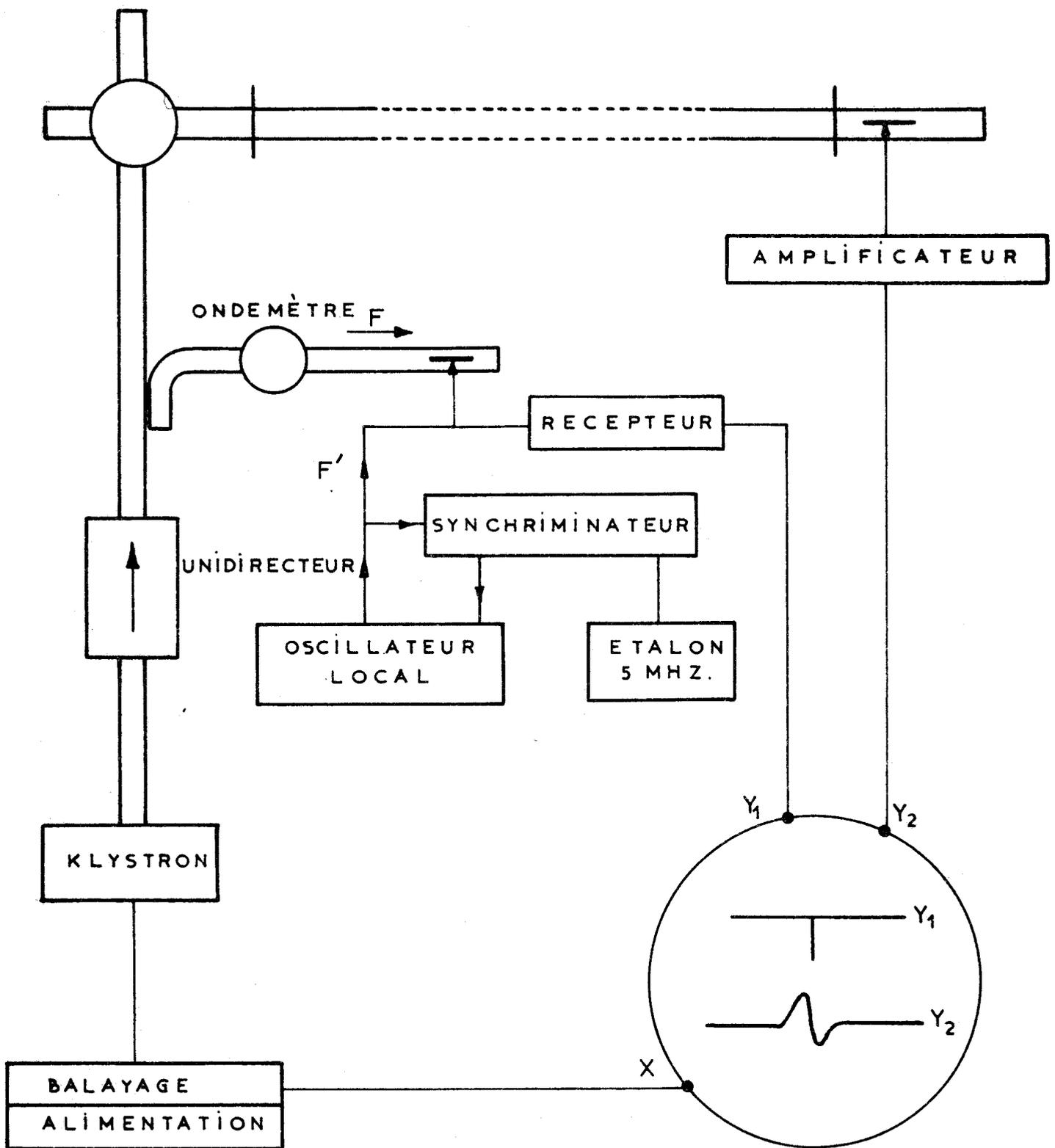


FIGURE I-1-2 : Spectromètre vidéo



## I - 2 - SPECTRE EXPERIMENTAL

L'acide formique  $\text{HCOOH}$  est une molécule du type toupie faiblement asymétrique dont le paramètre d'asymétrie de RAY<sup>(16)</sup> est voisin de  $-0,95$ . C'est une molécule plane dont le moment dipolaire possède deux composantes<sup>(30)</sup>, l'une  $\mu_a$  suivant l'axe de moindre inertie  $a$ , l'autre  $\mu_b$  suivant l'axe de moyenne inertie  $b$  (figure I-2-1).

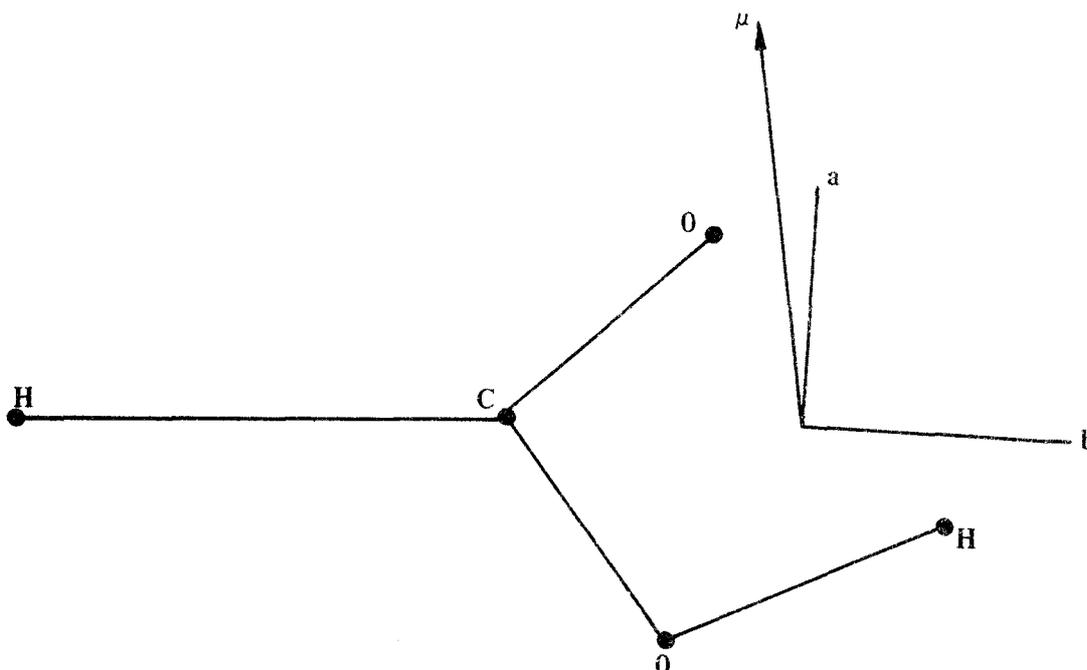


FIGURE I-2-1 :

*Disposition des axes principaux et du moment dipolaire électrique*

La sensibilité de notre appareillage nous permet d'étudier un spectre expérimental assez dense, composé de quelques raies de très grandes intensités et d'un grand nombre de raies de moyennes et faibles intensités. Ces raies ont des origines diverses :

★ ETAT FONDAMENTAL. TRANSITIONS DE TYPE  $R_a (\Delta J = 1, \Delta K_{-1} = 0)$

Elles constituent les transitions les plus intenses du spectre expérimental. La disposition des raies en «paquets» régulièrement espacés dans le spectre est très caractéristique des toupies faiblement asymétriques. Elles ont été les premières mesurées et identifiées jusqu'aux transitions  $J = 8 \rightarrow J = 9$ , par R. WERTHEIMER<sup>(19)</sup> et G. ERLANDSON<sup>(31)</sup>.

★ ETAT FONDAMENTAL. TRANSITIONS DE TYPE  $Q_a$  ( $\Delta J = 0$ ,  $\Delta K_{-1} = 0$ )

Les transitions de type  $Q_a$  donne lieu, suivant les valeurs de  $J$  et de  $K_{-1}$ , à des raies de moyennes et faibles intensités <sup>(21, 22)</sup>. Nous avons mesuré et identifié un grand nombre de transitions de ce type. La sensibilité des spectromètres utilisés nous a permis d'atteindre des transitions entre niveaux de rotation caractérisés par  $J \leq 63$ .

★ ETAT FONDAMENTAL. TRANSITIONS CORRESPONDANT A LA COMPOSANTE  $\mu_b$  DU MOMENT DIPOLAIRE.

L'ensemble des transitions des types  $R_b$ ,  $P_b$  ou  $Q_b$  (que nous désignerons par la suite sous l'appellation générale de transitions de type  $\mu_b$ ), constitue un spectre de faible intensité. En effet le rapport  $\left(\frac{\mu_b}{\mu_a}\right)^2$  vaut  $0,035 \pm 0,01$  <sup>(30)</sup>. L'importance des transitions de ce type est très grande dans la détermination des paramètres moléculaires <sup>(21)</sup>. Nous avons mesuré et identifié des transitions de type  $\mu_b$  entre niveaux de rotation caractérisé par des  $J \leq 51$ .

★ LES SUBSTITUTIONS ISOTOPIQUES.

De nombreuses substitutions isotopiques de la molécule d'acide formique ont été étudiées <sup>(32, 33, 34)</sup>. Ces études nous ont permis de proposer récemment une nouvelle structure de substitution de la molécule <sup>(33)</sup>.

En composition naturelle, seule la molécule  $HC^{13}O^{16}O^{16}H$  (1 %) donne lieu a un spectre d'intensité suffisante pour être facilement étudié.

Les transitions correspondant aux molécules  $HC^{12}O^{18}O^{16}H$  et  $HC^{12}O^{16}O^{18}H$ , ne peuvent être observées qu'en spectrométrie Stark. L'étude par G. HSING KWEI et R.F. CURL <sup>(34)</sup>, d'un produit enrichi, s'est avéré suffisante à l'identification des quelques très faibles transitions observables en composition naturelle.

★ ETATS VIBRATIONNELS EXCITES.

En spectrométrie hertzienne, les états vibrationnels excités de plus faible énergie ( $\nu < 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) donnent lieu à des spectres d'absorption suffisamment intenses pour être généralement étudiés.

L'étude des spectres de rotation pure des états vibrationnels excités de faible énergie de l'acide formique constitue l'objet principal de notre travail. Nous développerons donc longuement ce problème dans les trois chapitres suivants.

★ AUTRES ORIGINES :

Après identification du spectre des états fondamentaux des molécules  $HC^{12}O^{16}O^{16}H$ ,  $HC^{13}O^{16}O^{16}H$ ,  $HC^{12}O^{16}O^{18}$  et  $HC^{12}O^{18}O^{16}H$ , nous restons en présence d'un spectre résiduel assez dense. En dehors du problème des états vibrationnels excités, un certain nombres d'hypothèses concer-

nant les origines de ce spectre ont été faites :

→ Le produit fournit par la maison MERCK est garanti pur à 99 % . Toutes les impuretés indiquées par le fabricant et pouvant donner un spectre hertzien ont été étudiées. Aucune ne semble être à l'origine de notre spectre.

→ L'acide formique est une molécule se polymérisant facilement. Aux pressions et températures habituelles de travail une faible partie du gaz se présente sous forme de dimère<sup>(35)</sup> (figure I-2-2) . Toutefois la configuration du dimère présente un centre de symétrie ; la molécule n'est pas polaire, elle ne possède donc pas de spectre hertzien.

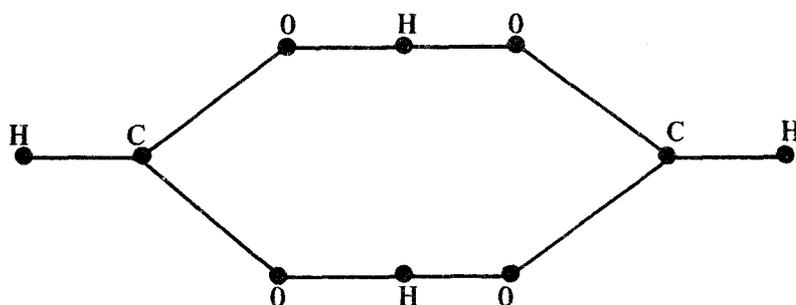


FIGURE I-2-2 Acide formique dimère

→ Certains auteurs<sup>(36, 37)</sup> ont mis en évidence l'existence d'un isomère de position trans (figure I-2-3) dont l'abondance serait très inférieur à celle de l'isomère cis.

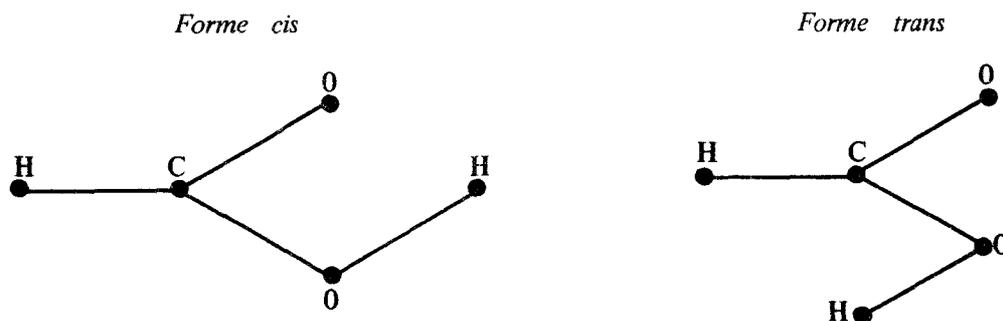


FIGURE I-2-3 : Isomères cis et trans.

Aucunes transitions de notre spectre expérimental n'a pu être identifié comme appartenant à l'isomère trans.

La figure *I-2-4* montre un exemple de la densité du spectre mesuré en spectrométrie vidéo. En spectrométrie Stark ce spectre est encore deux à trois fois plus dense. Il est donc assez évident que l'identification des transitions appartenant aux états vibrationnels excités ne peut être entreprise qu'après une étude approfondie des états fondamentaux des molécules  $\text{HC}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$  et  $\text{HC}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$ .

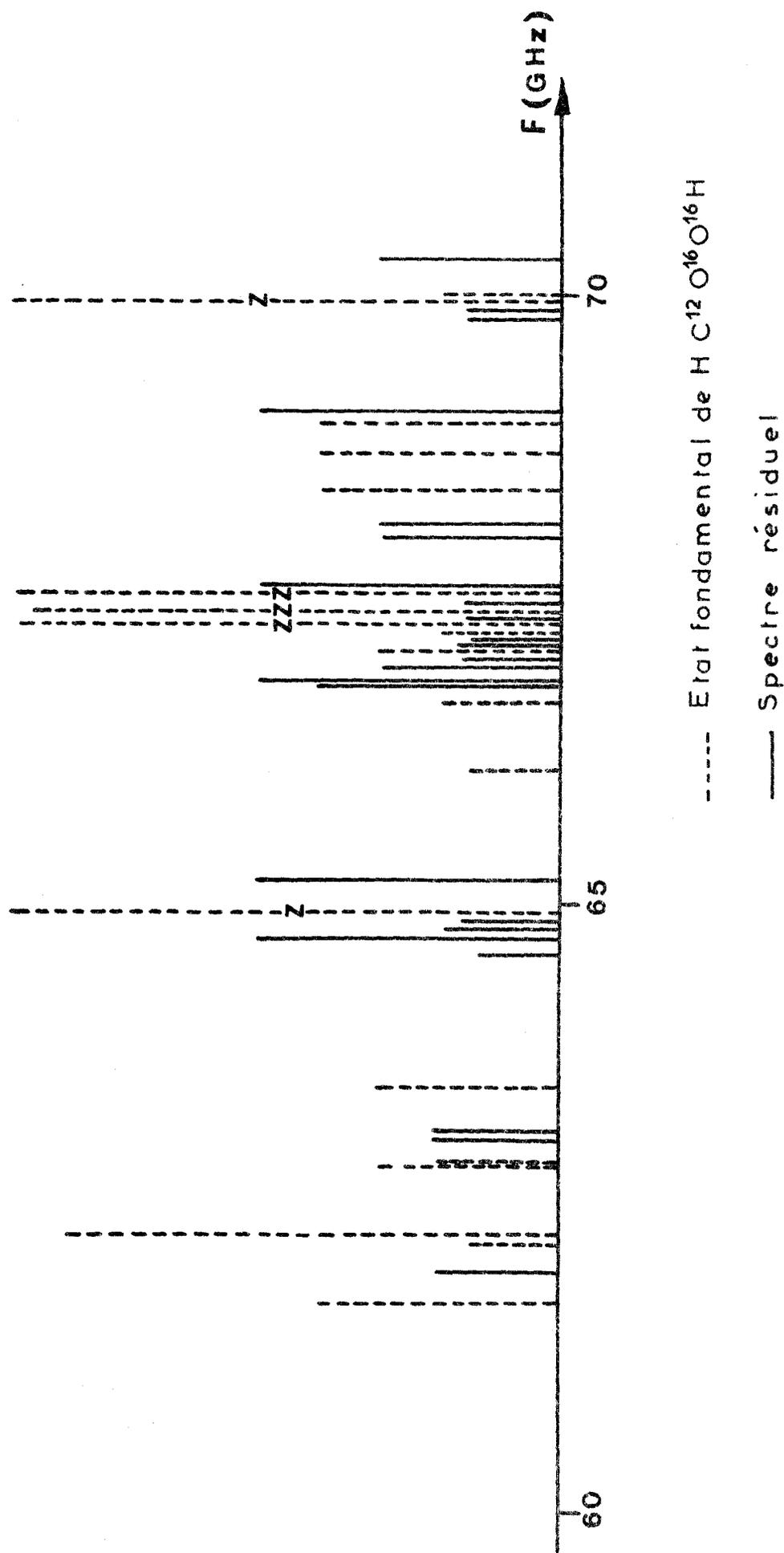


FIGURE I-2-4 : Spectre expérimental (Spectromètre vidéo)



### I - 3 - ETUDE DE L'ETAT FONDAMENTAL DE $\text{HC}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$

L'identification complète du spectre expérimental de l'état fondamental a été réalisée par étapes successives. En effet, la détermination de paramètres de rotation et de distorsion centrifuge rendant compte correctement du spectre expérimental, c'est-à-dire permettant d'identifier sans ambiguïté toutes les transitions observées, nécessite la mesure d'un grand nombre de transitions de tous les types  $R_a$ ,  $Q_a$ ,  $R_b$ ,  $P_b$ ,  $Q_b$ , dans une gamme de fréquence aussi large que possible <sup>(38)</sup>.

De plus, nous verrons qu'une description correcte du spectre expérimental nécessite de développer jusqu'à un ordre élevé les théories d'interaction vibration-rotation employées.

#### A - ETUDE AU PREMIER ORDRE.

Dans une première étape nous avons utilisé des paramètres de départ déduits de l'identification des transitions  $R_a$ , précisés par la mesure de la transition  $1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$  appartenant à la branche  $Q_b$  et dont la fréquence, si les termes de distorsion centrifuge sont négligés, est égale à  $A-C$ . Indépendamment du problème de l'identification de la transition  $1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$  la validité de la quantité  $A-C$ , donc du paramètre  $A$  <sup>(19, 31)</sup>, est subordonnée à l'importance du terme de correction dû au phénomène de distorsion centrifuge. Ces paramètres que nous appellerons «paramètres  $R_a$ » nous ont permis d'identifier sans ambiguïté une vingtaine de transitions de type  $Q_a$ .

Un calcul portant sur les transitions utilisées dans la détermination des paramètres  $R_a$  et sur les transitions de type  $Q_a$  de  $J \leq 20$ , nouvellement identifiées, nous fournit un nouveau jeu de paramètres que nous appellerons «paramètres  $Q_a$ » <sup>(22)</sup>. Ces nouveaux paramètres nous ont permis d'identifier treize transitions des types  $R_b$ ,  $P_b$  et  $Q_b$ .

Nous avons fait une nouvelle itération des paramètres portant uniquement sur ces treize transitions. Le jeu de paramètres ainsi déterminé, «paramètres  $\mu_b$ », permet alors le calcul des fréquences de toutes les transitions de  $J \leq 20$  tant de type  $\mu_a$  que de type  $\mu_b$  avec un écart entre fréquence calculée et fréquence mesurée inférieur aux erreurs de mesure (voir I-1-C). Les calculs ont été effectués en utilisant la théorie de KIVELSON <sup>(40, 41)</sup> appliquée au cas des molécules planes <sup>(38)</sup>.

Ces premiers jeux de paramètres (note N 1 en annexe) sont indiqués au tableau I-3-1. A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau I-3-2 la différence des fréquences mesurées et des fréquences calculées de quelques transitions des types  $\mu_a$  et  $\mu_b$ , pour les trois jeux de paramètres.

MHz	Paramètres $R_a^*$	Paramètres $Q_a$	Paramètres $\mu_b$
A	77 515.46	77 512.25	77 512.346
B	12 054.99	12 055.012	12 055.030
C	10 416.19	10 416.205	10 416.227
$\tau_{xxxx}$	- 0.0551	- 0.0560	- 0.05575
$\tau_{zzzz}$	-19.4	- 6.095	- 6.4793
$\tau_{xxzz}$	0.529	0.315	0.3235
$\tau_{xzxz}$	- 0.157	- 0.0881	- 0.09710
$D_J$		0.00982	0.00977
$D_{JK}$		- 0.08542	- 0.08273
$R_6$		- 0.000132	- 0.000145
$\delta_J$		0.00195	0.001940
$D_K$		1.599	1.6928
$R_5$		0.00182	0.00134

\* Les  $\tau$  sont déduits (voir note N 1) des paramètres de distorsion centrifuge donnés par R. WERTHEIMER<sup>(19)</sup> et G. ERLANDSON<sup>(31)</sup>

TABLEAU I-3-1

$\text{HC}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$  : Paramètres moléculaires  
( Théorie de KIVELSON )



Transitions	Fréquences mesurées (MHz)	$f_m - f_c$ « paramètres $R_a$ » (MHz)	$f_m - f_c$ « paramètres $Q_a$ » (MHz)	$f_m - f_c$ « paramètres $\mu_D$ » (MHz)
$4_{1,4} \rightarrow 4_{1,3}$ ( $Q_A$ )	16 384.19	- 0.85	0.00	0.10
$21_{3,19} \rightarrow 21_{3,18}$ ( $Q_A$ )	39 394.06	- 25.7	0.20	0.60
$27_{4,24} \rightarrow 27_{4,23}$ ( $Q_A$ )	22 326.28	- 41.1	2.8	2.4
$37_{5,33} \rightarrow 37_{5,32}$ ( $Q_A$ )	32 054.41	-107.9	20.4	17.9
$2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$ ( $Q_B$ )	68 764,14	0.37	0.00	0.08
$12_{2,10} \rightarrow 11_{3,9}$ ( $P_B$ )	41 054.52	221.8	- 7.9	- 0.01
$18_{3,15} \rightarrow 17_{4,14}$ ( $P_B$ )	39 537.98	588.0	- 22.5	0.11

TABLEAU I-3-2

$f_m - f_c =$  Fréquences mesurées - fréquences calculées de quelques transitions pour les trois jeux de paramètres du tableau I-3-1.



## B – ETUDE AU SECOND ORDRE

Les transitions entre niveaux de grande énergie ( J élevés ) de l'état fondamental de la molécule correspondent à des raies dont les intensités sont faibles, voisines de celles dues à des substitutions isotopiques ou à des états vibrationnels excités. L'identification de ces transitions ne peut se faire que par un calcul précis de leurs fréquences et l'expérience montre que les effets de distorsion centrifuge d'ordre supérieur, négligés jusqu'ici, prennent une importance relativement grande ( tableau I-3-2 ). Nous avons alors substitué à la théorie de KIVELSON , mal adaptée à cette étude, celle introduite par WATSON <sup>(42)</sup> et appliquée avec succès à plusieurs molécules <sup>(43, 44)</sup>.

A titre d'exemple, considérons la transition  $27_{3,25} \rightarrow 27_{3,24}$  , calculée par la théorie de KIVELSON à l'aide des «paramètres  $\mu_D$  » à  $f_{\text{calc}} = 130165,23$  MHz ; or, nous observons deux raies de même rapport signal / bruit, dont les fréquences sont 130166,07 MHz et 130168,72 MHz. Comme nous savons que pour des J de cet ordre l'erreur de calcul peut être de 2 ou 3 MHz, nous voyons que l'identification est impossible.

Nous avons tout d'abord comparé, pour un même ensemble de transitions de J faible, les résultats obtenus en appliquant successivement les théories de KIVELSON et WATSON par perturbation <sup>(44)</sup> (voir figure I-3-1) . Le tableau I-3-3 compare les deux jeux de paramètres ainsi obtenus ( note N 2 en annexe). Nous voyons qu'en ce qui concerne les transitions entre niveaux de faible énergie, les deux théories conduisent bien à des paramètres pratiquement identiques.

Nous avons alors repris le problème de la détermination de paramètres rendant compte de l'ensemble du spectre, à l'aide de la théorie de WATSON successivement à l'ordre 1 par perturbation, par diagonalisation directe, puis à l'ordre deux ( note N 3 en annexe ) en incluant dans le calcul d'itération des paramètres la quasi totalité des transitions mesurées ( 4 constantes d'ordre 2 sont nécessaires). Les deux séries de paramètres ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau T 1 (en annexe).

## C – RESULTATS

Le spectre expérimental mesuré est donné dans le tableau T 2 (en annexe). Les paramètres incluant 4 constantes d'ordre 2 rendent compte convenablement du spectre observé. Par exemple la transition  $27_{3,25} \rightarrow 27_{3,24}$  que nous avons citée dans le paragraphe précédent est parfaitement identifiée car sa fréquence calculée est maintenant de 130168,67 MHz. Des deux raies que nous ne savions identifier il faut donc retenir celle mesurée à 130168,72 MHz . La figure I-3-2 montre l'évolution des calculs concernant cette transition.

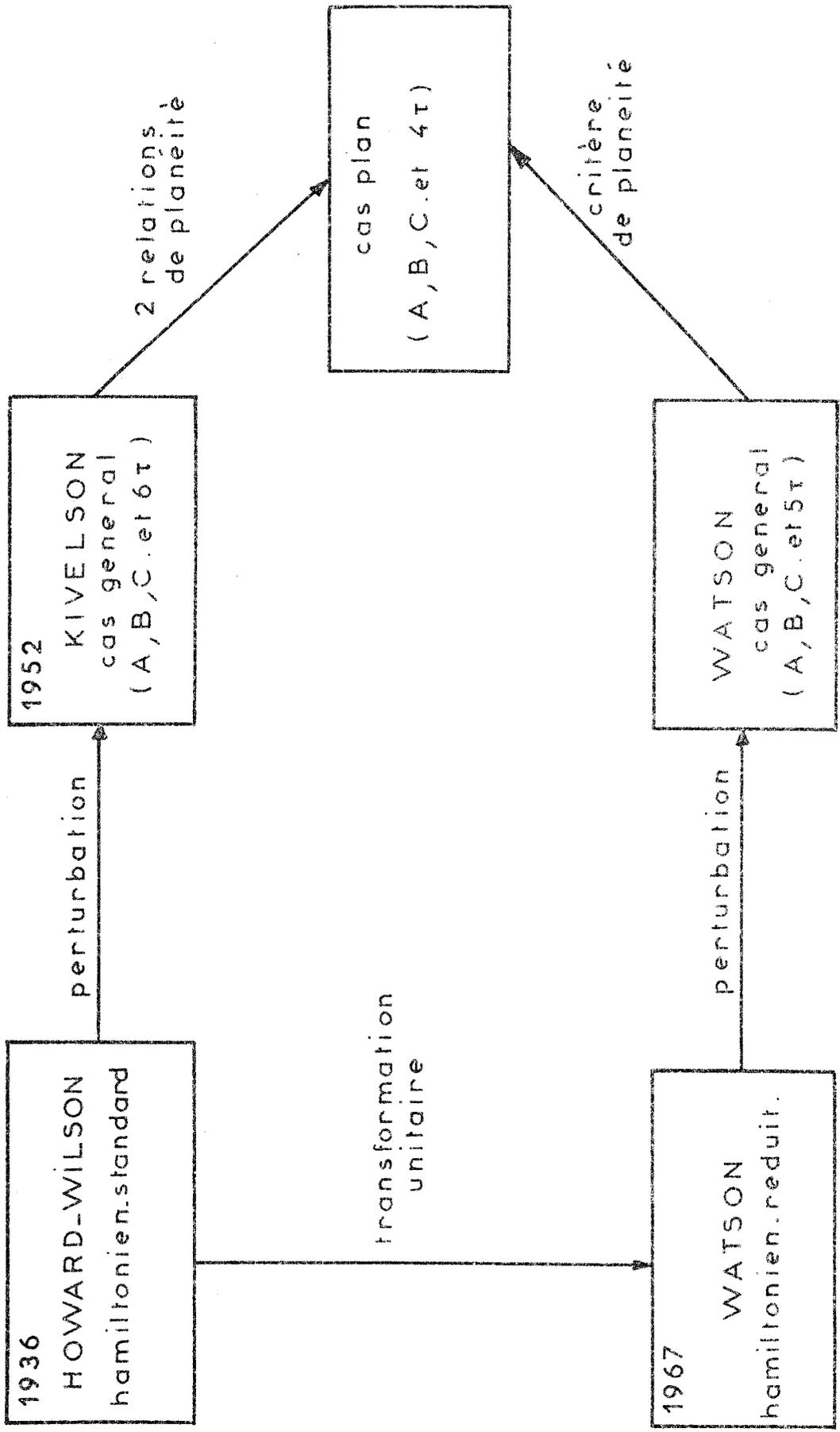


FIGURE I-3-1



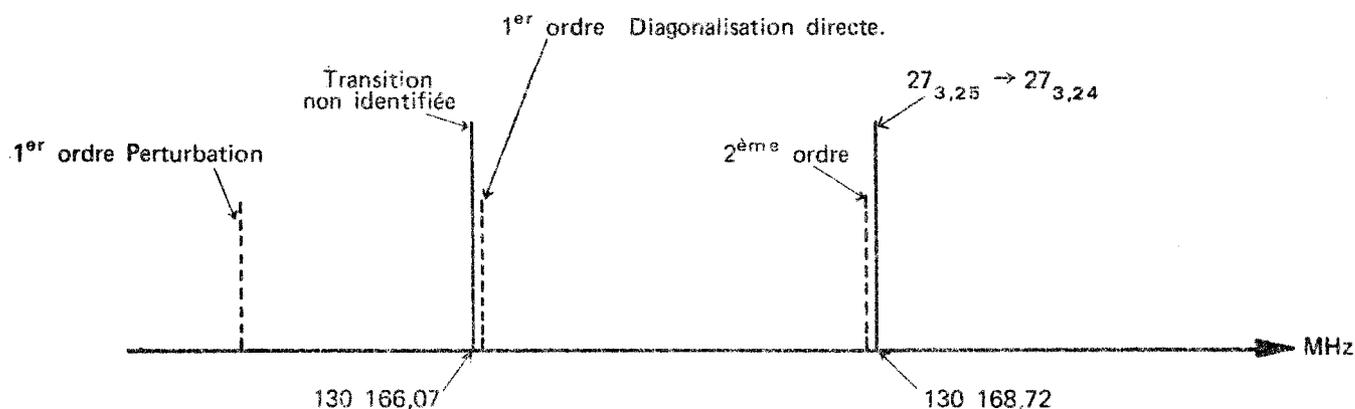


FIGURE I-3-2

*Transition*  $27_{3,25} \rightarrow 27_{3,24}$

*Evolution des calculs et identification. (Les transitions observées sont en trait plein).*

Dans le tableau T 2 nous donnons les fréquences calculées à l'aide des 2 jeux de paramètres du tableau T 1, afin de montrer l'évolution des fréquences calculées. On notera entre autres l'importance de la diagonalisation directe en ce qui concerne l'ordre 1 pour les transitions de type  $Q_a$ , l'utilisation de plusieurs constantes d'ordre 2 restant nécessaire pour une description correcte du spectre expérimental.

Les transitions de type  $R_a$ ,  $J = 12 \rightarrow J = 13$  dont les fréquences se situent aux environs de 292 000 MHz ont été mesurées dans des conditions expérimentales difficiles (sources hyperfréquence constituée par l'harmonique 4 d'un klystron oscillant vers 73 000 MHz) et sont entachées d'erreurs de mesure supérieures à celles effectuées en vidéo à plus basse fréquence. Le tableau T 2 regroupe toutes les transitions actuellement connues exception faite des transitions de type  $R_a$   $J = 3 \rightarrow J = 4^{(19)}$  et  $J = 6 \rightarrow J = 7$ ,  $J = 7 \rightarrow J = 8^{(31)}$  ainsi que des transitions de type  $Q_a$  de fréquence inférieure à 33 MHz mesurées en spectrométrie MASER<sup>(45)</sup>, non utilisées dans l'itération finale.

Nous avons déterminé des paramètres permettant une identification complète du spectre de l'état fondamental de l'acide formique dans sa composition isotopique naturelle la plus abondante. Etant donné la densité spectrale observée (voir figure I-2-4), ce travail était absolument nécessaire à toute recherche concernant les états vibrationnels excités et la substitution isotopique  $HC^{13}O^{16}O^{16}H$ .

MHz	Théorie de Kivelson *	Théorie de Watson (par perturbation)
A	77 512.352	77 512.332
B	12 055.110	12 055.107
C	10 416.120	10 416.120
$\tau'_{xxxx}$	- 0.055 303	- 0.055 342
$\tau'_{yyyy}$	- 0.024 057	- 0.023 917
$\tau'_{zzzz}$	- 6.483 773	- 6.478 571
$\tau'_1$	0.222 541	0.222 564
$\tau'_2$	- 1.314 810	- 1.319 590
$(f_m - f_c)_{\text{moy}}$	0.105	0.107

\* Les paramètres moléculaires de ce tableau sont dans les deux cas ceux introduits par Watson (voir note N 2).

TABLEAU 1-3-3

Ordre 1 : Comparaison des théories de Kivelson et Watson appliquées à un même ensemble de transitions ( 68 transitions de  $J \leq 13$  ).



## I - 4 - ETUDE DE L'ETAT FONDAMENTAL DE $\text{HC}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$

A l'état naturel, l'acide formique contient 1 % de la substitution isotopique  $\text{HC}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$ . Les transitions les plus intenses de type  $\mu_a$  ( $Q_a$  et  $R_a$ ) sont donc observées, tant en spectrométrie Stark qu'en spectrométrie vidéo. Compte tenu des renseignements restreints ainsi obtenus (transitions correspondant à une seule composante du moment dipolaire :  $\mu_a$ ), l'identification du spectre ne nécessite qu'une étude sommaire, n'utilisant que la théorie de KIVELSON.

Les seuls renseignements connus jusqu'alors correspondaient à deux transitions  $R_a$ <sup>(46)</sup> : la transition  $0_{0,0} \rightarrow 1_{0,1}$  à la fréquence  $f = 22\,432,0$  MHz (identifiée également comme appartenant à un état vibrationnel excité) et la transition  $1_{1,1} \rightarrow 2_{1,2}$  à la fréquence  $f = 43\,190,4$  MHz.

Nous avons alors entrepris l'identification du spectre en utilisant comme point de départ une remarque concernant la disposition caractéristique de trois transitions. En effet dans le cas des toupies faiblement asymétriques, nous pouvons écrire la fréquence des transitions  $R_a$  en négligeant la distorsion centrifuge sous la forme :

$$f_0 = (B + C) (J + 1) - \left( A - \frac{B + C}{2} \right) \Delta\omega^{(16)}$$

le second terme intervenant comme terme correctif du premier. En particulier, pour trois des transitions  $R_a$ ,  $J = 2 \rightarrow J = 3$ , nous avons :

$$2_{0,2} \rightarrow 3_{0,3} \quad f \simeq 3 (B + C) - \left( A - \frac{B + C}{2} \right) \Delta\omega_1$$

$$2_{2,1} \rightarrow 3_{2,2} \quad f \simeq 3 (B + C)$$

$$2_{2,0} \rightarrow 3_{2,1} \quad f \simeq 3 (B + C) + \left( A - \frac{B + C}{2} \right) \Delta\omega_1$$

Quelles que soient les valeurs des paramètres moléculaires les raies correspondantes doivent donc présenter la disposition caractéristique de la figure I-4-1.

Nous avons donc recherché dans le voisinage des transitions correspondantes de  $\text{HC}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$  des raies ayant la disposition caractéristique de la figure I-4-1 et dont les intensités relatives seraient environ cent fois plus petites. Nous avons ainsi pu identifier les transitions de  $\text{HC}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$  suivantes :

$$2_{0,2} \rightarrow 3_{0,3} \quad f_m = 67\,166,09 \text{ MHz}$$

$$2_{2,1} \rightarrow 3_{2,2} \quad f_m = 67\,298,62 \text{ MHz}$$

$$2_{2,0} \rightarrow 3_{2,1} \quad f_m = 67\,429,22 \text{ MHz}$$

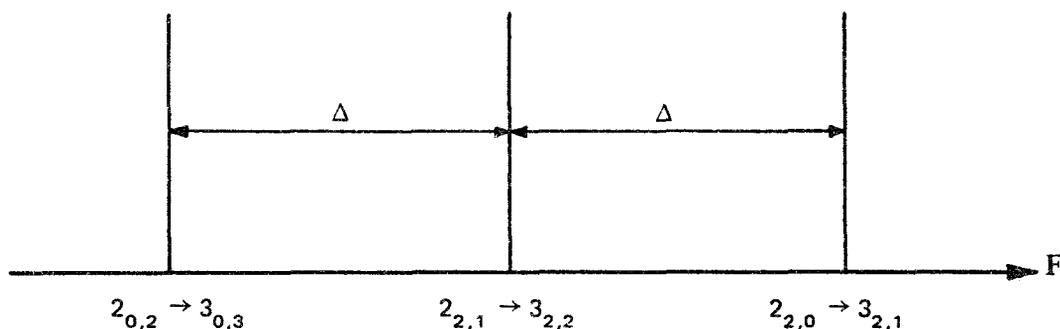


FIGURE I-4-1

*Disposition caractéristique des raies centrales des transitions  $J = 2 \rightarrow J = 3$  (La distorsion centrifuge étant négligée).  $\Delta = (A - \frac{B+C}{2}) \Delta\omega_1$*

En utilisant la formule approchée nous en avons déduit un premier jeu de paramètres A, B, C. Ce point de départ nous a alors permis d'identifier une trentaine de transitions de la molécule  $\text{HC}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$ , dont la  $0_{0,0} \rightarrow 1_{0,1}$  a la fréquence 22 432,0 MHz. En utilisant la théorie de KIVELSON, nous en avons déduit les paramètres de rotation et de distorsion centrifuge portés au tableau T 3 (en annexe). Les transitions mesurées sont indiquées dans le tableau T 4 (en annexe)

Certaines transitions de très faibles intensités appartenant à  $\text{HC}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$  ou à  $\text{HC}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$ , ont été mesurées par G. STEENBECKELIERS à l'Université de Louvain à l'aide d'un spectromètre Stark. Les calculs ont été effectués au centre de calcul de l'Université de Louvain et au centre de calcul de l'Université de Lille I.

L'étude de l'état fondamental de  $\text{HC}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$  complétée par celle de  $\text{HC}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$  laisse subsister de nombreuses raies non attribuées. Dans ce spectre résiduel doivent apparaître les spectres des états vibrationnels excités que nous allons maintenant étudier en détail.

CHAPITRE - II -

ETATS VIBRATIONNELS EXCITES  $\nu_7$  ET  $\nu_9$  DE  $\text{HC}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$ .

IDENTIFICATION DES SPECTRES DE ROTATION PURE.

## II - 1 - LE SPECTRE INFRA - ROUGE

L'acide formique est une molécule plane appartenant au groupe de symétrie  $C_s$ . La molécule ayant cinq atomes, le nombre de vibrations normales est donc de  $3N - 6 = 9$ . La théorie des groupes classe ces neuf vibrations normales en deux catégories : Les vibrations de type  $A'$  (vibrations dans le plan) et les vibrations de type  $A''$  (vibrations hors du plan). Le classement est le suivant <sup>(47)</sup> : Sept vibrations de type  $A'$  (numérotées de 1 à 7 suivant les fréquences décroissantes) et deux vibrations de type  $A''$  (numérotées 8 et 9 suivant les fréquences décroissantes).

En dépit des nombreuses études du spectre de vibration de l'acide formique tant en spectroscopie infra-rouge qu'en spectroscopie Raman, l'attribution des bandes expérimentales reste discutée, particulièrement en ce qui concerne les bandes situées dans l'infra-rouge lointain. Ces dernières sont les plus intéressantes du point de vue de la spectroscopie hertzienne car elles donnent lieu à un spectre de rotation pure d'intensité suffisante. Le spectre de rotation pure est d'autant plus intense que l'énergie de la vibration est plus faible. Une vibration située par exemple vers  $600\text{ cm}^{-1}$  donne lieu à un spectre hertzien de rotation pure dont l'intensité est 4 % de l'intensité du spectre correspondant de l'état fondamental.

Le tableau II-1-1 résume les différentes attributions correspondant aux vibrations fondamentales dont les énergies sont inférieures à  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Auteurs	Attributions $\nu$ en $\text{cm}^{-1}$
L.G. BONNER et R. HOFSTADER <sup>(48)</sup> ( 1938 )	658
L.G. BONNER et J.S. KIRBY - SMITH <sup>(49)</sup> ( 1940 ) repris par J.K. WILMSHURST <sup>(51)</sup> ( 1956 )	232 ( O - H ) 658 ( O - C - O )
L.M. SVERDLOV <sup>(50)</sup> ( 1953 )	658 ( O - C - O ) 919 ( O - H )
R.C. MILLIKAN et K.S. PITZER <sup>(52)</sup> ( 1957 )	636 ( O - C - O ) 636 ( O - H )
T. MIYAZAWA et K.S. PITZER <sup>(53)</sup> ( 1959 )	625 ( O - C - O ) 638 ( O - H )

TABLEAU II-1-1 : Spectre infra-rouge  $\nu < 1000\text{ cm}^{-1}$

Les différentes attributions des vibrations  $\nu_{\text{O-H}}$  et  $\nu_{\text{O-C-O}}$  expliquent les difficultés que nous avons rencontrées au début de cette étude dans l'identification du spectre de rotation pure correspondant à ces états vibrationnels excités.

L'identification la plus récente est celle de T. MYAZAWA et K.S. PITZER<sup>(53)</sup>. Ils attribuent à la vibration fondamentale de torsion O-H ( $\nu_9$  hors du plan) la fréquence  $638 \text{ cm}^{-1}$  et à la vibration de déformation O-C-O ( $\nu_7$  dans le plan) la fréquence  $625 \text{ cm}^{-1}$ . Dans cette hypothèse, les spectres de rotation pure des états vibrationnels excités correspondant seraient susceptibles d'être perturbés par une résonance de type Coriolis, l'interaction rotation-vibration de Coriolis étant fortement renforcée par la quasi dégénérescence des niveaux de vibration.

Un spectre infra-rouge de l'acide formique a été relevé au Laboratoire de Mme ZEEGERS, Institut de Chimie (Louvain) sur un spectrographe Perkin - Elmer 125.

A titre purement indicatif et afin de montrer la difficulté du problème infra-rouge, nous donnons ici (figure II-1-2 et II-1-3) un extrait de ce spectre centré sur les fréquences de  $\nu_7$  et  $\nu_9$ . On voit immédiatement que la précision du pointé des centres de bandes (caractérisés par  $J = 0$ ) est assez mauvaise du fait même de la proximité des bandes et de leurs structures complexes. Si la fréquence  $638 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_9$ ) peut effectivement être donnée comme étant celle d'un centre de bande, la fréquence  $625 \text{ cm}^{-1}$ , donnée pour le centre de bande de  $\nu_7$ , paraît beaucoup plus discutable et se trouve peut être entachée d'une erreur de  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci entraîne une erreur d'au moins  $5 \text{ cm}^{-1}$  sur l'écart  $\Delta = \nu_9 - \nu_7$ , entre les deux niveaux d'énergie de vibration, écart qui est, comme nous le verrons dans les chapitres III et IV, un important paramètre du problème.

Spectromètre: Perkin Elmer 125  
Cellule 10 cm  
p = 3 cm Hg T° = 20°C

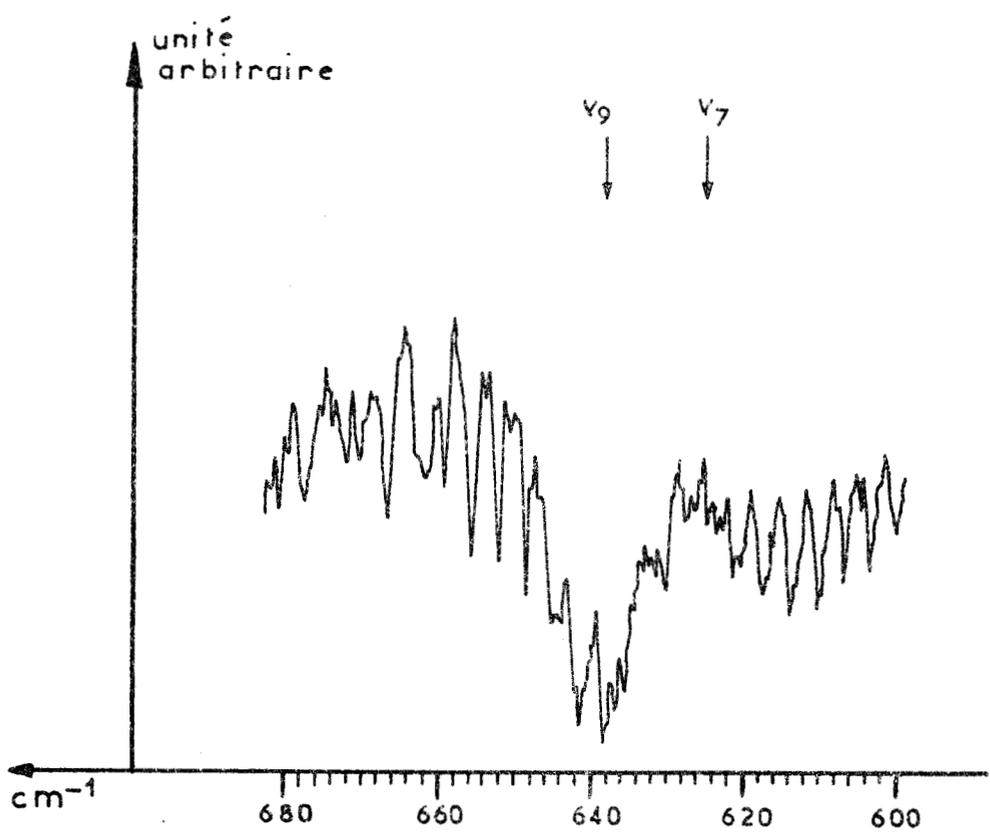


FIGURE II-1-2 : Spectre infra-rouge de  $\nu_7$  et  $\nu_9$  : balayage rapide



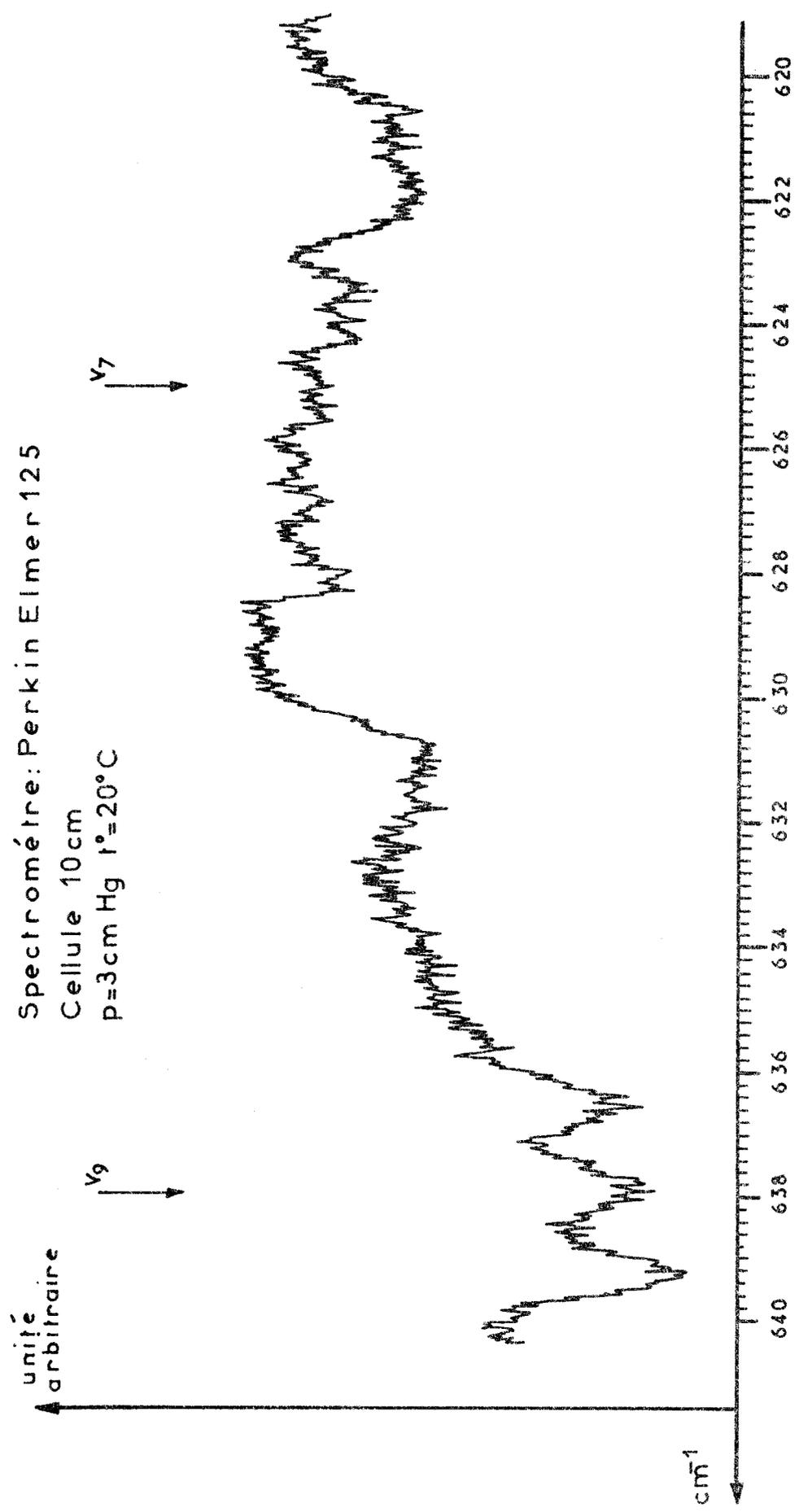


FIGURE II-1-3 : Spectre infra-rouge de  $\nu_7$  et  $\nu_9$  : balayage lent



## II - 2 - IDENTIFICATION DU SPECTRE DE ROTATION PURE

---

Le matériel utilisé pour cette étude est identique à celui décrit dans le chapitre I.

Compte tenu de ce que nous venons de voir de l'attribution des vibrations fondamentales, le spectre résiduel peut en partie appartenir à un ou plusieurs états vibrationnels excités de la molécule.

La méthode qui consiste rechercher dans le spectre expérimental un groupe de trois raies équidistante, a été employée avec succès en ce qui concerne les spectres des substitutions isotopiques de l'acide formique, particulièrement dans le cas de la substitution  $\text{HC}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$  (paragraphe I-4). Elle vient encore d'être utilisée dans le cas de l'identification des spectres de rotation des états vibrationnels excités non résonant  $\nu_6$  et  $\nu_8$  de l'acide formique <sup>(54)</sup>

Nous avons donc entrepris une recherche systématique de toutes les transitions de la bande de fréquences 50 - 80 GHz, bande centrée sur le triplet central des transitions  $R_a$   $J = 2 \rightarrow J = 3$  de l'état fondamental dont la fréquence est située aux environs de 67 GHz (tableau T 1 en annexe). Nous avons ainsi mesuré un grand nombre de raies qui, compte tenu de leurs intensités relatives, sont susceptibles d'appartenir aux spectres des états vibrationnels excités de plus basse énergie de la molécule. Toutefois, il n'a pas été possible de trouver aucune des dispositions caractéristiques cherchées parmi les raies ayant les intensités relatives attendues (3 à 4 fois celle des transitions correspondantes de  $\text{HC}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$ ). L'échec de cette recherche semble déjà confirmer l'hypothèse de spectres de rotation pure des états vibrationnels excités  $\nu_7$  et  $\nu_9$  fortement perturbés par résonance de Coriolis <sup>(53)</sup>. Nous avons donc été amenés à identifier un certain nombre de transitions appartenant aux spectres de  $\nu_7$  et  $\nu_9$  par d'autres méthodes que nous allons maintenant rapidement décrire. Notons toutefois que chacune de ces méthodes, prise indépendamment, ne fournit qu'une hypothèse probable d'identification et que seule, la concordance des conclusions, quand elle est possible, fournit une certitude d'identification.

### A - ETUDE DES COMPOSANTES STARK

En spectroscopie hertzienne, l'effet Stark se manifeste par un déplacement en fréquence  $\Delta\nu$  des différentes composantes du multiplet apparues par une levée partielle de dégénérescence  $M$  des niveaux de rotation <sup>(16)</sup>. ( $M$  est le nombre quantique qui caractérise la projection du moment cinétique  $\vec{L}$  sur une direction fixe de l'espace). Si la direction du champ électrique statique perturbateur  $\vec{E}$  est parallèle à la direction du champ électrique de l'onde électro-magnétique, la règle de sélection pour les transitions est  $\Delta M = 0$  et donne alors des multiplets à  $2J + 1$  composantes (effet Stark du 1er ordre pour les toupies symétriques) ou à  $J + 1$  composantes (effet Stark du 2ème ordre pour les toupies linéaires ou asymétriques).

Dans le cas des toupies asymétriques, pour une transition  $J_{K_{-1}, K_{+1}} \rightarrow J'_{K'_{-1}, K'_{+1}}$  on a :

$$\Delta\nu = \left( \begin{array}{c} J'_{K'_{-1}, K'_{+1}} \\ A \\ J_{K_{-1}, K_{+1}} \end{array} + \begin{array}{c} J'_{K'_{-1}, K'_{+1}} \\ B \\ J_{K_{-1}, K_{+1}} \end{array} \cdot M^2 \right) E^2$$

FREQUENCE CROISSANTE

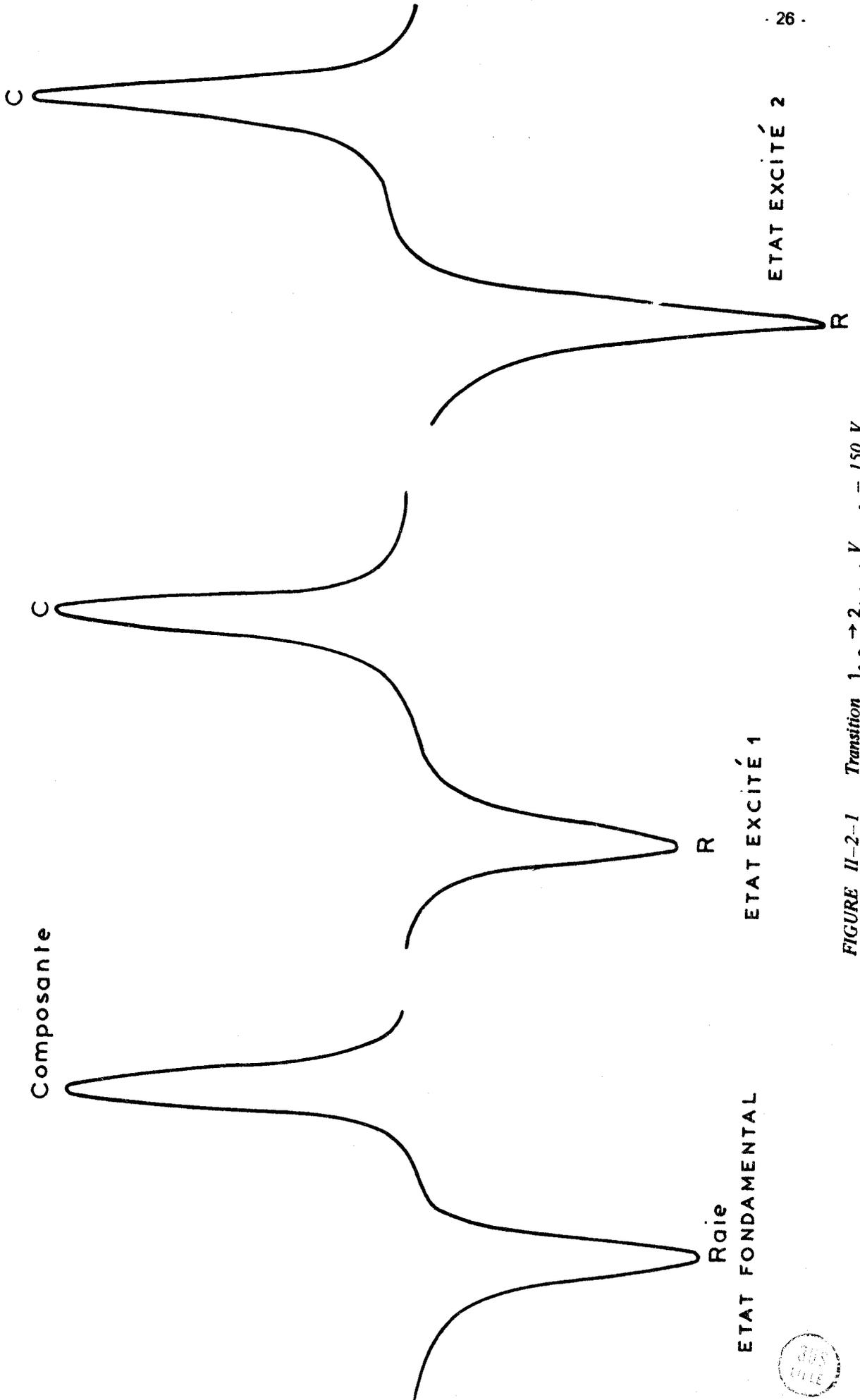


FIGURE II-2-1 Transition  $1_{1,0} \rightarrow 2_{1,1}$   $V_{stark} = 150 V$ .



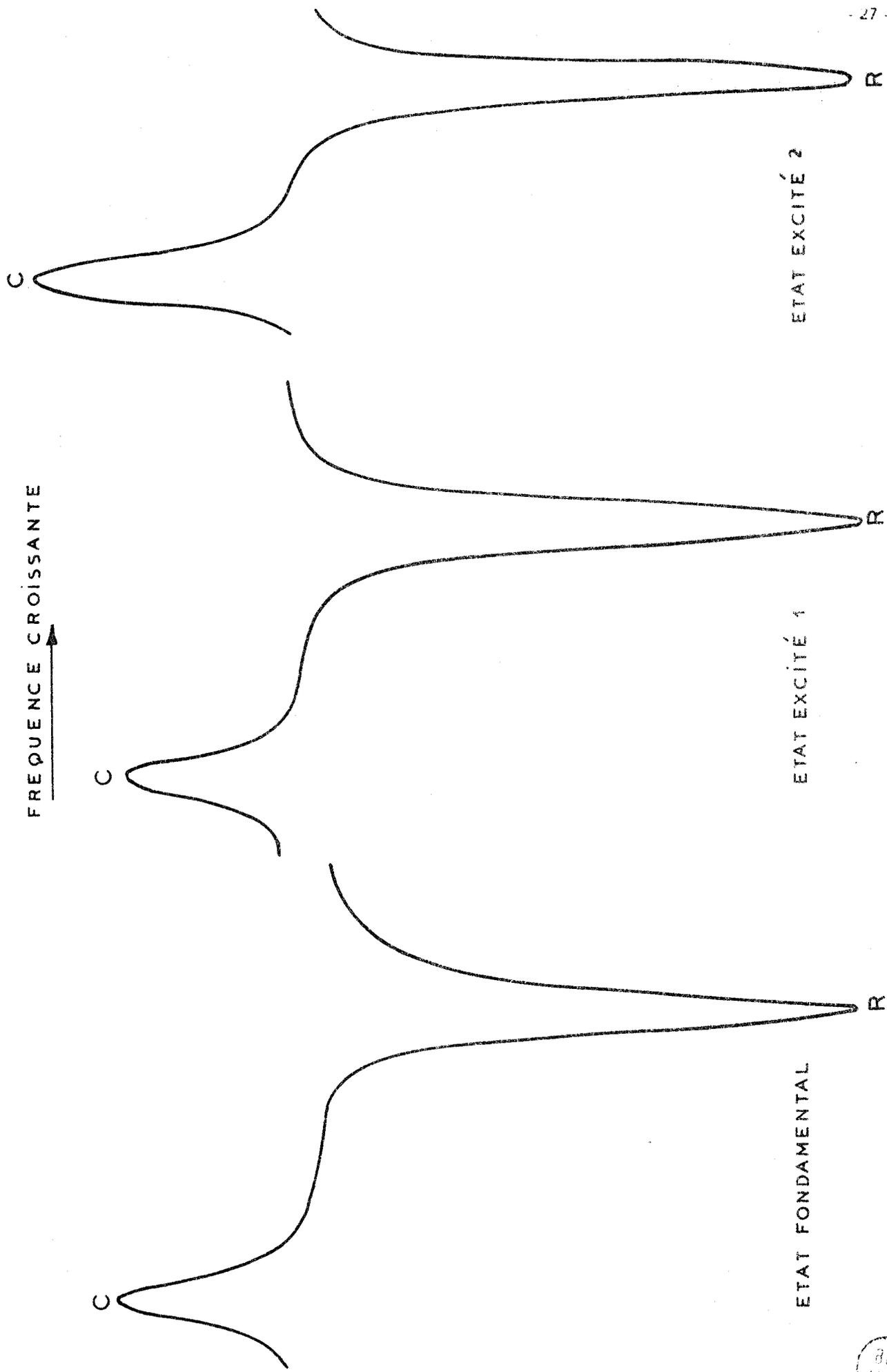
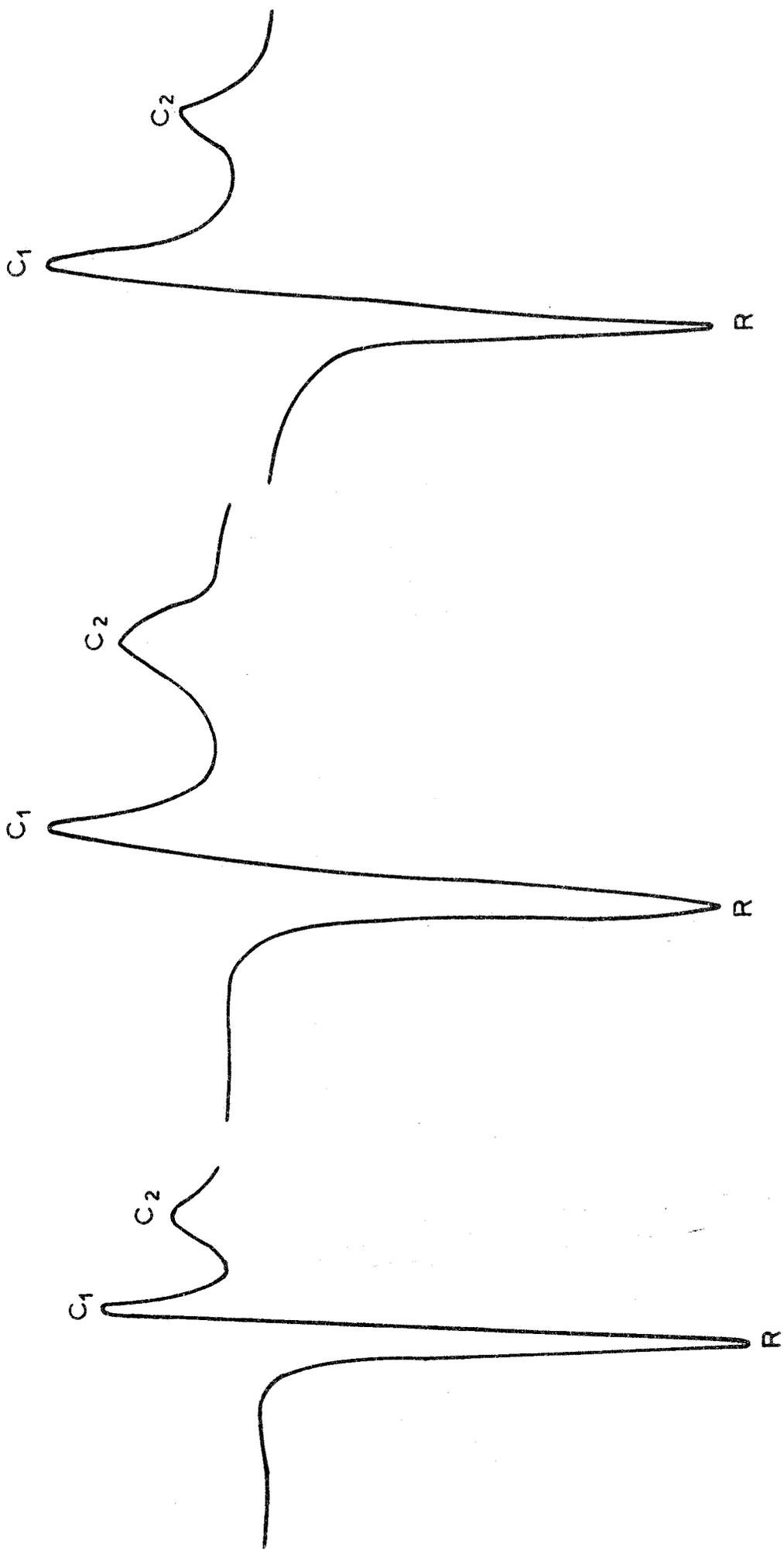


FIGURE II-2-2 : Transition  $1,0 \rightarrow 2,1,1$  .  $V_{stark} = 900$  V.



FREQUENCE CROISSANTE



ETAT EXCITÉ 2

ETAT EXCITÉ 1

ETAT FONDAMENTAL



FIGURE II-2-3 : Transition  $2_{2,0} \rightarrow 3_{2,1}$  ·  $V_{stark} = 15 V$ .

Les coefficients **A** et **B** sont fonctions de la transition envisagée ainsi que de la géométrie de la molécule. La position des composantes Stark est donc caractéristique des transitions de rotation de la molécule étudiée. En conséquence, dans les cas favorables c'est-à-dire lorsque **A** et **B** sont suffisamment grands et que les transitions ont lieu entre niveaux de rotation caractérisés par des **J** faibles, l'effet Stark est un moyen commode d'identification des transitions de rotation.

On admet généralement que les coefficients **A** et **B** dans le cas des états vibrationnels excités (de même que dans celui des substitutions isotopiques), sont peut différents de ceux de l'état fondamental.

Dans notre cas il suffit donc de comparer le comportement des composantes Stark des raies non identifiées avec la référence que constitue les raies de l'état fondamental. Il faut, bien entendu, se placer dans des conditions expérimentales aussi voisines que possible pour ce qui est de la pression du gaz dans la cellule, de la vitesse et de l'amplitude du balayage et du champ statique appliqué.

Les figures *II-2-1*, *II-2-2* et *II-2-3* montrent des exemples d'enregistrements ainsi effectués. Les figures *II-2-1* et *II-2-2* concernent la transition  $1_{1,0} \rightarrow 2_{1,1}$  qui possède deux composantes Stark dont l'une apparaît en haute fréquence par rapport à la raie, pour de faibles tensions Stark ( $v_s = 150$  V sur la figure *II-2-1*) et l'autre en basse fréquence, pour des tensions Stark beaucoup plus élevées ( $v_s = 900$  V sur la figure *II-2-2*). La figure *II-2-3* concerne la transition  $2_{2,0} \rightarrow 3_{2,1}$  qui possède trois composantes Stark dont deux apparaissent de façon très caractéristique en haute fréquence pour des tensions Stark très faibles ( $v_s = 15$  V sur la figure *II-2-3*) et dont la troisième composante n'apparaît qu'à champ Stark très élevé.

Par ailleurs, le calcul des paramètres **A** et **B**, pour les transitions qui nous intéressent, a été réalisé au centre de calcul numérique de l'Université de Louvain, d'après un programme établi par R.A. BEAUDET<sup>(55)</sup>. Il nous a permis de comparer l'allure des spectres expérimentaux et théoriques. Il convient de remarquer que seule l'allure des spectres nous intéresse et que les manipulations faites ont un caractère purement qualitatif, ce qui nous a conduit à n'employer, ainsi que nous l'avons dit au paragraphe **I-1**, qu'un spectromètre Stark peu élaboré.

Nous avons ainsi identifié les transitions de type  $R_a$ ,  $J = 0 \rightarrow J = 1$ ,  $J = 1 \rightarrow J = 2$  et  $J = 2 \rightarrow J = 3$  ainsi que celle de type  $Q_b$ ,  $J = 1$ ,  $J = 2$  et  $J = 3$  appartenant aux deux états excités.

## B - DOUBLE IRRADIATION HERTZIEN - HERTZIEN

Les études de double irradiation hertzien - hertzien ont fait l'objet de nombreux travaux dans le laboratoire<sup>(56, 57)</sup>.

Soit deux transitions de fréquences  $\nu'_0$  et  $\nu_0$  entre niveaux d'énergie de rotation dont la disposition est donnée par la figure *II-2-4*.

Le gaz est irradié par deux rayonnements hyperfréquences, l'un  $\nu'_0$ , de faible puissance (appelé rayonnement de sonde) et l'autre  $\nu_0$ , de forte puissance (appelé rayonnement de pompe). Les deux transitions possédant en commun le niveau 2 un pompage sur la transition  $1 \rightarrow 2$ , met en évidence des modifications d'absorption sur la transition de sonde  $2 - 3$ .

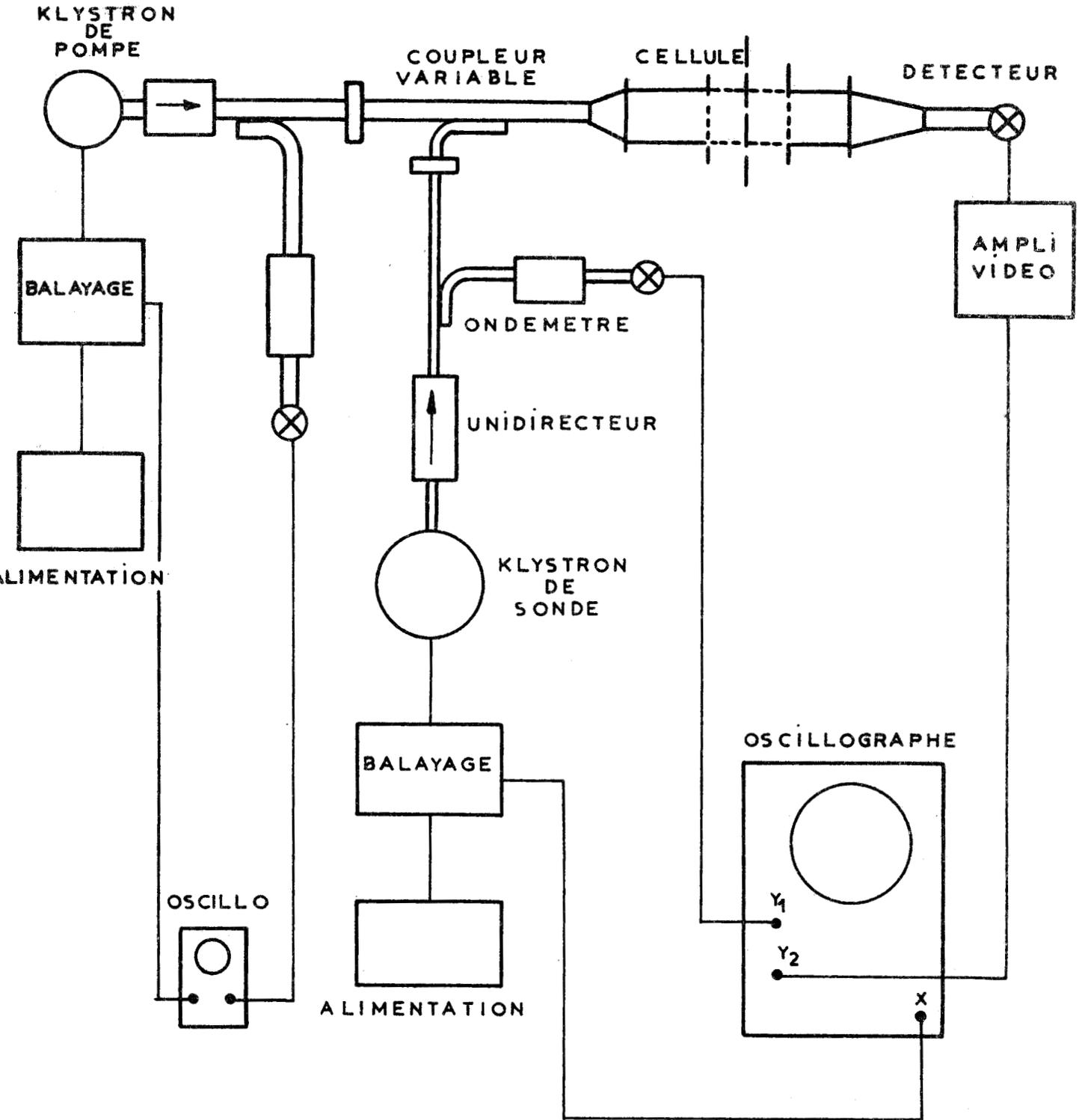


FIGURE II-2-5 : Double irradiation : Montage experimental .



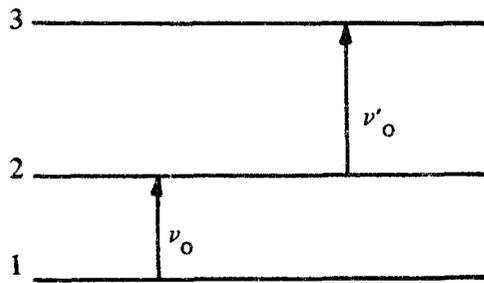


FIGURE II - 2 - 4

Les études que nous avons entreprises ayant un caractère purement qualitatif (transitions ayant ou n'ayant pas de niveau commun), nous avons employé un montage expérimental très simple (figure II-2-5) ne comprenant pas la métrologie élaborée, généralement utilisée pour ce type d'études (56, 57).

Les transitions

$$\begin{array}{l}
 0_{0,0} \rightarrow 1_{0,1} \quad \text{et} \quad 1_{0,1} \rightarrow 2_{0,2} \\
 1_{0,1} \rightarrow 2_{0,2} \quad \text{et} \quad 2_{0,2} \rightarrow 3_{0,3} \\
 1_{1,0} \rightarrow 2_{1,1} \quad \text{et} \quad 2_{1,1} \rightarrow 3_{1,2} \\
 1_{1,1} \rightarrow 2_{1,2} \quad \text{et} \quad 2_{1,2} \rightarrow 3_{1,3}
 \end{array}$$

appartenant aux deux états vibrationnels excités étudiés ont ainsi vu leurs identifications confirmées. De plus cette méthode permet de classer, sans doute possible, les transitions en groupes appartenant à l'un ou l'autre des états excités. La troisième méthode d'identification employée confirme ce classement et le complète.

C - METHODE GRAPHIQUE

L'identification des transitions  $R_a$  peut également se faire en utilisant une méthode graphique. Nous appellerons  $f_{\text{fond}}$  la fréquence d'une transition de type  $R_a$  de l'état fondamental et  $f_{\text{ex}}$  la fréquence de la même transition mais appartenant à l'un des états excités. Nous avons tracé les courbes  $\Delta f = f_{\text{ex}} - f_{\text{fond}}$  en fonction du  $J$  du niveau supérieur, pour une même famille de transitions, famille caractérisée par les valeurs de  $K_{-1}$  et de  $S_K = K_{-1} + K_{+1}$ . Par exemple, la famille  $K_{-1} = 1$ ,  $S_K = J$  est formée par les transitions  $1_{1,0} \rightarrow 2_{1,1}$ ,  $2_{1,1} \rightarrow 3_{1,2}$ ,  $3_{1,2} \rightarrow 4_{1,3}$  etc ....

Les figures II-2-6 et II-2-7 montrent les différentes courbes obtenues. Les identifications précédentes, qui portaient sur des transitions entre niveaux de rotation caractérisés par des  $J \leq 3$ , ont ainsi été toutes confirmées. Par ailleurs cette méthode conduit à un classement en deux groupes des transi-

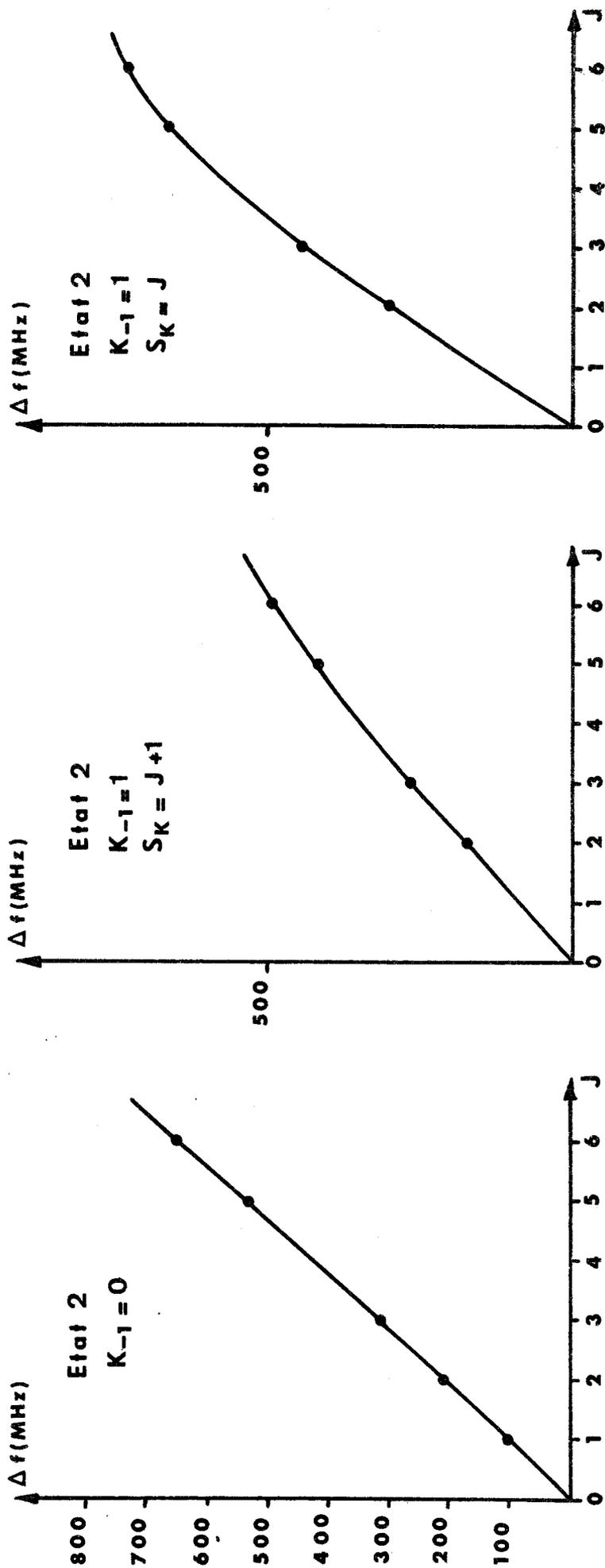


FIGURE II-2-6 : Courbes  $\Delta f$  en fonction de  $J$  : Etat 2.



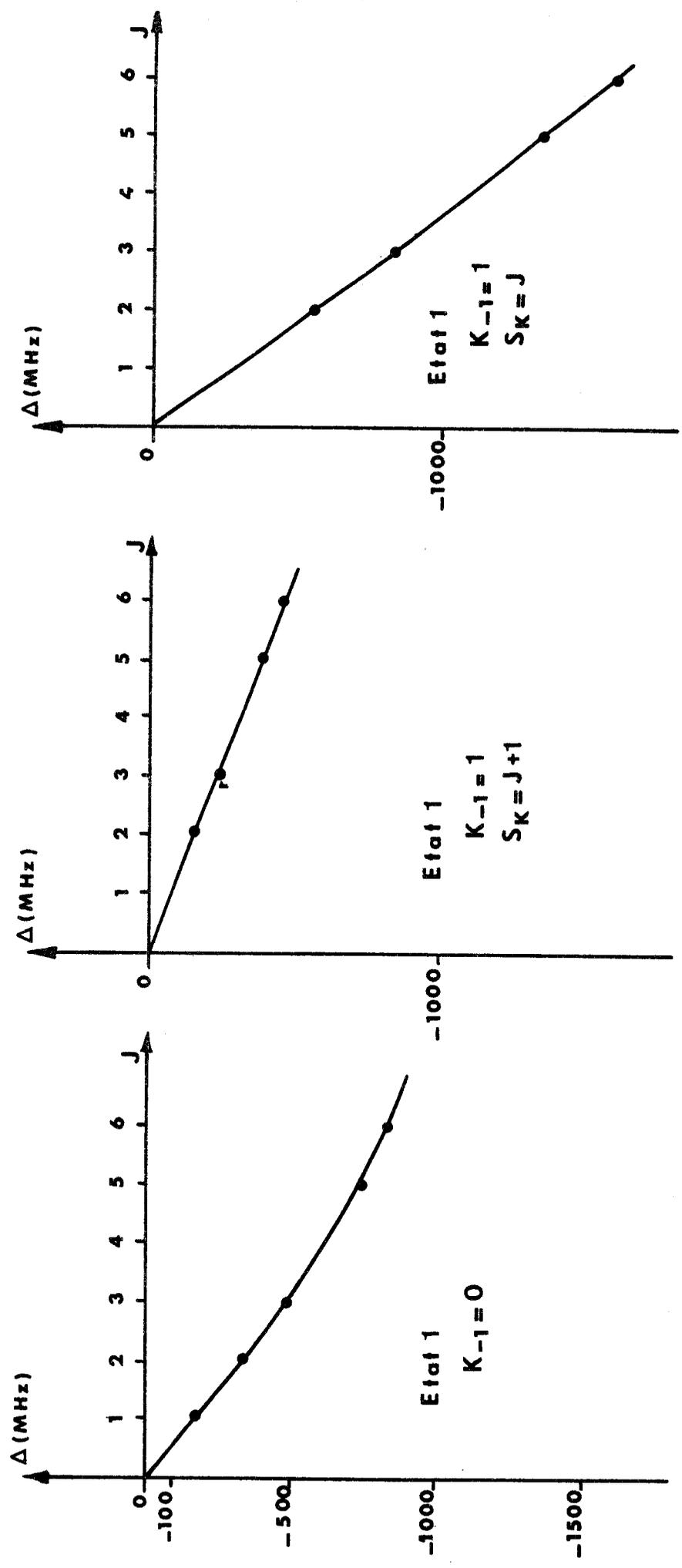


FIGURE II-2-7 : Courbes  $\Delta f$  en fonction de  $J$  : Etat 1 .



tions appartenant aux états vibrationnels excités  $\nu_7$  et  $\nu_9$ . Par extrapolation à  $J = 5$  et  $J = 6$ , ces courbes nous ont permis d'identifier, parmi les nombreuses raies résiduelles mesurées entre 107 et 140 GHz, les transitions correspondantes appartenant aux différentes courbes.

#### D - METHODE DES « BOUCLES »

Une dernière méthode permet de confirmer encore l'identification de certaines transitions. Ce sont les transitions entre niveaux de rotation présentant la disposition de la figure II-2-8, où les flèches simples désignent des transitions de type  $R_a$  et les flèches doubles des transitions de type  $Q_b$ .

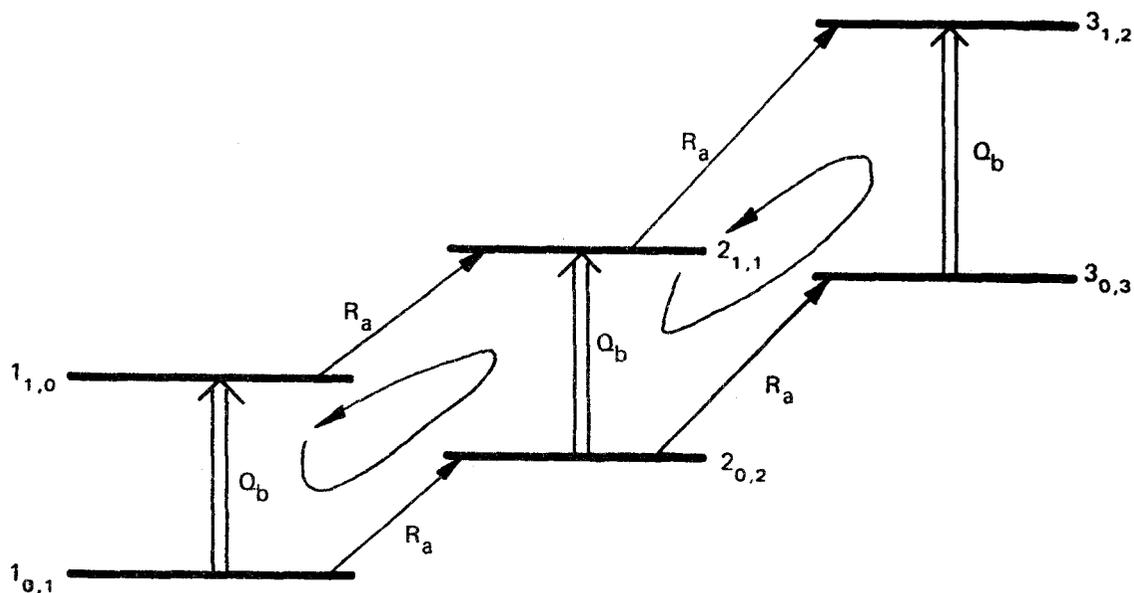


FIGURE II - 2 - 8

Toutes les transitions de la figure II-2-8 ont été identifiées, pour les deux états  $\nu_7$  et  $\nu_9$ , par une ou plusieurs des méthodes précédentes. On voit immédiatement que l'on peut former ce que nous appelons des « boucles » entre les différents niveaux. On doit, par exemple, vérifier les égalités suivantes pour chacun des états  $\nu_7$  et  $\nu_9$

$$[ f(1_{0,1} \rightarrow 2_{0,2}) + f(2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}) ] - [ f(1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}) + f(1_{1,0} \rightarrow 2_{1,1}) ] = \delta \simeq 0$$

$$[ f(2_{0,2} \rightarrow 3_{0,3}) + f(3_{0,3} \rightarrow 3_{1,2}) ] - [ f(2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}) + f(2_{1,1} \rightarrow 3_{1,2}) ] = \delta' \simeq 0$$

Nous avons ainsi trouvé pour l'un des états  $\delta = 0,06 \text{ MHz}$  ,  $\delta' = 0,03 \text{ MHz}$  et pour l'autre  $\delta = 0,61 \text{ MHz}$  ,  $\delta' = 0,16 \text{ MHz}$  ce qui, compte tenu des erreurs de mesure (paragraphe I-1) confirme l'identification des transitions entrant dans la formation de ces «boucles» .

Les 36 transitions identifiées par ces quatre méthodes sont portées au tableau II-2-1. L'identification des raies centrales des transitions  $R_a \text{ } J = 2 \rightarrow J = 3$  , explique maintenant l'échec de la méthode exposée au début de ce paragraphe et donne une première indication concernant l'importance de la résonance de Coriolis (figure II-2-9).

Il convient de noter que la seule méthode ayant permis l'identification des transitions  $R_a$  ,  $J = 4 \rightarrow J = 5$  et  $J = 5 \rightarrow J = 6$  , est la méthode graphique exposée en C - et qu'en conséquence cette identification reste très fragile. Celle-ci ne sera confirmée que par l'étude numérique exposée dans le chapitre IV . Toutefois les 24 transitions entre niveaux de rotation caractérisés par des  $J \leq 3$  , dont l'identification est certaine permettra d'effectuer une première détermination des paramètres. Auparavant nous allons faire une étude théorique de la résonance de Coriolis, dont l'application au cas des états vibrationnels excités  $\nu_7$  et  $\nu_9$  de l'acide formique conduira à l'étude numérique du chapitre IV .

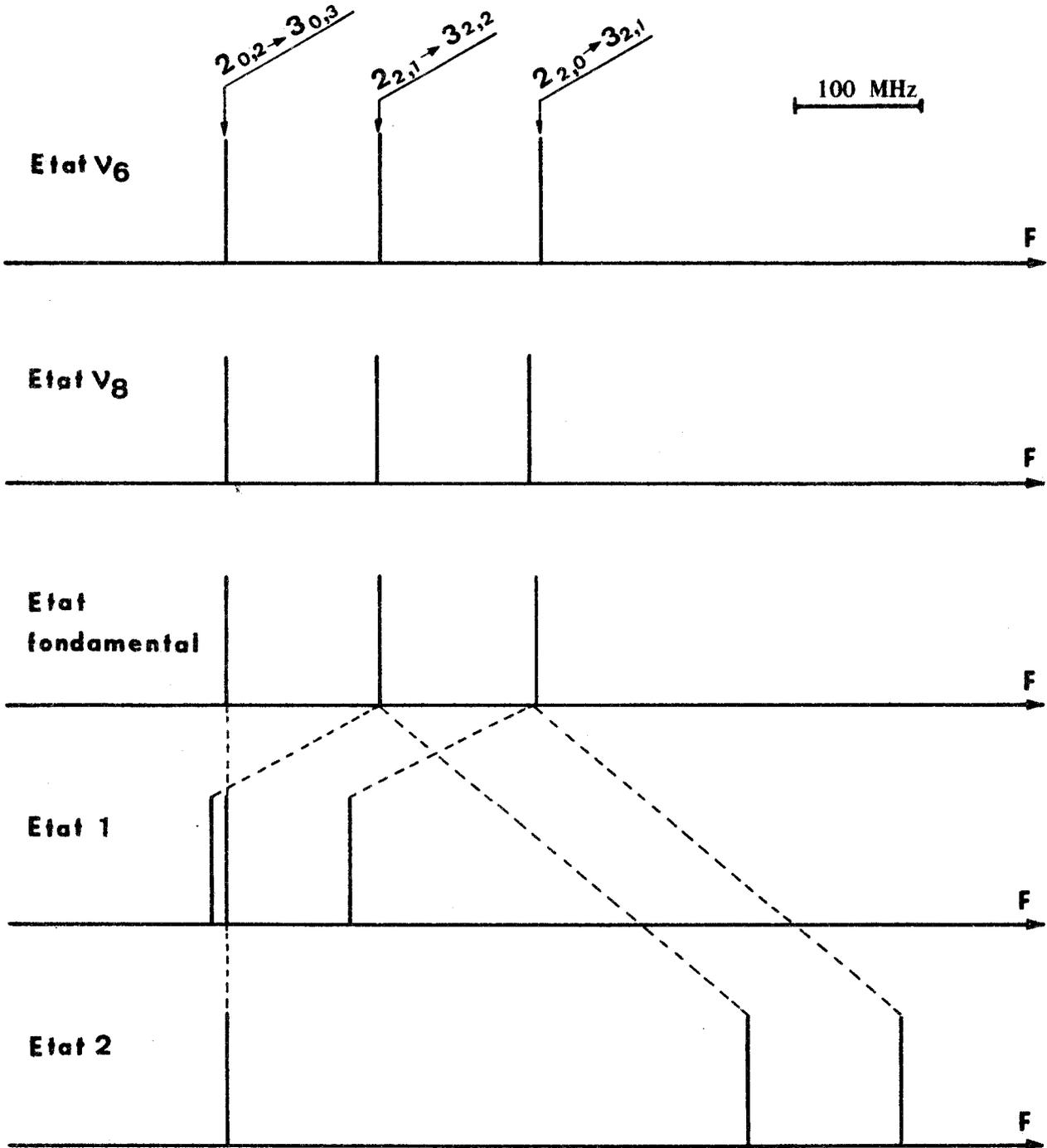


FIGURE II-2-9 : Disposition relative du groupe central des transitions  $R_a \quad J = 2 \rightarrow J = 3$  .



Transitions	Fréquences (MHz)	
	Etat 1	Etat 2
0 <sub>0,0</sub> → 1 <sub>0,1</sub>	22 303,65	22 574,55
1 <sub>0,1</sub> → 2 <sub>0,2</sub>	44 582,28	45 119,50
1 <sub>1,1</sub> → 2 <sub>1,2</sub>	43 145,13	43 485,45
1 <sub>1,0</sub> → 2 <sub>1,1</sub>	46 040,94	46 880,26
2 <sub>0,2</sub> → 3 <sub>0,3</sub>	66 810,73	67 604,69
2 <sub>1,2</sub> → 3 <sub>1,3</sub>	64 700,44	65 203,50
2 <sub>1,1</sub> → 3 <sub>1,2</sub>	69 044,30	70 290,80
2 <sub>2,1</sub> → 3 <sub>2,2</sub>	66 799,74	68 015,31
2 <sub>2,0</sub> → 3 <sub>2,1</sub>	66 911,35	68 138,47
4 <sub>0,4</sub> → 5 <sub>0,5</sub>	111 016,97	112 277,91
4 <sub>1,4</sub> → 5 <sub>1,5</sub>	107 745,85	108 549,15
4 <sub>1,3</sub> → 5 <sub>1,4</sub>	114 981,03	116 975,37
5 <sub>0,5</sub> → 6 <sub>0,6</sub>	132 961,90	134 410,00
5 <sub>1,5</sub> → 6 <sub>1,6</sub>	129 221,26	130 166,07
5 <sub>1,4</sub> → 6 <sub>1,5</sub>	137 897,37	140 200,65
1 <sub>0,1</sub> → 1 <sub>1,0</sub>	65 042,8	69 490,8
2 <sub>0,2</sub> → 2 <sub>1,1</sub>	66 501,4	71 251,45
3 <sub>0,3</sub> → 3 <sub>1,2</sub>	68 735,0	73 937,4

TABLEAU II - 2 - 1 : Transitions identifiées.



CHAPITRE - III -

ETUDE THEORIQUE

L'interaction rotation - vibration a été étudiée par de nombreux physiciens, tant du point de vue théorique qu'expérimental. Ce problème conduit, entre autre, à la détermination des constantes effectives de rotation et à l'étude de la distorsion centrifuge. L'hamiltonien correspondant est généralement décomposé en deux parties,  $H_0$  hamiltonien d'ordre zéro et  $H_1$  hamiltonien d'interaction rotation - vibration.

Comme nous le verrons par la suite, le traitement habituel de l'hamiltonien  $H_1$  par des transformations de contact, c'est-à-dire par une méthode de perturbation, ne peut être entrepris qu'à la condition qu'il n'y ait pas de quasi-dégénérescence des niveaux de vibration. Dans le cas où une telle quasi-dégénérescence existe, on dit que l'on a une résonance qui, lorsque les termes de couplage dépendent des opérateurs de rotation est appelé résonance de type de Coriolis. C'est ce dernier cas que nous nous proposons d'étudier.

La détermination des niveaux d'énergie de rotation - vibration nécessite alors une diagonalisation directe dans le sous espace des vibrations quasi-dégénérées.

L'étude théorique de ce problème a été faite par E.B. WILSON<sup>(1)</sup> et par H.H. NIELSON<sup>(2)</sup>, dans des articles généraux sur l'interaction rotation - vibration.

### III - 1 - CHOIX DE L'HAMILTONIEN

A notre connaissance, l'étude de la résonance de Coriolis a toujours été entreprise à partir de l'hamiltonien de Darling et Dennison. Cet hamiltonien est un opérateur vectoriel construit à partir de sa représentation en mécanique ondulatoire. La construction de cette dernière représentation est donnée dans le cours de D.E.A. de Physique Moléculaire de R. WERTHEIMER <sup>(58)</sup>. En fait le choix de l'opérateur vectoriel, lié à une observable, est directement lié au modèle adopté.

Nous avons choisi l'hamiltonien utilisé par R. WERTHEIMER dans son cours de D.E.A. <sup>(58)</sup> et qui s'écrit :

$$H = \frac{1}{2} (\vec{P} - \vec{P}_I) \cdot \vec{\mu} \cdot (\vec{P} - \vec{P}_I) + \frac{1}{2} \sum_s \Pi_s^2 + V(\Theta_s)$$

où :

- $P$  est l'observable moment cinétique total de la molécule
- $P_I$  est l'observable moment cinétique relatif des mouvements des particules qui constituent la molécule par rapport au solide principal correspondant aux positions d'équilibres des noyaux.
- $\Theta_s$  est une coordonnée normale
- $\Pi_s$  est le moment conjugué correspondant à cette coordonnée normale ( $\Pi_s = \frac{\partial}{\partial \Theta_s}$ )
- $\vec{\mu}$  est le tenseur inverse du tenseur  $\vec{I}$ , tenseur d'inertie instantané du solide principal correspondant aux noyaux.  $\vec{I}$  peut être décomposé en trois parties homogènes par rapport aux coordonnées normales et dont les degrés respectifs sont 0, 1 et 2.

$$\vec{I} = \vec{I}_{eq} + \sum_s \vec{a}_s \Theta_s + \sum_{rs} \vec{A}_{rs} \Theta_r \Theta_s$$

Le tenseur  $\vec{\mu}$  peut donc être développé en série :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{eq} + \sum_s \vec{b}_s \Theta_s + \sum_{rs} \vec{B}_{rs} \Theta_r \Theta_s = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$$

- $V(\Theta_s)$  est l'énergie potentielle.

### III - 2 - DEVELOPPEMENT DE L'HAMILTONIEN ; LA RESONANCE DE CORIOLIS

---

Lorsque  $\vec{P}_I$  ne contient aucune contribution d'origine électronique et que les spins sont négligés, on montre que l'on peut écrire :

$$\vec{P}_I = \sum_{st} \vec{\zeta}_{st} \Theta_s \Pi_t$$

Le vecteur  $\vec{\zeta}_{st}$  (dont les composantes sont généralement appelées coefficients de couplage de Coriolis) est défini par la relation  $\vec{\zeta}_{st} = \sum_i \vec{\rho}_{is} \wedge \vec{\rho}_{it}$ , les vecteurs  $\vec{\rho}_{is}$  étant eux-mêmes définis par  $\vec{\xi}_i = \sum_s M^{-\frac{1}{2}} \vec{\rho}_{is} \Theta_s$ ,  $\vec{\xi}_i$  représentant les déplacements du  $i^{\text{ème}}$  noyau par rapport à sa position d'équilibre. L'approximation d'ordre zéro de l'hamiltonien  $H$ , soit  $H_0$ , s'obtient en supposant que  $\vec{P}_I = 0$  et  $\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2 = 0$ .

Lorsqu'il existe des vibrations dégénérées, on montre que  $\vec{P}_I$  se décompose en deux parties dont l'une  $\vec{P}_I^0$ , liée uniquement aux vibrations dégénérées possède des éléments diagonaux par rapport à la base des vecteurs d'états de  $H_0$ . Dans le cas des toupies asymétriques, qui nous intéressent ici, il n'y a pas de vibrations dégénérées et l'on a  $\vec{P}_I^0 = 0$ .

Le traitement par perturbation de l'hamiltonien complet  $H$  ne peut être abordé qu'après examen des dégénérescences. Pour les toupies asymétriques  $H_0$  est affecté uniquement de la dégénérescence  $M$  qui est liée à l'isotropie de l'espace. Elle subsiste donc tant que cette isotropie existe mais son influence peut être écartée en choisissant d'adjoindre  $P_Z$  à  $H_0$  pour définir la base des vecteurs d'états du problème non perturbé.

Développons  $H$  :

$$H = H_0 + H_I \text{ avec :}$$

$$H_0 = \frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P} + \frac{1}{2} \sum_s (\Pi_s^2 + \omega_s^2 \Theta_s^2)$$

$$H_I = \frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_1 \cdot \vec{P} + \frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_2 \cdot \vec{P} - \frac{1}{2} (\vec{P}_I \cdot \vec{\mu} \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{\mu} \cdot \vec{P}_I)$$

$$+ \vec{P}_I \cdot \vec{\mu} \cdot \vec{P}_I + V(\Theta_s) - \frac{1}{2} \sum_s \omega_s^2 \Theta_s^2$$

où  $H_I$  sera considéré comme un opérateur de perturbation de  $H_0$ . Compte tenu de la décomposition de  $H_0$  en une somme d'hamiltoniens indépendants, l'espace des états se réduit à un produit tensoriel des espaces des états de chacun des composants de la somme, produit tensoriel de l'espace des états de rotation ( $\frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}$ ) et de l'espace des états de vibration ( $\frac{1}{2} \sum_s (\Pi_s^2 + \omega_s^2 \Theta_s^2)$ ).

Les termes de la première ligne de  $H_1$  représente un opérateur de perturbation qui agit à la fois dans le sous espace de rotation et dans le sous espace de vibration. Les termes de la seconde ligne de  $H_1$  ne comportent que des opérateurs qui agissent dans l'espace des états de vibration. Ils sont donc diagonaux par rapport aux nombres quantiques de rotation. Les différents opérateurs composant l'hamiltonien de perturbation sont donc toujours au moins des opérateurs du sous espace de vibration. De manière générale, ils se présentent sous la forme  $O_R \cdot O_V$  et leurs éléments de matrice par rapport aux vecteurs propres de  $H_0$  se mettent toujours sous la forme  $\langle E_R | O_R | E_{R'} \rangle \langle E_V | O_V | E_{V'} \rangle$ .

L'expérience confirmant la notion de vibration normale, il faut admettre que toutes les perturbations sont justiciables de la théorie des perturbations pour ce qui est des vibrations c'est-à-dire que :

$$|\langle E_V | O_V | E_{V'} \rangle| \ll |E_V - E_{V'}| \text{ pour tout } V, V'.$$

La séparation des niveaux de rotation suppose elle que  $|E_R - E_{R'}| \ll |E_V - E_{V'}|$ , ce qui conduit à considérer que  $|\langle E_V | O_V | E_{V'} \rangle|$  n'est pas forcément petit devant  $|E_R - E_{R'}|$ . Dans ces conditions on admet donc que la méthode de perturbation ne peut être appliquée qu'en considérant que les états de rotation d'un même niveau de vibration ( $E_V = E_{V'}$ ) doivent être traités comme s'ils appartenait à un sous espace d'états quasi-dégénérés de ce niveau de vibration.

Plus généralement s'il advient que  $E_V \approx E_{V'}$ , on étend la méthode en considérant le sous espace des états de rotation des deux niveaux de vibration, considérés comme étant quasi-dégénérés. On dit aussi que les niveaux de rotation sont couplés par résonance de Coriolis.

Tous les opérateurs de l'hamiltonien de perturbation étant diagonaux en  $J$ , la matrice de la restriction de  $H$  au sous espace de quasi-dégénérescence est conforme à la figure III-1. Chacune des deux vibrations considérées donne naissance à une infinité de niveaux de rotation représentés par les carrés hachurés situés le long de la diagonale principale. Chacun de ces carrés est caractérisé par une valeur du nombre quantique  $J$  et par les  $2J + 1$  valeurs du nombre quantique  $K$  ( $-J < K < +J$ ) ; il est donc de côté  $(2J + 1)$ . Les carrés pointillés représentent les termes de perturbation. Ils sont diagonaux en  $J$  mais non diagonaux par rapport aux nombres quantiques de vibration. Par réarrangement des lignes et des colonnes le déterminant caractéristique de cette matrice peut facilement être factorisé sous la forme de la figure III-2. Cette dernière remarque est particulièrement importante pour le calcul des valeurs propres correctes de  $H$  au premier ordre qui se réduisent alors aux valeurs propres de cette matrice.

Pour pousser le calcul à un ordre supérieur il faudrait réduire les termes de couplage entre les différents sous espaces de vibration, en suivant la méthode habituelle consistant à effectuer une transformation unitaire sur la base des vecteurs propres de  $H_0$  ou à laisser cette base fixe tout en effectuant la transformation correspondante sur les opérateurs de perturbation <sup>(1, 2, 58)</sup>. C'est cette dernière méthode qui est connue sous le nom de transformation de contact ou de VAN VLECK.

Examinons maintenant parmi les opérateurs constituant  $H_1$  ceux qui formeront la partie pointillée de la figure III-2. Nous nous limiterons dans le développement de  $H_1$  aux termes du second ordre par rapport aux vibrations normales ou à leurs moments conjugués. Les opérateurs de perturbations de la

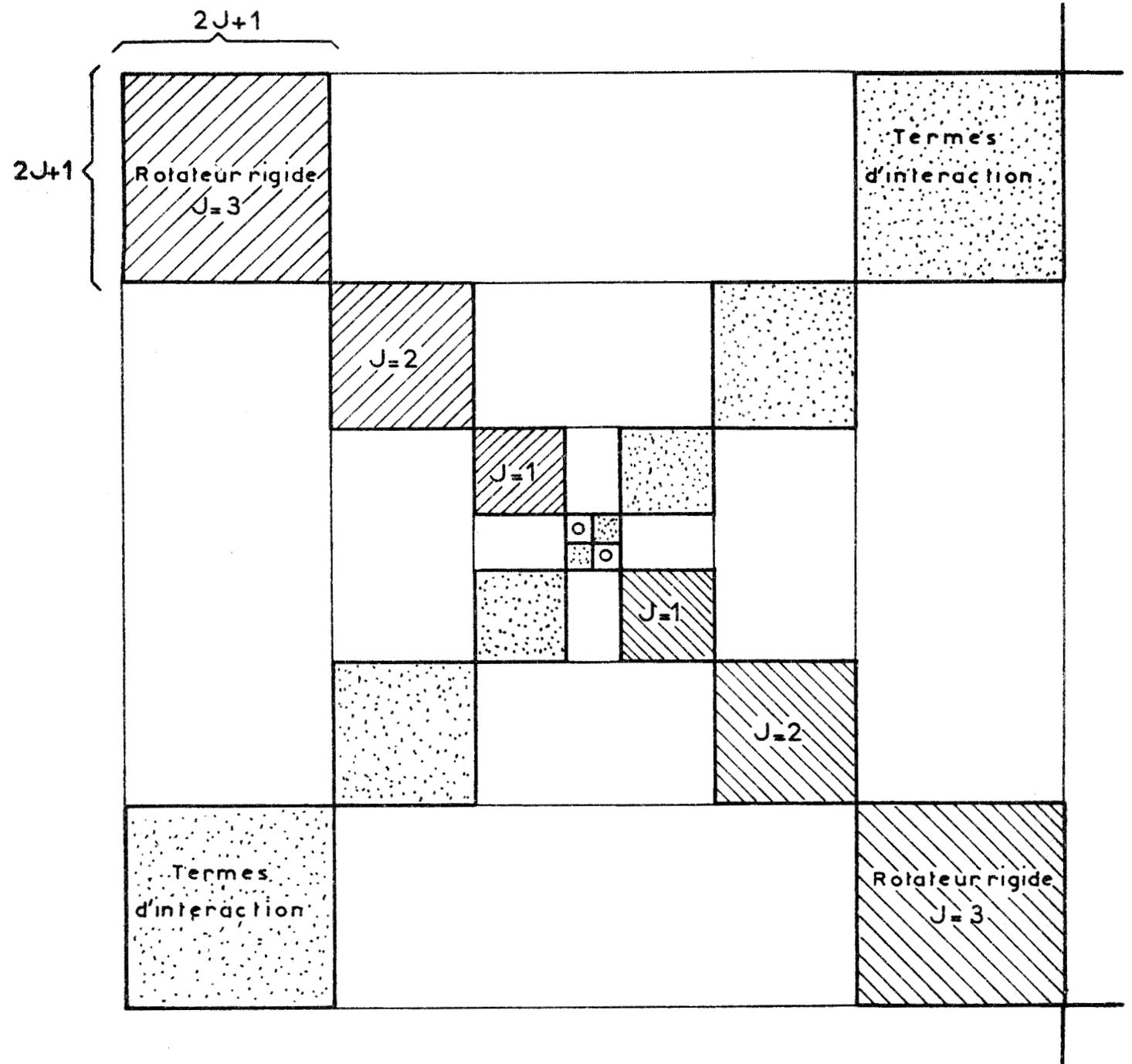


FIGURE III-1 : Matrice de  $H$  dans le cas de deux états  $v$  et  $v'$  quasi dégénérés



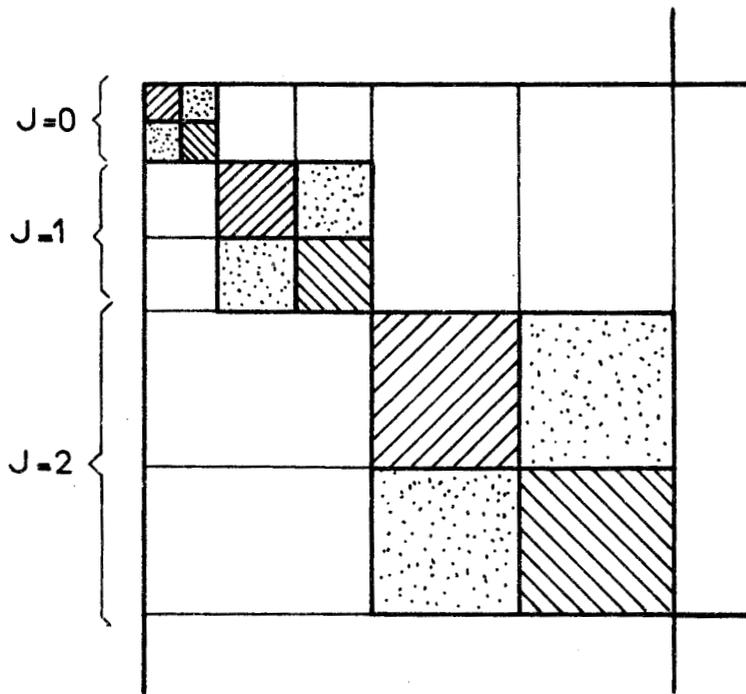


FIGURE III-2 : Matrice de la figure III-1 après réarrangements des lignes et des colonnes.



forme  $\vec{P}_1 \cdot \vec{\mu} \cdot \vec{P}_1$  de la deuxième ligne du second nombre de  $H_1$ , non diagonaux par rapport aux nombres quantiques de vibrations et qui contribuent de façon indépendante de  $J$  et de  $K$  au déterminant caractéristique de la matrice, sont au moins du 4<sup>ème</sup> ordre par rapport aux coordonnées normales et à leurs moments conjugués. Puisque  $\vec{\mu}_1$  est du premier ordre par rapport aux coordonnées normales,  $\frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_1 \cdot \vec{P}$  n'apporte aucune contribution à la partie pointillée de la matrice. Celle-ci est donc constituée des éléments de matrice des opérateurs  $\frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_2 \cdot \vec{P}$  et  $\frac{1}{2} ( \vec{P}_1 \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}_1 )$  qui sont du deuxième ordre par rapport aux coordonnées normales et à leurs moments conjugués.

Le problème de la détermination des niveaux de rotation des états en résonance de Coriolis est donc de diagonaliser les différents « blocs » de la matrice représentée sur la figure III-2. La détermination des éléments de matrice de ces blocs va maintenant être entreprise dans le cas de la molécule d'acide formique pour les états de vibration  $\nu_7$  et  $\nu_9$ .

### III - 3 - CAS DE $\nu_7$ ET $\nu_9$ DE L'ACIDE FORMIQUE

#### A - DETERMINATION DES ELEMENTS DE MATRICES NON NULS DES OPERATEURS DE COUPLAGE.

Ainsi que nous l'avons dit au chapitre II, l'acide formique est une molécule plane appartenant au groupe de symétrie  $C_s$ . Les vibrations  $\nu_7$  et  $\nu_9$  sont respectivement de type A (vibrations dans le plan) et de type A' (vibrations hors du plan). Pour résoudre le problème il suffit de disposer d'une table des caractères primitifs du groupe et de décomposer l'espace à 3 dimensions qui contient  $\vec{P}$ , vecteur axial, en ses composantes irréductibles du groupe pour obtenir le classement de celles-ci. C'est ce qui a été fait par différents auteurs (59, 60).

Toutefois dans le cas particulier du groupe  $C_s$  la décomposition peut être obtenue immédiatement par un raisonnement élémentaire : La symétrie par rapport à un plan est équivalente au produit  $I \times C_2$ , d'une rotation  $C_2$  d'axe perpendiculaire au plan et d'angle  $\Pi$  et d'une inversion  $I$  par rapport au point d'intersection de cet axe et du plan. L'inversion  $I$  n'altère pas un vecteur axial  $\vec{P}$  de sorte que la symétrie par rapport à un plan se ramène à une rotation de  $\Pi$  autour d'un axe perpendiculaire au plan. Les axes principaux d'inertie de la molécule (a, b, c) ayant la disposition de la figure I-2-1, c étant perpendiculaire au plan de symétrie, il en résulte que  $P^c$  reste invariant et que  $P^a$  et  $P^b$  se changent en  $-P^a$  et  $-P^b$  dans une symétrie par rapport au plan de la molécule. Etant donné que les coordonnées normales correspondant à des vibrations perpendiculaires au plan changent de signe dans une symétrie par rapport au plan, la détermination des éléments non nuls s'obtient facilement en se basant sur le fait que chaque terme de l'hamiltonien doit rester invariant pour chacune des opérations de recouvrement de la molécule.

Nous allons maintenant, avec cette méthode, examiner chacun des 2 termes intervenant dans la matrice de couplage.

- Termes  $-\frac{1}{2} (\vec{P}_1 \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}_1) :$

Compte tenu de la forme de  $\vec{P}_1 = \sum_{st} \zeta_{st} \Theta_s \Pi_t$  il faut donc examiner les propriétés de symétrie d'opérateur du type  $\Theta_s \Pi_t P^\alpha$ , où  $P^\alpha$  représente les composantes du vecteur  $\vec{P}$  ( $\alpha$  pour a, b ou c). Compte tenu des remarques précédentes nous voyons immédiatement que dans notre cas (s de type A et t de type A') les seuls éléments de matrice non nuls correspondent à  $P^a$  et  $P^b$ .

- Les termes de la forme  $\frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_2 \cdot \vec{P}$  conduisent à examiner les propriétés de symétrie de  $\Theta_s \Theta_t P^\alpha \cdot P^\beta$ . Il est donc clair que les seuls éléments de matrice non nuls correspondant à  $P^a \cdot P^c$  et  $P^b \cdot P^c$ .

B - CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DE COUPLAGE

B - 1 - CALCUL DES ELEMENTS  $\langle E_v | H_1 | E_{v'} \rangle :$

Nous ferons le changement de variable habituel <sup>(58)</sup> consistant à poser  $q = \left(\frac{\omega}{\hbar}\right)^{1/2} \Theta$  et  $p = \left(\frac{\hbar}{\omega}\right)^{1/2} \Pi$ . Les éléments de matrice non nuls de  $p$  et  $q$  sont alors :

$$\langle v | q | v \pm 1 \rangle = \frac{1}{2} [ 2v + 1 \pm 1 ]^{1/2}$$

$$\langle v | p | v \pm 1 \rangle = \mp \frac{i\hbar}{2} [ 2v + 1 \pm 1 ]^{1/2}$$

On en déduit immédiatement les éléments de matrice des opérateurs  $q q'$  et  $q p'$

$$\langle v, v' | q \cdot q' | v \pm 1, v' \mp 1 \rangle = \frac{1}{4} [ (2v + 1 \pm 1) (2v' + 1 \mp 1) ]^{1/2}$$

$$\langle v, v' | q \cdot p' | v \pm 1, v' \mp 1 \rangle = \pm i \frac{\hbar}{4} [ (2v + 1 \pm 1) (2v' + 1 \mp 1) ]^{1/2}$$

Dans le cas des vibrations  $\nu_7$  et  $\nu_9$  de l'acide formique nous caractériserons l'état  $\nu_7$  par  $v_7 = 1$ ,  $v_9 = 0$  c'est à dire par le kêt  $| 1, 0 \rangle$ , l'état  $\nu_9$  par  $v_7 = 0$ ,  $v_9 = 1$  c'est à dire par le kêt  $| 0, 1 \rangle$  et les vecteurs bras correspondant. Les éléments de matrice dont nous aurons besoin s'écrivent alors :

$$\langle 0, 1 | q_7 q_9 | 1, 0 \rangle = \frac{1}{2}$$

$$\langle 0, 1 | q_7 p_9 | 1, 0 \rangle = i \frac{\hbar}{2}$$

et leurs hermitiques conjugués. En particulier on a évidemment :

$$\langle | q_7 \cdot q_9 | \rangle = \langle | q_9 \cdot q_7 | \rangle$$

et  $\langle | q_7 \cdot p_9 | \rangle = - \langle | q_9 \cdot p_7 | \rangle$

\* CAS DES OPERATEURS  $h_1^{79} = -\frac{1}{2} ( \vec{P}_1 \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}_1 )$

On a  $h_1^{79} = - \sum_{(\alpha = a, b \text{ ou } c)} \frac{P_1^\alpha p^\alpha}{I^\alpha} = - \sum_{\alpha} \frac{p^\alpha}{I^\alpha} \sum_{79} ( \xi_{st}^\alpha \Theta_s \cdot \Pi_t )$

$$h_1^{79} = - \sum_{\alpha} \frac{p^\alpha}{I^\alpha} \sum_{7,9} \xi_{st}^\alpha \left( \frac{\omega_t}{\omega_s} \right)^{1/2} q_s \cdot p_t$$

D'après la définition même des vecteurs  $\vec{\zeta}_{st}^{(58)}$  il est clair que  $\vec{\zeta}_{st} = -\vec{\zeta}_{ts}$ . On a alors

$$h_1^{79} = - \sum_{\alpha} \frac{p^{\alpha}}{I^{\alpha}} \zeta_{79}^{\alpha} \left[ \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} q_7 \cdot p_9 - \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} q_9 \cdot p_7 \right].$$

Connaissant les éléments de matrice de  $q_s \cdot p_t$  on a alors :

$$\langle 0, 1 | h_1^{79} | 1, 0 \rangle = -i \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha} \zeta_{79}^{\alpha} \frac{p^{\alpha}}{I^{\alpha}}$$

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent les seuls éléments non nuls sont ceux correspondant à  $P^a$  et  $P^b$ , on a donc finalement :

$$\begin{aligned} \langle 0, 1 | h_1^{79} | 1, 0 \rangle &= -i \frac{\hbar}{2} \cdot \zeta_{79}^a \left[ \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} \right] \frac{p^a}{I^a} \\ &- i \frac{\hbar}{2} \zeta_{79}^b \left[ \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} \right] \frac{p^b}{I^b} \end{aligned}$$

et les éléments complexes conjugués.

$$\begin{aligned} \star \text{ CAS DES OPERATEURS } h_2^{79} &= \frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_2 \cdot \vec{P} \\ &= \frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{b}_{st} \cdot \Theta_s \cdot \Theta_t \cdot \vec{P} \end{aligned}$$

$$h_2^{79} = \frac{1}{2} \sum_{79} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ (\alpha = a, b \text{ ou } c) \\ (\beta = a, b \text{ ou } c)}} b_{st}^{\alpha \beta} \cdot \frac{\hbar}{\omega_s \omega_t} q_s q_t p^{\alpha} p^{\beta}$$

Compte tenu du paragraphe précédent les éléments de matrice non nuls correspondant à  $\alpha = a, \beta = c$  ou  $\alpha = b, \beta = c$ . Dans l'un et l'autre cas on a donc :

$$h_2^{79} = \frac{1}{2} \sum_{79} \frac{\hbar}{\omega_s \omega_t} \left[ b_{st}^{\alpha \beta} \cdot q_s \cdot q_t \cdot p^{\alpha} \cdot p^{\beta} + b_{st}^{\alpha \beta} \cdot q_s \cdot q_t \cdot p^{\alpha} \cdot p^{\beta} \right]$$

$$\begin{aligned} h_2^{79} &= \sum_{\substack{(ac) \\ (bc)}} \frac{1}{2} \frac{\hbar}{\omega_7 \omega_9} \left[ b_{79}^{\alpha \beta} \cdot q_7 \cdot q_9 \cdot p^{\alpha} \cdot p^{\beta} + b_{97}^{\alpha \beta} \cdot q_9 \cdot q_7 \cdot p^{\alpha} \cdot p^{\beta} \right. \\ &\left. + b_{79}^{\beta \alpha} \cdot q_7 \cdot q_9 \cdot p^{\beta} \cdot p^{\alpha} + b_{97}^{\beta \alpha} \cdot q_9 \cdot q_7 \cdot p^{\beta} \cdot p^{\alpha} \right] \end{aligned}$$

Compte tenu de la symétrie du tenseur  $\overset{\Rightarrow}{b}_{st}$  on a  $b_{st}^{\alpha\beta} = b_{ts}^{\alpha\beta}$  d'où :

$$h_2^{79} = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{\omega_7 \omega_9} \sum_{\substack{(a\ c) \\ (b\ c)}} [ b_{79}^{\alpha\beta} (q_7 \cdot q_9 \cdot p^\alpha \cdot p^\beta + q_9 \cdot q_7 \cdot p^\beta \cdot p^\alpha) \\ + b_{79}^{\beta\alpha} (q_7 \cdot q_9 \cdot p^\beta \cdot p^\alpha + q_9 \cdot q_7 \cdot p^\alpha \cdot p^\beta) ]$$

Compte tenu du calcul des éléments de matrice de  $q_s \cdot q_t$  on a immédiatement :

$$\langle 0, 1 | h_2^{79} | 1, 0 \rangle = \frac{1}{4} \sum_{\substack{a, c \\ b, c}} \frac{\hbar}{\omega_7 \omega_9} ( b_{79}^{\alpha\beta} + b_{79}^{\beta\alpha} ) ( p^\alpha \cdot p^\beta + p^\beta \cdot p^\alpha )$$

on posera  $t^{\alpha\beta} = b_{79}^{\alpha\beta} + b_{79}^{\beta\alpha}$

$$\langle 0, 1 | h_2^{79} | 1, 0 \rangle = \frac{1}{4} \frac{\hbar}{\omega_7 \omega_9} t^{ac} ( p^a \cdot p^c + p^c \cdot p^a ) + \frac{1}{4} \frac{\hbar}{\omega_7 \omega_9} t^{bc} ( p^b \cdot p^c + p^c \cdot p^b )$$

et les éléments complexes conjugués.

### B - 2 - CALCUL DES ELEMENTS $\langle E_r | H_1 | E_r \rangle$

Pour terminer ce calcul des éléments de matrice des matrices de couplages, il ne reste plus qu'à déterminer les éléments de matrice de  $p^a, p^b, (p^a \cdot p^c + p^c \cdot p^a)$  et  $(p^b \cdot p^c + p^c \cdot p^b)$  dans la base des vecteurs propres  $|J, K, M\rangle$  de  $H_0$ .

Il est tout d'abord nécessaire de fixer deux conventions : La première concerne le choix de la représentation utilisée pour relier les composantes de  $\vec{P}$  sur les axes principaux d'inertie ( a, b, c ) et sur le système local ( x, y, z ). Parmi les six représentations possibles<sup>(18)</sup>, nous avons pris la représentation I' c'est à dire que nous aurons la correspondance  $a \leftrightarrow z, b \leftrightarrow x, c \leftrightarrow y$ . La seconde convention concerne le facteur de phase arbitraire multipliant les vecteurs d'états. En physique moléculaire ce facteur de phase est généralement choisi de telle façon que les éléments de matrices de  $P_y$  soient réels ; les éléments de matrice  $P_x$  sont alors purement imaginaires. Les seuls éléments non nuls de  $P_x$  et  $P_y$  étant de la forme<sup>(58)</sup>

$$\langle J, K, M | P_g | J, K \pm 1, M \rangle \quad g = x, y$$

on a

$$\langle J, K, M | P_x | J, K \pm 1, M \rangle = \pm i \langle J, K, M | P_y | J, K \pm 1, M \rangle$$

**\* CALCUL DES ELEMENTS CORRESPONDANT A  $h_1^{79}$**

Les calculs des éléments du type  $\langle 0, 1, J, K, M | h_1^{79} | 1, 0, J, K', M \rangle$  est immédiat compte tenu du calcul des éléments non nuls de  $P_z$  et  $P_x$  :

$$\langle J, K, M | P_z | J, K, M \rangle = \hbar \cdot K$$

et 
$$\langle J, K, M | P_x | J, K \pm 1, M \rangle = \pm \frac{\hbar}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}$$

D'où les éléments de matrice suivant pour  $h_1^{79}$  :

$$\bullet \langle 0, 1, K | h_1^{79} | 1, 0, K \rangle = -i \frac{\hbar^2}{2 I^a} \left[ \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} \right] K$$

On définit le coefficient

$$g_a = \frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{\zeta_{79}^a}{I^a} \left[ \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} \right]$$

$$g_a = \hbar \cdot A \cdot \zeta_{79}^a \left[ \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} \right]$$

avec selon la notation habituelle pour le rotateur rigide  $A = \frac{\hbar}{4 \pi I_a}$ . En spectroscopie hertzienne  $A$  étant

généralement exprimé en unité de Fréquences, nous définissons le coefficient

$$G_a = \frac{g_a}{\hbar} = A \cdot \zeta_{79}^a \left[ \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} \right]$$

qui sera donc également exprimé en unité de Fréquences .

$$\bullet \langle 0, 1, K | h_1^{79} | 1, 0, K \pm 1 \rangle = \pm \frac{\hbar^2}{2} \frac{\zeta_{79}^b}{I^b} \left[ \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} \right] \times \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} .$$

Nous définissons le coefficient

$$g_b = \frac{\hbar^2}{2 I^b} \cdot \zeta_{79}^b \left[ \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} \right]$$

Comme précédemment

$$G_b = \frac{g_b}{\hbar} = B \zeta_{79}^b \left[ \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} \right]$$

s'exprimera alors en unité de fréquences.

★ CALCUL DES ELEMENTS CORRESPONDANT A  $h_2^{79}$

Les éléments de matrice non nuls des opérateurs  $P_z \cdot P_y + P_y \cdot P_z$  et  $P_x \cdot P_y + P_y \cdot P_x$  sont aisément calculés à partir des éléments de matrice de  $P_x, P_y, P_z$  ( Annexe N 4 ) . On a :

$$\langle K | [ P_z P_y + P_y P_z ] | K \pm 1 \rangle = \frac{\hbar^2}{2} (2 K \pm 1) \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)}$$

$$\text{et } \langle K | [ P_z P_y + P_y P_x ] | K \pm 2 \rangle = \pm i \frac{\hbar^2}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \cdot \sqrt{J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)}$$

D'où les éléments de matrice suivant pour  $h_2^{79}$

$$\bullet \langle 0, 1, K | h_2^{79} | 1, 0, K \pm 1 \rangle = \hbar^2 \cdot \frac{\hbar}{\omega_7 \omega_9} \cdot t^{ac} \cdot \frac{1}{2} (2 K \pm 1) \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)}$$

Nous définissons alors :  $f_{ac} = \frac{\hbar^3}{\omega_7 \omega_9} \cdot t^{ac}$  et  $F_{ac} = \frac{f_{ac}}{h}$  en unité de fréquences.

$$\bullet \langle 0, 1, K | h_2^{79} | 1, 0, K \pm 2 \rangle =$$

$$\pm i \hbar^2 \cdot \frac{\hbar}{\omega_7 \omega_9} \cdot t^{bc} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \cdot \sqrt{J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)}$$

Nous définissons de même  $f_{bc} = \frac{\hbar^3}{\omega_7 \omega_9} \cdot t^{bc}$  et  $F_{bc} = \frac{f_{bc}}{h}$  .

● RECAPITULATIF

Compte tenu de l'hermiticité de la matrice les éléments de la matrice de couplage s'écrivent donc :

$$\blacktriangle \langle 0, 1, K | h_1^{79} | 1, 0, K \rangle = - \langle 1, 0, K | h_1^{79} | 0, 1, K \rangle = - i G_a \cdot K$$

$$\blacktriangle \langle 0, 1, K | h_1^{79} | 1, 0, K \pm 1 \rangle = - \langle 1, 0, K | h_1^{79} | 0, 1, K \pm 1 \rangle \\ = \pm G_b \cdot \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)}$$

$$\blacktriangle \langle 0, 1, K | h_2^{79} | 1, 0, K \pm 1 \rangle = \langle 1, 0, K | h_2^{79} | 0, 1, K \pm 1 \rangle \\ = F_{ac} \cdot \frac{1}{2} (2 K \pm 1) \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)}$$

$$\blacktriangle \langle 0, 1, K | h_2^{79} | 1, 0, K \pm 2 \rangle = \langle 1, 0, K | h_2^{79} | 0, 1, K \pm 2 \rangle \\ = \pm i F_{bc} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K\pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2)} .$$

Compte tenu des éléments de matrice habituels de  $H_0^{(58, 18)}$ , nous donnons à titre d'exemple, la sous matrice correspondant à  $J = 1$  (figure III-3).

V		$V_7=1$			$V_9=1$				
		-1	0	+1	-1	0	+1		
$V_7=1$     $V_9=1$	K								
	-1	$\omega_7 + \frac{A+B+C}{2}$		$\frac{C-B}{2}$	$-i G_a$	$-\frac{G_b \sqrt{2}}{2}$	$-\frac{F_{ac} \sqrt{2}}{2}$	$+i F_{bc}$	
	0		$\omega_7 + B+C$		$+ \frac{G_b \sqrt{2}}{2}$	0		$-\frac{G_b \sqrt{2}}{2}$	$+\frac{F_{ac} \sqrt{2}}{2}$
	+1	$\frac{C-B}{2}$		$\omega_7 + \frac{A+B+C}{2}$	$-i F_{bc}$	$+\frac{G_b \sqrt{2}}{2}$	$+\frac{F_{ac} \sqrt{2}}{2}$	$+i G_a$	
	-1	$-i G_a$	$+\frac{G_b \sqrt{2}}{2}$	$+i F_{bc}$	$\omega_9 + \frac{A'+B'+C'}{2}$			$\frac{C'-B'}{2}$	
	-0	$-\frac{G_b \sqrt{2}}{2}$	0	$+\frac{G_b \sqrt{2}}{2}$		$\omega_9 + B'+C'$			
+1	$-i F_{bc}$	$-\frac{G_b \sqrt{2}}{2}$	$+\frac{F_{ac} \sqrt{2}}{2}$	$-i G_a$	$\frac{C'-B'}{2}$		$\omega_9 + \frac{A'+B'+C'}{2}$		

FIGURE III-3 : Matrice J = 1



CHAPITRE IV  
ETUDE NUMERIQUE

Après l'étude du modèle théorique adapté au cas particulier de l'acide formique, nous allons déterminer numériquement les différents paramètres moléculaires ainsi introduits. Pour cela il faut tout d'abord calculer les énergies des niveaux de rotation des états vibrationnels excités en diagonalisant les matrices carrées de côtés  $2(2J + 1)$  correspondant à chaque valeur du nombre quantique  $J$  ( Dans ce chapitre nous appellerons ces matrices, matrices  $\ll J \gg$  ). Nous pourrons alors calculer les fréquences des transitions de rotation pure, puis nous formerons un système d'équations à l'aide des transitions identifiées et nous en déduirons la valeur des paramètres du problème.

Etant donné que nous ne nous intéressons ici qu'aux transitions entre niveaux de rotation appartenant à un état vibrationnel excité, il est clair que seul l'écart  $\Delta = \omega_9 - \omega_7$ , entre les fréquences des vibrations fondamentales  $\nu_7$  et  $\nu_9$ , pourra être déterminé. Nous avons donc effectué sur les niveaux de rotation la translation d'origine consistant à choisir la fréquence de la vibration  $\nu_7$  égale à zéro et celle de la vibration  $\nu_9$  égale à  $\Delta$ .

La notation usuellement employée en spectroscopie hertzienne pour désigner les niveaux de rotation est celle de MULLIKEN <sup>(58)</sup>,  $J_{K_{-1}, K_{+1}}$ . Celle-ci n'est définie, en fait, que dans le cas des rotateurs indépendants. Dans un but de clarté nous avons toutefois conservé cette notation, en lui ajoutant simplement un indice  $\nu$  prenant les valeurs 7 ou 9 suivant que les niveaux appartiennent à l'état  $\nu_7$  ou à l'état  $\nu_9$ . Un niveau d'énergie de rotation, valeur propre d'une matrice  $\ll J \gg$  sera donc désigné par la notation  $J_{K_{-1}, K_{+1}, \nu}$ .

Dans le premier paragraphe nous utiliserons des matrices  $\ll J \gg$ , que nous appellerons matrices  $\ll J \gg$  simplifiées, dans lesquelles les paramètres  $F_{ac}$  et  $F_{bc}$  seront négligés. Il est en effet généralement admis <sup>(2)</sup> que les paramètres de couplage ayant une influence prépondérante sont ceux correspondant au terme  $-\frac{1}{2} \cdot (\vec{P} \cdot \vec{\mu}_O \cdot \vec{P}_1 + \vec{P}_1 \cdot \mu_O \cdot \vec{P})$  de l'hamiltonien  $H_1$ , c'est-à-dire les paramètres de couplage  $G_a$  et  $G_b$ . Nous allons, tout d'abord, entreprendre par différentes méthodes, un traitement approché du problème, puis nous aborderons le cas général qui conduit à la détermination de tous les paramètres moléculaires introduits.

## IV - 1 - TRAITEMENTS APPROCHES

### A - ROTATEURS INDEPENDANTS

La molécule de cyanure d'éthyl (  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$  ), qui appartient au groupe de symétrie  $\text{C}_s$ , présente, comme nous l'avons dit dans l'introduction, un cas de résonance de Coriolis faible <sup>(14)</sup>. Il est alors possible de traiter numériquement les états vibrationnels excités en résonance comme étant des rotateurs déformables indépendants. Les paramètres moléculaires ainsi déterminés ne peuvent toutefois plus être interprétés comme étant ceux habituellement définis pour les rotateurs déformables indépendants (rotateur rigide + distorsion centrifuge).

Dans le cas de l'acide formique, ce traitement conduit à un échec total. L'échec de cette méthode est imputable à l'importance de la perturbation apporté aux niveaux de rotation par la résonance de Coriolis (voir par exemple la figure II-2-9).

### B - TRAITEMENT PAR PERTURBATION

Nous avons essayé de déterminer une solution approchée de l'équation caractéristique  $|\text{H} - \lambda \text{I}| = 0$  par une méthode de perturbation stationnaire. Tout d'abord, en suivant la méthode habituellement employée pour le rotateur rigide, nous avons effectué un changement de base caractérisé par une matrice de transformation formée de deux matrices de WANG <sup>(58)</sup> ( figure IV-1-1).

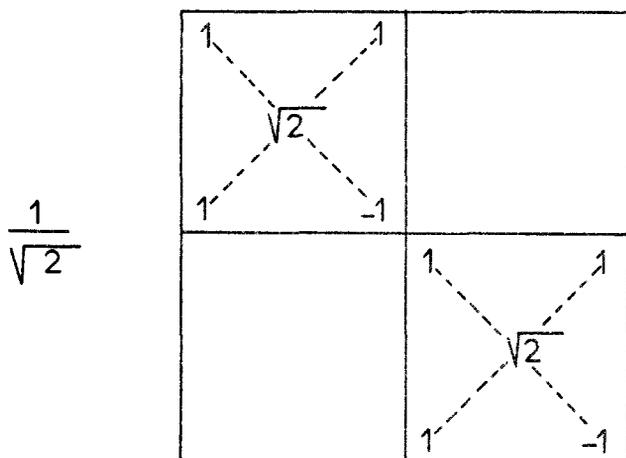


FIGURE IV-1-1 : Matrice de transformation .

Nous utiliserons la notation en « blocs » suivante pour les matrices « J » ,

W	C
C*	W

où C et C\* désignent les éléments de couplage conjugués. La figure IV-1-3, où X désigne une matrice de Wang, résume la transformation effectuée. Les « blocs » de la forme XWX et XW'X peuvent alors être diagonalisés en effectuant des changements de base caractérisés respectivement par les matrices T et U. Dans la figure IV-1-3 qui résume cette dernière transformation, A et A' sont donc des matrices diagonales.

Nous voyons immédiatement sur la matrice transformée de la figure IV-1-3 que la perturbation, qui n'apparaît pas sur les termes diagonaux, n'intervient pas au premier ordre. Nous pouvons alors déterminer les valeurs propres de la matrice par un calcul de perturbation au second ordre, les valeurs propres étant alors définies par  $E_n = E_n^0 + \sum_m \frac{V_{nm} \cdot V_{mn}}{E_n^0 - E_m^0}$ , où  $E_n^0$  est l'énergie non perturbée et  $V_{nm}$  désigne les termes de couplage. Ce traitement n'est valable qu'à la condition que le terme perturbateur soit petit par rapport au terme non perturbé.

Nous avons appliqué les transformations décrites précédemment aux matrices simplifiées « J = 1 » et « J = 2 ». Nous avons ainsi déterminé en fonction des différents paramètres ( A, B, C, A', B', C', Δ, G<sub>a</sub>, G<sub>b</sub> ) les énergies des niveaux de rotation puis les fréquences des transitions entre niveaux de rotation. Nous avons formé un système d'équations  $f_{calculée} = f_{mesurée}$  utilisant les transitions entre niveaux de rotation caractérisés par des valeurs de J ≤ 2 que nous avons précédemment identifiées. La résolution de ce système d'équations ne nous a pas permis de trouver de solutions cohérentes calculant même de façon très approximatives les fréquences d'autres transitions identifiées. Il apparaît donc que la perturbation apportée par la résonance de Coriolis est trop importante pour être justiciable de la théorie des perturbations stationnaires.

Dans le cas particulier de la matrice J = 1, nous avons toutefois pu déduire du calcul de perturbation un renseignement qualitatif important. La transformation de WANG diagonalise directement les « blocs » situés sur la diagonale principale. Nous avons alors obtenu la matrice représentée sur la figure IV-1-4. Le traitement par perturbation au second ordre permet de calculer les niveaux 1<sub>0,1,7</sub> et 1<sub>0,1,9</sub> qui, compte tenu du fait que la matrice J = 0 n'est pas perturbée ( E(0<sub>0,0,7</sub>) = 0 et E(0<sub>0,0,9</sub>) = Δ ) donne pour les transitions de type R<sub>a</sub> 0<sub>0,0,ν</sub> → 1<sub>0,0,ν</sub> les fréquences suivantes :

$$f(0_{0,0,7} \rightarrow 1_{0,1,7}) = B + C + \frac{G_b^2}{(B + C) - (A' + B' + \Delta)}$$

$$f(0_{0,0,9} \rightarrow 1_{0,1,9}) = B' + C' + \frac{G_b^2}{(B' + C' + \Delta) - (A + B)}$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline & X \\ \hline X & \\ \hline \end{array}
 \times
 \begin{array}{|c|c|} \hline W & C \\ \hline C' & W \\ \hline \end{array}
 \times
 \begin{array}{|c|c|} \hline X & \\ \hline & X \\ \hline \end{array}
 =
 \begin{array}{|c|c|} \hline X & W & X \\ \hline X & C' & X \\ \hline \end{array}
 =
 \begin{array}{|c|c|} \hline X & C & X \\ \hline X & W' & X \\ \hline \end{array}$$

FIGURE IV-1-2 : Transformation de Wang

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \tilde{T} & \\ \hline & \tilde{U} \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{|c|c|} \hline X & W & X & C & X \\ \hline X & C' & X & & \\ \hline \end{array}
 =
 \begin{array}{|c|c|} \hline \tilde{T} & X & C & X & U \\ \hline \tilde{U} & X & C' & X & U \\ \hline \end{array}
 =
 \begin{array}{|c|c|} \hline \tilde{T} & X & C & X & U \\ \hline \tilde{U} & X & C' & X & U \\ \hline \end{array}
 =
 \begin{array}{|c|c|} \hline \Lambda & \\ \hline \tilde{U} & X & C' & X & T \\ \hline \tilde{T} & X & C & X & U \\ \hline \Lambda' & \\ \hline \end{array}$$

FIGURE IV-1-3 : Diagonalisation des « blocs » principaux



$A + B$	$0$	$0$	$0$	$-G_b$	$i G_a$
$0$	$B + C$	$0$	$G_b$	$0$	$0$
$0$	$0$	$A + C$	$i G_a$	$0$	$0$
$0$	$G_b$	$-i G_a$	$\Delta +$ $A' + B'$	$0$	$0$
$-G_b$	$0$	$0$	$0$	$\Delta +$ $B' + C'$	$0$
$-i G_a$	$0$	$0$	$0$	$0$	$\Delta +$ $A' + C'$

FIGURE IV-1-4 : Matrice  $J = 1$  après transformation de Wang .



Nous supposons, comme cela est généralement admis, que les paramètres du rotateur rigide (A, B, C) des états vibrationnels excités d'une molécule sont voisins de ceux de l'état fondamental. Le déplacement en fréquences des transitions  $0_{0,0,\nu} \rightarrow 1_{0,1,\nu}$  par rapport à la transition correspondante de l'état fondamental permet alors d'attribuer ces transitions à l'un ou l'autre des états vibrationnels  $\nu_7$  et  $\nu_9$ . En effet en prenant pour  $\Delta$  la valeur indiquée par T. MYAZAWA et K. PITZER<sup>(53)</sup> soit  $13 \text{ cm}^{-1}$  on voit immédiatement que le terme correctif pour la transition  $0_{0,0,7} \rightarrow 1_{0,1,7}$  est négatif (déplacement vers les basses fréquences par rapport à l'état fondamental) alors que le terme correctif pour la transition  $0_{0,0,9} \rightarrow 1_{0,1,9}$  est positif (déplacement vers les hautes fréquences par rapport à l'état fondamental).

Compte tenu des dispositions relatives de différentes transitions  $0_{0,0} \rightarrow 1_{0,1}$  identifiées (figure IV-1-5) nous avons attribué la transition mesurée à  $22\,303,7 \text{ MHz}$  à l'état  $\nu_7$  et la transition mesurée à  $22\,574,5 \text{ MHz}$  à l'état  $\nu_9$ . Il devient alors évident que les transitions « état 1 » attribuées à l'état  $\nu_7$  et que celles de l'« état 2 » sont attribuées à l'état  $\nu_9$  (Tableau II-2-1).

### C - PREMIER CALCUL DES PARAMETRES

Les premiers calculs numériques que nous avons effectués ont porté sur les transitions  $R_a$  et  $Q_b$  entre niveaux de rotation caractérisés par des  $J \leq 3$ , dont l'identification, ainsi que nous l'avons vu au chapitre II ne peut être mise en doute. Compte tenu du peu d'équations dont nous disposons alors (24 transitions identifiées) nous avons utilisé les matrices « J » simplifiées. Les méthodes numériques de diagonalisation des matrices et de résolution par itérations successives du système d'équations obtenues, ne seront pas exposées dans ce paragraphe. Le programme de calcul complet qui sera développé par la suite (paragraphe IV-2), utilise en effet les mêmes méthodes générales qui seront alors décrites.

Pour résoudre par une méthode itérative le système des 24 équations, nous devons disposer d'un jeu de valeurs de départ des paramètres aussi approchées que possible des valeurs correctes.

- Comme valeurs de départ des paramètres A, B, C, A', B', C' nous avons pris les valeurs correspondantes de l'état fondamental (Tableau T 1 en annexe).

- Pour  $\Delta$  nous avons pris la valeur proposée par MYAZAWA et PITZER<sup>(53)</sup> soit  $13 \text{ cm}^{-1}$  ( $390\,000 \text{ MHz}$ ).

- Nous avons alors essayé de déterminer l'effet des paramètres  $G_b$  et  $G_a$  sur la disposition caractéristique des raies centrales des transitions de type  $R_a$ ,  $J = 2 \rightarrow 3$  (figure II-2-9). Les résultats de cette étude numérique indiquent que le paramètre  $G_a$  n'a qu'une influence très faible et qu'il faut donner à  $G_b$  une valeur de l'ordre de  $5\,000 \text{ MHz}$  pour retrouver approximativement les dispositions caractéristiques observées. Nous avons donc pris  $5\,000 \text{ MHz}$  comme valeur de départ du paramètre de couplage  $G_b$ .

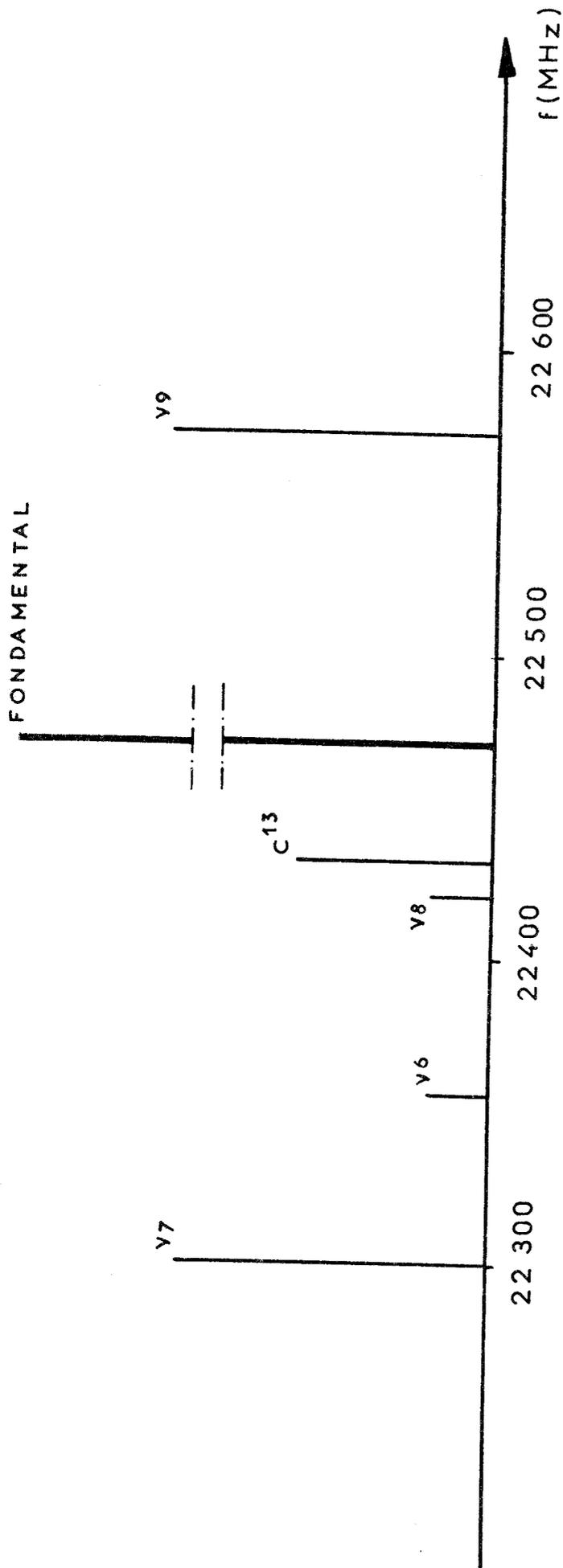


FIGURE IV-1-5 : Disposition des transitions  $0_{0,0} \rightarrow 1_{0,1}$



Nous avons alors effectué une première détermination numérique des paramètres <sup>(61)</sup> rapporté au tableau IV-1-1 .

MHz	Etat $\nu_7$	Etat $\nu_9$
A	75 487	79 944
B	11 980	12 030
C	10 410	10 421
$g_b$	6 500	
$\Delta$	420 000	

TABLEAU IV-1-1

Le paramètre  $G_a$  n'a pu être déterminé compte tenu de sa trop faible influence sur les transitions utilisées. Les fréquences des transitions entre niveaux de rotation caractérisés par des  $J \leq 3$ , sont alors calculées avec un écart (fréquence calculée - fréquence mesurée)<sub>moyen</sub> de 2,4 MHz . Les transitions de type  $Q_a$ ,  $3_{1,2,\nu} \rightarrow 3_{1,3,\nu}$ , non utilisées dans le calcul, ont été ainsi prédites avec une erreur inférieure à 1 MHz. Leurs identifications ont été confirmées par l'examen de la structure de leurs composantes stark. La mesure de ces deux transitions va nous permettre maintenant une étude de la matrice simplifiée  $J = 1$  qui conduira à la détermination d' « équations de vérification » .

#### D - UTILISATION DES REGLES DE SOMMES

Les niveaux d'énergie de rotation caractérisés par des  $J \leq 3$  et des valeurs de  $K_1 = 0$  ou  $1$  ont, pour les états  $\nu_7$  et  $\nu_9$ , la disposition représentée sur la figure IV-1-6 . Sur cette figure les différentes flèches désignent les transitions mesurées de type  $R_a$ ,  $Q_b$  ou  $Q_a$ . On voit immédiatement qu'il est alors possible de déduire des différentes fréquences mesurées les énergies de tous les niveaux de rotation correspondant à  $J = 1$ .

Par réarrangement des lignes et colonnes, la matrice simplifiée «  $J = 1$  » obtenue après transformation de Wang ( paragraphe IV-1-B ), peut aisément être factorisée (figure IV-1-7 ). Nous pouvons alors écrire des règles de sommes par simple utilisation de l'invariance de la trace des matrices. Ces règles de somme fournissent des équations de vérification des paramètres déterminés par un calcul numérique. Les deux équations de vérification qui nous ont paru les plus intéressantes sont les suivantes :

$A + C$	0	$i G_a$	0	0	0
0	$B + C$	$G_b$	0	0	0
$-i G_a$	$G_b$	$\Delta +$ $A' + B'$	0	0	0
0	0	0	$A + B$	$i G_a$	$-G_b$
0	0	0	$-i G_a$	$\Delta +$ $A' + C'$	0
0	0	0	$-G_b$	0	$\Delta +$ $B' + C'$

FIGURE IV-1-7 : Matrice  $J = 1$  après transformation de Wang et réarrangement des lignes et des colonnes.



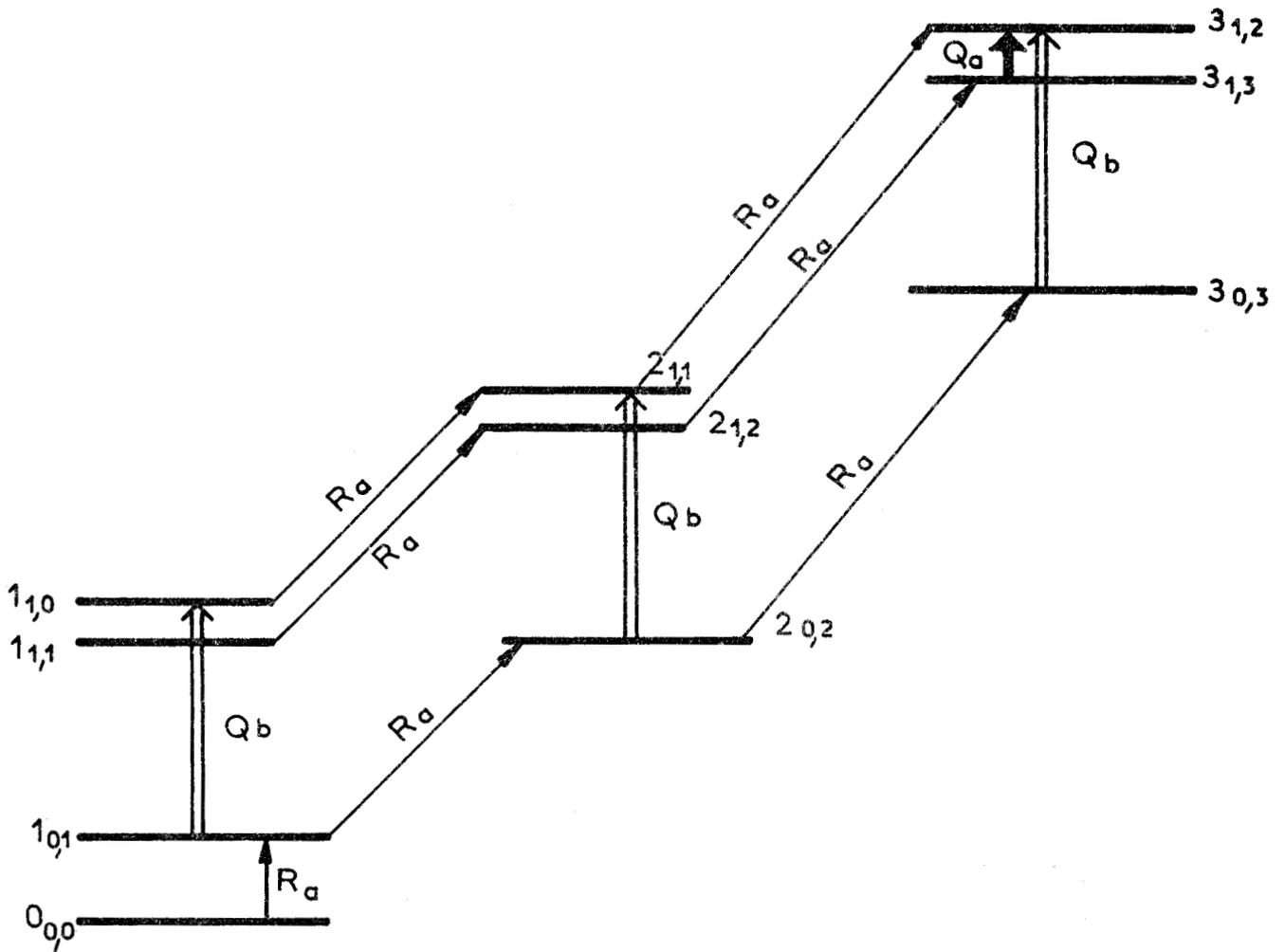


FIGURE IV-1-6 : Détermination de tous les niveaux de  $J = 1$ .



$$[1] C - C' = [E(1_{1,1,7}) + E(1_{0,1,7}) + E(1_{1,0,9})] - [E(1_{1,1,9}) + E(1_{0,1,9}) + E(1_{1,0,7})]$$

$$[2] A+B+C+A'+B'+C' = \frac{1}{2} [E(1_{1,1,7}) + E(1_{0,1,7}) + E(1_{1,0,7}) + E(1_{1,1,9}) + E(1_{0,1,9}) + E(1_{1,0,9})]$$

où  $E(1_{i,j,v})$  désigne les niveaux correspondant à  $J = 1$ . Il faut noter que, si la première équation n'est valable en toute rigueur que dans le cas où  $F_{ac}$  et  $F_{bc}$  sont négligés, la seconde, liée à la trace de la matrice  $J = 1$  complète, est valable dans le cas général. Nous avons ainsi vérifié les paramètres du tableau IV-1-1 déterminé précédemment. Le résultat est porté dans le tableau IV-1-2 ci-dessous.

Equations	[1] MHz	[2] MHz
Calcul avec les paramètres du tableau IV-1-1	- 10,5	400 544
Calcul avec les niveaux $J = 1$	- 10,7	400 563

TABLEAU IV-1-2

Compte tenu des erreurs de mesure des fréquences des transitions ayant permis d'atteindre les niveaux  $J = 1$ , nous pouvons conclure à la validité des paramètres  $A, B, C, A', B', C'$  déterminés. Ces paramètres constituent les valeurs de départ des calculs plus complets exposées au paragraphe IV-2.

### E - DEFAUTS D'INERTIE

L'examen des défauts d'inertie fournit un autre type de vérification des paramètres, valable au moins quant aux ordres de grandeurs. Le terme prépondérant du défaut d'inertie ; dans le cas des deux états vibrationnels en résonance de Coriolis, peut en effet s'écrire <sup>(62)</sup> :

$$\Delta_7 \simeq K \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\omega_9^2}{\omega_7 (\omega_7^2 - \omega_9^2)} [(\xi_{79}^b)^2 + (\xi_{79}^a)^2] \quad \text{pour}$$

l'état vibrationnel  $\nu_7$  et

$$\Delta_9 \simeq K \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\omega_7^2}{\omega_9 (\omega_9^2 - \omega_7^2)} [(\xi_{79}^b)^2 + (\xi_{79}^a)^2] \quad \text{pour}$$

l'état vibrationnel  $\nu_9$ .

Nous voyons immédiatement que le signe de  $\Delta_7$  et  $\Delta_9$  dépend directement du signe de  $\omega_9 - \omega_7$ ,  $\Delta_7$  devant être négatif et  $\Delta_9$  positif car  $\omega_9 - \omega_7$  est positif.

Avec les paramètres précédemment déterminés ( tableau *IV-1-1* ) nous avons en effet trouvé

$$\Delta_7 = - 0,31 \text{ amu } \text{Å}$$

$$\Delta_9 = + 0,15 \text{ amu } \text{Å}$$

Ce résultat confirme donc les attributions respectives à  $\nu_7$  ou à  $\nu_9$  des spectres observés.

## IV - 2 - ETUDE NUMERIQUE

### A - PRINCIPE

Après diagonalisation des matrices hermitiques  $J$ , par la méthode de JACOBI <sup>(63)</sup> nous avons déterminé les 11 paramètres du problème par la méthode des moindres carrés.

Soit  $F_p(x_1, \dots, x_n) = 0$  un système de  $p$  équations à  $n$  inconnues avec  $p$  beaucoup plus grand que  $n$ . Deux cas sont à distinguer :

[1] Si les fonctions  $F_p$  sont linéaires par rapport aux  $x_i$ , on peut mettre le système sous la forme matricielle  $A X = B$ . Il existe divers critères pour définir la valeur probable des  $x_i$ . En particulier si l'on prend les résidus  $r_k = b_k - \sum_{i=1}^n a_{k,i} \cdot x_i$  ( $1 \leq k \leq p$ ), on peut chercher à rendre minimum la fonction  $f = \sum_k r_k^2$ . Ce critère s'appelle le critère des moindres carrés et dans ce cas on est donc amené <sup>(64)</sup> à chercher le minimum de  $(\tilde{B} - \tilde{X} A) (B - A X)$  ce qui équivaut à résoudre le système  $\tilde{A} A X = \tilde{A} B$  de  $n$  équations à  $n$  inconnues.

[2] Si les fonctions  $F_p$  ne sont pas linéaires par rapport aux  $x_i$  on doit alors les développer en séries de Taylor autour d'un point arbitraire  $X(\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_n)$ . Posons  $d x_i = x_i - \hat{x}_i$  ( $1 \leq i \leq n$ ). On a  $F_p(x_1, \dots, x_n) = F_p(\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_n) + \sum_i \left( \frac{\partial F_p}{\partial x_i} \right)_X d x_i$

$$\text{d'où } F_p(\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_n) + \sum_i \left( \frac{\partial F_p}{\partial x_i} \right)_X d x_i = 0$$

et nous avons alors à résoudre le système suivant :

$$A \cdot d X = - F$$

où les éléments de la matrice  $A$  sont :  $A_j^i = \left( \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \right)_X$ . Si l'on utilise le critère des moindres carrés

on est amené à résoudre le système  $\tilde{A} A d X = - \tilde{A} F$  de  $n$  équations à  $n$  inconnues, système que l'on résoud par des méthodes itératives <sup>(64)</sup>.

Dans notre cas la fonction  $F_p$ , obtenue à partir des valeurs propres des matrices  $\ll J \gg$ , n'est évidemment pas linéaire et nous avons dû employer la méthode [2]. Soit  $q$  le nombre de paramètres dont dépend notre problème, soit  $N$  le nombre de transitions utilisées  $F M_i$  est la fréquence mesurée et  $F C_i$  la fréquence calculée de la  $i^{\text{ème}}$  transition ( $1 \leq i \leq N$ ). Partant de la solution approchée  $\hat{X}(\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_q)$  nous désirons minimiser la quantité  $\sum_i (F M_i - F C_i)^2$ .

Nous poserons  $F M_i - F C_i = R_i^0$ . Nous devons donc résoudre le système surabondant linéaire  $\hat{A} d X = \hat{R}^0$  avec  $\hat{A}_j^i = \left( \frac{\partial F C_i}{\partial x_j} \right)_{\hat{x}}$  dont la solution est donnée par la résolution du système  $\tilde{A} d X = \tilde{A} \hat{R}^0$ . Le procédé de calcul est alors rejeté avec comme nouvelle solution approchée  $\hat{x}^1 = \hat{x}^0 + d X$  et ainsi de suite jusqu'à ce que le critère de convergence soit satisfait.

De plus nous ne connaissons pas explicitement notre fonction  $F C_i$  et nous devons construire la matrice  $A$  à chaque étape du calcul. Pour cela nous donnons, tour à tour à chaque variable un même accroissement  $\Delta x$  et nous formons l'élément  $A_j^i$  de la matrice  $A$  de la façon suivante :

$$A_j^i = \frac{F C_i (x_1, \dots, x_{j-1}, x_j + \Delta x, x_{j+1}, \dots, x_q) - F C_i (x_1, \dots, x_q)}{\Delta x}$$

$x_1, \dots, x_q$  étant les paramètres de l'étape considérée. La construction des matrices  $A$  correspondant aux différentes étapes de notre calcul a considérablement augmenté la durée des calculs et nous avons parfois été obligés d'itérer deux ou trois fois avec la même matrice  $A$  de résolution. Ce procédé ne donne de bons résultats qu'à la condition que  $A$  ait été construite à partir de paramètres assez proches de la solution recherchée.

### B - DESCRIPTION DES PROGRAMMES DE CALCUL

La figure IV-2-1 résume les différentes phases du calcul que nous allons maintenant décrire.

- Après la construction des matrices  $J$  et leur diagonalisation par la méthode de JACOBI, les valeurs propres obtenues sont classées par une procédure croissance. Nous appellerons sous programme JACOBI cette première partie du calcul. Les valeurs propres sont ensuite rangées dans un tableau T G.

- Construction du tableau T G. C'est un tableau à Q lignes correspondant aux Q niveaux d'énergie valeurs propres des matrices  $J$ . Les 12 colonnes de T G sont ainsi constituées :

→ La colonne 1 est formée avec les niveaux d'énergie calculés à partir des paramètres de départ  $X_j$  ( $1 \leq j \leq 11$ ) soit  $W_i (x_1, \dots, x_j, \dots, x_{11})$  pour le  $i^{\text{ème}}$  niveau ( $1 \leq i \leq Q$ ).

→ La colonne ( $j + 1$ ) est formée avec les niveaux d'énergie calculés à partir des valeurs  $X_j$ , sauf le  $j^{\text{ème}}$  paramètre qui est accru de  $\Delta x$ , soit  $W_i^{j+1} (x_1, \dots, x_{j-1}, x_j + \Delta x, x_{j+1}, \dots, x_{11})$  pour le  $i^{\text{ème}}$  niveau. L'organigramme de la partie du programme de calcul qui construit le tableau T G est présenté sur la figure IV-2-2.

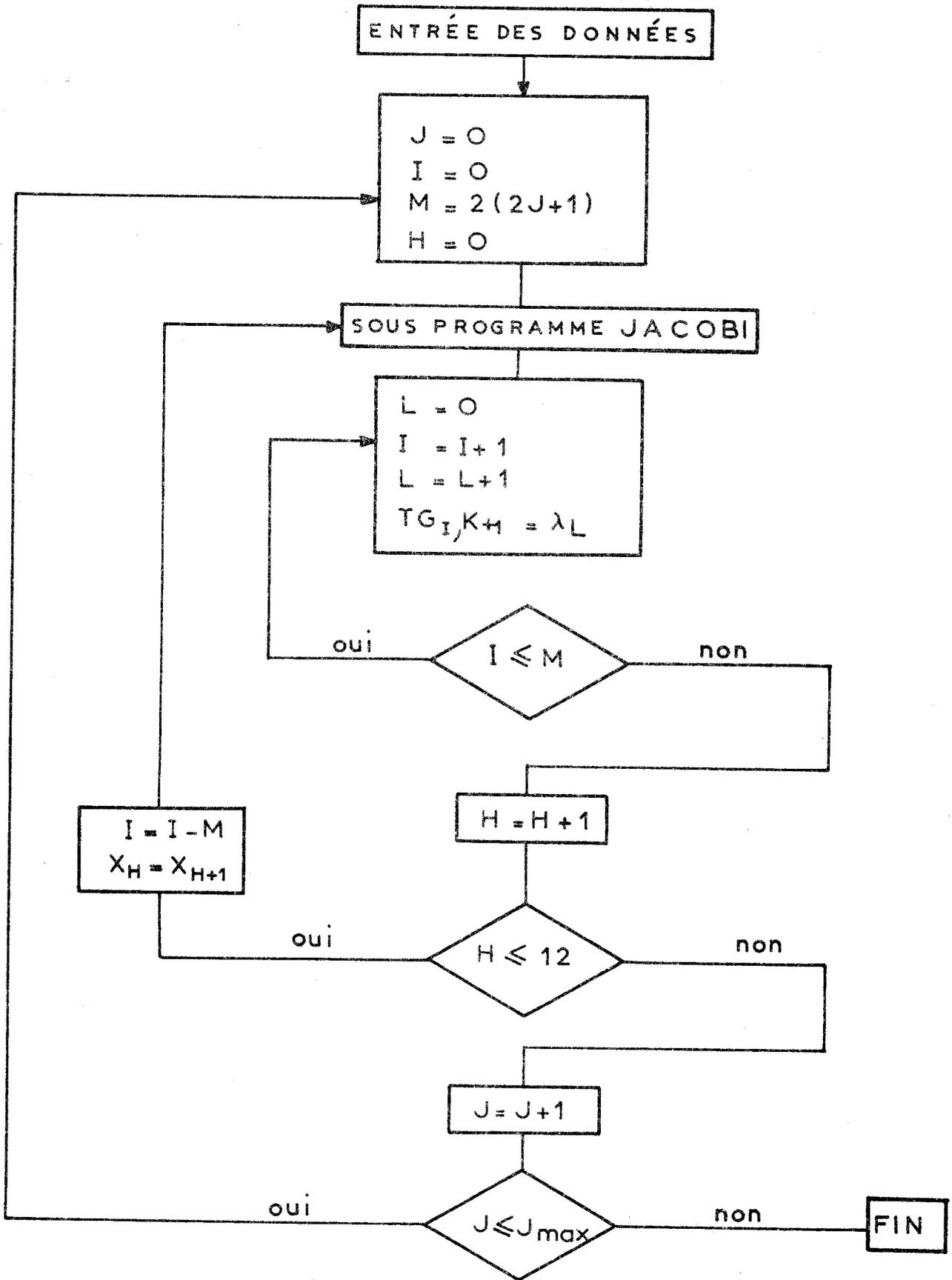


FIGURE IV - 2 : Construction du tableau TG



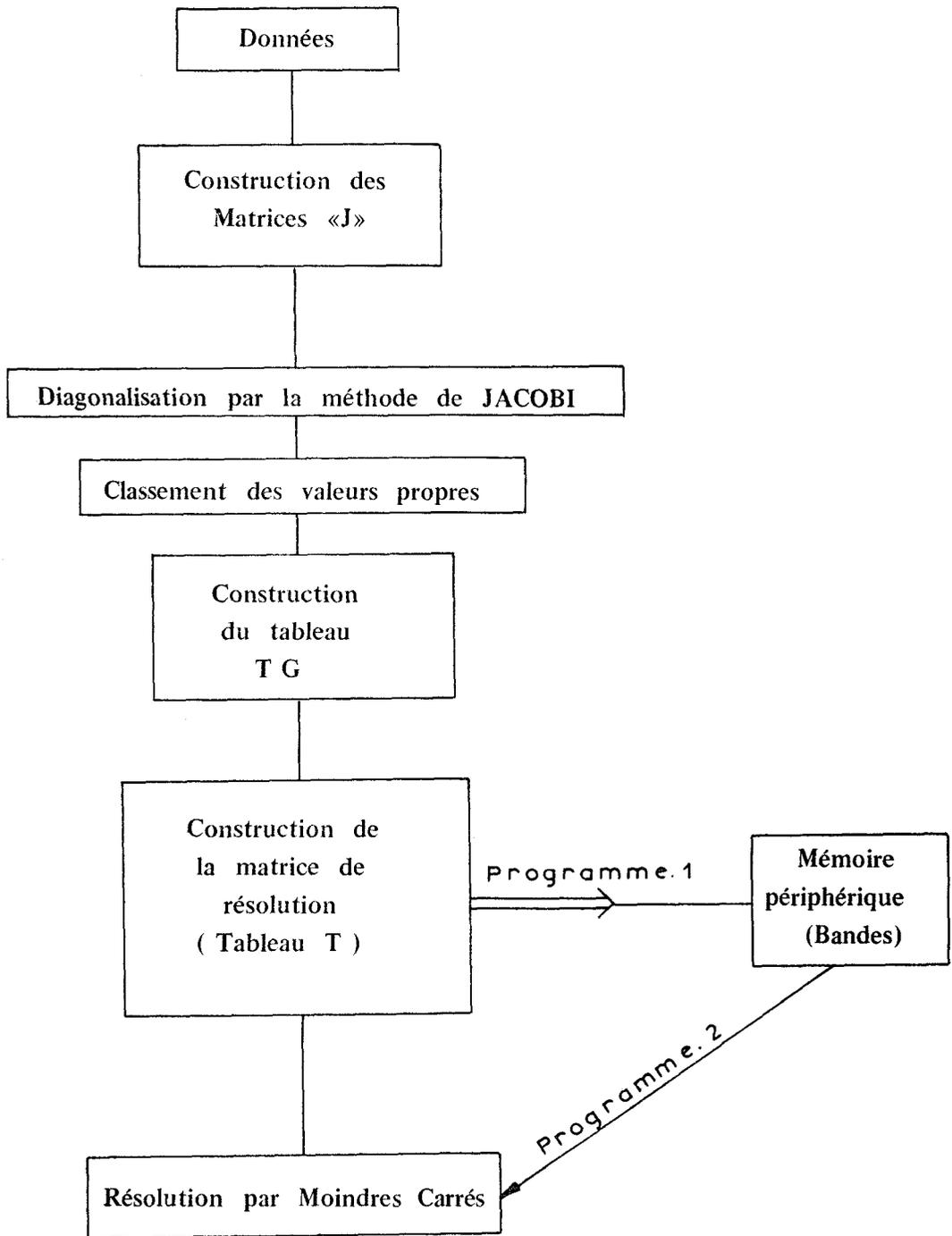


FIGURE IV-2-1



• Construction du tableau T . Le tableau T est la matrice de résolution de la méthode des moindres carrés. C'est un tableau à I lignes qui correspondent aux I transitions mesurées utilisées dans le calcul. Les 11 colonnes correspondent aux 11 paramètres. La fréquence calculée de la i<sup>ème</sup> transition entre niveaux de rotation ( noté K et L ) est :

$$F C_i = T G_{K,1} - T G_{L,1}$$

La fréquence calculée de la même transition, à l'aide des paramètres de départ ayant le j<sup>ème</sup> paramètre accru, est :

$$F C_i^j = T G_{K, j+1} - T G_{L, j+1}$$

On en déduit alors l'élément  $T_i^j$  du tableau T de la façon suivante :

$$T_i^j = \frac{F C_i^j (x_1, \dots, x_{j-1}, x_j + \Delta x, x_{j+1}, \dots, x_{11}) - F C_i (x_1, \dots, x_{11})}{\Delta x}$$

qui correspond donc à l'approximation très sommaire des dérivés  $\frac{\partial F C_i}{\partial x}$ .

Compte tenu de la durée nécessaire à la construction d'un tableau T ( de l'ordre de 2 h 30 pour  $J \leq 8$  ) nous avons utilisé deux programmes :

→ Programme 1 : ( Listing L 1 en annexe)

Ce programme calcule le tableau T et permet la mise en mémoire de ce tableau sur une mémoire périphérique ( Bande magnétique ) .

→ Programme 2 : ( Listing L 2 en annexe)

Ce programme utilise le tableau T précédemment mis en mémoire et effectue une détermination des paramètres par la méthode des moindres carrés. Dans ce dernier programme un sous programme de glissement d'indice permet de supprimer telle ligne ou telle colonne de la matrice de résolution T . Nous pouvons ainsi éliminer une ou plusieurs transitions dont l'identification paraît douteuse où dont on désire tester l'influence sur les paramètres. Nous pouvons de même maintenir constant un ou plusieurs paramètres lors des itérations. Il est donc possible avec un même tableau T mis en mémoire d'effectuer différents essais concernant tel ou tel paramètre, telle ou telle transition.

Le programme a été écrit en langage ALGOL M 4 0 . Les calculs ont été effectués au centre de calcul de l'Université de Lille I , sur un calculateur Honeywell - Bull Gamma M 4 0 .

### C - RESULTATS OBTENUS

Nous avons, par des calculs successifs, finalement identifié 61 transitions appartenant aux deux états vibrationnels excités  $\nu_7$  et  $\nu_9$  . Les paramètres moléculaires obtenus sont portés au tableau T 5 ( en annexe). Il convient de faire les remarques suivantes :

• Le paramètre  $G_a$ , dont l'influence est faible sur la plupart des transitions utilisées, reste mal déterminé.

• Il existe des corrélations entre certains des onze paramètres du problème. En particulier les paramètres  $G_b$  et  $F_{ac}$ , qui sont très fortement corrélés, ne peuvent être déterminés simultanément dans une même itération.

• Nous avons une nouvelle fois vérifié la validité des paramètres à l'aide des équations [1] et [2] définies au paragraphe IV-1-D.

Les valeurs des paramètres du tableau T 5 conduisent pour [1] et [2] aux quantités portées au tableau IV-2-1. Nous voyons que la concordance est très bonne.

Equations	[1]MHz	[2]MHz
Calcul avec les paramètres du tableau T 5	- 10,1	400 559
Calcul avec les niveaux $J = 1$	- 10,7	400 563

TABLEAU IV-2-1

Les transitions identifiées sont portées aux tableaux T 6 et T 7. Dans les 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> colonnes de ces tableaux nous donnons les identifications et les fréquences mesurées des transitions. Dans la quatrième colonne nous avons porté les fréquences des transitions, corrigées des valeurs de la distorsion centrifuge des transitions correspondantes dans l'état fondamental, valeurs qui sont indiquées dans la troisième colonne. Dans la 5<sup>ème</sup> colonne nous avons calculé la différence entre la fréquence corrigée ( $f_{corr}$ ) et la fréquence ( $f_{rot. rig.}$ ) du rotateur rigide équivalent, fréquence calculée avec les paramètres A, B, C du tableau T 5. Cette différence,  $f_{corr} - f_{rot. rig.}$  donne une indication concernant l'importance de la perturbation apportée par la résonance pour les différentes transitions. C'est cette quantité que corrige les paramètres de couplage. Enfin, dans la dernière colonne figure les différences fréquences corrigées moins fréquences calculées. On constate que les plus grandes valeurs des différences  $f_{corr} - f_{cal}$  correspondent généralement aux plus grandes valeurs des quantités  $f_{corr} - f_{rig}$  et aux plus grandes valeurs de la distorsion centrifuge. Pour que les différences  $f_{calculée} - f_{mesurée}$  deviennent inférieures aux erreurs expérimentales, il serait nécessaire d'introduire les termes de distorsion centrifuge et les termes d'ordre supérieur du couplage de Coriolis. Cette étude nécessiterait un nombre nettement plus important de données expérimentales, ce qui dans le cas de l'acide formique s'avère très difficile.

## C O N C L U S I O N

Après identification des spectres des états fondamentaux des molécules  $\text{HC}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$  et  $\text{HC}^{13}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{H}$  nous avons identifié les spectres des états vibrationnels excités  $\nu_7$  et  $\nu_9$  en résonance de Coriolis. Nous avons adapté l'étude de l'interaction rotation - vibration au cas particulier des toupies asymétriques du groupe  $C_s$  et nous avons développé les calculs concernant les états  $\nu_7$  et  $\nu_9$ .

L'étude numérique que nous avons alors entreprise rend compte du spectre observé et confirme pleinement les attributions des vibrations fondamentales de MYAZAWA et PITZER<sup>(36)</sup>. Nous avons finalement trouvé un écart de  $14,4 \text{ cm}^{-1}$  entre les fréquences des centres de bandes des vibrations  $\nu_7$  et  $\nu_9$ .

Ceci constitue, à notre connaissance, la première identification de spectres de rotation d'états vibrationnels excités en résonance de Coriolis forte, dans le cas d'un rotateur asymétrique du groupe  $C_s$ .

Les paramètres que nous avons obtenu devraient permettre l'analyse des bandes infra-rouge du spectre de rotation vibration. Cette étude sera reprise dans un proche avenir à l'Université de Louvain. De plus nos résultats permettent d'envisager le fonctionnement d'un laser moléculaire à acide formique.

Il convient enfin de noter qu'un certain nombre de raies, d'intensités relatives trop grandes pour appartenir aux spectres des états vibrationnels excités de la molécule, reste non identifié. Aucune des hypothèses d'identification que nous avons faite (isomère trans, transitions inter-vibrationnelles) n'a pu encore être vérifiée.

N O T E S

NOTE N 1 : COEFFICIENTS DE DISTORSION CENTRIFUGE D'UNE MOLECULE PLANE  
( Théorie de KIVELSON - WILSON<sup>(40, 41)</sup> )

Dans le cas le plus général l'hamiltonien du rotateur semi rigide peut s'écrire en utilisant les 3 constantes du rotateur rigide et 9 coefficients de distorsion notés  $\tau$  ou en utilisant les 3 constantes du rotateur rigide et 6 coefficients de distorsion notés  $\tau'$ . Les relations entre ces deux séries de coefficients sont données par D. KIVELSON et E. Br. WILSON<sup>(40, 41)</sup>.

Dans le cas d'une molécule plane les relations de planéité écrites à l'aide des  $\tau$ , permettent d'introduire 5 relations :

$$\tau_{xyxy} = \tau_{yzyz} = 0$$

$$\tau_{yyyy} = \tau_{xxxx} \frac{C^4}{B^4} + \tau_{zzzz} \frac{C^4}{A^4} + 2 \tau_{xxzz} \frac{C^4}{A^2 B^2}$$

$$\tau_{xxyy} = \tau_{xxxx} \frac{C^2}{B^2} + \tau_{xxzz} \frac{C^2}{A^2}$$

$$\tau_{yyzz} = \tau_{zzzz} \frac{C^2}{A^2} + \tau_{xxzz} \frac{C^2}{B^2}$$

ce qui ne laisse que 4  $\tau$  indépendants :  $\tau_{xxxx}$ ,  $\tau_{zzzz}$ ,  $\tau_{xxzz}$  et  $\tau_{zxzx}$ . C'est cette écriture qui est utilisée dans le cas plan.

Le passage des  $\tau$  aux  $\tau'$  est dans ce cas très simple

$$\tau'_{zzzz} = \tau_{zzzz}$$

$$\tau'_{xxxx} = \tau_{xxxx}$$

$$\tau'_{yyyy} = \tau_{yyyy}$$

$$\tau'_{xxyy} = \tau_{xxyy}$$

$$\tau'_{yyzz} = \tau_{yyzz}$$

$$\tau'_{zzxx} = \tau_{zzxx} + 2 \tau_{zxzx}$$

Il existe naturellement dans ce cas deux relations entre ces coefficients :

$$\tau'_{xxyy} = \tau'_{xxxx} \frac{C^2}{2B^2} + \tau'_{yyyy} \frac{B^2}{2C^2} - \tau'_{zzzz} \frac{C^2 B^2}{2A^4}$$

$$\tau'_{yyzz} = \tau'_{yyzz} \frac{A^2}{2C^2} + \tau'_{zzzz} \frac{C^2}{2A^2} - \tau'_{xxxx} \frac{A^2 C^2}{2B^4}$$

ce qui ne laisse que 4  $\tau'$  indépendants.

Il est également possible de relier les 6 coefficients de distorsion centrifuge introduits par NIELSEN<sup>(1)</sup> aux  $\tau$  et  $\tau'$  <sup>(40, 41)</sup>. Dans le cas plan ces relations se simplifient ; il est alors possible d'établir 2 relations assez complexes qui ne laissent que 4 coefficients indépendants.

NOTE N 2 : COMPARAISON DES CONSTANTES DE LA THEORIE DE WATSON<sup>(42)</sup>  
 ET DE LA THEORIE DE KIVELSON - WILSON<sup>(40, 41)</sup>.

Les 5 constantes de distorsion centrifuge d'ordre 1 introduites par WATSON sont choisies<sup>(44)</sup> pour que la comparaison avec les  $\tau'$  soit la plus rapide possible :

$$\tau'_{xxxx} ; \tau'_{yyyy} ; \tau'_{zzzz}$$

$$\tau'_1 = \tau'_{yyzz} + \tau'_{xxzz} + \tau'_{xxyy}$$

$$\tau'_2 = \frac{2}{1 + \kappa} \tau'_{xxyy} + \tau'_{yyzz}$$

avec :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

Dans le cas de la molécule plane une relation entre ces coefficients apparaît. Cette relation peut, par exemple, se mettre sous la forme :

$$\frac{A + B}{B - C} \cdot \frac{\tau'_{yyyy}}{\tau'_2} = 1$$

Elle constitue alors un « critère de planéité » qui dans le cas de HCOOH (tableau T 1) donne 0,996.

La comparaison des constantes de Watson avec celles de Nielsen est naturellement possible. La méthode la plus rapide consiste dans ce cas à utiliser les 5 constantes de Watson  $\Delta_J$ ,  $\Delta_K$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\delta_J$  et  $\delta_K$

$$\Delta_J = -\frac{1}{8} (\tau'_{xxxx} + \tau'_{yyyy})$$

$$\Delta_K = -\frac{1}{4} (\tau'_{xxxx} + \tau'_{yyyy} + \tau'_{zzzz} - \tau'_1)$$

$$\Delta_{JK} = \frac{3}{8} (\tau'_{xxxx} + \tau'_{yyyy}) - \frac{1}{4} \tau'_1$$

$$\delta_J = \frac{1}{16} (\tau'_{yyyy} - \tau'_{xxxx})$$

$$\delta_K = \frac{1-\nu}{8} \tau'_{xxxx} - \frac{\nu}{8} \tau'_{yyyy} - \frac{1}{8} \tau'_1 + \frac{1}{4} \tau'_2$$

avec :

$$\nu = \frac{A - C}{B - C}$$

On peut alors, en utilisant le fait que la molécule est plane, calculer la constante de Nielsen  $R_6$  en fonction des  $\tau'$

$$R_6 = \frac{B-C}{64} \left[ (B+C) \left( \frac{\tau'_{xxxx}}{B^2} - \frac{\tau'_{yyyy}}{C^2} \right) + (B-C) \frac{\tau'_{zzzz}}{A^2} \right]$$

ce qui permet d'en déduire :

$$D_J = \Delta_J + 2 R_6$$

$$D_K = \Delta_K + 10 R_6$$

$$D_{JK} = \Delta_{JK} - 12 R_6$$

$$R_5 = -\frac{1}{2} \delta_K - 2 \frac{2A - B - C}{B - C} R_6$$

La constante  $\delta_J$  reste la même, elle ne dépend donc pas des relations de planéité.

La comparaison des 3 constantes du rotateur rigide ne pose à ce stade aucun problème :

$$A^W = A^K + 16 R_6$$

$$B^W = B^K - 16 \frac{2}{1+k} R_6$$

$$C^W = C^K + 16 \left( \frac{2}{1+k} - 1 \right) R_6$$

Les termes correctifs sont en général assez faibles. Dans le cas de HCOOH (tableau I-3-3), le calcul donne :

$$A^W = 77\,512,354 - 0,002 \text{ MHz}$$

$$B^W = 12\,055,021 + 0,089 \text{ MHz}$$

$$C^W = 10\,416,207 - 0,087 \text{ MHz}$$

NOTE N 3 : CALCUL SELON LA THEORIE DE WATSON<sup>(42)</sup>.

Nous utilisons l'hamiltonien réduit de Watson, limité aux termes de degré 6 dans les composantes du moment angulaire.

$$H = H_0 + H_1 + H_2 .$$

avec :

$$H_0 = A P_z^2 + B P_x^2 + C P_y^2$$

$$H_1 = \Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 P_z^2 - \Delta_K P_z^4 - (P_x^2 - P_y^2)(\delta_J P^2 + \delta_K P_z^2) - (\delta_J P^2 + \delta_K P_z^2)(P_x^2 - P_y^2)$$

$$H_2 = H_J P^6 + H_{JK} P^4 P_z^2 + H_{KJ} P^2 P_z^4 + H_K P_z^6 + (P_x^2 - P_y^2)(h_J P^4 + h_{JK} P^2 P_z^2 + h_K P_z^4) \\ + (h_J P^4 + h_{JK} P^2 P_z^2 + h_K P_z^4)(P_x^2 - P_y^2).$$

Dans l'hamiltonien précédent,  $H_1$  et  $H_2$  représentent les termes de perturbation d'ordre 1 et 2 respectivement.

Le calcul de l'énergie a été conduit de deux manières :

- le calcul habituel par perturbation. Au développement de l'hamiltonien

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots$$

correspond dans ce cas à un développement de l'énergie

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + \dots$$

On sait que  $E_0$  ne dépend que de  $H_0$ ,  $E_1$  de  $H_0$  et  $H_1$ ,  $E_2$  de  $H_0$ ,  $H_1$  et  $H_2$ , etc ....

- le calcul par diagonalisation directe. A la suite d'hamiltoniens

$$H^{(0)} = H_0, \quad H^{(1)} = H_0 + H_1, \quad H^{(2)} = H_0 + H_1 + H_2, \quad \dots$$

on associe cette fois la suite des énergies correspondantes

$$E^{(0)}, \quad E^{(1)}, \quad E^{(2)}, \quad \dots$$

On connaît les avantages du calcul de perturbation : économie d'une diagonalisation souvent difficile, linéarisation automatique par rapport aux paramètres de l'ordre le plus élevé considéré. Dans le cas de l'hamiltonien réduit de Watson, la diagonalisation n'est pas plus difficile à l'ordre  $n$  qu'à l'ordre zéro et la linéarisation directe est praticable. Les deux méthodes sont donc ici concurrentielles.

Nous appelons calcul à l'ordre  $n$  le calcul de l'énergie, par perturbation ou par diagonalisation directe, à partir des termes  $H_0, H_1, \dots, H_n$  de l'hamiltonien d'indice inférieur ou égal à  $n$ . Le calcul à l'ordre 0, 1, 2... fournit donc, suivant le procédé choisi,  $E_0$  ou  $E^{(0)}$ ,  $E_0 + E_1$  ou  $E^{(1)}$ ,  $E_0 + E_1 + E_2$  ou  $E^{(2)}$ , .....

Selon la théorie des perturbations,  $E_0, E_0 + E_1, E_0 + E_1 + E_2, \dots$  représentent l'énergie à l'ordre 0, 1, 2, .... On a évidemment toujours  $E_0 = E^{(0)}$ . Il reste à examiner la signification de  $E^{(1)}, E^{(2)}, \dots$ . Nous envisagerons seulement le cas courant où la perturbation du troisième ordre est négligeable ( $H_3$  et  $E_3$  négligeables). On a alors :

$$E_0 + E_1 + E_2 \cong E^{(2)}$$

Si la perturbation du deuxième ordre est aussi négligeable ( $H_2$  et  $E_2$  négligeables), on a de même :

$$E_0 + E_1 \cong E^{(1)}$$

Sinon, il faut examiner la répartition des effets du second ordre. En effet,  $E_2$  est la somme de deux termes provenant respectivement de  $H_1$  et de  $H_2$  et que nous désignerons par  $E_{2(1)}$  et  $E_{2(2)}$ . Avec ces notations, on a :

$$E_0 + E_1 + E_{2(1)} \cong E^{(1)}$$

En principe,  $E_{2(1)}$  est du même ordre de grandeur que le terme négligé  $E_{2(2)}$ , de sorte que la diagonalisation directe ne fournit pas en général une meilleure approximation que le calcul de perturbation. Si on considère les transitions entre deux niveaux d'énergie, il peut arriver que la différence  $\Delta E_{2(2)}$  soit beaucoup plus petite que  $\Delta E_{2(1)}$ . Nous l'avons constaté systématiquement dans le cas des transitions de type  $Q_A$  formées à partir des doublets  $K_{-1}$  ou  $K_{+1}$ . Accidentellement, la diagonalisation directe au premier ordre fournit alors une bonne approximation de l'énergie au second ordre.

Le calcul au premier ordre a été exécuté suivant les deux procédés. Au second ordre, on a utilisé la diagonalisation directe. Comme on peut ici négliger la perturbation du troisième ordre, la diagonalisation est équivalente au calcul de perturbation, et il n'y a pas lieu d'insister sur le procédé utilisé.

Au premier ordre, la formule de perturbation est utilisée sous la forme

$$E = E_0 + D/4$$

$$D = [ 1/2 v(t_x - t_y) + t_y ] [ J^2 (J+1)^2 ] + [ t_2 - v t_x - t_y ] \langle P_z^2 \rangle - \langle P_z^4 \rangle + [ v t_y + t_2 - t_2 ] [ \langle P_z^4 \rangle ] + [ 1/2 v (t_x - t_y) ] [ J (J+1) E(k) ] + [ v (t_x + t_y) - t_x + t_1 - 2 t_2 ] v [ (E(k) + J (J+1)) \langle P_z^2 \rangle - 2 \langle P_z^4 \rangle ]$$

avec :

$$t_x = \tau'_{xxxx}, \quad t_y = \tau'_{yyyy}, \quad t_z = \tau'_{zzzz}$$

$$t_1 = \tau'_{xxyy} + \tau'_{yyzz} + \tau'_{zzxx}, \quad t_2 = v \cdot \tau'_{xxyy} + \tau'_{yyzz}; \quad v = 2 / (1 + \kappa)$$

Dans les tableaux,  $t_1$  et  $t_2$  sont désignés par les symboles  $\tau'_1$  et  $\tau'_2$ .

NOTE N 4 :

1 - CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DE  $P_Y P_Z + P_Z P_Y$

On a :  $P_Y P_Z + P_Z P_Y = (P_Y P_Z - P_Z P_Y) + 2 P_Z P_Y = -i \hbar P_X + 2 P_Z P_Y$  compte tenu des règles de commutation du moment cinétique.

Les éléments de matrice non nuls de  $P_X$  étant

$$\langle K | P_X | K \pm 1 \rangle = \pm i \frac{\hbar}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}$$

on a donc 
$$\langle K | -i \hbar P_X | K \pm 1 \rangle = \pm \frac{\hbar^2}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}$$

Les éléments de matrice non nuls de  $P_Z P_Y$  sont :

$$\langle K | P_Z P_Y | K \pm 1 \rangle = \sum_{K'} \langle K | P_Z | K' \rangle \langle K' | P_Y | K \pm 1 \rangle$$

Les seuls éléments de matrice non nuls de  $P_Z$  étant

$$\langle K | P_Z | K \rangle = \hbar K$$

on a

$$\langle K | P_Z P_Y | K \pm 1 \rangle = \frac{\hbar}{2} K \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}$$

Finalement on a donc :

$$\langle K | P_Y P_Z + P_Z P_Y | K \pm 1 \rangle = \frac{\hbar^2}{2} (2K \pm 1) \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}$$

2 - CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE DE  $P_X P_Y + P_Y P_X$

On a 
$$\begin{aligned} P_X P_Y + P_Y P_X &= (P_X P_Y - P_Y P_X) + 2 P_Y P_X \\ &= -i \hbar P_Z + 2 P_Y P_X \end{aligned}$$

Les éléments de matrice non nuls de  $P_Z$  étant  $\langle K | P_Z | K \rangle = \hbar K$  on a  $\langle K | -i \hbar P_Z | K \rangle = -i \hbar^2 K$ .

$P_Y P_X$  a des éléments de matrice non nuls de la forme

$$\begin{aligned} &\langle K | P_Y P_X | K \rangle \quad \text{et} \quad \langle K | P_Y P_X | K \pm 2 \rangle \\ &\langle K | P_Y P_X | K \rangle = \langle K | P_Y | K - 1 \rangle \langle K - 1 | P_X | K \rangle \\ &\quad + \langle K | P_Y | K + 1 \rangle \langle K + 1 | P_X | K \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} \cdot (i \frac{\hbar}{2}) \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} \\
 &\quad + \frac{\hbar}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} \cdot (-i \frac{\hbar}{2}) \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} \\
 &= i \frac{\hbar}{2} K
 \end{aligned}$$

D'où  $\langle K | 2 P_y P_x | K \rangle = i \hbar^2 K$

nous avons donc finalement  $\langle K | P_x P_y + P_y P_x | K \rangle = 0$ .

Il reste donc les éléments de matrice :

$$\langle K | P_y P_x + P_x P_y | K \pm 2 \rangle = \langle K | 2 P_y P_x | K \pm 2 \rangle$$

avec

$$\begin{aligned}
 \langle K | P_y P_x | K \pm 2 \rangle &= \langle K | P_y | K - 1 \rangle \langle K - 1 | P_x | K \pm 2 \rangle \\
 &\quad + \langle K | P_y | K + 1 \rangle \langle K + 1 | P_x | K \pm 2 \rangle
 \end{aligned}$$

Compte tenu de la forme des éléments de matrice non nuls de  $P_x$  et  $P_y$  nous trouvons :

$$\langle K | P_y P_x + P_x P_y | K \pm 2 \rangle = \pm i \frac{\hbar^2}{2} \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)} \cdot \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)}$$

T A B L E A U X

TABLEAU T 1

H C<sup>12</sup> O<sup>16</sup> O<sup>16</sup> H état fondamental : Paramètres d'ordre 1 et d'ordre 2 (théorie de Watson).

MHz	Paramètres 1er ordre	Paramètres 2ème ordre
A <sup>W</sup>	77 512,300	77512,232 ± 0,021
B <sup>W</sup>	12 055,108	12055,1061 ± 0,0030
C <sup>W</sup>	10 416,122	10416,1157 ± 0,0027
A <sup>K</sup>		77512,234
B <sup>K</sup>		12055,0171
C <sup>K</sup>		10416,2026
Constantes du 1er ordre		
τ'xxxx	- 0,055 40	- 0,0555281 ± 0,000024
τ'yyyy	- 0,024 12	- 0,0243939 ± 0,000026
τ'zzzz	- 6,475 1	- 6,5032 ± 0,0023
τ'1	0,222 95	0,22538 ± 0,00040
τ'2	- 1,324 0	- 1,3231 ± 0,0015
Constantes du 2ème ordre		
H <sub>KJ</sub>		- 0,1131 x 10 <sup>-4</sup> ± 0,0066 x 10 <sup>-4</sup>
H <sub>K</sub>		1,255 x 10 <sup>-4</sup> ± 0,091 x 10 <sup>-4</sup>
2h <sub>J</sub>		0,745 x 10 <sup>-8</sup> ± 0,051 x 10 <sup>-8</sup>
h <sub>K</sub>		0,29 10 <sup>-4</sup> ± 0,021 x 10 <sup>-4</sup>



TABLEAU T 2

HC<sup>12</sup>O<sup>16</sup>O<sup>16</sup>H : Spectre observé

TRANSITIONS	Fréquences mesurées en MHz	Fréquences calculées, 1er ordre		Fréquences calculées 2ème ordre
		approximation par perturbation	diagonalisation directe	
32 <sub>5,28</sub> - 32 <sub>5,27</sub>	8 661.55	8 658.13	8 661.29	8 661.58
16 <sub>3,14</sub> - 16 <sub>3,13</sub>	8 971.18	8 971.23	8 971.30	8 971.15
24 <sub>4,21</sub> - 24 <sub>4,20</sub>	9 411.14	9 410.58	9 411.26	9 411.10
9 <sub>2,8</sub> - 9 <sub>2,7</sub>	9 696.87	9 696.88	9 696.89	9 696.81
3 <sub>1,3</sub> - 3 <sub>1,2</sub>	9 832.01	9 832.01	9 832.01	9 832.00
17 <sub>3,15</sub> - 17 <sub>3,14</sub>	12 600.56	12 600.62	12 600.74	12 600.54
25 <sub>4,22</sub> - 25 <sub>4,21</sub>	12 744.33	12 743.44	12 744.47	12 744.34
10 <sub>2,9</sub> - 10 <sub>2,8</sub>	14 325.37	14 325.40	14 325.41	14 325.31
4 <sub>1,4</sub> - 4 <sub>1,3</sub>	16 384.19	16 384.19	16 384.19	16 384.16
26 <sub>4,23</sub> - 26 <sub>4,22</sub>	16 993.60	16 992.11	16 993.64	16 993.57
18 <sub>3,16</sub> - 18 <sub>3,15</sub>	17 286.10	17 286.10	17 286.29	17 286.06
7 <sub>1,6</sub> - 6 <sub>2,5</sub>	19 255.6	19 255.54	19 255.54	19 255.44
35 <sub>5,31</sub> - 35 <sub>5,30</sub>	19 632.71	19 622.13	19 631.25	19 632.75
11 <sub>2,10</sub> - 11 <sub>2,9</sub>	20 297.89	20 297.94	20 297.95	20 297.83
2 <sub>0,2</sub> - 1 <sub>1,1</sub>	20 543.96	20 544.00	20 544.00	20 543.95
26 <sub>5,21</sub> - 27 <sub>4,24</sub>	21 705.6	21 706.48	21 705.87	21 705.52
27 <sub>4,24</sub> - 27 <sub>4,23</sub>	22 326.28	22 324.06	22 326.28	22 326.33
0 <sub>0,0</sub> - 1 <sub>0,1</sub>	22 471.18	22 471.19	22 471.19	22 471.18
10 <sub>2,8</sub> - 11 <sub>1,11</sub>	22 601.7	22 601.51	22 601.52	22 601.76
19 <sub>3,17</sub> - 19 <sub>3,16</sub>	23 203.40	23 203.33	23 203.62	23 203.38
43 <sub>8,35</sub> - 44 <sub>7,38</sub>	23 655.5	23 633.47	23 637.23	23 655.31
25 <sub>4,22</sub> - 24 <sub>5,19</sub>	24 080.25	25 079.71	25 079.91	24 080.09
41 <sub>8,34</sub> - 42 <sub>7,35</sub>	24 473.6	24 493.53	24 487.79	24 473.55
5 <sub>1,5</sub> - 5 <sub>1,4</sub>	24 568.96	24 568.95	24 568.95	24 568.92
63 <sub>8,56</sub> - 63 <sub>8,55</sub>	24 585.1	24 208.05	24 533.69	24 585.07
17 <sub>1,17</sub> - 16 <sub>2,14</sub>	24 830.0	24 827.72	24 827.82	24 830.17
36 <sub>5,32</sub> - 36 <sub>5,31</sub>	25 222.2	25 207.37	25 219.82	25 222.14
41 <sub>8,33</sub> - 42 <sub>7,36</sub>	25 552.4	25 569.25	25 566.21	25 552.31
43 <sub>8,36</sub> - 44 <sub>7,37</sub>	25 663.0	25 634.37	25 644.04	25 662.96
21 <sub>4,17</sub> - 22 <sub>3,20</sub>	25 928.5	25 929.56	25 929.13	25 928.52
54 <sub>7,48</sub> - 54 <sub>7,47</sub>	26 025.5	25 865.57	26 001.08	26 025.59
12 <sub>2,11</sub> - 12 <sub>2,10</sub>	27 758.48	27 758.53	27 758.55	27 758.40



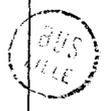
17 <sub>3,14</sub>	-	18 <sub>2,17</sub>	27 882.3	27 882.96	27 882.73	27 882.05
3 <sub>1,3</sub>	-	4 <sub>0,4</sub>	28 086.36	28 086.36	28 086.36	28 086.37
28 <sub>4,25</sub>	-	28 <sub>4,24</sub>	28 916.28	28 912.85	28 915.95	28 916.22
49 <sub>9,40</sub>	-	50 <sub>8,43</sub>	* 29 319.4	29 269.71	29 279.14	29 319.64
36 <sub>6,30</sub>	-	35 <sub>7,29</sub>	29 452.9	29 460.98	29 457.83	29 452.92
49 <sub>9,41</sub>	-	50 <sub>8,42</sub>	30 215.05	30 158.38	30 173.85	30 215.18
20 <sub>3,18</sub>	-	20 <sub>3,17</sub>	30 521.65	30 521.42	30 521.85	30 521.61
10 <sub>1,10</sub>	-	9 <sub>2,7</sub>	30 774.9	30 774.78	30 774.78	30 774.90
36 <sub>6,31</sub>	-	35 <sub>7,28</sub>	31 801.4	31 806.98	31 806.07	31 801.39
37 <sub>5,33</sub>	-	37 <sub>5,32</sub>	32 054.41	32 034.46	32 051.09	32 054.55
32 <sub>6,26</sub>	-	33 <sub>5,29</sub>	33 084.0	33 083.12	33 082.52	33 084.02
46 <sub>6,41</sub>	-	46 <sub>6,40</sub>	33 087.2	33 013.69	33 074.62	33 087.36
30 <sub>5,25</sub>	-	29 <sub>6,24</sub>	33 979.9	33 982.22	33 980.67	33 979.74
6 <sub>1,6</sub>	-	6 <sub>1,5</sub>	34 378.83	34 378.82	34 378.82	34 378.79
19 <sub>3,17</sub>	-	18 <sub>4,14</sub>	35 803.3	35 803.03	35 803.14	35 803.27
13 <sub>2,12</sub>	-	13 <sub>2,11</sub>	36 818.63	36 818.72	36 818.75	36 818.60
29 <sub>4,26</sub>	-	29 <sub>4,25</sub>	36 935.83	36 931.06	36 935.26	36 935.87
24 <sub>4,20</sub>	-	23 <sub>5,19</sub>	37 493.25	37 493.60	37 492.99	37 493.25
8 <sub>2,7</sub>	-	9 <sub>1,8</sub>	38 579.95	38 579.98	38 579.98	38 579.95
18 <sub>3,15</sub>	-	19 <sub>2,18</sub>	38 706.69	38 708.05	38 707.69	38 706.75
29 <sub>6,23</sub>	-	30 <sub>5,26</sub>	38 898.75	38 899.72	38 899.66	38 898.76
21 <sub>3,19</sub>	-	21 <sub>3,18</sub>	39 394.06	39 393.59	39 394.21	39 394.01
17 <sub>4,14</sub>	-	18 <sub>3,15</sub>	39 537.98	39 537.88	39 537.73	39 537.99
38 <sub>5,34</sub>	-	38 <sub>5,33</sub>	40 304.66	40 278.01	40 299.72	40 304.71
12 <sub>2,10</sub>	-	11 <sub>3,9</sub>	41 054.53	41 054.60	41 054.59	41 054.56
8 <sub>2,6</sub>	-	9 <sub>1,9</sub>	41 054.99	41 054.98	41 054.98	41 055.00
47 <sub>6,41</sub>	-	47 <sub>6,42</sub>	41 196.65	41 101.86	41 179.70	41 196.87
1 <sub>1,1</sub>	-	2 <sub>1,2</sub>	43 303.71	43 303.73	43 303.73	43 303.71
47 <sub>8,39</sub>	-	46 <sub>9,38</sub>	43 995.4	44 032.32	44 024.26	43 995.50
27 <sub>5,22</sub>	-	28 <sub>4,25</sub>	44 133.09	44 134.57	44 133.60	44 133.16
47 <sub>8,40</sub>	-	46 <sub>9,37</sub>	44 343.35	44 377.96	44 371.77	44 343.25
1 <sub>0,1</sub>	-	2 <sub>0,2</sub>	44 911.75	44 911.76	44 911.76	44 911.74
22 <sub>4,18</sub>	-	23 <sub>3,21</sub>	44 926.87	44 928.42	44 927.78	44 926.97
32 <sub>6,27</sub>	-	33 <sub>5,28</sub>	45 175.55	45 168.98	45 173.33	45 175.37
26 <sub>5,22</sub>	-	27 <sub>4,23</sub>	45 237.87	45 236.42	45 238.25	45 237.91
7 <sub>1,7</sub>	-	7 <sub>1,6</sub>	45 801.01	45 801.01	45 801.01	45 801.00
30 <sub>4,27</sub>	-	30 <sub>4,26</sub>	46 548.73	46 542.06	46 547.60	46 548.71
1 <sub>1,0</sub>	-	2 <sub>1,1</sub>	46 581.22	46 581.24	46 581.24	46 581.23
23 <sub>5,18</sub>	-	24 <sub>4,21</sub>	47 270.98	47 270.79	47 270.90	47 270.98
14 <sub>2,13</sub>	-	14 <sub>2,12</sub>	47 554.53	47 554.63	47 554.68	47 554.53



20 <sub>4,17</sub>	-	21 <sub>3,18</sub>	47 787.49	47 787.82	47 788.26	47 787.53
14 <sub>3,12</sub>	-	15 <sub>2,13</sub>	49 020.24	49 020.55	49 020.59	49 020.23
22 <sub>3,20</sub>	-	22 <sub>3,19</sub>	49 949.28	49 948.57	49 949.41	49 949.31
12 <sub>3,9</sub>	-	13 <sub>2,12</sub>	50 653.62	50 653.88	50 653.90	50 653.80
48 <sub>6,43</sub>	-	48 <sub>6,42</sub>	50 847.48	50 727.14	50 824.64	50 847.44
7 <sub>2,5</sub>	-	8 <sub>1,8</sub>	53 251.92	53 251.97	53 251.97	53 251.89
4 <sub>1,4</sub>	-	5 <sub>0,5</sub>	53 286.95	53 286.98	53 286.98	53 286.96
20 <sub>3,17</sub>	-	21 <sub>2,20</sub>	53 809.34	53 811.81	53 811.08	53 809.38
50 <sub>9,41</sub>	-	51 <sub>8,44</sub>	54 123.65	54 067.86	54 078.42	54 123.57
34 <sub>7,28</sub>	-	35 <sub>6,29</sub>	54 404.71	54 411.13	54 408.83	54 404.72
50 <sub>9,42</sub>	-	51 <sub>8,43</sub>	55 332.9	55 267.23	55 286.55	55 332.90
34 <sub>7,27</sub>	-	35 <sub>6,30</sub>	56 102.83	56 107.69	56 106.85	56 102.86
33 <sub>6,27</sub>	-	34 <sub>5,30</sub>	56 958.30	56 957.74	56 956.59	56 958.36
17 <sub>4,13</sub>	-	18 <sub>3,16</sub>	57 491.85	57 491.80	57 491.86	57 491.86
23 <sub>3,20</sub>	-	24 <sub>2,23</sub>	57 585.54	57 590.93	57 589.25	57 585.51
21 <sub>3,18</sub>	-	22 <sub>2,21</sub>	57 721.48	57 724.76	57 723.77	57 721.54
31 <sub>4,28</sub>	-	31 <sub>4,27</sub>	57 900.36	57 891.47	57 898.56	57 900.37
8 <sub>1,8</sub>	-	8 <sub>1,7</sub>	58 815.41	58 815.39	58 815.39	58 815.40
22 <sub>3,19</sub>	-	23 <sub>2,22</sub>	59 012.89	59 017.14	59 015.83	59 012.93
28 <sub>6,23</sub>	-	29 <sub>5,24</sub>	59 318.73	59 320.60	59 319.52	59 318.76
15 <sub>2,14</sub>	-	15 <sub>2,13</sub>	60 007.61	60 007.66	60 007.72	60 007.60
40 <sub>5,36</sub>	-	40 <sub>5,35</sub>	61 733.87	61 689.79	61 724.24	61 733.87
49 <sub>6,44</sub>	-	49 <sub>6,43</sub>	62 210.46	62 060.79	62 180.45	62 210.28
23 <sub>3,21</sub>	-	23 <sub>3,20</sub>	62 285.14	62 283.97	62 285.06	62 285.12
23 <sub>4,19</sub>	-	24 <sub>3,22</sub>	62 860.32	62 862.42	62 861.44	62 860.41
28 <sub>6,22</sub>	-	29 <sub>5,25</sub>	62 875.47	62 876.43	62 876.31	62 875.53
22 <sub>5,18</sub>	-	23 <sub>4,19</sub>	63 495.67	63 495.98	63 495.58	63 495.72
2 <sub>1,2</sub>	-	3 <sub>1,3</sub>	64 936.30	64 936.30	64 936.30	64 936.28
28 <sub>5,23</sub>	-	29 <sub>4,26</sub>	66 115.60	66 117.72	66 116.22	66 115.69
16 <sub>4,13</sub>	-	17 <sub>3,14</sub>	66 526.97	66 526.98	66 526.89	66 526.97
1 <sub>0,1</sub>	-	1 <sub>1,0</sub>	67 094.56	67 094.56	67 094.56	67 094.50
6 <sub>2,4</sub>	-	7 <sub>1,7</sub>	67 167.13	67 167.23	67 167.23	67 167.09
2 <sub>0,2</sub>	-	3 <sub>0,3</sub>	67 291.05	67 291.16	67 291.16	67 291.13
2 <sub>2,1</sub>	-	3 <sub>2,2</sub>	67 414.74	67 414.70	67 414.70	67 414.66
2 <sub>2,0</sub>	-	3 <sub>2,1</sub>	67 536.09	67 536.13	67 536.13	67 536.11
9 <sub>2,8</sub>	-	10 <sub>1,9</sub>	68 412.01	68 412.10	68 412.10	68 412.00
2 <sub>0,2</sub>	-	2 <sub>1,1</sub>	68 764.14	68 764.05	68 764.05	68 763.98
10 <sub>3,8</sub>	-	11 <sub>2,9</sub>	68 924.51	68 924.72	68 924.71	68 924.56
2 <sub>1,1</sub>	-	3 <sub>1,2</sub>	69 852.03	69 851.99	69 851.99	69 851.96
12 <sub>2,11</sub>	-	11 <sub>3,8</sub>	69 854.37	69 854.57	69 854.58	69 854.39



22 <sup>5,17</sup> - 23 <sup>4,20</sup>	70 570.90	70 570.91	70 570.96	70 570.93
32 <sup>4,29</sup> - 32 <sup>4,28</sup>	71 110.88	71 099.16	71 107.97	71 110.72
3 <sup>0,3</sup> - 3 <sup>1,2</sup>	71 324.89	71 324.88	71 324.88	71 324.84
18 <sup>2,17</sup> - 18 <sup>2,16</sup>	107 638.11	107 637.94	107 638.08	107 638.25
4 <sup>1,4</sup> - 5 <sup>1,5</sup>	108 126.70	108 126.78	108 126.78	108 126.73
9 <sup>0,9</sup> - 9 <sup>1,8</sup>	110 340.07	110 340.03	110 340.03	110 340.04
26 <sup>3,24</sup> - 26 <sup>3,23</sup>	110 427.70	110 424.53	110 426.54	110 427.67
4 <sup>0,4</sup> - 5 <sup>0,5</sup>	111 746.79	111 746.85	111 746.85	111 746.80
4 <sup>2,3</sup> - 5 <sup>2,4</sup>	112 287.12	112 287.19	112 287.19	112 287.15
4 <sup>4,1</sup> - 5 <sup>4,2</sup>	112 432.30	112 432.29	112 432.29	112 432.31
4 <sup>4,0</sup> - 5 <sup>4,1</sup>	112 432.30	112 432.31	112 432.31	112 432.33
4 <sup>3,2</sup> - 5 <sup>3,3</sup>	112 459.60	112 459.64	112 459.64	112 459.63
4 <sup>3,1</sup> - 5 <sup>3,2</sup>	112 467.00	112 467.03	112 467.03	112 467.02
4 <sup>2,2</sup> - 5 <sup>2,3</sup>	112 891.41	112 891.49	112 891.49	112 891.45
16 <sup>3,14</sup> - 17 <sup>2,15</sup>	114 198.63	114 199.16	114 199.20	114 198.60
4 <sup>1,3</sup> - 5 <sup>1,4</sup>	116 311.48	116 311.55	116 311.55	116 311.50
10 <sup>0,10</sup> - 10 <sup>1,9</sup>	121 807.67	121 807.61	121 807.61	121 807.68
5 <sup>1,5</sup> - 6 <sup>1,6</sup>	129 671.75	129 671.90	129 671.90	129 671.83
27 <sup>3,25</sup> - 27 <sup>3,24</sup>	130 168.72	130 164.62	130 166.91	130 168.67
7 <sup>1,7</sup> - 8 <sup>0,8</sup>	130 980.19	130 980.14	130 980.14	130 980.02
5 <sup>0,5</sup> - 6 <sup>0,6</sup>	133 767.07	133 767.28	133 767.28	133 767.20
5 <sup>2,4</sup> - 6 <sup>2,5</sup>	134 686.37	134 686.43	134 686.43	134 686.39
5 <sup>5,0</sup> - 6 <sup>5,1</sup>	134 920.24	134 920.20	134 920.20	134 920.27
5 <sup>4,1</sup> - 6 <sup>4,2</sup>	134 928.54	134 938.51	134 938.51	134 938.53
5 <sup>4,2</sup> - 6 <sup>4,3</sup>	134 938.54	134 938.39	134 938.39	134 938.40
5 <sup>3,3</sup> - 6 <sup>3,4</sup>	134 985.63	134 985.40	134 985.40	134 985.38
5 <sup>3,2</sup> - 6 <sup>3,3</sup>	135 004.87	135 005.08	135 005.08	135 005.06
5 <sup>2,3</sup> - 6 <sup>2,4</sup>	135 737.70	135 737.82	135 737.82	135 737.77
20 <sup>4,16</sup> - 19 <sup>5,15</sup>	138 240.43	138 240.90	138 240.80	138 240.44
5 <sup>1,4</sup> - 6 <sup>1,5</sup>	139 481.72	139 481.78	139 481.78	139 481.70
8 <sup>0,8</sup> - 9 <sup>0,9</sup>	198 755.21	198 755.21	198 755.20	198 755.01
8 <sup>2,7</sup> - 9 <sup>2,8</sup>	201 673.72	201 673.71	201 673.71	201 673.58
8 <sup>7</sup> - 9 <sup>7</sup>	202 409.17	202 409.48	202 409.48	202 409.42
8 <sup>8</sup> - 9 <sup>8</sup>	202 413.65	202 413.99	202 413.99	202 413.79
8 <sup>6</sup> - 9 <sup>6</sup>	* 202 418.2	202 418.26	202 418.26	202 418.24
8 <sup>5</sup> - 9 <sup>5</sup>	202 450.01	202 449.86	202 449.86	202 449.82
8 <sup>4,5</sup> - 9 <sup>4,6</sup>	* 202 527.30	202 527.19	202 527.19	202 527.14
8 <sup>4,4</sup> - 9 <sup>4,5</sup>	202 530.00	202 529.86	202 529.86	202 529.81
8 <sup>3,6</sup> - 9 <sup>3,7</sup>	202 654.46	202 654.26	202 654.26	202 654.16
8 <sup>3,5</sup> - 9 <sup>3,6</sup>	202 815.16	202 815.34	202 815.34	202 815.23
8 <sup>2,6</sup> - 9 <sup>2,7</sup>	205 127.82	205 127.92	205 127.92	205 127.77



11 <sub>1,10</sub> - 12 <sub>1,11</sub>	276 929.25	276 929.62	276 929.62	276 929.31
12 <sub>1,12</sub> - 13 <sub>1,13</sub>	279 182.1	279 182.76	279 182.76	279 182.21
12 <sub>0,12</sub> - 13 <sub>0,13</sub>	282 939.8	282 940.31	282 940.30	282 939.77
12 <sub>2,11</sub> - 13 <sub>2,12</sub>	290 314.1	290 314.52	290 314.52	290 314.14
12 <sub>9,4</sub> - 13 <sub>9,5</sub>	* 292 421.9	292 422.53	292 422.53	292 421.54
12 <sub>9,3</sub> - 13 <sub>9,4</sub>	* 292 421.9	292 422.53	292 422.53	292 421.54
12 <sub>8,5</sub> - 13 <sub>8,6</sub>	* 292 421.9	292 422.64	292 422.64	292 422.04
12 <sub>8,4</sub> - 13 <sub>8,5</sub>	* 292 421.9	292 422.64	292 422.64	292 422.04
12 <sub>10,3</sub> - 13 <sub>10,4</sub>	292 436.1	292 437.62	292 437.62	292 436.04
12 <sub>10,2</sub> - 13 <sub>10,3</sub>	292 436.1	292 437.62	292 437.62	292 436.04
12 <sub>7,6</sub> - 13 <sub>7,7</sub>	292 444.4	292 444.79	292 444.79	292 444.40
12 <sub>7,5</sub> - 13 <sub>7,6</sub>	292 444.4	292 444.79	292 444.79	292 444.40
12 <sub>11,2</sub> - 13 <sub>11,3</sub>	292 461.7	292 464.12	292 464.12	292 461.67
12 <sub>11,1</sub> - 13 <sub>11,2</sub>	292 461.7	292 464.12	292 464.12	292 461.67
12 <sub>12,1</sub> - 13 <sub>12,2</sub>	292 496.1	292 499.75	292 499.76	292 496.10
12 <sub>12,0</sub> - 13 <sub>12,1</sub>	292 496.1	292 499.75	292 499.76	292 496.10
12 <sub>6,7</sub> - 13 <sub>6,8</sub>	* 292 501.2	292 502.22	292 502.22	292 501.93
12 <sub>6,6</sub> - 13 <sub>6,7</sub>	* 292 501.2	292 502.23	292 502.22	292 501.94
12 <sub>5,8</sub> - 13 <sub>5,9</sub>	* 292 623.0	292 623.46	292 623.46	292 623.19
12 <sub>5,7</sub> - 13 <sub>5,8</sub>	* 292 624.0	292 624.16	292 624.16	292 623.89
12 <sub>4,9</sub> - 13 <sub>4,10</sub>	292 864.5	292 864.80	292 864.79	292 864.49
12 <sub>4,8</sub> - 13 <sub>4,9</sub>	292 902.6	292 902.92	292 902.92	292 902.62
12 <sub>3,10</sub> - 13 <sub>3,11</sub>	293 027.7	293 028.25	293 027.25	293 027.91
12 <sub>3,9</sub> - 13 <sub>3,10</sub>	294 043.2	294 043.55	294 043.55	294 043.20

(\*) Transitions non utilisées pour le calcul des paramètres.



TABLEAU T 3

Molécule  $\text{H C}^{13} \text{O}^{16} \text{O}^{16} \text{H}$  : Paramètres

Constantes	MHz
A	75 580,58
B	12 053,47
C	10 379,09
Constantes d'ordre 1 (Kivelson)	
$\tau_{xxxx}$	- 0,0553
$\tau_{zzzz}$	- 6,1075
$\tau_{xxzz}$	0,3210
$\tau_{xzxz}$	- 0,0946



TABLEAU T 4

Molécule  $\text{H C}^{13} \text{O}^{16} \text{O}^{16} \text{H}$  : Spectre

TRANSITIONS	f mesurée (MHz)	f calculée (MHz)
$10_{2,9} - 10_{2,8}$	15 326,00	15 326,23
$0_{0,0} - 1_{0,1}$	22 432,50	22 432,52
$5_{1,5} - 5_{1,4}$	25 101,25	25 101,28
$19_{3,17} - 19_{3,16}$	25 895,95	25 896,07
$12_{2,11} - 12_{2,10}$	*29 590,45	29 590,35
$20_{3,18} - 20_{3,17}$	33 962,85	33 962,65
$6_{1,6} - 6_{1,5}$	35 122,00	35 121,99
$13_{2,12} - 13_{2,11}$	39 164,80	39 164,86
$1_{1,1} - 2_{1,2}$	43 190,80	43 190,81
$1_{0,1} - 2_{0,2}$	44 832,21	44 832,15
$7_{1,7} - 7_{1,6}$	46 787,50	46 787,39
$22_{3,20} - 22_{3,19}$	* 55 198,20	55 198,08
$2_{1,2} - 3_{1,3}$	64 765,57	64 765,54
$2_{0,2} - 3_{0,3}$	67 166,09	67 166,08
$2_{2,1} - 3_{2,2}$	67 298,62	67 298,65
$2_{2,0} - 3_{2,1}$	67 429,22	67 429,20
$3_{0,3} - 3_{1,2}$	69 529,23	69 529,22
$2_{1,1} - 3_{1,2}$	69 787,93	69 787,91
$4_{0,4} - 4_{1,3}$	73 137,45	73 137,48
$4_{0,4} - 5_{0,5}$	111 508,63	111 508,64
$4_{2,3} - 5_{2,4}$	112 088,78	112 088,79
$4_{2,2} - 5_{2,3}$	112 737,95	112 737,99
$4_{1,3} - 5_{1,4}$	116 196,65	116 196,72
$5_{0,5} - 6_{0,6}$	133 457,83	133 457,86
$5_{4,2} - 6_{4,3}$	134 714,07	134 713,98
$5_{4,1} - 6_{4,2}$	134 714,07	134 714,13
$5_{2,3} - 6_{2,4}$	135 573,05	135 573,06
$5_{1,4} - 6_{1,5}$	139 337,06	139 337,03

\* Transitions non utilisées pour le calcul des paramètres.



TABLEAU T 5

Etat  $\nu_7$  et  $\nu_9$  : Paramètres

Paramètres (MHz)	Etat $\nu_7$	Etat $\nu_9$
A	75 488,9	79 946,4
B	11 953,8	12 058,1
C	10 411,6	10 420,7
$\Delta$	432 277	
$G_a$	170	
$G_b$	5 704	
$F_{ac}$	- 181	
$F_{bc}$	- 184	
Moyenne ( $F_{corr.} - F_{cal.}$ ) = 2,5 MHz		



TABLEAU T 6

Etat  $\nu_7$ , spectre observé

Transitions	F <sub>mesurées</sub> (MHz)	D.C. (MHz)	F <sub>corrigées</sub> (MHz) (F <sub>corr.</sub> )	F <sub>corr.</sub> - F <sub>rot. rig.</sub> (MHz)	F <sub>corr.</sub> - F <sub>cal.</sub> (MHz)
3 <sub>1,3</sub> → 3 <sub>1,2</sub>	8 687,30	- 0,50	8 687,77	- 561	- 1,6
4 <sub>1,4</sub> → 4 <sub>1,3</sub>	14 479,13	- 1,46	14 480,6	- 932	- 0,6
5 <sub>1,5</sub> → 5 <sub>1,4</sub>	21 715,38	- 3,36	21 718,7	- 1395	1,8
0 <sub>0,0</sub> → 1 <sub>0,1</sub>	22 303,65	- 0,04	22 303,69	- 62	- 0,8
1 <sub>1,1</sub> → 2 <sub>1,2</sub>	43 145,13	0,06	43 145,1	- 44	- 1,2
1 <sub>0,1</sub> → 2 <sub>0,2</sub>	44 582,28	- 0,31	44 582,6	- 120	- 1,3
1 <sub>1,0</sub> → 2 <sub>1,1</sub>	46 040,94	- 0,03	46 041,0	- 231	- 1,8
2 <sub>1,2</sub> → 3 <sub>1,3</sub>	64 700,44	- 0,36	64 700,8	- 66	- 1,4
1 <sub>0,1</sub> → 1 <sub>1,0</sub>	65 042,80	- 1,53	65 044,3	- 33	0,4
2 <sub>0,2</sub> → 2 <sub>1,1</sub>	66 501,40	- 1,25	66 502,7	- 144	0,1
2 <sub>2,1</sub> → 3 <sub>2,2</sub>	66 799,74	0,96	66 798,8	- 298	- 1,4
2 <sub>0,2</sub> → 3 <sub>0,3</sub>	66 810,73	- 1,05	66 811,8	- 174	- 1,2
2 <sub>2,0</sub> → 3 <sub>2,1</sub>	66 911,35	1,00	66 910,4	- 297	- 3,1
3 <sub>0,3</sub> → 3 <sub>1,2</sub>	68 735,00	- 0,95	68 736,0	- 316	- 0,6
2 <sub>1,1</sub> → 3 <sub>1,2</sub>	69 044,30	- 0,75	69 045,1	- 346	- 1,9
4 <sub>1,4</sub> → 5 <sub>1,5</sub>	107 744,64	- 3,09	107 747,7	- 107	0,1
4 <sub>0,4</sub> → 5 <sub>0,5</sub>	111 016,97	- 4,88	111 021,9	- 254	1,3
4 <sub>3,2</sub> → 5 <sub>3,3</sub>	111 090,29	2,56	111 087,7	- 831	1,1
4 <sub>3,1</sub> → 5 <sub>3,2</sub>	111 101,36	2,56	111 098,8	- 827	4,9
4 <sub>2,3</sub> → 5 <sub>2,4</sub>	111 241,64	- 1,50	111 243,14	- 523	6,2
4 <sub>2,2</sub> → 5 <sub>2,3</sub>	111 797,23	- 1,80	111 799,03	- 518	- 3,1
4 <sub>1,3</sub> → 5 <sub>1,4</sub>	114 981,03	- 4,99	114 986,02	- 571	2,7
5 <sub>1,5</sub> → 6 <sub>1,6</sub>	129 221,26	- 5,71	129 226,93	- 128	1,3
5 <sub>4,2</sub> → 6 <sub>4,3</sub>	130 894,98	7,44	130 887,5	- 3399	- 0,1
5 <sub>4,1</sub> → 6 <sub>4,2</sub>	130 899,36	7,44	130 891,9	- 3395	- 0,3
5 <sub>0,5</sub> → 6 <sub>0,6</sub>	132 947,70	- 7,94	132 955,7	- 276	4,2
5 <sub>2,3</sub> → 6 <sub>2,4</sub>	134 382,91	- 5,04	134 387,9	- 640	- 1,5
5 <sub>5,0</sub> → 6 <sub>5,1</sub>	136 333,89	16,38	136 317,5	2055	- 3,2
5 <sub>5,1</sub> → 6 <sub>5,2</sub>					
5 <sub>1,4</sub> → 6 <sub>1,5</sub>	137 897,37	- 9,02	137 906,4	- 681	1,3



TABLEAU T 7

Etat  $\nu_9$ , spectre observé

Transitions	F <sub>mesurées</sub> (MHz)	D.C. (MHz)	F <sub>corrigées</sub> (MHz) (F <sub>corr.</sub> )	F <sub>corr.</sub> - F <sub>rot. rig.</sub> (MHz)	F <sub>corr.</sub> - F <sub>cal.</sub> (MHz)
3 <sub>1,3</sub> → 3 <sub>1,2</sub>	10 179,70	0,05	10 181,3	358	- 1,2
4 <sub>1,4</sub> → 4 <sub>1,3</sub>	16 981,61	- 1,46	16 950,1	581	- 0,3
0 <sub>0,0</sub> → 1 <sub>0,1</sub>	22 574,54	- 0,04	22 574,6	95	1,4
5 <sub>1,5</sub> → 5 <sub>1,4</sub>	25 374,35	- 3,36	25 377,7	832	0,2
3 <sub>1,3</sub> → 4 <sub>0,4</sub>	26 242,90	- 2,00	26 244,9	547	0,9
6 <sub>1,6</sub> → 6 <sub>1,5</sub>	35 409,17	- 6,66	35 415,8	1068	- 0,1
1 <sub>1,1</sub> → 2 <sub>1,2</sub>	43 485,45	0,06	45 485,4	165	3,2
1 <sub>0,1</sub> → 2 <sub>0,2</sub>	45 119,50	- 0,31	45 119,8	191	2,6
1 <sub>1,0</sub> → 2 <sub>1,1</sub>	46 880,26	- 0,06	46 880,3	286	2,8
2 <sub>1,2</sub> → 3 <sub>1,3</sub>	65 203,50	- 0,36	65 203,9	241	3,2
2 <sub>0,2</sub> → 3 <sub>0,3</sub>	67 604,69	- 1,05	67 605,7	286	2,9
2 <sub>2,1</sub> → 3 <sub>2,2</sub>	68 015,31	0,96	68 014,3	578	3,4
2 <sub>2,0</sub> → 3 <sub>2,1</sub>	68 138,47	1,00	68 137,5	584	4,5
1 <sub>0,1</sub> → 1 <sub>1,0</sub>	69 490,85	- 1,53	69 492,4	- 36	0,1
2 <sub>1,1</sub> → 3 <sub>1,2</sub>	70 290,80	- 0,13	70 291,6	418	3,3
2 <sub>0,2</sub> → 2 <sub>1,1</sub>	71 251,45	- 1,25	71 252,7	57	0,1
3 <sub>0,3</sub> → 3 <sub>1,2</sub>	73 937,40	- 0,95	73 938,4	188	0,2
4 <sub>1,4</sub> → 5 <sub>1,5</sub>	108 549,15	- 3,09	108 552,9	376	- 1,8
4 <sub>4,0</sub> → 5 <sub>4,1</sub> } 4 <sub>4,1</sub> → 5 <sub>4,2</sub> }	110 731,97	8,35	110 724,5	- 1734	- 3,4
4 <sub>0,4</sub> → 5 <sub>0,5</sub>	112 277,91	- 4,88	112 282,7	471	- 0,1
4 <sub>2,3</sub> → 5 <sub>2,4</sub>	113 255,04	- 1,50	113 256,5	927	- 3,1
4 <sub>2,2</sub> → 5 <sub>2,3</sub>	113 860,31	- 1,80	113 862,1	951	2,0
4 <sub>1,3</sub> → 5 <sub>1,4</sub>	116 975,37	- 4,99	116 980,4	625	- 1,8
5 <sub>1,5</sub> → 6 <sub>1,6</sub>	130 166,07	- 5,71	130 171,8	436	- 1,0
5 <sub>4,1</sub> → 6 <sub>4,2</sub> } 5 <sub>4,2</sub> → 6 <sub>4,3</sub> }	132 961,90	7,44	132 954,4	- 2018	1,4



Suite TABLEAU T 7

5 <sub>5,0</sub> → 6 <sub>5,1</sub>	}	133 934,49	16,38	133 918,1	1028	- 3,3
5 <sub>5,1</sub> → 6 <sub>5,2</sub>						
5 <sub>0,5</sub> → 6 <sub>0,6</sub>		134 410,00	- 7,94	134 418,0	560	- 4,1
5 <sub>2,4</sub> → 6 <sub>2,5</sub>		135 827,50	- 4,34	135 831,8	1110	6,1
5 <sub>2,3</sub> → 6 <sub>2,4</sub>		136 868,48	- 5,04	136 873,5	1120	- 1,1
5 <sub>3,3</sub> → 6 <sub>3,4</sub>		138 484,04	0,44	138 484,0	3459	- 4,0
5 <sub>3,2</sub> → 6 <sub>3,3</sub>		138 498,68	0,42	138 498,7	3455	- 2,8
5 <sub>1,4</sub> → 6 <sub>1,5</sub>		140 200,65	- 9,02	140 209,5	668	- 1,0



L I S T I N G S

COMPILATION ALGOL M 40

```

'BEGIN*****
*****DECLARATIONS*****
*****'
'INTEGER'M,J,K,I,L,Q,NT,P,TOUR,NC,COMP,LT,R,KI;
'REAL'A1,B1,C1,EPS,T1,S,FPSI;
'INTEGER'ARRAY'W[1:1621;
'REAL'ARRAY'AR,AI[1:34,1:34],U,V[1:34],TG[1:162,1:18],X,DX,ACCR[1:1
7];
'PROCEDURE'DEROU;
'CODE';
'PROCEDURE'REWIND;
'CODE';
'PROCEDURE'TABDR;
'CODE';
'PROCEDURE'MOINDRCAR;
'CODE';
'PROCEDURE'CROISSANCE(A,R,L,M);
'VALUE'L,M;
'INTEGER'L,M;
'ARRAY'A,B;
'BEGIN'INTEGER'I,U,J;
'REAL'MIN;
'FOR'U:=L'STEP'1'UNTIL'M'DO'BEGIN'MIN:=@40;
'FOR'I:=L'STEP'1'UNTIL'M'DO'BEGIN'IF'A[I]<MIN'THEN'BEGIN'MIN:=A[I
];
J:=I;
'END';
'END';
B[U]:=MIN;
A[J]:=@40;
'END';
'END'CROISSANCE;
'PROCEDURE'JACO(N,AP,AI,LAMBDA,EPSILON);
'VALUE'N,EPSILON;
'INTEGER'N;
'REAL'EPSILON;
'ARRAY'AR,AI,LAMBDA;
'BEGIN'INTEGER'I,J,P,Q,K;
'REAL'X,Y,WR,WI,E,F,D1,D2,D,MUR,MUI,R,CF,C1,G,H,UR,UI,ZR,ZI,S,T;
'PROCEDURE'TRANSFO(R,TR,TI,UR,UI,WR,WI,ZR,ZI);
'VALUE'R,TR,TI,UR,UI,WR,WI;
'REAL'R,TR,TI,UI,WR,WI,ZR,ZI,UR;
'BEGIN'ZR:=R*UR+TR*WR-TI*WI;
'IF'ABS(ZR)<@-15'THEN'ZR:=0;
ZI:=R*UI+TI*WR+TR*WI;
'IF'ABS(ZI)<@-15'THEN'ZI:=0;
'END';
ITERATION:'FOR'P:=1'STEP'1'UNTIL'N-1'DO'FOR'Q:=P+1'STEP'1'UNTIL'N'D
0'IF'ABS(AR[P,Q])+ABS(AI[P,Q])#0'THEN'BEGIN'X:=AR[P,P];
Y:=AR[Q,Q];
WR:=AR[P,Q];
WI:=AI[P,Q];
E:=X-Y;

```

```

F:=SQRT(E*F+4*(WR*WR+WI*WI));
D1:=E+F;
D2:=E-F;
D:='IF'ABS(D1)>ABS(D2)'THEN'D1'ELSE'D2;
MUR:=2*WR/D;
MUI:=2*WI/D;
R:=1/SQRT(1+MUR*MUR+MUI*MUI);
CR:=R*MUR;
CI:=R*MUI;
G:=2*(CR*AR[P,Q]+CI*AI[P,Q])*R;
H:=X*R*R+Y*(CR*CR+CI*CI);
T:=Y*R*R+X*(CR*CR+CI*CI);
AR[P,P]:=G+H;
AR[Q,Q]:=T-G;
AR[P,Q]:=AI[P,Q]:=0;
'IF'P>=2'THEN''FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'P-1'DO''BEGIN'UR:=AR[K,P];
UI:=AI[K,P];
WR:=AR[K,Q];
WI:=AI[K,Q];
TRANSFO(R,CR,-CI,UR,UI,WR,WI,ZR,ZI);
AR[K,P]:=ZR;
AI[K,P]:=ZI;
TRANSFO(R,-CR,-CI,WR,WI,UR,UI,ZR,ZI);
AR[K,Q]:=ZR;
AI[K,Q]:=ZI'END';
'IF'Q>=P+2'THEN''FOR'K:=P+1'STEP'1'UNTIL'Q-1'DO''BEGIN'UR:=AR[P,K];
UI:=AI[P,K];
WR:=AR[K,Q];
WI:=AI[K,Q];
TRANSFO(R,-CR,-CI,WR,WI,UR,-UI,ZR,ZI);
AR[K,Q]:=ZR;
AI[K,Q]:=ZI;
TRANSFO(R,CR,CI,UR,UI,WR,-WI,ZR,ZI);
AR[P,K]:=ZR;
AI[P,K]:=ZI'END';
'IF'Q<=N-1'THEN''FOR'K:=Q+1'STEP'1'UNTIL'N'DO''BEGIN'UR:=AR[P,K];
UI:=AI[P,K];
WR:=AR[Q,K];
WI:=AI[Q,K];
TRANSFO(R,CR,CI,UR,UI,WR,WI,ZR,ZI);
AR[P,K]:=ZR;
AI[P,K]:=ZI;
TRANSFO(P,-CR,CI,WR,WI,UR,UI,ZR,ZI);
AR[Q,K]:=ZR;
AI[Q,K]:=ZI'END';
'END';
S:=0;
T:=ABS(AR[N,N]);
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N-1'DO''BEGIN''FOR'J:=I+1'STEP'1'UNTIL'N'DO'S
:=S+ABS(AR[I,J])+ABS(AI[I,J]);
T:=T+ABS(AR[I,I])'END';
'IF'T=0'THEN''GOTO'FND;
'IF'S/T>=EPSILON'THEN''GOTO'ITERATION;
END:'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'LAMBDA[J]:=AR[J,J];
'END'*****
*****FNTREE-DES-DONNFES*****
*****;
TEXT("VALEURS?DE?DEPART\");

```

```

PRINT(2);
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 11 'DO' 'BEGIN' X[I]:=DATA;
EDIT("L23.12\,X[I]);
ACCR[I]:=DATA;
EDIT("F8.4\,ACCR[I]);
PRINT(1);
'END';
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 162 'DO' 'BEGIN' W[I]:=DATA;
EDIT("F8.0\,W[I]);
'END';
PRINT(2);
EPS1:=10000;
LT:=DATA;
'BEGIN' 'REAL' 'ARRAY' FM,DF,FC[I:LT],T[I:LT,I:17];
'INTEGER' 'ARRAY' W1,W2[I:LT];
DEROULEUR;
REWIND(2);
'FOR' Q:=1 'STEP' 1 'UNTIL' LT 'DO' 'BEGIN' W1[Q]:=DATA;
W2[Q]:=DATA;
FM[Q]:=DATA;
'END' *****
*****CONSTRUCTION-DU-TABLEAU-TG*****
*****;
EPS:=0.0000001;
COMP:=0;
RETOUR:COMP:=COMP+1;
'IF' COMP=1 'THEN' NC:=11 'ELSE' NC:=0;
NT:=0;
'FOR' TOUR:=0 'STEP' 1 'UNTIL' NC 'DO' 'BEGIN' 'IF' TOUR=0 'THEN' 'GOTO' EI;
NT:=NT+1;
X[NT]:=X[NT]+ACCR[NT];
EI:Q:=0;
'FOR' J:=0 'STEP' 1 'UNTIL' 6 'DO' 'BEGIN' M:=2*(2*J+1);
P:=1;
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' M 'DO' 'FOR' L:=1 'STEP' 1 'UNTIL' M 'DO' AR[I,L]:=A[I
I,L]:=0;
I:=0;
L:=0;
'FOR' K:=-J 'STEP' 1 'UNTIL' J 'DO' 'BEGIN' I:=I+1;
L:=L+1;
A1:=X[1];
B1:=X[2];
C1:=X[3];
AR[I,L]:=(A1-(B1+C1)/2)*K*K+(B1+C1)*J*(J+1)/2;
A1:=X[4];
B1:=X[5];
C1:=X[6];
AR[I+M/2,L+M/2]:=(A1-(B1+C1)/2)*K*K+(B1+C1)*J*(J+1)/2+X[7];
'END';
I:=2;
L:=0;
'FOR' K:=-J+2 'STEP' 1 'UNTIL' J 'DO' 'BEGIN' I:=I+1;
L:=L+1;
B1:=X[2];
C1:=X[3];
AR[I,L]:=(C1-B1)*SQRT((J*J-(K-1)*(K-1))*((J+1)*(J+1)-(K-1)*(K-1)))/4
;
B1:=X[5];

```

```

CI:=X[6];
AR[I+M/2,L+M/2]:=(CI-BI)*SQRT((J*J-(K-1)*(K-1))*((J+1)*(J+1)-(K-1)*(K-1)))/4;
'END';
I:=0;
L:=2;
'FOR'K:=-J'STEP'1'UNTIL'J-2'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;
BI:=X[2];
CI:=X[3];
AR[I,L]:=(CI-BI)*SQRT((J*J-(K+1)*(K+1))*((J+1)*(J+1)-(K+1)*(K+1)))/4;
BI:=X[5];
CI:=X[6];
AR[I+M/2,L+M/2]:=(CI-BI)*SQRT((J*J-(K+1)*(K+1))*((J+1)*(J+1)-(K+1)*(K+1)))/4;
'END';
I:=0;
L:=0;
'FOR'K:=-J'STEP'1'UNTIL'J'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;
AI[I,L+M/2]:=-K*X[9];
AI[I+M/2,L]:=K*X[9];
'END';
I:=0;
L:=1;
'FOR'K:=-J'STEP'1'UNTIL'J-1'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;
AI:=SQRT(J*(J+1)-K*(K+1))/2;
AR[I,L+M/2]:=(X[8]+(2*K+1)*X[10])*AI;
AR[I+M/2,L]:=(X[8]+(2*K+1)*X[10])*AI;
'END';
I:=1;
L:=0;
'FOR'K:=-J+1'STEP'1'UNTIL'J'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;
BI:=SQRT(J*(J+1)-K*(K-1))/2;
AR[I,L+M/2]:=(-X[8]+(2*K-1)*X[10])*BI;
AR[I+M/2,L]:=(X[8]+(2*K-1)*X[10])*BI;
'END';
I:=0;
L:=2;
'FOR'K:=-J'STEP'1'UNTIL'J-2'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;
AI:=SQRT(J*(J+1)-K*(K+1))/2;
AI[I,L+M/2]:=AI[I+M/2,L1:=X[11])*AI*SQRT(J*(J+1)-(K+1)*(K+2));
'END';
I:=2;
L:=0;
'FOR'K:=-J+2'STEP'1'UNTIL'J'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;
BI:=SQRT(J*(J+1)-K*(K-1))/2;
AI[I,L+M/2]:=AI[I+M/2,L1:=X[11])*BI*SQRT(J*(J+1)-(K-1)*(K-2));
'END';
JACO(M,AR,AI,U,EPS);
CROISSANCE(U,V,I,M/2);
K:=M%2+1;
CROISSANCE(U,V,K,M);

```

```

'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' M 'DO' 'BEGIN' Q:=Q+1;
TG(Q,NT+1):=V[P];
P:=P+1;
'END';
EDIT("L18.12\,TG(Q,NT+1));
PRINT(1);
'ENDJ';
'IF' TOUR=0 'THEN' 'GOTO' F2;
X(NT):=X(NT)-ACCR(NT);
E2:'END'*****
*****CONSTRUCTION-DE-LA-MATRICE-T*****
*****;
TEXT("CALCUL DES FREQUENCES\");
PRINT(2);
'FOR' Q:=1 'STEP' 1 'UNTIL' I 'DO' 'BEGIN' 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 162 'DO' 'B
EGIN' 'IF' W[I]=W2[Q] 'THEN' K:=I;
'IF' W[I]=W1[Q] 'THEN' J:=I;
'END';
DF[Q]:=TG[J,I]-TG[K,I];
'IF' COMP>1 'THEN' 'GOTO' E3;
'FOR' I:=2 'STEP' 1 'UNTIL' 12 'DO' 'BEGIN' T[Q,I-1]:=TG[J,I]-TG[K,I];
T[Q,I-1]:=(T[Q,I-1]-DF[Q])/ACCR[I-1];
'END';
E3:EDIT("F3.0\,Q);
SPACE(5);
EDIT("F5.0\,W1[Q]);
SPACE(5);
EDIT("F5.0\,W2[Q]);
SPACE(5);
EDIT("L23.12\,DF[Q]);
EDIT("L23.12\,FM[Q]);
DF[Q]:=FM[Q]-DF[Q];
EDIT("L23.12\,DF[Q]);
PRINT(2);
'END'Q;
TABDR(2,DF);
TABDR(2,T);
TEXT("VALEUR MOYENNE\");
A1:=0;
B1:=0;
'FOR' Q:=1 'STEP' 1 'UNTIL' I 'DO' 'BEGIN' A1:=A1+ABS(DF[Q]);
B1:=B1+DF[Q]*DF[Q];
'END';
A1:=A1/LT;
EDIT("F8.4\,A1);
SPACE(5);
PRINT(1);
TEXT("E.0.M\");
B1:=SQRT(B1)/LT;
EDIT("F8.4\,B1);
PRINT(1);
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 11 'DO' EDIT("L23.12\,X(I));
PRINT(1);
'IF' COMP>1 'THEN' 'GOTO' F4;
'FOR' Q:=1 'STEP' 1 'UNTIL' I 'DO' 'BEGIN' T[Q,9]:=T[Q,1];
'END'*****
*****RESOLUTION*****
*****;

```



```
E4:MOINDRCAR(T,DF,DX,LT,9);
DX[11]:=DX[9];
DX[9]:=0;
DX[10]:=0;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'11'DO'BEGIN'EDIT("L23.12\,X[1]);
X[1]:=X[1]+DX[1];
EDIT("L23.12\,DX[1]);
EDIT("L23.12\,X[1]);
PRINT(1);
'END';
'IF'COMP=3'THEN''GOTO'STOP;
'GOTO'RETOUR;
IMPOSSIBLE:'END'LT;
STOP:'END'
```

FIN DE COMPILATION

- LISTING L 2 -

COMPILATION ALGOL M 40

```

'BEGIN*****
*****DECLARATIONS*****
*****'
'INTEGER'M,J,K,I,L,Q,NT,P,NTS,NPS,NP,LT,R,KI,F,PR,TR;
'REAL'AI,BI,CI,EPS,S;
'INTEGER'ARRAY'W[1:162],TS[1:50],PS[1:17];
'REAL'ARRAY'AR,AI[1:34,1:34],U,V[1:34],TG[1:162],X,DX[1:18],Z[1:17]
;
'PROCEDURE'MOINDRCAR;
'CODE';
'PROCEDURE'DRTAB;
'CODE';
'PROCEDURE'DEROU;
'CODE';
'PROCEDURE'REWIND;
'CODE';
'PROCEDURE'CROISSANCE(A,R,L,M);
'VALUE'L,M;
'INTEGER'L,M;
'ARRAY'A,B;
'BEGIN'INTFGER'I,U,J;
'REAL'MIN;
'FOR'U:=L'STEP'1'UNTIL'M'DO'BEGIN'MIN:=@40;
'FOR'I:=L'STEP'1'UNTIL'M'DO'BEGIN'IF'A[I]<MIN'THEN'BEGIN'MIN:=A[I]
];
J:=I;
'END';
'END';
B[U]:=MIN;
A[J]:=@40;
'END';
'END'CROISSANCE;
'PROCEDURE'JACO(N,AR,AI,LAMBDA,EPSILON);
'VALUE'N,EPSILON;
'INTEGER'N;
'REAL'EPSILON;
'ARRAY'AR,AI,LAMBDA;
'BEGIN'INTFGER'I,J,P,Q,K;
'REAL'X,Y,WR,WI,E,F,DI,D?,D,MUR,MUI,R,CR,CI,G,H,UR,UI,ZR,ZI,S,T;
'PROCEDURE'TRANSFO(R,TR,TI,UR,UI,WR,WI,ZR,ZI);
'VALUE'R,TR,TI,UR,UI,WR,WI;
'REAL'R,TR,TI,UI,WR,WI,ZR,ZI,UR;
'BEGIN'ZR:=R*UR+TR*WR-TI*WI;
'IF'ABS(ZR)<@-15'THEN'ZR:=0;
ZI:=R*UI+TI*WR+TR*WI;
'IF'ABS(ZI)<@-15'THEN'ZI:=0;
'END';
ITERATION:'FOR'P:=1'STEP'1'UNTIL'N-1'DO'FOR'Q:=P+1'STEP'1'UNTIL'N'D
O'IF'ABS(AR[P,Q])+ABS(AI[P,Q])#0'THEN'BEGIN'X:=AR[P,P];
Y:=AR[Q,Q];
WR:=AR[P,Q];
WI:=AI[P,Q];
E:=X-Y;

```

```

F:=SQRT(E*F+4*(WR*WR+WI*WI));
D1:=E+F;
D2:=E-F;
D:='IF'ABS(D1)>ABS(D2)'THEN'D1'ELSE'D2';
MUR:=2*WR/D;
MUI:=2*WI/D;
R:=1/SQRT(1+MUR*MUR+MUI*MUI);
CR:=R*MUR;
CI:=R*MUI;
G:=2*(CR*AR[P,Q]+CI*AI[P,Q])*R;
H:=X*R*R+Y*(CR*CR+CI*CI);
T:=Y*R*R+X*(CR*CR+CI*CI);
AR[P,P]:=G+H;
AR[Q,Q]:=T-G;
AR[P,Q]:=AI[P,Q]:=0;
'IF'P>=2'THEN''FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'P-1'DO''BEGIN'UR:=AR[K,P];
UI:=AI[K,P];
WR:=AR[K,Q];
WI:=AI[K,Q];
TRANSFO(R,CR,-CI,UR,UI,WR,WI,ZR,ZI);
AR[K,P]:=ZR;
AI[K,P]:=ZI;
TRANSFO(R,-CR,-CI,WR,WI,UR,UI,ZR,ZI);
AR[K,Q]:=ZR;
AI[K,Q]:=ZI'END';
'IF'Q>=P+2'THEN''FOR'K:=P+1'STEP'1'UNTIL'Q-1'DO''BEGIN'UR:=AR[P,K];
UI:=AI[P,K];
WR:=AR[K,Q];
WI:=AI[K,Q];
TRANSFO(R,-CR,CI,WR,WI,UR,-UI,ZR,ZI);
AR[K,Q]:=ZR;
AI[K,Q]:=ZI;
TRANSFO(R,CR,CI,UR,UI,WR,-WI,ZR,ZI);
AR[P,K]:=ZR;
AI[P,K]:=ZI'END';
'IF'Q<=N-1'THEN''FOR'K:=Q+1'STEP'1'UNTIL'N'DO''BEGIN'UR:=AR[P,K];
UI:=AI[P,K];
WR:=AR[Q,K];
WI:=AI[Q,K];
TRANSFO(R,CR,CI,UR,UI,WR,WI,ZR,ZI);
AR[P,K]:=ZR;
AI[P,K]:=ZI;
TRANSFO(R,-CR,CI,WR,WI,UR,UI,ZR,ZI);
AR[Q,K]:=ZR;
AI[Q,K]:=ZI'END';
'END';
S:=0;
T:=ABS(AR[N,N]);
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N-1'DO''BEGIN''FOR'J:=I+1'STEP'1'UNTIL'N'DO'S
:=S+ABS(AR[I,J])+ABS(AI[I,J]);
T:=T+ABS(AR[I,I])'END';
'IF'T=0'THEN''GOTO'FND;
'IF'S/T>=EPSILON'THEN''GOTO'ITERATION;
END:'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'LAMBDA[J]:=AR[J,J];
'END'*****
*****ENTREE-DES-DONNEES*****
*****;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO''BEGIN'X[I]:=DATA;

```

```

EDIT("L23.0\,X[1]);
'END';
PRINT(2);
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'162'DO''BEGIN'W[I]:=DATA;
EDIT("F8.0\,W[1]);
'END';
PRINT(2);
F:=DATA;
TEXT("F=\);
EDIT("F2.0\,F);
PRINT(2);
NT:=DATA;
NP:=DATA;
TEXT("NP=\);
EDIT("F4.0\,NP);
PRINT(2);
NTS:=DATA;
TEXT("NTS=\);
EDIT("F4.0\,NTS);
PRINT(2);
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'NTS'DO''BEGIN'TS[I]:=DATA;
EDIT("F4.0\,TS[1]);
'END';
PRINT(2);
NPS:=DATA;
TEXT("NPS=\);
EDIT("F4.0\,NPS);
PRINT(2);
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'NPS'DO''BEGIN'PS[I]:=DATA;
EDIT("F4.0\,PS[1]);
'END';
PRINT(2);
LT:=NT;
'BEGIN''REAL''ARRAY'FM,DF[1:NT+1],T[1:NT,1:18];
'INTEGER''ARRAY'W1,W2[1:NT];
'FOR'Q:=1'STEP'1'UNTIL'NT'DO''BEGIN'W1[Q]:=DATA;
W2[Q]:=DATA;
FM[Q]:=DATA;
'END'*****
*****CALCUL-DES-FREQUENCES*****
*****;
EPS:=0.0000001;
DEROUL;
REC:REWIND(2);
'IF'F=1'THEN''BEGIN'DRTAB(2,DF);
Q:=0;
'FOR'J:=0'STEP'1'UNTIL'6'DO''BEGIN'M:=2*(2*J+1);
P:=;
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'M'DO''FOR'L:=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'AR[I,L]:=AI[
I,L]:=0;
I:=0;
L:=0;
'FOR'K:=-J'STEP'1'UNTIL'J'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;
AI:=X[1];
BI:=X[2];
CI:=X[3];
AR[I,L]:=(AI-(BI+CI)/2)*K*K+(BI+CI)*J*(J+1)/2;

```

```

A1:=X[4];
B1:=X[5];
C1:=X[6];
AR[I+M/2,L+M/2]:=(A1-(B1+C1)/2)*K*K+(B1+C1)*J*(J+1)/2+X[7];
'END';
I:=2;
L:=0;
'FOR'K:=-J+2'STEP'1'UNTIL'J'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;
B1:=X[2];
C1:=X[3];
AR[I,L]:=(C1-B1)*SQRT((J*J-(K-1)*(K-1))*((J+1)*(J+1)-(K-1)*(K-1)))/4;
;
B1:=X[5];
C1:=X[6];
AR[I+M/2,L+M/2]:=(C1-B1)*SQRT((J*J-(K-1)*(K-1))*((J+1)*(J+1)-(K-1)*(K-1)))/4;
'END';
I:=0;
L:=2;
'FOR'K:=-J'STEP'1'UNTIL'J-2'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;
B1:=X[2];
C1:=X[3];
AR[I,L]:=(C1-B1)*SQRT((J*J-(K+1)*(K+1))*((J+1)*(J+1)-(K+1)*(K+1)))/4;
;
B1:=X[5];
C1:=X[6];
AR[I+M/2,L+M/2]:=(C1-B1)*SQRT((J*J-(K+1)*(K+1))*((J+1)*(J+1)-(K+1)*(K+1)))/4;
'END';
I:=0;
L:=0;
'FOR'K:=-J'STEP'1'UNTIL'J'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;
A1[I,L+M/2]:=-K*X[9];
A1[I+M/2,L1:=K*X[9];
'END';
I:=0;
L:=1;
'FOR'K:=-J'STEP'1'UNTIL'J-1'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;
A1:=SQRT(J*(J+1)-K*(K+1))/2;
AR[I,L+M/2]:=(X[8]+(2*K+1)*X[10])*A1;
AR[I+M/2,L1:=(-X[8]+(2*K+1)*X[10])*A1;
'END';
I:=1;
L:=0;
'FOR'K:=-J+1'STEP'1'UNTIL'J'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;
B1:=SQRT(J*(J+1)-K*(K-1))/2;
AR[I,L+M/2]:=(-X[8]+(2*K-1)*X[10])*B1;
AR[I+M/2,L1:=(X[8]+(2*K-1)*X[10])*B1;
'END';
I:=0;
L:=2;
'FOR'K:=-J'STEP'1'UNTIL'J-2'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;

```

```

AI:=SQRT(J*(J+1)-K*(K+1))/2;
AI[I,L+M/2]:=AI[I+M/2,L1:=X[I+1]*AI*SQRT(J*(J+1)-(K+1)*(K+2));
'END';
I:=2;
L:=0;
'FOR'K:=-J+2'STEP'1'UNTIL'J'DO''BEGIN'I:=I+1;
L:=L+1;
BI:=SQRT(J*(J+1)-K*(K+1))/2;
AI[I,L+M/2]:=AI[I+M/2,L1:=-X[I+1]*BI*SQRT(J*(J+1)-(K-1)*(K-2));
'END';
JACO(M,AR,AI,U,EPS);
CROISSANCE(U,V,I,M/2);
K:=M%2+1;
CROISSANCE(U,V,K,M);
'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'M'DO''BEGIN'Q:=Q+1;
TG[Q]:=V[P1;
P:=P+1;
'END';
'ENDJ';
'FOR'Q:=1'STEP'1'UNTIL'NT'DO''BEGIN''FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'162'DO''B
EGIN''IF'W[I]=W2[Q]'THEN'K:=I;
'IF'W[I]=W1[Q]'THEN'J:=I;
'END';
DF[Q]:=TG[J]-TG[K];
EDIT("F3.0\,Q);
SPACE(5);
EDIT("F5.0\,W1[Q]);
SPACE(5);
EDIT("F5.0\,W2[Q]);
SPACE(5);
EDIT("L23.12\,DF[Q]);
EDIT("L23.12\,FM[Q]);
DF[Q]:=FM[Q]-DF[Q];
EDIT("L23.12\,DF[Q]);
PRINT(2);
'END'*****
*****RESOLUTION*****
*****;
TEXT("VALEUR.MOYENN\F);
AI:=0;
BI:=0;
'FOR'Q:=1'STEP'1'UNTIL'NT'DO''BEGIN'AI:=AI+ABS(DF[Q]);
BI:=BI+DF[Q]*DF[Q];
'END';
AI:=AI/NT;
EDIT("F8.4\,AI);
SPACE(5);
PRINT(1);
TEXT("E.Q.M\);
BI:=SQRT(BI)/NT;
EDIT("F8.4\,BI);
PRINT(1);
'IF'NTS>50'THEN''GOTO'FIN;
'END''ELSE'DRTAB(2,DF);
F:=1;
DRTAB(2,T);
L:=1;
TR:=TS[1]-1;

```

```

'FOR' I:=TS(I)'STEP' 1 'UNTIL' TS(NTS)'DO' 'BEGIN' 'IF' I=TS(L)'THEN' 'BEGIN
'L:=L+1;
'GOTO' G1;
'END';
TR:=TR+1;
DF[TR]:=DF(I);
'FOR' J:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 17 'DO' T[TR,J]:=T[I,J];
G1:'END';
L:=1;
PR:=PS(I)-1;
'FOR' I:=PS(I)'STEP' 1 'UNTIL' PS(NPS)'DO' 'BEGIN' 'IF' I=PS(L)'THEN' 'BEGIN
'L:=L+1;
'GOTO' G2;
'END';
PR:=PR+1;
'FOR' Q:=1 'STEP' 1 'UNTIL' TR 'DO' T[Q,PR]:=T[Q,I];
G2:'END';
MOINDRCAR(T,DF,DX,TR,PR);
L:=1;
'FOR' J:=PS(I)'STEP' 1 'UNTIL' PS(NPS)'DO' 'BEGIN' 'IF' J=PS(L)'THEN' 'BEGIN
'FOR' K:=17 'STEP' -1 'UNTIL' J+1 'DO' DX[K]:=DX[K-1];
DX[J]:=0;
L:=L+1;
'END';
'END';
'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 11 'DO' 'BEGIN' EDIT("L23.12\,X[I]);
X[I]:=X[I]+DX[I];
EDIT("L23.12\,DX[I]);
EDIT("L23.12\,X[I]);
PRINT(I);
'END';
NTS:=51;
'GOTO' REC;
FIN:'END';
'END'

```

---

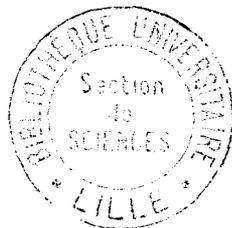
FIN DE COMPILATION

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) – E. BRIGHT - WILSON, J.R., J. Chem. Phys. 4, 313 (1936)
- (2) – H.H. NIELSEN, Rev. Mod. Phys. 23, 90 (1951)
- (3) – H.H. NIELSEN, Phys. Rev. 55, 289 (1939)
- (4) – H.H. BLAU et H.H. NIELSEN, J. Mol. Spectry. 1, 125 (1957)
- (5) – T. OKA, K. TAKAGI et Y. MORINO, 14, 27 (1964)
- (6) – S.A. CLOUGH et F.X. KNEIZYS, J. Chem. Phys. 44, 1855 (1966)  
– T. TANAKA et Y. MORINO, J. Mol. Spectry. 33, 538 (1970)
- (7) – T. TANAKA et Y. MORINO, J. Chem. Phys. 49, 1877 (1968)
- (8) – T. TANAKA et Y. MORINO, J. Mol. Spectry. 5, 436 (1969)
- (9) – V. W. LAURIE et D.T. PENCE, J. Mol. Spectry. 10, 155 (1963)
- (10) – L. E. SNYDERS et T.H. EDWARDS, J. Mol. Spectry. 31, 347 (1969)
- (11) – L.E. SNYDERS, Thèse, Michigan State University (1967)
- (12) – E. HIROTA, J. Mol. Spectry. 7, 242 (1961)
- (13) – D.R. LIDE J.R., D.E. MANN et R.M. FRISTROM, J. Chem. Phys. 26, 734 (1957)
- (14) – V.W. LAURIE, J. Chem. Phys. 31, 1500 (1959)
- (15) – J. BELLET, Cours de D.E.A. de Physique Moléculaire, Lille (1970)
- (16) – C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, Mc. GRAW HILL, NEW-YORK, 1955.
- (17) – D.J.E. INGRAM, Spectroscopie at Radio and Microwave Frequencies, BUTTERWORTHS, LONDON, 1955.
- (18) – J.E. WOLLRAB, Rotational Spectra and Molecular Structure, ACADEMIC PRESS, NEW - YORK, 1967.
- (19) – R. WERTHEIMER, Thèse, Faculté des Sciences de Paris, 1956.
- (20) – H. FOREST, Thèse de 3<sup>ème</sup> Cycle, Faculté des Sciences de Lille, 1962.
- (21) – C. SAMSON, Thèse de Docteur - Ingénieur, Faculté des Sciences de Lille, 1966.
- (22) – J. BELLET, C. SAMSON et R. WERTHEIMER, C. R. Acad. Sciences, Paris Série B, 262, 1333 (1966).
- (23) – W. GORDY, VIII<sup>th</sup> European Congress on Molecular Spectroscopy, Copenhagen (1965), BUTTERWORTHS, LONDON, 1965.
- (24) – D.H. MARTIN, Spectroscopic Techniques, NORTH - HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM, 1967.

- (25) — J.W. DEES , Microwave Journal , p. 48 , Sept. 1966 .
- (26) — CUSTOM MICROWAVE COMPONENT BY EMORY HORVATH , Box 75 , Longwood, Florida.
- (27) — A. MOISES , Rapport de D.E.A. , Faculté des Sciences Lille , 1965.
- (28) — A. BAUER , Thèse de 3<sup>ème</sup> Cycle , Faculté des Sciences Lille , 1964.
- (29) — A. BAUER , Thèse , Faculté des Sciences Lille , 1970 .
- (30) — H. KIM, R. KELLER et W.D. GWINN . J. Chem. Phys. 37 , 2748 (1962)
- (31) — G. ERLANDSSON - J. Chem. Phys. , 25 , 379 (1956)  
J. Chem. Phys. , 28 , 71 (1958)
- (32) — A. DELDALLE , Thèse de 3<sup>ème</sup> Cycle , Faculté des Sciences Lille , 1969.
- (33) — J. BELLET , A. DELDALLE , C. SAMSON , G. STEENBECKELIERS et R. WERTHEIMER ,  
(à paraître) .
- (34) — G. HSING KWEI et R.F. CURL , J. Chem. Phys. , 32 , 1592 (1960)
- (35) — S. KISHIDA et K. NAKAMOTO , J. Chem. Phys. , 41 , 1558 (1964)
- (36) — T. MIYAZAWA et K.S. PITZER , J. Chem. Phys. , 30 , 1076 (1959)
- (37) — M.E. SCHWARTZ , E.F. HAYES et S. ROTHENBERG , J. Chem: Phys. , 52 , 2011 (1970)
- (38) — J. BELLET , Thèse, Annales Phys. 10 , 27 (1966)
- (39) — J. BELLET , A. DELDALLE, C. SAMSON et G. STEENBECKELIERS , C. R. Acad. Sciences ,  
Paris Série B , 268 , 560 (1969)
- (40) — D. KIVELSON et E. Br. WILSON, Jr. , J. Chem. Phys. 20 , 1575 (1952) ; 21 , 1229 (1953)
- (41) — D. KIVELSON , J. Chem. Phys., 22 , 904 (1954)
- (42) — J.K.G. WATSON , J. Chem. Phys., 45 , 1360 (1966) ; 46 , 1935 (1967) ; 48 , 181 (1968) ;  
48 , 4517 (1968)
- (43) — D. de KERCKHOVE VARENT , Thèse, Faculté des Sciences , Louvain, 1969.
- (44) — G. STEENBECKELIERS , Ann. Soc. Sc. Bruxelles , 82 , 331 (1968)
- (45) — M. TAKAMI, J. Phys. Soc. Japan , 24 , 372 (1968)
- (46) — R.G. LÉRNER, B.O. DAILEY et J.P. FRIEND, J. Chem. Phys., 26 , 630 (1957)
- (47) — G. HERZBERG , Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molécules , D. VAN NOSTRAND  
COMPANY , NEW YORK , 1956.
- (48) — L.G. BONNER et R. HOFSTADER , J. Chem. Phys., 6 , 531 (1938).
- (49) — L.G. BONNER et J.S. KIRBY - SMITH , Phys. Rev. 57 , 1078 A , (1940)
- (50) — L. M. SVERLOV , Doklady Acad. Nauk. S. S. S. R., 91 , 503 (1953)
- (51) — J. K. WILMSHURST , J. Chem. Phys. , 25 , 478 (1956)
- (52) — R.C. MILLIKAN et K.S. PITZER , J. Chem. Phys., 27 , 1305 (1957)

- (53) – T. MIYAZAWA et K.S. PITZER, J. Chem. Phys., 30 , 1076 (1959)
- (54) – D. DANGOISSE , C. SAMSON et E. WILLEMOT (à paraître)
- (55) – R.A. BEAUDET , Thèse, Harvard University , 1961
- (56) – J. MESSELYN, Thèse, Faculté des Sciences , Lille, 1968
- (57) – B. MACKE, Thèse, Faculté des Sciences , Lille, 1970
- (58) – R. WERTHEIMER , Cours de D.E.A. de Physique Moléculaire , Lille, 1971.
- (59) – T. OKA et Y. MORINO, J. Phys. Soc. Japan, 16 , 1235 (1961)
- (60) – L. HENRY , Thèse, Faculté des Sciences, Paris, 1965.
- (61) – C. SAMSON, J. BELLET, E. WILLEMOT et G. STEENBECKELIERS , Bull. Acad. Roy. Belg. 56 , 921 (1970)
- (62) – T. OKA et Y. MORINO, J. Mol. Spectry., 6 , 472 (1961)
- (63) – E. DURAND , Solutions numériques des équations algébriques , MASSON , 1961.
- (64) – J.C. HERTZ , Cours d'Analyse Numérique, Lille (1963).



- REMERCIEMENTS -

*Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Physique de l'Université des Sciences et des Techniques de LILLE, dans le laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur WERTHEIMER pour les précieux conseils dont il m'a fait bénéficier depuis mon entrée dans le laboratoire et pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en présidant le Jury.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur BELLET qui a dirigé ce travail et en a suivi les différentes phases avec un intérêt constant.*

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

*Mes vifs remerciements vont également à Monsieur le Professeur AMAT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a bien voulu se joindre au Jury.*

*J'adresse tous mes remerciements à Madame WERTHEIMER qui a bien voulu se charger de la mise en œuvre des programmes de calculs.*

*Je remercie également Madame REMY, J.M. COLSON et l'ensemble du laboratoire de calcul numérique d'où les calculs ont été effectués.*

*Une fructueuse collaboration s'est établie tout au long de ce travail avec le centre de Physique Nucléaire et Moléculaire de l'Université de LOUVAIN (Belgique) et tout particulièrement avec Monsieur l'Abbé STEENBECKELIERS à qui je tiens à exprimer toute ma reconnaissance.*

*Mes remerciements vont également à toute l'équipe du laboratoire.*

*Je remercie également le personnel technique de l'atelier de mécanique et de l'atelier d'électronique de l'U.E.R. de Physique.*

*J'adresse enfin mes remerciements à ceux qui ont contribué à la confection matériel du présent mémoire et en particulier, à Madame NAVREZ qui s'est chargée avec compétence de la tâche ingrate de la frappe du manuscrit.*