

50376 1972 123

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain DUBRULLE



# Utilisation de la quasi degenerescence K destoupies asymetriques à l'identification de leur spectre de rotation

de leur spectre de rotation

Application aux derivés halogenés du soufre six

Soutenue le 15 Fevrier 1972 devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM.WERTHEIMER Président JOURNEL Rapporteur HEUBEL Examinateur SHERIDAN Membre invité

#### DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

1. H. LEFEBVRE, PARREAU

### PROFESSEURS HONORAIRES des anciennes Facultés de Droit et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

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

#### PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

#### DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine Directeur de l'Institut de Biologie Maritime et Régionale de Wimereu

#### PROFESSEURS TITULAIRES

- . BACCHUS Pierre
- . BEAUFILS Jean-Pierre
- . BECART Maurice
- . BIAYS Pierre
- . BLOCH Vincent
- . BONNEMAN Pierre
- . BONTE Antoine
- . BOUGHON Pierre
- . BOURIQUET Robert
- . CAPET Marcel-Francis
- . CELET Paul
- . CONSTANT Eugène
- . CORSIN Pierre
- . DECUYPER Marcel
- . DEFRETIN René
- . DELATTRE Charles
- . DURCHON Maurice . FOURET René
- , roomer action
- . GABILLARD Robert
- . GEHU Jean-Marie . GLACET Charles
- . GONTIER Gérard
- . GUILLAUME Jean
- . HEUBEL Joseph
- . JOLY Robert
- ne LENOBLE Jacqueline
- . LOMBARD Jacques
- . MONTARIOL Frédéric
- . MONTREUIL Jean

Astronomie Chimie Générale Physique Géographie Psychophysiologie Chimie et Physico-Chimie Industrielle Géologie Appliquée Mathématiques Biologie Végétale Institut de Préparation aux Affaires Géologie Physique Industrielle-Electronique Paléobotanique Mathématiques Générales Biologie Marine Géologie Générale Zoologie Générale et Appliquée Physique Radio-Electricité-Electronique Institut Agricole Chimie Organique Mécanique Biologie Végétale Chimie Minérale Biologie Animale Physique Expérimentale Sociologie Chimie Appliquée Chimie Biologique

· · · / · · ·

. POUZET Pierre me SCHWARTZ Marie-Hélène	Informatique Analyse Supérieure
. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
. TRIDOT Gabriel	Chimie
. VALLLANT Jean	Mathematiques
· VIDAL Pierre	Automatique Dislosis (nimels
• VIVIER EMILE	Biologie Animale Dhusions
. WERTHEIMER Raymond	Physique
	PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL
. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
. DELHAYE Michel	Chimie
. FLATRES Pierre	Géographie
. LEBRUN André	Electronique
. LINDER Robert	Botanique
. LUCQUIN Michel	Unimie Physique Nothématiques Appliquées
DRIDHOME DEma	Droit et Sciences Foonemiques
SCHILTZ René	Physical Phy
	PROFESSETIRS SANS CHAIRE
	PROFESSEONS SANS CHAINE
. BELLET Jean	Physique
. BILLARD Jean	Fotoniouo
BODARD Marcel	Docanique
DEBCOURT Lean-Michel	Géologie
DEVRAINNE Pierre	Chimia Minérale
. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
. GEUSON Laurent	Mathématiques
. GUILBAULT Pierre	Biologie
. LACOSTE Louis	Biologie
. LANDAIS Jean	Chimie
. LEHMANN Daniel	Mathématiques
. LOUCHEUX Claude	Chimie
. MAES Serge	Physique
lle MARQUET Simone	Mathématiques
I. MONTEL Marc	Physique
L PANET MATINS	I.D.D.A. Minérologie
. PROUVOST Jean	
	MAITRES DE CONFERENCES (et charges de ionctions)
I. ADAM Michel	Economie Politique
I. ANDRE Charles	Sciences Economiques
ANGRAND Jean-Pierre	Geographie Mathématiques
AUDIN Chiamma	Nathématiques
. AUBIN THIErry BART Andrá	Riologie
BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
. BKOUCHE Budolphe	Mathématiques
BOILLY Bénoni	Biologie
. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
1. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
1. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
1. CAPURON Alfred	Biologie Animale
1. CARREZ Christian	I.E.E.A.
1. CORDONNIER Vincent	Informatique
1. CORTOIS Jean	Physique
1. COULON Jean	1.E.E.A.
1. DEBRABANT Fierre	Detences Appliquees
1. DUUKHAN Jean-Claude	rnysique T E E A
I. DELEUX BAUGOUIN	L.D.C.A.

.../...

M. DYMENT Arthur M. ESCAIG Bertrand M. FONTAINE Jacques M. FROELICH Daniel M. GAMELIN André M. GOBLOT Rémi M. GOSSELIN Gabriel M. GRANELLE Jean-Jacques M. HERMAN Maurice M. HUARD de la MARRE Pierre M. JOURNEL Gérard Mle KOSMANN Yvette M. KREMBEL Jean M. LABLACHE COMBIER Alain M. LAURENT François M. LAVAGNE Pierre Mle LEGRAND Denise Mle LEGRAND Solange Me LEHMANN Josiane M. LENTACKER Firmin M. LEROY Jean-Marie M. LEROY Yves M. LHENAFF René M. LOCQUENEUX Robert M. LOUAGE Francis Me MAILLET Monique M. MAIZIERES Christian M. MALAUSSENA Jean-Louis M. MANBRINI Jean M. MERIAUX Emile M. MESSELYN Jean M. MIGEON Michel M. MUSSCHE Guy M. NICOLE Jacques M. OLIVEREAU Jean-Michel M. OUZIAUX Roger M. PAQUET Jacques M. PARSY Fernand M. PERROT Pierre M. PONSOLLE Louis M. POVY Jean-Claude M. RACZY Ladislas Me RENVERSEZ Françoise M. ROUSSEAU Jean-Paul M. SALMER Georges M. SEGUIER Guy M. SIMON Michel M. SLIWA Henri M. SMET Pierre M. SOMME Jean Mle SPIK Geneviève M. TOULOTTE Jean-Marc M. TREANTON Jean-René M. VANDORPE Bernard M. VILETTE Michel M. WATERLOT Michel

Mathématiques Physique Génie Electrique Sciences Appliquées Géographie Mathématiques Sociologie Sciences Economiques Physique I.E.E.A. Sciences Appliquées Mathématiques Chimie Chimie Automatique Sciences Economiques et Sociales Mathématiques Mathématiques (Calais) Mathématiques Géographie et Aménagement Spatial Chimie Electronique Géographie Physique Sciences Appliquées Sciences Economiques I.E.E.A. Sciences Economiques et Sociales Biologie Sciences de la Terre Physique Chimie (Sciences Appliquées) Sciences Economiques Chimie Analytique Biologie Technologie des Machines Sciences Appliquées Mathématiques Chimie Chimie (Valencienne) Sciences Appliquées Physique Sciences Economiques et Sociales Physiologie Animale Radio Electricité Electronique Electronique Psychologie Chimie Physique Géographie Chimie Biologique Sciences Appliquées Sciences Economiques et Sociales Chimic Physique Génie Mécanique Géologie

-3-

A mes Parents,

A ma Femme.

# 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.

Monsieur le Professeur WERTHEIMER m'a accueilli dans son Laboratoire. L'intérêt qu'il a sans cesse porté à mes recherches, m'a permis de mener à bien ce travail. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude.

Monsieur le Professeur JOURNEL a suivi les différentes phases de ce travail avec un intérêt constant. Qu'il soit assuré de mes remerciements et de ma profonde reconnaissance pour les suggestions et les critiques dont il m'a fait bénéficier.

Monsieur le Professeur HEUBEL a accepté de juger ce travail. C'est non seulement un honneur pour moi mais aussi un témoignage de confiance pour lequel je lui suis reconnaissant.

Monsieur le Professeur SHERIDAN, qui dirige le Laboratoire de Physique moléculaire de l'Université de Bangor, m'a fait l'honneur de se joindre au Jury. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Madame WERTHEIMER et Monsieur COLSON ont accepté de se charger de l'établissement et de l'exploitation des programmes de calcul. Ma gratitude leur est acquise.

Mes vifs remerciements vont également au Laboratoire de Chimie minérale que dirige Monsieur le Professeur HEUBEL pour s'être chargé de la préparation du fluorure de Thionyle.

Ma gratitude est acquise au Personnel Spécialisé de l'U.E.R. de Physique Fondamentale et, notamment, à Messieurs BURY, GERARD, LAPAUW, LESECQ et ROSSEELS qui ont largement contribué à la conception et à la mise au point du matériel électronique. Mes remerciements vont également à l'équipe du Laboratoire et en particulier à mes collègues et amis J. BURIE, J.L. DESTOMBES, C. MARLIERE et D. BOUCHER dont la collaboration sincère m'a été des plus précieuse.

J'adresse enfin mes remerciements à ceux qui ont contribué à la confection matérielle du présent mémoire et en particulier, à Madame NAVREZ qui a bien voulu se charger de la tâche ingrate de la frappe.

# INTRODUCTION

Les spectromètres hertziens complètement automatisés du type <sup>«</sup> Hewlett Packard <sup>»</sup> deviendront des outils d'investigation d'autant plus efficaces que le problème de l'identification des spectres de rotation complexes ne constituera plus un obstacle à l'étude des molécules les plus variées.

Les molécules lourdes du type toupie fortement asymétriques sont souvent caractérisées par des spectres de rotation très denses pour lesquels l'identification ne peut généralement pas être obtenue par l'utilisation des méthodes habituelles.

L'aspect relativement simple du spectre haute fréquence des molécules comme le chlorure de thionyle ou le chlorure de sulfuryle a suggéré le développement d'une méthode générale d'identification basée sur l'étude des transitions entre niveaux quasi dégénérés en | K | des touples asymétriques.

Bien que la méthode ait été complétement construite à partir de l'interprétation de caractéristiques spectrales révélées expérimentalement, nous avons préféré l'exposer de façon didactique en développant dans les chapîtres successifs les différentes caractéristiques du spectre des transitions entre niveaux quasi dégénérés en | K |.

Une étude générale des spectres de rotation des toupies asymétriques met en évidence les propriétés spectrales qui facilitent le tracé de courbes reliant les transitions entre niveaux dégénérés.

L'étude de l'intensité des transitions permet la définition d'un domaine de fréquences dans lequel le relevé expérimental des spectres des transitions dégénérées s'avère assez facile.

Une étude de l'effet stark permet de caractériser l'allure des raies d'absorption en spectrométrie stark. Ces différentes études conduisent au développement d'une technique d'identification qui semble particulièrement adaptée au cas des molécules du type toupie asymétrique caractérisée par un spectre de rotation dense.

La méthode développée a permis l'identification du spectre et la première détermination complète des constantes moléculaires du fluorure de thionyle dans l'état fondamental et, dans l'état excité de vibration  $\nu_4$ , du chlorure de sulfuryle dans ses deux formes isotropiques naturellement les plus abondantes et du chlorure de thionyle.

### - CHAPITRE I -

## TRANSITIONS ENTRE NIVEAUX QUASI DEGENERES DANS

### L'APPROXIMATION DU ROTATEUR RIGIDE

## A – NIVEAUX DE ROTATION DE LA TOUPIE ASYMÉTRIQUE

### 1) RAPPELS

Si l'on considère que la molécule est un simple rotateur rigide le hamiltonien de rotation se présente sous la forme [7]

$$H_{R} = \frac{P_{X}^{2}}{2.I_{X}} + \frac{P_{Y}^{2}}{2.I_{Y}} + \frac{P_{Z}^{2}}{2.I_{Z}}$$

où  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  sont les composantes du moment cinétique  $\overrightarrow{P}$  sur les axes principaux d'inertie de la molécule et  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$  les moments d'inertie principaux.

Les opérateurs  $P^2$  (carré du module du moment cinétique),  $P_Z$  (composante de  $\overrightarrow{P}$  sur l'axe G Z d'un repère galiléen défini par le trièdre trirectangle G X Y Z),  $P_Z$  (composante de  $\overrightarrow{P}$  sur l'axe z du trièdre principal d'inertie) forment un ensemble complet d'observables compatibles qui permettent de choisir une base orthonormée de vecteurs propres à laquelle se rapporte l'espace des états de mouvement.

Les vecteurs propres de cette base sont définis par les trois équations

J est un entier positif, K et M des entiers qui vérifient les relations

 $-J \leq M \leq J$  et  $-J \leq K \leq J$ 

Lorsque l'ellipsoïde d'inertie est quelconque  $I_x \neq I_y \neq I_z$  la toupie est dite asymétrique et le hamiltonien de rotation  $H_R$  commute avec  $P^2$  et  $P_Z$  mais ne commute pas avec  $P_z$ .

La recherche des valeurs propres de  $H_R$  se ramène donc à la diagonalisation de matrices que l'on rapporte à des bases | J, K, M > ou J et M sont fixes et où K varie entre -J et +J.

Les éléments de matrice non nuls de  $H_R$  s'expriment

$$< J, K, M \mid H_{R} \mid J, K, M > = \frac{\hbar^{2}}{4} \left( \frac{2}{I_{z}} - \frac{1}{I_{y}} - \frac{1}{I_{x}} \right) K^{2} + \frac{\hbar^{2}}{4} \left( \frac{1}{I_{x}} + \frac{1}{I_{y}} \right) J \left( J + 1 \right)$$

$$< J, K, M \mid H_{R} \mid J, K \pm 2, M > = \frac{\hbar^{2}}{8} \left( \frac{1}{I_{y}} - \frac{1}{I_{x}} \right) \left\{ \left[ J \left( J + 1 \right) - K \left( K \pm 1 \right) \right] \right\}$$

$$[J \left( J + 1 \right) - \left( K \pm 1 \right) \left( K \pm 2 \right) \right]$$

Les éléments diagonaux contiennent tous un facteur commun  $\,J\,(\,J+1\,)\,\hbar^2\,$  cela suggère de mettre  $\,H_R\,$  sous la forme :

$$H_{R} = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{I_{x}} + \frac{1}{I_{y}} \right) P^{2} + \frac{\hbar^{2}}{4} \left( \frac{1}{I_{y}} - \frac{1}{I_{x}} \right) E$$

ou E est un opérateur dont les éléments de matrice non nuls s'expriment

< J, K, M | E | J, K, M > = 
$$\frac{(\frac{2}{I_z} - \frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y})}{(\frac{1}{I_y} - \frac{1}{I_x})}$$
 K<sup>2</sup>

< J, K, M | E | J, K ± 2, M > = 
$$\frac{1}{2} \{ [J(J+1) - K(K \pm 1)] [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2} \}$$

la matrice de l'opérateur P<sup>2</sup> ne possède que des éléments diagonaux

$$< J, K, M | P^2 | J, K, M > = \hbar^2 J (J+1)$$

Il est convenu en spectroscopie moléculaire de désigner par a, b, c les axes d'inertie de la molécule avec la convention  $I_a \leq I_b \leq I_c$ . Les 3! manières différentes d'identifier les axes a, b, c avec les axes x, y, z conduisent aux six représentations portées dans le tableau [T.1].

La notation utilisée est celle de KING, HAINER et CROSS [7].

notation	I <sup>r.</sup>	IŚ	II <sup>r</sup>	Пб	III <sup>r</sup>	III Q
x	b	с	С	а	а	b
У	с	b	а	с	b	а
Z	а	а	b	ь	С	с

### [T.1]

Si l'on introduit les constantes de rotation

$$A = \frac{h}{8 \Pi^2 I_a} \qquad B = \frac{h}{8 \Pi^2 I_b} \qquad C = \frac{h}{8 \Pi^2 I_c}$$

et le paramètre d'asymétrie de Ray

$$\kappa = \frac{2 B - A - C}{A - C} - 1 \le \kappa \le 1$$

Les éléments de matrice de E se présentent sous la forme

< J, K, M [E] J, K, M > = F [ J (J+1) - K<sup>2</sup> ] + G, K<sup>2</sup> = EK, K  
< J, K, M [E] J, K ± 2, M > = 
$$\frac{H}{2}$$
 { [J (J+1) - K (K±1)] [J (J+1) - (K±1) (K±2)] }<sup>1/2</sup>

$$= E_{K,K\pm 2}$$

La valeur des coefficients F, G, H pour les différentes représentations est donnée par le tableau [T.2]



[T.2]

Les éléments de matrice  $E_{K, K}$  et  $E_{K, K\pm 2}$  ainsi que les valeurs propres de E sont des fonctions de  $\kappa$ .

– suoitatoN

Dans la représentation où  $H_R$  est diagonal, les vecteurs d'états qui sont des vecteurs propres communs aux observables  $\overrightarrow{P^2}$ ,  $\overrightarrow{P_Z}$  et  $H_R$  peuvent être désignés par la notation  $|J, \tau, M > ou \ \tau$  prend l'une des valeurs J, J - 1, J - 2, ..., - (J - 1), -1 qui caractérise les valeurs propres de l'énergie de rotation Par convention ces valeurs propres sont classées par ordre décroissant. En remarquant que chaque niveau de rotation d'une toupie asymétrique peut être estactérisé par les niveaux vers lequel il tend quand k tend vers +1 et être caractérisé par les niveaux vers lequel il tend quand k tend vers +1 et

-1 et, en désignant ces niveaux limites par leurs nombres quantiques K que l'on note  $K_{-1}$  et  $K_{-1}$  et K  $_{-1}$ ; Mulliken a défini une autre notation dans laquelle

On utilisera indifféremment pour caractériser les valeurs propres de E les

$$E \begin{pmatrix} k \\ 1^{\downarrow} \end{pmatrix} \quad on \quad E \begin{pmatrix} k \\ -1^{\downarrow} \end{pmatrix} K I$$

 $W = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{i} \sum_{i=1}^{N}$ 

Propriétés de symétrie -

L'ensemble des rotations qui conserve l'ellipsoïde d'inertie de la molécule et qui commute avec l'opérateur énergie forme un groupe. Pour la toupie asymétrique les trois opérations de rotations de rotations de rotations de ce groupe des rotations. On le note  $D_2 \equiv V$  dans la notation de constituent les éléments de ce groupe des rotations. On le note  $D_2 \equiv V$  dans la notation de Schoenflies ; sa table de caractère est donnée par le tableau [T.3]

L	ι-	ı –	L	Bc
ι-	L	ι-	ŀ	9 <sup>8</sup>
٤	ι-	L	L	8 <sup>9</sup>
L	L	L	L	A
C <sub>C</sub> <sup>3</sup>	Cp Cp	Cg	Э	

[E.T]

Simplification de la matrice énergie -

La compatibilité des opérations de symétrie du groupe V avec les équations du mouvement conduit à une simplification de la matrice énergie lorsqu'elle est construite à partir d'une base de vecteurs normés qui appartiennent aux représentations irréductibles du groupe V.

En explicitant les éléments de la matrice  $H_R$  par rapport à la base |J, K, M >on constate que chacun des vecteurs de cette base ne correspond généralement pas à une représentation irréductible de V.

La transformation unitaire de WANG [8] permet le passage de la base | J, K, M > à une nouvelle base dont les (J+1) premiers vecteurs sont définis par la combinaison linéaire  $2^{-1/2}$  [ | J, |K|, M > + | J, - |K|, M > ] et les J autres vecteurs par  $2^{-1/2}$  [ | J, |K|, M > - | J, - |K|, M > ].

Après transformation la matrice de  $H_R$  pourra être factorisée en quatre sous matrices  $E^+$ ,  $E^-$ ,  $O^+$ ,  $O^-$  qui ne contiennent que des vecteurs appartenant à une même représentation irréductible.

La parité de J,  $K_1$  et  $K_1$  permet de caractériser le type de symétrie des différentes sous matrice [T.4]

	I r				Пr				III r			
Canada and Constant	J pair		J impair		J pair		J impair		J pair		J impair	
	к <sub>_1</sub>	к <sub>1</sub>	к <sub>—1</sub>	к <sub>1</sub>	к <sub>—1</sub>	к <sub>1</sub>	к_1	к <sub>1</sub>	к <sub>_1</sub>	к <sub>1</sub>	κ <sub>-1</sub>	к <sub>1</sub>
E⁺	e	e	e	0	e	e	o	0	е	e	o	e
E -	е	0	e	e	0	ο	е	e	o	е	е	6
0+	0	е	0	0	е	0	o	e	ο	ο	е	0
0-	ο	0	0	e	0	e	e	0	e	0	o	o

1

[T.4]

la parité de  $K_{-1}$  et  $K_1$  suffisant pour caractériser les représentations.

$$A = e \cdot e$$
 ;  $B_a = e \cdot o$  ;  $B_b = o \cdot o$  ;  $B_c = o \cdot e$ 

Les différentes sous matrices exprimées en fonction des éléments de matrice de E se présentent sous la forme :

1

- -

On remarque qu'à l'exception de la première ligne et de la première colonne  $E^-$  et  $0^-$  contiennent respectivement les mêmes éléments que  $E^+$  et  $0^+$ .

Les différentes valeurs propres de E sont obtenues par diagonalisation de ces quatres sous matrices et l'expression d'un niveau d'énergie de la toupie asymétrique s'écrit finalement :

$$W^{JK_{-1}, K_{1}} = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E^{JK_{-1}, K_{1}}$$

### 2) DEDOUBLEMENT K

Les niveaux d'énergie de rotation de la toupie symétrique définis par les nombres quantiques J, K sont doublement dégénérés en K. Si l'on représente sur un diagramme de correlation les différentes valeurs de  $E^{J}K-1$ , K 1 pour  $\kappa$  variant de -1 à +1( $\kappa = \pm 1$  correspond aux toupies symétriques limites) [Figure 1]. On constate très aisément que l'asymétrie lève progressivement la dégénérescence.

Deux niveaux dégénérés pour  $\kappa = -1$  sont définis par une même valeur de K<sub>1</sub> et ceux dégénérés pour  $\kappa = +1$  sont de même K<sub>1</sub>. Pour les représentations I<sub>r</sub> et III<sub>r</sub> et suivant la parité de J, K<sub>-1</sub> et K<sub>1</sub> ces niveaux que nous dirons <sup>«</sup> quasi dégénérés <sup>»</sup> seront représentés par les valeurs propres de E<sup>+</sup> et E<sup>-</sup> ou 0<sup>+</sup> et 0<sup>-</sup>.

Pour résoudre le problème du calcul de la différence entre les valeurs propres correspondantes de ces matrices une technique de perturbation peut être utilisée.

On écrit le hamiltonien de la toupie asymétrique

$$H = H^{0} + H^{1}$$

avec H<sup>O</sup> hamiltonien de la toupie symétrique et H<sup>1</sup> l'opérateur de perturbation relatif à l'asymétrie de la toupie.



Fig: 1



Les perturbations successives pour les valeurs propres s'écrivent [9]

$$w_{n}^{(0)} = H_{n,n}^{(0)}$$

$$w_{n}^{(1)} = H_{n,n}^{(1)}$$

$$w_{n}^{(2)} = \sum_{n_{1}} \frac{|H_{n,n_{1}}^{(1)}|^{2}}{w_{n}^{(0)} - w_{n_{1}}^{(0)}}$$

 $\Sigma$  'signifie que la sommation est étendue à toutes les valeurs de  $~{\rm n_1}~\neq~{\rm n}$ 

$$w_{n}^{(K)} = \sum_{n_{1} \cdots n_{r}} \frac{H_{n,n_{1}}^{(i)} \cdot \mathcal{H}_{n_{1}}^{(j)} \dots \mathcal{H}_{n_{r-1}}^{(j)} \dots \mathcal{H}_{n_{r-1}}^{(l)} H_{n_{r}}^{(m)}}{(w_{n}^{(o)} - w_{n_{1}}^{(o)}) \dots (w_{n}^{(o)} - w_{n_{r}}^{(o)})}$$

ou  $i + j + ... + \ell + m = K > 1$ 

et 
$$\mathcal{H}_{n_{r-1}}^{(j)}$$
 =  $H_{n_{r-1}}^{(j)}$   $\delta_{j,1}$  -  $w_n^{(j)}$   $\delta_{n_{r-1}}$   $n_r$ 

Les éléments de matrice de H<sup>(o)</sup> sont diagonaux, ils s'expriment :

$$< J, K | H^{(0)} | J, K > = F. J(J+1) + (G_F) K^{2}$$

Nous conserverons les symboles  $E^+$ ,  $0^+$ ,  $E^-$ ,  $0^-$  pour caractériser les matrices de H<sup>(1)</sup> obtenues en soustrayant les éléments diagonaux  $< K | H^{(0)} | K >$  des matrices initiales. Les matrices  $E^+$  et  $E^-$  sont identiques à l'exception des éléments de la première ligne et de la première colonne. La  $K^{ième}$  valeur propre de ces deux matrices ne diffèrent entre elles qu'à l'ordre K. En effet, seule la contribution du  $K^{ième}$  ordre est différente pour les deux valeurs propres puisqu'elle inclue le terme  $E_{02}$ .

L'écart entre ces deux valeurs propres s'exprime alors

$$\Delta \omega_{K}^{(K)} = \frac{1}{2} (A - C) [(E^{+})_{K}^{(K)} - (E^{-})_{K}^{(K)}]$$
  
$$= \frac{1}{2} (A - C) [E_{K, K-2} \cdot E_{K-2, K-4} \dots E_{20} \cdot E_{02} \dots E_{K-2, K}] \cdot [(E_{K, K} - E_{K-2, K-2})^{2} \dots (E_{KK} - E_{22})^{2} \cdot (E_{KK} - E_{00})]^{-1}$$

# Des considérations identiques permettent de définir l'écart entre les deux K <sup>ième</sup> valeur propre de 0<sup>+</sup> et 0<sup>-</sup> soit

$$\Delta \omega_{K}^{(K)} = \frac{1}{2} (A-C) [(0^{+})_{K}^{(K)} - (0^{-})_{K}^{(K)}]$$
  
=  $\frac{1}{2} (A-C) [0_{K, K-2} 0_{K-2, K-4} \dots 0_{31} 0_{13} \dots 0_{K-2, K}]$   
× H.J(J+1) [(0\_{KK} - 0\_{K-2, K-2}) \dots (0\_{KK} - 0\_{33}) (0\_{KK} - 0\_{11})]^{-2}

(K) Il n'est en général pas possible de développer simplement l'expression de  $\Delta \omega_{\rm K}^{\rm (K)}$ cependant pour des asymétries faibles WANG [8] a pu développer une expression simple (K) de  $\Delta \omega_{\rm K}^{\rm (K)}$ 

$$\Delta \omega_{K}^{(K)} = \frac{1}{2} (A-C) \begin{pmatrix} J+K \\ K \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J \\ K \end{pmatrix} K^{2} 16 \left(\frac{\beta}{8}\right)^{K} (1-\beta)^{-1}$$

avec  $\beta = \pm H/G - F$  le signe plus ou moins s'applique respectivement aux représentations.

 $I^{r}$  ou  $III^{r}$ , K est le nombre quantique de la toupie symétrique limite, et la notation binomiale définit  $\binom{n}{m} = \frac{n!}{(n-m)!m!}$ 

D. KIVELSON [10] puis M. TAKAMI [11] ont développé les calculs de dédoublement K à l'ordre (K+2) et (K+4). Ces développements perdent toutefois de leurs intérêts puisque le traitement numérique permet la détermination des valeurs propres par diagonalisation directe des différentes matrices.

### Existence des niveaux quasi dégénérés pour une touple fortement asymétrique.

Si les considérations précédentes précisent bien l'origine du dédoublement K, il nous paraît indispensable de préciser les conditions d'existence des niveaux quasi dégénérés pour une toupie fortement asymétrique.

Sur un graphique, nous avons porté  $\Delta \omega$ , l'écart réduit entre deux niveaux de même (J, K<sub>1</sub>) ou (J, K<sub>1</sub>), en fonction du nombre quantique J.

Les paramètres sont l'asymétrie de la molécule  $\kappa$  et m que l'on a défini par K  $_{-1}$  ou K  $_{1} = J - m$  [Figure 2] et [Figure 3].

L'examen de ces réseaux suggère trois remarques importantes :

- Lorsque m est constant, c'est-à-dire (J K<sub>-1</sub>) ou (J K<sub>+1</sub>) constant, la dégénérescence est d'autant moins levée que J est élevé.
- Lorsque J est constant, la dégénérescence est d'autant moins levée que m est petit ,
   c'est-à-dire K 1 ou K 1 voisin de J.
- . Quelle que soit l'asymétrie  $\kappa$  de la molécule, il existe toujours, pour K<sub>1</sub> ou K<sub>1</sub> voisin de J et J élevé, des niveaux quasi dégénérés.

Nous n'avons considéré que des écarts réduits pour obtenir l'écart entre niveaux il faut considérer la quantité  $\Delta \omega$ .  $\frac{A-C}{2}$ . Les molécules lourdes pour lesquelles les constantes rotationnelles A, B, C sont relativement faibles sont donc favorables à l'existence de niveaux quasi dégénérés.





# B – REGLI'S DE SELECTIONS

## 1, RAPPELS

Le mécanisme de transition est essentiellement régi par l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec le moment dipolaire permanent  $\mu$  de la molécule.

On choisit un système d'axes fixes X Y Z tel que Z soit parallèle au champ électrique.

Si l'on désigne par  $\mu_z$  la projection de  $\mu$  sur l'axe Z la probabilité de transitions entre deux niveaux d'énergie dépend de l'élément de matrice de  $\mu_z$  dans la base J  $\tau$  M

$$|\langle J \tau M | \mu_z | J' \tau' M' \rangle|^2$$

Les règles de sélection relatives à l'observable vectorielle moment dipolaire électrique impliquent que l'élément de matrice considéré n'est pas identiquement nul lorsque  $J' - J = 0, \pm 1$ et M' - M = 0.

Les règles de sélection relatives à  $K_{-1}$  et  $K_1$  peuvent être obtenues par des considérations de théorie des groupes.

En effet, pour une toupie asymétrique le vecteur dipole électrique  $\vec{\mu}$  peut avoir trois composantes sur les trois axes principaux d'inertie

$$\vec{\mu} = \mu_{a} \vec{\lambda}_{a} + \mu_{b} \vec{\lambda}_{b} + \mu_{c} \vec{\lambda}_{c}$$

 $\overrightarrow{\lambda_q}$  (g = a, b, c) sont les vecteurs unitaires des axes principaux d'inertie

et les composantes du moment dipolaire suivant les axes a, b, c appartiennent respectivement aux représentations  $B_a$ ,  $B_b$ ,  $B_c$  du groupe V. Chaque état stationnaire d'énergie de la toupie asymétrique peut aussi être décomposé en représentations irréductibles du groupe V, pour que la probabilité de transition sous l'action d'un champ électromagnétique reste invariante pour toutes les opérations du groupe, il faut que la représentation soit totalement symétrique. Les seules transitions possibles sont celles pour lesquelles le produit de représentations irréductibles contient la représentation identique. Cela se traduit par les règles de sélection suivantes [T.5].

composante du moment dipolaire	représentation de l'état initial	représentation de l'état final
	A	→ B <sub>a</sub>
μ <sub>a</sub>	B <sub>b</sub> ←	→ B <sub>c</sub>
	A	→ B <sub>b</sub>
۳b	B <sub>a</sub>	→ B <sub>c</sub>
	A	→ B <sub>c</sub>
μ <sub>c</sub>	B <sub>a</sub>	→ B <sub>b</sub>

[T.5]

Dans la notation  $K_{-1}$ ,  $K_1$  les règles de sélection s'écrivent [T.6] [T.7]



[T.6]

	Δ K <sub>-1</sub>	ΔΚ 1		
$\mu_{a}$	0,±2,±4,	± 1 , ± 3 , ± 5 ,		
$\mu_{b}$	± 1 , ± 3 , ± 5	± 1 , ± 3 , ± 5 ,		
μ <sub>c</sub>	± 1 , ± 3 , ± 5 ,	0,±2,±4,		

ſ	Т		7	1
ŧ.		•	'	1

Il est important de noter que les combinaisons  $\Delta K_{-1}$  et  $\Delta K_1$  ne sont pas toutes possibles puisque la somme  $K_{-1} + K_1$  ne peut prendre pour valeur que J et J+1.

Pour caractériser les différentes familles de transitions nous les désignerons par Q lorsqu'elles sont du type  $J \rightarrow J$ , et R lorsqu'elles sont du type  $J \rightarrow J + 1$ . Une notation telle que <sup>a, e</sup> Q<sub>2,-1</sub> caractérise une famille de transitions du type  $J \rightarrow J$  pour laquelle la composante du moment dipolaire est suivant l'axe a, dont la parité du niveau initial  $K_{-1} + K_1 + J$  est paire et dont les règles de sélection en  $K_{-1}$  et  $K_1$  sont  $\Delta K_{-1} = 2$ ,  $\Delta K_1 = -1$ .

Le calcul des intensités montre que les coefficients d'absorption sont d'autant plus faibles que  $\Delta K_{-1}$  et  $\Delta K_{1}$  sont grands. Nous ne considérerons donc que les transitions du type  $|\Delta K_{-1}| = 0, 1, 2$  et  $|\Delta K_{1}| = 0, 1, 2$ .

### 2) TRANSITIONS ENTRE NIVEAUX QUASI DEGENERES

L'examen d'un diagramme de correlation sur lequel nous avons tracé les transitions permisés les plus intenses montre que les transitions appartenant à certaines familles peuvent être confondues lorsque la dégénérescence entre niveaux de même  $K_{-1}$  ou  $K_{1}$  n'est pas levée [Figure 4 et 5].



Fig: 4

BUS



Fig: 5

4

J



Les familles susceptibles de contenir des transitions confondues sont du type :

$$\begin{bmatrix} a, o & Q_{0, -1} &, a, e & Q_{2, -1} &, b, e & Q_{1, -1} & b, o & Q_{1, -1} \end{bmatrix}$$
Groupe I  
$$\begin{bmatrix} a, e & R_{0, 1} &, a, o & R_{0, 1} &, b, e & R_{1, 1} &, b, o & R_{-1, +1} \end{bmatrix}$$
Groupe II  
$$\begin{bmatrix} c, e & Q_{1, 0} &, c, o & Q_{1, -2} &, b, o & Q_{1, -1} &, b, e & Q_{1, -1} \end{bmatrix}$$
Groupe III  
$$\begin{bmatrix} c, e & R_{1, 0} &, c, o & R_{1, 0} &, b, e & R_{1, 1} &, b, o & R_{1, -1} \end{bmatrix}$$
Groupe III

Lorsque les transitions des différentes familles d'un même groupe font intervenir des niveaux quasi dégénérés, il est facile de définir l'écart de fréquence entre ces différentes transitions. Considérons à titre d'exemple dans le groupe I les transitions entre deux couples de niveaux quasi dégénérés [Figure 6]



[Figure 6]

Si  $\Delta \omega$  et  $\Delta \omega'$  représente l'écart entre niveaux quasi dégénérés, il apparaît immédiatement les relations :

$$f_{1} (b, o Q_{1, -1}) - f_{2} (b, e Q_{1, -1}) = \Delta \omega - \Delta \omega'$$
  

$$f_{3} (a, e Q_{0, -1}) - f_{4} (a, e Q_{2, -1}) = \Delta \omega + \Delta \omega'$$

La figure d'absorption aura alors la disposition caractéristique d'un quadruplet [Figure 7]



[Figure 7]

Des considérations identiques conduisent à la même disposition caractéristique pour les transitions entre niveaux quasi dégénérés des groupes II, III et IV. Lorsque  $\Delta \omega'$ puis  $\Delta \omega$  deviennent inférieurs à la limite de résolution la figure d'absorption correspondante ne sera plus qu'un doublet puis une raie unique.

### C – CARACTERISTIQUES SPECTRALES DES TRANSITIONS ENTRE NIVEAUX QUASI DEGENERES.

Les transitions appartenant aux familles précédemment définies permettent de constituer des réseaux de courbes qui représentent la fréquence des transitions en fonction des nombres quantiques J ; les pseudo nombres quantiques  $K_{-1}$  ou  $K_1$  ainsi que le paramètre d'asymétrie  $\kappa$  sont les paramètres des réseaux.

- Transitions de type Q.

Les figures [8,9,10] représentent les réseaux de courbes  ${}^{Q}F = f(J)$  pour des molécules possédant des composantes du moment dipolaire suivant les différents axes. L'examen de ces réseaux suggère deux remarques essentielles relatives aux transitions quasi dégénérées:







- les transitions dégénérées forment sur chaque branche (K<sub>1</sub> ou K<sub>1</sub> constant) des portions de courbe de pentes faibles.
- les parties de branches faisant intervenir des transitions quasi dégénérées sont sensiblement équidistantes et, l'écart séparant deux branches successives est approximativement 4 ( $\frac{A-C}{2}$ ).

Bien que ces remarques soient suggérées par des exemples précis, l'examen systématique de réseaux correspondant à des  $\kappa$  différents nous permet de généraliser ces particularités spectrales.

- Transitions de type R

Un réseau tel que celui qui est représenté par la [Figure 11] suffit à caractériser l'allure générale du spectre des transitions dégénérées de type R.

Bien que la forme des réseaux <sup>R</sup>F soit très différente des réseaux <sup>Q</sup>F, il est facile de constater que les portions de branches faisant intervenir des transitions quasi dégénérées appellent des remarques semblables.

- Sur chaque branche les transitions entre niveaux quasi dégénérés sont sensiblement équidistantes.
- Les portions de branches faisant intervenir des transitions quasi dégénérées sont sensiblement équidistantes.

### 1) EQUIDISTANCES

Afin d'estimer les équidistances précédemment mises en évidence nous allons par une technique d'approximation évaluer les niveaux d'énergie de la toupie asymétrique.

Les méthodes permettant un calcul approximatif des niveaux d'énergie de la toupie asymétrique ont été développées par KING, HAINER et CROSS [12] et par GOLDEN et BRAGG [13][14].


Dans le cas de quasi dégénérescence qui nous intéresse un calcul de perturbation stationnaire nous donnera une approximation satisfaisante pour les régions A et A' du diagramme d'erreur [Figure 12]. On écrit le hamiltonien de la toupie asymétrique sous la forme :

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

en considérant l'opérateur W sous la forme  $W = W_0 + V$ ,  $W_0$  est l'opérateur de la toupie symétrique et V l'opérateur de perturbation qui caractérise l'asymétrie de la toupie.

Dans la base de la toupie symétrique Wo ne possède que des éléments diagonaux

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

Les signes  $\mp$  caractérisent respectivement les représentations  $I^r$  ou  $III^r$ .

Les éléments de matrice de V s'expriment :

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

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

les valeurs de K et H sont :

ł

- lorsque les niveaux sont totalement  
dégénérés pour 
$$\kappa = -1$$
  
- lorsque les niveaux sont totalement  
dégénérés pour  $\kappa = +1$ 
  
 $K = K_{-1}$   
 $H = -\frac{1}{2}(\kappa + 1)$ 
  
 $K = K_{+1}$   
 $H = \frac{1}{2}(\kappa - 1)$ 

L'énergie d'un niveau (J, K) de la toupie symétrique limite est :

$$W_{J,K}^{(o)} = \frac{A+C}{2} \quad J(J+1) \neq \frac{A-C}{2} \quad [J(J+1) - 2K^2]$$



si l'on pose  $\overline{V} = V - \langle J, K | V | J, K \rangle$  les corrections successives s'expriment

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

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

Ordre 3. 
$$\delta W_{J,K}^{(3)} = \sum_{K',K''} \frac{\langle J,K | V | J,K' \rangle \langle J,K' | V | J,K'' \rangle \langle J,K'' | V | J,K' \rangle}{(W_{J,K'}^{(o)} - W_{J,K}^{(o)}) (W_{J,K''}^{(o)} - W_{J,K}^{(o)})}$$

Il est à noter que les problèmes posés par la dégénérescence des niveaux (J, K) n'apparaissent pas puisque nous n'effectuerons pas de calcul à l'ordre K.

# - Evaluation des équidistances relatives au spectre des transitions de type Q

Les premiers multiplets de chaque branche font intervenir des niveaux quasi dégénérés pour lesquels |K| est voisin de J. Le calcul de l'écart de fréquence entre les premiers multiplets de chaque branche conduit à l'expression.

<sup>Q</sup> 
$$\Delta F_1 = 4(\frac{A-C}{2}) + 2H(\frac{A-C}{2}) + \dots$$

Nous avons limité le calcul aux termes du premier ordre ; ceci est justifié par le fait que les effets de distorsion centrifuge sont négligés. Néanmoins l'expression de  ${}^{\alpha} \Delta F_1$  nous donne une estimation satisfaisante de l'écart entre branches.

Les tableaux [T.8] et [T.9] permettent la comparaison entre écarts calculés et expérimentaux pour deux types de spectres.

$$[T.8]$$
 SOF<sub>2</sub>  $\frac{A-C}{2} = 1830,89$  MHz  $\kappa = 0,859$ 

transitions type <sup>A</sup> Q	Fréquences mesurées	écarts expérimentaux	écarts calculés ${}^{\mathbf{O}}\Delta F_1$
$10_{2.9} - 10_{0.10}$	67.067.68 MHz		
$10_{1.9} - 10_{1.10}$	07 007, 00 - Miliz		
		7 060, 05 MHz	7 065, 40 MHz
9 <sub>2.8</sub> – 9 <sub>0.9</sub>	60.007.63 MHz		
9 <sub>1.8</sub> – 9 <sub>1.9</sub>			
		7 059, 59 MHz	7 065, 40 MHz
8 <sub>2.7</sub> – 8 <sub>0.8</sub>	E2 049 04 MH-		
$8_{1.7} - 8_{1.8}$	52 940, 04 MHZ		

$$[T.9] SO_2 C \ell_{35} C \ell_{35} \qquad \frac{A-C}{2} = 777, 77 \text{ MHz} \quad \kappa = -0, 468$$

transitions type ${}^{b}Q$	Fréquences mesurées	écarts expérimentaux	écarts calculés ${}^{\mathbf{Q}}\DeltaF_1$	
$24_{24.1} - 24_{23.2}$	62 578 38 MHz			
$24_{24.0} - 24_{23.1}$		2 668, 81	2 697, 36	
$25_{25.1} - 25_{24.2}$	65 247, 19 MHz			
$25_{25.0} - 25_{24.1}$		2 670, 42	2 697, 36	
$26_{26.1} - 26_{25.2}$	67 917 61 MHz			
$26_{26.0} - 26_{25.1}$		2 672, 32	2 697, 36	
$27_{27.1} - 27_{26.2}$	70 589, 93 MHz			
$27_{27.0} - 27_{26.1}$		2		
		1		1

HU S HU E - Evaluation des équidistances relatives au spectre des transitions de type R

Pour calculer l'écart en fréquence entre deux transitions successives d'une même branche, nous considérerons le cas extrême où les transitions font intervenir des niveaux quasi dégénérés du type  $J_{J,0}$ ,  $J_{J,1}$  ou  $J_{0,J}$ ,  $J_{1,J}$ .

Il est alors facile d'estimer l'écart entre multiplets successifs d'une même branche.

Pour les transitions appartenant au groupe II  $\begin{bmatrix} a, e_{R_{0,1}}, a, o_{R_{0,1}}, b, e_{R_{1,1}}, b, o_{R_{1,-1}} \end{bmatrix}$ 

on obtient :

<sup>H</sup>
$$\Delta F_1 = 2C - \frac{A-C}{2} \left[ \frac{H^2}{4 J (J-1) (J-2)} - \frac{H^3}{8 J (J-1) (J-2)} + \dots \right]$$
  
avec  $H = \frac{1}{2} (\kappa - 1)$ 

Pour les transitions appartenant au groupe IV  $\begin{bmatrix} c, e_{R_{1,0}} \\ e_{R_{1,0}} \end{bmatrix}$ ,  $\begin{bmatrix} c, e_{R_{1,0}} \\ e_{R_{1,1}} \end{bmatrix}$ ,  $\begin{bmatrix} b, e_{R_{1,1}} \\ e_{R_{1,2}} \end{bmatrix}$ 

on obtient :

<sup>R</sup> 
$$\Delta$$
 F'<sub>1</sub> = 2 A +  $\frac{A-C}{2}$  [  $\frac{H^2}{4 J (J-1) (J-2)}$  -  $\frac{H^3}{8 J (J-1) (J-2)}$  + .....]  
avec H =  $-\frac{1}{2}$  ( $\kappa$  - 1)

dans les deux expressions J correspond au niveau le plus bas.

Les transitions de type R étudiées sont généralement caractérisées par des valeurs de J assez faibles. Les effets de distorsion centrifuge sont alors peu important, il nous a paru utile de développer les expressions de  $^{R} \Delta F$  jusqu'au troisième ordre.

Les expressions de <sup>R</sup> $\Delta$  F ont été établies en ne considérant que les niveaux limites ; dans le cas général le calcul des équidistances entre multiplets successifs d'une même branche fait intervenir des termes correctifs à l'ordre deux et trois qui ne sont pas simples. Les figures [ 13 , 14, 15 ] montrent comment évolue l'écart <sup>R</sup> $\Delta$  F<sub>1</sub> vers la valeur asymptotique 2 A ou 2 C pour l'exemple de la molécule S O C  $\ell_2$ .

On remarque que les courbes caractérisées par les valeurs successives de  $K_{-1}$  ou  $K_1$  ne tendent vers l'asymptote que pour des valeurs de J de plus en plus élevées.

Les tableaux [T. 10] et [T. 11] permettent d'apprécier la concordance entre écarts expérimentaux et théoriques.

[T. 10]  $SOF_2$ . Les transitions considérées sont du type ( ${}^{a, e}R_{0,1}$ ,  ${}^{a, o}R_{0,1}$ ) groupe II

 $\kappa = 0,859$  A = 8614,78 MHz C = 4952,96 MHz

Transitions <sup>a</sup> R	Fréquences mesurées	Ecart expérimental	β <sub>ΔF1</sub>	2 C
4 <sub>0.4</sub> - 3 <sub>0.3</sub>	43 153, 25 MHz			
4 <sub>1.4</sub> - 3 <sub>1.3</sub>		9 906, 32	9 906, 28	
5 <sub>0.5</sub> – 4 <sub>0.4</sub>	53 058, 57 MHz			9 805 92
5 <sub>1.5</sub> - 4 <sub>1.4</sub>		9 905, 69	9 905, 83	
$6_{0.6} - 5_{0.5}$	62.964.26 MHz			
6 <sub>1.6</sub> - 5 <sub>1.5</sub>				







[T. 11]  $SO_2Cl_2$  Les transitions considérées sont de type ( $b, eR_{1,1}, b, oR_{1,-1}$ ) groupe IV

$$\kappa = -0,468$$
 A = 3,485,92 MHz C = 1,930,38 MHz

Transitions <sup>b</sup> R	Fréquences mesurées	Ecart expérimental	<sup>R</sup> ∆F′1	2 A
$8_{8,0} - 7_{7,1}$	54 438, 72 MHz			
8 <sub>8.1</sub> - 7 <sub>7.0</sub>		6 971, 22	6 971, 75	
$9_{9,0} - 8_{8,1}$	61 409 94 MHz			6 971 84
9 <sub>9.1</sub> – 8 <sub>8.0</sub>		6 969, 51	6 971, 79	00,1,04
$10_{10.0} - 9_{9.1}$	68 379 45 MH-			
10 <sub>10.1</sub> - 9 <sub>0.0</sub>	00 07 9, 40 MINZ			

Les quantités <sup>R</sup>  $\Delta$  F<sub>1</sub> caractérisent les écarts entre transitions de J successifs appartenant à une même branche (K<sub>1</sub> ou K<sub>1</sub> constants). Il est possible de définir l'écart <sup>R</sup>  $\Delta$  F<sub>2</sub> entre transitions dégénérées de même J mais de K<sub>1</sub> ou K<sub>1</sub> successifs.

L'expression de  $\ ^{\rm R}$   $\Delta \ {\rm F}_2 \$  s'obtient facilement.

<sup>R</sup> 
$$\Delta F_2 = (A - C) (H + 2) - \frac{A - C}{2} \left[ \frac{H^2 \cdot J \cdot (J - 3)}{2(J - 1)(J - 2)} - \frac{H^3 \cdot J \cdot (J - 3)}{4(J - 1)(J - 2)} + \dots \right]$$

où  $H = -\frac{1}{2} (\kappa + 1)$  si les transitions considérées appartiennent au groupe IV

 $H = \frac{1}{2} (\kappa - 1)$  si les transitions considérées appartiennent au groupe II.

Il est à noter que  ${}^{R} \Delta F_{2}$  ne dépend que des paramètres moléculaires  $\frac{A-C}{2}$  et  $\kappa$ .

La connaissance du spectre  $\,Q\,$  d'une molécule permet à lui seul d'estimer la quantité  $^{R}$   $\Delta$   $F_{2}$  .

Le tableau [T. 12] met en évidence l'équidistance <sup>R</sup>  $\Delta$  F<sub>2</sub> relative aux transitions <sup>b</sup>R de la molécule de chlorure de sulfuryle.

[T. 12]  $SO_2 Cl_2$  Transitions du type ( ${}^{b, e}R_{1,1}$ ,  ${}^{b, o}R_{1,-1}$ ) appartemant au groupe II

$$\kappa = -0,468$$
  $\frac{A-C}{2} = 777,77$  MHz

$K_{-1} = 0,1$	fm	K <sub>-1</sub> = 1,2	f <sub>m</sub>	<sup>κ</sup> ΔF <sub>2</sub>
16 <sub>0.16</sub> - 15 <sub>1.15</sub>	62 569, 27	16 <sub>1.15</sub> - 15 <sub>2.14</sub>	64 178, 32	1 609, 05
16 <sub>1.16</sub> - 15 <sub>0.15</sub>		$16_{2.15} - 15_{1.14}$		
$17_{0.17} - 16_{1.16}$	66 428, 60	17 <sub>1.16</sub> - 16 <sub>2.15</sub>	68 037, 31	1 608, 71
17 <sub>1.17</sub> - 16 <sub>0.16</sub>		17 <sub>2,16</sub> - 16 <sub>1,15</sub>		
18 <sub>0.18</sub> - 17 <sub>1.17</sub>	70 288, 37	18 <sub>1.17</sub> - 17 <sub>2.16</sub>	71 896, 54	1 608, 17
.18 <sub>1.18</sub> — 17 <sub>0.17</sub>		$18_{2.17} - 17_{1.16}$		

## 2) ASPECT SCHEMATIQUE DU SPECTRE DES TRANSITIONS ENTRE NIVEAUX QUASI DEGENERES

Pour les toupies asymétriques nous avons mis en évidence l'existence de transitions entre niveaux quasi dégénérés. Ces transitions groupées en doublets ou quadruplets permettent de constituer un réseau de courbes dont l'allure schématique est la suivante

Spectre Q [ Figure 16 ]

. . . . . . .

Le réseau est caractérisé par :

- des courbes de pente faible qui relient les multiplets de même K<sub>-1</sub> ou K<sub>1</sub>

– une équidistance entre branches  $\ ^{\mathrm{Q}}\Delta$  F

Le spectre des multiplets de type Q aura donc l'allure donnée par la figure [17].



#### Spectre R [ Figure 18 ]

- - - - - - - -

Le réseau est caractérisé par :

- des droites qui relient les multiplets de même  $K_{-1}$  ou  $K_1$ ; l'écart entre
  - chaque multiplets est noté  $^{\mathsf{R}} \Delta \mathsf{F}_1$
- Une équidistance entre branches  $^{R} \Delta F_{2}$

Le spectre des multiplets R aura donc l'allure donnée par la figure [ 19 ]









- CHAPITRE II -

TRANSITIONS ENTRE NIVEAUX QUASI DEGENERES DU ROTATEUR MOLECULAIRE

Dans le chapître précédent nous avons admis que la molécule pouvait être considérée comme un simple rotateur rigide, ce n'était qu'une première approximation ; en réalité pour décrire le rotateur moléculaire il faut tenir compte de l'interaction rotation - vibration.

KIVELSON et WILSON [15] furent les premiers à proposer un développement qui solutionne le problème de la distorsion centrifuge d'une toupie asymétrique mais, DREIZLER, DENDL et RUDOLPH [16] [17] ont montré que le modèle proposé n'est valable que dans le cas des molécules planes.

Une théorie générale de la distorsion centrifuge a été développée récemment par J.K.G. WATSON [18, 19, 20, 21].

# A – ASPECT THEORIQUE

1) HAMILTONIEN REDUIT

Le hamiltonien du rotateur moléculaire est parfaitement décrit par la forme standard

 $H_{st} = \sum_{p, q, r} h_{pqr} \frac{p^p}{x} \frac{p^q}{y} \cdot \frac{p^r}{z} + \frac{p^r}{z} \cdot \frac{p^q}{y} \cdot \frac{p^p}{x}$  p, q, r p+q+r = 2m

où  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  représentent les projections du moment cinétique total sur les axes principaux d'inertie et,  $h_{pqr}$  sont des constantes réelles propres à chaque état vibrationnel de la molécule.

En appliquant au hamiltonien standart une série de transformations unitaires choisies de manière à réduire au maximum le nombre de termes du hamiltonien transformé, Watson défini un hamiltonien réduit qui possède les propriétés suivantes :  Il est invariant par rapport aux opérations de symétrie du groupe D<sub>2</sub> et par renversement du temps

- Il ne contient que 2 m + 1 termes indépendants de degré total 2 m.

R. WERTHEIMER a très récemment montré que les éléments de matrice du hamiltonien d'ordre deux sont dans la base de la toupie symétrique du type  $\Delta K = 0, \pm 2, \pm 4$  [22].

Les calculs correspondant à l'introduction des termes  $\Delta K > 2$  n'ayant pu, à l'heure actuelle, être développé nous resterons conforme aux diagrammes de calcul construits à partir du hamiltonien de WATSON en ne considérant que les éléments de matrice du type  $\Delta K = 0, \pm 2$ .

Le hamiltonien réduit proposé par WATSON peut être développé :

A l'ordre 0 : On retrouve le hamiltonien décrit par KING, HAINER et CROSS [7]

$$H_{red} = X.P_X^2 + YP_y^2 + ZP_z^2$$

A l'ordre 2 :

$$H_{red} = \frac{1}{2} (X + Y) P^{2} + (Z - \frac{X + Y}{2}) P_{z}^{2} - \Delta_{J} (P^{2})^{2} - \Delta_{JK} P^{2} P_{z}^{2}$$

$$-\Delta_{\mathrm{K}} \cdot \mathrm{P}_{\mathrm{Z}}^{4} + (\mathrm{P}_{\mathrm{X}}^{2} \cdot \mathrm{P}_{\mathrm{Y}}^{2}) \left[\frac{\mathrm{X} \cdot \mathrm{Y}}{4} - \delta_{\mathrm{J}} \mathrm{P}^{2} - \delta_{\mathrm{K}} \mathrm{P}_{\mathrm{Z}}^{2}\right]$$
$$+ \left[\frac{\mathrm{X} \cdot \mathrm{Y}}{4} - \delta_{\mathrm{J}} \mathrm{P}^{2} - \delta_{\mathrm{K}} \mathrm{P}_{\mathrm{Z}}^{2}\right] (\mathrm{P}_{\mathrm{X}}^{2} - \mathrm{P}_{\mathrm{Y}}^{2})$$

$$\Delta_{\mathbf{J}}, \Delta_{\mathbf{J}\mathbf{K}}, \Delta_{\mathbf{K}}, \delta_{\mathbf{J}}, \delta_{\mathbf{K}}$$

A L'ordre 3 :

$$\begin{aligned} H_{\text{red}} &= \frac{1}{2} \left( X + Y \right) P^2 + \left( Z - \frac{X + Y}{2} \right) P_z^2 - \Delta_J \left( P^2 \right)^2 - \Delta_{JK} P^2 P_z^2 - \Delta_K P_z^4 \\ &+ H_J \left( P^2 \right)^3 + H_{JK} \left( P^2 \right)^2 P_z^2 + H_{KJ} P^2 \cdot P_z^4 + H_K \cdot P_z^6 \\ &+ \left( P_X^2 - P_Y^2 \right) \left[ \frac{X - Y}{4} - \delta_J P^2 - \delta_K P_z^2 + \eta_J \left( P^2 \right)^2 + \eta_{JK} P^2 \cdot P_z^2 + \eta_K P_z^4 \right] \\ &+ \left[ \frac{X - Y}{4} - \delta_J P^2 - \delta_K P_z^2 + \eta_J \left( P^2 \right)^2 + \eta_{JK} P^2 P_z^2 + \eta_K P_z^4 \right] \left( P_X^2 \cdot P_y^2 \right) \end{aligned}$$

Les sept nouvelles constantes introduites sont  $H_J$ ,  $H_{JK}$ ,  $H_{KJ}$ ,  $H_K$ ,  $\eta_{JK}$ ,  $\eta_{K}$ .

#### 2) CALCUL DE LA DISTORSION CENTRIFUGE

G. STEENBECKEHERS [23] a développé le calcul de la distorsion centrifuge à partir du hamiltonien réduit de Watson. Dans la représentation I<sup>r</sup> de King, Hainer et Cross le hamiltonien réduit d'ordre deux s'exprime :

$$H_{red} = \frac{A+C}{2} P^{2} - \Delta_{J} P^{4} + H_{J} P^{6}$$

$$+ \frac{A \cdot C}{2} \left( \frac{\kappa \cdot 1}{2} P^{2} + \frac{3 \cdot \kappa}{2} P_{Z}^{2} \right) - \Delta_{JK} P^{2} P_{Z}^{2} - \Delta_{K} P_{Z}^{4}$$

$$+ H_{JK} P^{4} P_{Z}^{2} + H_{KJ} P^{2} P_{Z}^{4} + H_{K} P_{Z}^{6}$$

$$+ \frac{A \cdot C}{2} \frac{1+\kappa}{2} (P_{X}^{2} \cdot P_{Y}^{2}) - 2 \delta_{J} P^{2} (P_{X}^{2} \cdot P_{Y}^{2}) - \delta_{K} Z (2)$$

$$+ 2 \eta_{J} P^{4} (P_{X}^{2} \cdot P_{Y}^{2}) + \eta_{JK} P^{2} Z (2) + \eta_{K} Z (4)$$
avec Z (i) =  $(P_{X}^{2} \cdot P_{Y}^{2}) P_{Z}^{i} + P_{Z}^{i} (P_{X}^{2} \cdot P_{Y}^{2})$ 

Pour des raisons de commodité Steenbeckeliers écrit, pour chacun des blocs diagonaux caractérisé par une valeur de J, la matrice de H<sub>red</sub> sous la forme :

$$H_{red} = s \cdot \& + H$$

où & désigne la matrice unité d'ordre 2J + 1; la constante s est choisie telle qu'à l'ordre 0, la matrice scalaire s & soit la même que celle introduite par King, Hainer et Cross. H est une matrice dont les éléments non nuls correspondent à  $\Delta K = 0, \pm 2$ .

Aux différents ordres d'approximation les éléments matriciels de ce hamiltonien s'écrivent :

Bour s &

$$S_{0} = \frac{A+C}{2} \cdot J (J+1)$$

$$S_{1} = s_{0} - \Delta_{J} J^{2} (J+1)^{2}$$

$$S_{2} = s_{1} + H_{J} J^{3} (J+1)^{3}$$

pour H

$$H_{K,K}^{(0)} = \frac{A \cdot C}{2} [K^{2} + \frac{\kappa \cdot 1}{2} (J (J + 1) - K^{2}]$$

$$H_{K,K}^{(1)} = H_{K,K}^{(0)} - K^{2} [\Delta_{JK} J (J + 1) + \Delta_{K} K^{2}]$$

$$H_{K,K}^{(2)} = H_{K,K}^{(1)} + K^{2} [H_{JK} J^{2} (J + 1)^{2} + H_{KJ} J (J + 1) K^{2} + H_{K} K^{4}]$$

$$H_{K,K+2}^{(0)} = g (J, K + 1) \frac{A \cdot C}{2} \frac{\kappa + 1}{2}$$

$$H_{K,K+2}^{(1)} = H_{K,K+2}^{(0)} - g (J, K + 1) [2 \cdot \delta_{J} J (J + 1) + \delta_{K} K^{2}]$$

$$H_{K,K+2}^{(2)} = H_{K,K+2}^{(1)} + g (J, K + 1) [2 \cdot \eta_{J} \cdot J^{2} (J + 1)^{2} + \eta_{JK} J (J + 1) K^{2} + \eta_{K} K^{4}]$$
ou  $g (J, K) = -\frac{1}{2} \sqrt{[J (J + 1) - K (K + 1)] [J (J + 1) - (K + 1) K]}$ 

$$et \qquad H_{K,K+2}^{(2)} = H_{K+2,K}^{(1)}$$

L'invariance du hamiltonien par rapport aux opérations de symétrie du groupe  $D_2$  et le théorême de WIGNER permettent de prévoir que la matrice de  $H_{red}$  peut être factorisée à tous les ordres de l'approximation grâce à la transformation de WANG [8].

La détermination des valeurs stationnaires de l'énergie est alors ramenée à la diagonalisation de sous matrices tridiagonales symétriques que l'on peut désigner par  $E^+$ ,  $E^-$ ,  $0^+$ ,  $0^-$  comme pour le rotateur rígide.

Le calcul des valeurs propres est fait par traitement numérique ; la méthode de calcul utilisée est celle de Rutishauser à convergence accélérée.

Un tel calcul permet la détermination des niveaux d'énergie à l'ordre 3 connaissant les constantes rotationnelles jusqu'au même ordre. Dans la pratique, le problème est souvent inverse puisqu'il consiste à déterminer les constantes rotationnelles à partir d'un spectre expérimental.

La résolution de ce problème nécessite la linéarisation de l'expression qui détermine les niveaux d'énergie au voisinage d'une approximation convenable. Une procédure de moindre carré permet la détermination des paramètres d'ordre 0, 2 et 3.

#### **B** – ASPECT EXPERIMENTAL

### 1) INFLUENCE DE LA DISTORSION CENTRIFUGE SUR L'EXISTENCE DES NIVEAUX QUASI DEGENERES

WATSON a développé une expression approchée des niveaux d'énergie du rotateur moléculaire [19]

$$W = W_{0} - d_{J} J^{2} (J+1)^{2} - d_{JK} J (J+1) < P_{z}^{2} > - d_{K} < P_{z}^{4} >$$
$$- d_{WL} W_{0} J (J+1) - d_{WK} W_{0} < P_{z}^{2} >$$

 $W_{o}$  représente un niveau d'énergie du rotateur rigide ;  $d_{J}$  ,  $d_{JK}$  , .... sont des coefficients définis à partir de  $\Delta_{J}$  ,  $\Delta_{JK}$  , .... du paragraphe précédent ;  $< P_{z}^{2} > < P_{z}^{4} >$  les valeurs moyennes de  $P_{z}^{2}$  et  $P_{z}^{4}$  . L'écart  $\Delta\omega$  entre niveaux quasi dégénérés en |K| peut être représenté par l'expression :

$$\Delta \omega = \Delta \omega_{0} - d_{WJ} J (J+1) \Delta \omega_{0} - d_{JK} J (J+1) \Delta \langle P_{z}^{2} \rangle$$
$$- d_{K} \Delta \langle P_{z}^{4} \rangle - d_{WK} [W_{0} \Delta \langle P_{z}^{2} \rangle - \langle P_{z}^{2} \rangle \Delta \omega_{0}]$$

Dans l'approximation du rotateur rigide deux niveaux sont quasi dégénérés lorsque  $\Delta \omega_0^{-1}$  tend vers zéro

$$\langle P_{z}^{2} \rangle = \frac{\delta W_{o}}{\delta \alpha}$$
, avec  $\alpha = A, B \text{ ou } C$  suivant la représentation  
choisie (I, II ou III), peut être développé en fonction de  $\Delta [E_{o}(\kappa)]$  et  $\Delta [\frac{\delta E_{o}(\kappa)}{\delta \kappa}]$ 

$$< P_{z}^{2} > = f (\alpha \Delta E_{o}(\kappa) + \beta \Delta \frac{\delta E_{o}(\kappa)}{\delta \kappa}) = f (\alpha \Delta \omega_{o} + \beta \Delta \frac{\delta E_{o}(\kappa)}{\delta \kappa})$$

E (κ) et  $\frac{\delta E_{(\kappa)}}{\delta \kappa}$  sont des quantités tabulées [24] [25].

Il est facile de montrer sur un exemple [Figure 20] que  $\frac{\delta E_{o}(\kappa)}{\delta \kappa}$  tend vers zéro lorsque  $\Delta \omega_{o}$  tend vers zéro.

 $\label{eq:considérations purement qualitatives nous permettent de penser que la distorsion centrifuge n'influera que très peu sur la levée de dégénérescence en ~|K| .$ 

Les études expérimentales concernant les doublets K confirment cette hypothèse. Seul G. WINNEWISSER [26] a pu mettre en évidence que pour certaines molécules très faiblement asymétrique ( $\kappa = -0$ , 999 999 pour S<sub>2</sub> D<sub>2</sub>) la levée de dégénérescence causée par la distorsion centrifuge cesse d'être négligeable par rapport à celle liée à l'asymétrie de la molécule.



.....

# 2 ) INFLUENCE DE LA DISTORSION CENTRIFUGE SUR LES TRANSITIONS FAISANT INTERVENIR DES NIVEAUX QUASI DEGENERES

Les transitions entre niveaux quasi dégénérés sont caractérisées par une valeur de K<sub>-1</sub> ou K<sub>1</sub> voisine de J. L'expression des éléments matriciels de H montre que pour |K| voisin de J les termes diagonaux H<sub>K,K</sub> sont prépondérants. La correction de distorsion centrifuge sur les transitions entre niveaux quasi dégénérés dépendra donc essentiellement des coefficients  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$  qui caractérisent justement la distorsion centrifuge des toupies symétriques.

#### - Transitions de type Q

Les figures [21] et [22] caractérisent l'allure de la correction de distorsion centrifuge du premier ordre pour un spectre de type  $~^bQ$  ( S  $O_2~C\ell_2$  ).

On remarque que la correction varie lentement lorsque J augmente, pour la partie des courbes qui caractérise les transitions faisant intervenir des niveaux dégénérés (valeurs de J faibles pour chaque branche) ; cette constatation traduit l'influence des seuls coefficients  $\Delta_{JK}$  et  $\Delta_{K}$  puisque pour les transitions de type Q ( $\Delta J = 0$ ) la forme des éléments de la matrice s & montre que la distorsion ne dépend pas de  $\Delta_{J}$ .

Des considérations générales relatives à l'influence de la distorsion centrifuge sur l'allure des spectres sont très difficiles à énoncer car l'écart entre fréquences mesurées et fréquences calculées dans l'approximation du rotateur rigide, dépend essentiellement de la valeur des coefficients  $\Delta_{\rm JK}$ ,  $\Delta_{\rm K}$ , ....

- Transitions de type R

Seul la connaissance des transitions de type R nous permettra la détermination de tous les coefficients de distorsion centrifuge. Pour les transitions entre niveaux quasi dégénérés la correction du 1<sup>er</sup> ordre dépendra principalement des coefficients  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ .





3) INFLUENCE DE LA DISTORSION CENTRIFUGE SUR LES EQUIDISTANCES

Un calcul de perturbation analogue à celui du chapître précédent peut être effectué sur le hamiltonien réduit de Watson pris sous la forme

 $H_{red} = H_0 + V$  ou  $H_0$  est le hamiltonien réduit de la

toupie symétrique.

Le niveau (J, J) de la toupie symétrique s'exprime :

$$E_{J,J}^{0} = \frac{A+C}{2} J (J+1) + \frac{A-C}{2} J (J-1) - \Delta_{J} J^{2} (J+1)^{2} - J^{2} [\Delta_{JK} J (J+1) + \Delta_{K} J^{2}]$$

Si l'on considère les niveaux quasi dégénérés du type (  $J_{J,0}\,$  ;  $\,J_{J,\,1}\,$  )

les corrections successives sont de la forme :

Ordre 2 
$$-\frac{A-C}{2}$$
 H.J

Ordre 3 
$$\frac{A-C}{2} = \frac{J(2J-1)}{8(J-1)} [8H_{\delta} + H^{2}(1+\Delta)]$$

avec 
$$\delta = \frac{\delta J}{A \cdot C} J (J+1) + \frac{\delta K}{A \cdot C} [J^2 + (J-2)^2]$$

$$\Delta = \frac{\Delta_{JK}}{A \cdot C} \quad J(J+1) + \frac{\Delta_K}{A \cdot C} [J^2 + (J-2)^2]$$

On remarque que même dans le cas des niveaux limites  $J_{0,J}$  ou  $J_{J,0}$  la correction du 3<sup>ème</sup> ordre ne correspond pas à une expression simple.

Le calcul des différentes équidistances conduit aux résultats

$$Q \Delta F_1 = 4(\frac{A-C}{2}) + 2H(\frac{A-C}{2}) + f_1(J, \Delta_K, \Delta_{JK}, ...)$$

$$\begin{cases}
\mathbf{P} \Delta \mathbf{F}_{1} = 2 \mathbf{C} + f_{2} \left( \mathbf{J}, \Delta_{\mathbf{J}}, \Delta_{\mathbf{K}}, \Delta_{\mathbf{JK}}, \dots \right) \\
\mathbf{R} \Delta \mathbf{F}_{1}' = 2 \mathbf{A} + f_{2}' \left( \mathbf{J}, \Delta_{\mathbf{J}}, \Delta_{\mathbf{K}}, \Delta_{\mathbf{JK}}, \dots \right)
\end{cases}$$

$${}^{\mathsf{R}} \Delta F_2 = (\mathsf{A} \cdot \mathsf{C}) (\mathsf{H} + 2) + f_3 (\mathsf{J}, \Delta_{\mathsf{K}}, \Delta_{\mathsf{J}\mathsf{K}}, \dots)$$

où  $f_1$  ,  $f_2$  ,  $f_3$  ne sont pas des fonctions simples .

Qualitativement il est possible de prévoir que les valeurs des équidistances ne seront plus de constantes. La figure [23] donne l'exemple de l'évolution de l'équidistance  ${}^{R} \Delta F_{1}$  pour SO Cl<sub>2</sub>. On remarque que la correction due à la distorsion centrifuge n'excède généralement pas quelques milliemmes de la valeur 2 C. L'équidistance  ${}^{R} \Delta F_{2}$ caractérise également l'écart entre deux transitions de type R. Des considérations relatives aux niveaux qui définissent ces transitions, nous permettent de montrer que  ${}^{R} \Delta F_{2}$  peut être calculée en faisant la différence entre deux transitions de type Q. L'équidistance  ${}^{R} \Delta F_{2}$  sera donc indépendante des coefficients  $\Delta_{J}$  et H<sub>J</sub> et, la connaissance du spectre Q d'une molécule permet de définir parfaitement la quantité  ${}^{R} \Delta F_{2}$ .

#### 4) ASPECT SCHEMATIQUE DU SPECTRE

Bien que la correction de distorsion centrifuge ne soit pas négligeable,

il apparaît que l'allure générale du spectre des transitions entre niveaux quasi dégénérés, est voisine de celle définie pour le rotateur rigide [Figure 16, 18]. Il est possible de schématiser le spectre moléculaire à l'aide des quantités  ${}^{Q} \Delta F_{1}$ ,  ${}^{R} \Delta F_{1}$ ,  ${}^{R} \Delta F_{2}$  en précisant le caractère approximatif de ces équidistances.



– CHAPITRE III –

INTENSITE DES TRANSITIONS ENTRE NIVEAUX QUASI DEGENERES

٦

Dans les chapîtres précédents nous avons caractérisé par un schéma simple l'allure du spectre des transitions entre niveaux quasi dégénérés d'une toupie asymétrique. Pour que la mise en évidence expérimentale d'un tel spectre soit possible, il est nécessaire que les coefficients d'absorption correspondant aux transitions entre niveaux quasi dégénérés soient importants par rapport aux coefficients d'absorption correspondant aux autres transitions du spectre.

#### A – ASPECT THEORIQUE

#### 1) RAPPELS

Nous avons déjà défini la probabilité de transition entre deux états par la ntité

quantité

$$| < J, \tau, M | \mu_{\tau} | J', \tau', M, > |^2$$

 $\label{eq:La} La \ direction \ du \ champ \ électrique \ du \ rayonnement \ étant \ prise \ comme \ direction \ fixe \ G \ Z \ .$ 

Dans le cas d'une toupie asymétrique le vecteur dipole électrique  $\mu$  peut avoir trois composantes sur les trois axes principaux d'inertie de la molécule

 $\vec{\mu} = \mu_a \vec{\lambda}_a + \mu_b \vec{\lambda}_b + \mu_c \vec{\lambda}_c$ 

 $\dot{\lambda}_{g}$  (g = a, b, c) sont les vecteurs unitaires des axes principaux d'inertie .

Si  $\dot{\lambda}_{Z}$  représente le vecteur unitaire qui défini G Z

$$\mu_{\mathsf{Z}} = \sum_{\mathsf{g}} \mu_{\mathsf{g}} \cdot \dot{\lambda}_{\mathsf{g}} \cdot \dot{\lambda}_{\mathsf{Z}}$$

$$= \sum_{\mathbf{g}} \mu_{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{\hat{\nu}} \mathbf{Z} \mathbf{g}$$

où  $\Phi_{\mathbf{Z}|\mathbf{g}}$  représente les cosinus directeurs des axes  $|\mathbf{g}|$  et  $|\mathbf{Z}|$ .

La probabilité de transitions peut s'écrire :

$$\begin{aligned} | < \mathbf{J}, \tau, \mathbf{M} \mid \mu_{\mathbf{Z}} \mid \mathbf{J}', \tau', \mathbf{M}' > |^{2} &= |\sum_{g} \mu_{g} < \mathbf{J} \tau \mathbf{M} \mid \mathbb{P}_{\mathbf{Z} g} \mid \mathbf{J}' \tau' \mathbf{M}' > |^{2} \\ &= \sum_{g} \mu_{g}^{2} \mid < \mathbf{J} \tau \mathbf{M} \mid \mathbb{P}_{\mathbf{Z} g} \mid \mathbf{J}' \tau' \mathbf{M}' > |^{2} \\ &+ \sum_{g g' \neq g} \mu_{g} \mu_{g'} < \mathbf{J} \tau \mathbf{M} \mid \mathbb{P}_{\mathbf{Z} g} \mid \mathbf{J}' \tau' \mathbf{M}' > < \mathbf{J}' \tau' \mathbf{M}' \mid \Phi_{\mathbf{Z} g'} \mid \mathbf{J} \tau \mathbf{M} > \end{aligned}$$

L'invariance de la probabilité de transitions dans les opérations du groupe D<sub>2</sub> réduit l'expression précédente à la forme :

$$|<\mathsf{J},\tau,\mathsf{M}\mid\mu_{\mathsf{Z}}\mid\mathsf{J}',\tau',\mathsf{M}'>|^2 = \sum_{\mathsf{g}} \mu_{\mathsf{g}}^2 \mid <\mathsf{J},\tau,\mathsf{M}\mid \cdots_{\mathsf{Z}} {}_{\mathsf{g}}\mid |\mathsf{J}',\tau',\mathsf{M}'>|^2$$

Les éléments  $< J, \tau, M | \tilde{\Psi}_{Z | g} | J', \tau', M' >$  peuvent être développés (Appendice I).

$$|<\mathbf{J}, \tau, \mathbf{M} | \mu_{\mathbf{Z}} | \mathbf{J}', \tau', \mathbf{M}' > |^{2} = \sum_{\mathbf{g}} \mu_{\mathbf{g}}^{2} | < \mathbf{J} \tau || \lambda_{\mathbf{g}} || |\mathbf{J}' \tau' > |^{2} | < \mathbf{J} \mathbf{M} | \mathbf{U}_{\mathbf{Z}} | | \mathbf{J}' \mathbf{M}' > |^{2}$$

Lorsqu'aucun facteur extérieur n'est susceptible de lever la dégénérescence liée à l'isotropie de l'espace, les états J $\tau$  qui correspondent à des valeurs de M différentes ont la même énergie donc la même probabilité d'être occupés.

Cette remarque suggère l'introduction d'un élément de matrice moyen défini pour chacune des composantes du dipole par la relation :

$${}^{\mathbf{g}}\mu^{\mathbf{2}}_{\mathbf{J}\tau_{+}\mathbf{J}'\tau'} = \frac{\mu_{\mathbf{g}}^{2}}{2\,\mathbf{J}+1} |<\mathbf{J}\tau_{-}|| \lambda_{\mathbf{g}} ||\mathbf{J}'\tau'\rangle|^{2} \sum_{\substack{\boldsymbol{M}=-\mathbf{J}\\\mathbf{M}=-\mathbf{J}}}^{\mathbf{M}=\mathbf{J}} |<\mathbf{J},\mathbf{M}|\mathbf{U}_{\mathbf{Z}}||\mathbf{J}',\mathbf{M}\rangle|^{2}$$

$$= \frac{1}{2 J+1} \cdot \frac{\mu_g^2}{3} \cdot {}^9 S_{J\tau \rightarrow J'\tau'}$$

Où les  $\begin{array}{c} g \\ J \\ \tau \rightarrow J' \\ \tau' \end{array}$  sont des quantités tabulées [27][28].

#### Le coefficient d'absorption maximum relatif à une transition peut

maintenant être exprimé [4]

$$\gamma_{\max} = \frac{8\pi \text{ h. N. f}_{v}}{9 \text{ c} (\text{ k. T})^{2}} \cdot \sqrt{\frac{\text{A. B. C. } \pi \text{ . h}}{\text{ k. T}}} \cdot \text{ e} \frac{-W_{JT}}{\text{ k. T}} S_{JT \rightarrow J'T'} \cdot \mu_{g}^{2} \cdot \frac{\nu^{2}}{\Delta \nu}$$

N. nombre de molécules par unité de volume

f<sub>v</sub> fraction de molécule qui se trouve dans l'état de vibration étudié

A, B, C constantes de rotations

$\Delta \nu$ largeur nat	urelle de la raie
--------------------------	-------------------

- $\nu$  fréquence de la transition  $J \tau \rightarrow J' \tau'$
- $W_{J\tau}$  énergie de rotation du niveau le plus bas de la transition.

#### Nos techniques expérimentales sont seulement susceptibles d'évaluer

des intensités relatives ; aussi, pour une gamme de fréquence restreinte, nous n'accéderons qu'à la quantité :

$$\gamma = C. (kT)^{-5/2} e^{-\frac{W_{J\tau}}{kT}} S_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^{(\kappa)} . \mu_g^2$$

où C renferme tous les facteurs constants.

2) CALCUL DE 
$$\begin{array}{c} g\\ S\\ J\tau \rightarrow J'\tau' \end{array}$$
 [29, 30]

Dans la base de la toupie symétrique les éléments de matrices des cosinus directeurs peuvent être mis sous la forme d'un produit de trois facteurs [Appendice II]

$$< J, K, M \mid \oplus_{\mathsf{F}|\mathsf{g}} \mid J' K' M' > = < J \mid |\lambda| \mid J' > < J K \mid U \mid \mathsf{g} \mid J' K' > < J M \mid U_{|\mathsf{F}|} \mid J' M' >$$

Pour exprimer les éléments de matrices des cosinus directeurs dans la base de la toupie asymétrique, à partir des éléments dans la base de la toupie symétrique, deux transformations successives doivent être appliquées :

- Une transformation X<sup>-1</sup>. D X permet d'exprimer les éléments de matrice des F g cosinus directeurs dans la base de WANG [30]
- Une transformation  $T_1^{-1} \times T_1^{-1} \oplus F_g \times T_2$  permet d'exprimer les éléments de matrice des cosinus directeurs dans la base de la toupie asymétrique.

Chaque transformation T correspondant à un sous espace caractérisé par un ensemble de nombres quantiques de vibration de J et de M donnés, est défini par T<sup>-1</sup>. H<sup>S</sup>. T = W (H<sup>S</sup> représente le hamiltonien de rotation dans la base de Wang, W la matrice diagonale dont les éléments sont les valeurs propres de H<sup>S</sup>.

En absence de champ statique qui lève la dégénérescence liée à l'isotropie de l'espace, les transformations X et T sont diagonales en J et M ; les facteurs  $< J || J || J' > et < JM | U_F | J' M' > sont donc invariants dans la transformation X T$  $et le calcul de <math>g_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^{g}$  se ramène à celui de l'expression :

$${}^{g}_{J\tau \rightarrow J'\tau'} = 3 |\langle J | \stackrel{_{\Phi}}{\xrightarrow{}}_{Zg} | J' \rangle |^{2} |\langle J \tau | \stackrel{_{\Phi}}{\xrightarrow{}}_{Zg}^{A} | J'\tau' \rangle |^{2} \stackrel{_{\Sigma}}{\xrightarrow{}}_{M} |\langle J . M | \stackrel{_{\Phi}}{\xrightarrow{}}_{Zg} | J'M \rangle |^{2}$$

Un programme de calcul de la fonction <sup>g</sup> S a été établi dans le laboratoire par B. MAILLARD [31]. Les procédés de calcul utilisés sont sensiblement les mêmes que ceux de SCHWENDEMAN [30].

#### **B** – ASPECT EXPERIMENTAL

#### 1) TRANSITIONS DE TYPE Q

WAIT et PINKAM [32] ont tracé les réseaux de courbes représentant la quantité  ${}^9S_{J\tau \rightarrow J'\tau'}$ , en fonction du nombre quantique J, pour différentes valeurs du paramètre d'asymétrie  $\kappa$ . L'examen de ces différents réseaux montre que pour un type de spectre (g : a, b ou c), les courbes  ${}^9S_{J\tau \rightarrow J'\tau'}$  relatives à des valeurs de  $\kappa$  différentes, sont caractérisées par une même allure générale. Les réseaux représentant  ${}^9S_{J\tau \rightarrow J'\tau'}$ pour les transitions  ${}^a\Omega$  de SOF<sub>2</sub> ( $\kappa = + 0.859$ ,  ${}^b\Omega$  de SO<sub>2</sub> C $\ell_2$  ( $\kappa = -0.468$ ),  ${}^c\Omega$  de SOC $\ell_2$  ( $\kappa = -0.448$ ) peuvent donc définir l'allure générale des courbes  ${}^9S_{J\tau \rightarrow J'\tau'}$  = f(J) d'un spectre de type  $\Omega$  [Figure 24, 25, 26].

L'examen de ces courbes suggère les remarques suivantes :

- Les transitions entre niveaux quasi dégénérés sont caractérisées par des valeurs de S
  identiques.
- Pour les transitions entre niveaux quasi dégénérés de même K<sub>1</sub> ou K<sub>1</sub> la quantité
   g
   S croît lorsque J augmente.

# Les transitions de type Q entre niveaux quasi dégénérés correspondent à des valeurs de J d'autant plus élevées que l'asymétrie de la molécule est forte [cf. Chapître I]. L'énergie des niveaux qui correspondent à ces transitions sera grande et l'influence du terme $e^{-W/kT}$ sera souvent prépondérante. La figure [Figure 27] donne l'exemple des valeurs de $e^{-W/kT}$ pour les transitions ${}^{b}Q$ de S ${}^{0}Q$ c ${}^{2}Q$ .

Pour définir l'intensité des transitions d'un spectre Q nous avons tracé les réseaux de courbes représentant la quantité  $I_r = {9 \ S}$ . e kT en fonction de J. Les branches sont définies par les valeurs de K<sub>-1</sub> ou K<sub>1</sub>.



Figure: 24



Fig: 25




.

L'allure de la variation de  $I_r$  le long d'une branche est donnée par un exemple relatif à SOF<sub>2</sub> [Figure 28]. Aux valeurs de J faibles correspondent des transitions entre niveaux quasi dégénérés ; l'intensité relative d'un multiplet est alors obtenue en faisant la somme des intensités relatives des transitions confondues.

Pour 15 < J < 20 la dégénérescence se lève progressivement, cela correspond à une diminution brutale de l'intensité apparente des transitions. Pour des valeurs de J élevées les transitions sont distinctes et, comme l'influence du terme en e W/kT devient prépondérante, l'intensité relative des transitions décroît lorsque J augmente. L'analyse expérimentale des intensités définies par le rapport signal sur bruit correspondant aux différentes transitions, vérifie convenablement les considérations théoriques précédemment développées.

La figure [Figure 29] donne l'exemple d'un réseau représentant les intensités relatives des transitions <sup>b</sup>Q de SO<sub>2</sub> C $\ell_2$ . On remarque que les transitions les plus intenses du spectre sont des transitions entre niveaux quasi dégénérés appartenant aux branches caractérisées par des valeurs de K<sub>-1</sub> voisine de 20.

Bien que cette remarque soit relative à un exemple, il est toujours possible, connaissant les valeurs approximatives des paramètres de rotation A, B, C d'une molécule, de définir les valeurs de  $K_{-1}$  ou  $K_1$  pour lesquelles les transitions seront les plus intenses.

#### 2) TRANSITIONS DE TYPE R

\*\*\*\*\*\*

Comme pour les intensités des transitions de type Q les spectres  ${}^9$  R sont caractérisés par des réseaux dont l'allure générale peut être définie par les exemples relatifs à S 0 C  $\ell_2$  [Figure 30 et 31].

L'examen de ces réseaux suggère plusieurs remarques :

Lorsque K<sub>1</sub> ou K<sub>1</sub> sont constant, la quantité <sup>9</sup>S croît avec la valeur de J.
Lorsque J est constant, la quantité <sup>9</sup>S est d'autant plus grande que K<sub>1</sub> ou K<sub>1</sub> est petit.









Comme les niveaux quasi dégénérés intervenant dans nos transitions R sont du type  $K_{-1}$  ou  $K_1$  voisin de J, les figures [Figures 30 et 31] montrent que les valeurs de  $\stackrel{9}{}$ S les plus importantes sont celles qui correspondent à des transitions entre niveaux quasi dégénérés.

L'influence du terme  $e^{-W/kT}$  est beaucoup moins importante pour les transitions de type R car expérimentalement nous n'accédons qu'à l'étude de transitions caractérisée par des valeurs de J assez faibles.

En général, les transitions entre niveaux quasi dégénérés sont les plus intenses des spectres de type R.

#### Remarque :

Nous avons négligé les problèmes liés à l'existence pour certaines molécules, de noyaux possédant un spin.

Bien que les molécules nous ayant servi d'exemple contiennent des atomes de chlore ( spin 3/2 ), nous n'avons jamais pu résoudre la structure quadipolaire des transitions entre niveaux quasi dégénérés.

– CHAPITRE IV –

EFFET STARK DES TRANSITIONS ENTRE NIVEAUX QUASI DEGENERES

Bien que le calcul de l'effet stark sur les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique ait été développé par de nombreux auteurs (PENNEY [33], GOLDEN et WILSON [34], SCHULMAN et TOWNES [35], STRANDBERG, WENTINK et KYHL [36], .....).

Nous avons du reprendre cette question et considérer plus spécialement le calcul de l'effet stark des transitions faisant intervenir des niveaux quasi dégénérés en |K|

#### A - THEORIE DE L'EFFET STARK

Quand un champ électrique homogène est appliqué à une molécule possédant un moment dipolaire  $\overrightarrow{\mu}$ , l'hamiltonien du système après l'application du champ électrique peut être mis sous la forme :

$$H = H^{O} + E. H^{S}$$

où H<sup>O</sup> représente l'hamiltonien de la toupie asymétrique en absence de champ,

E caractérise le champ électrique appliqué ,

H<sup>S</sup> un opérateur de perturbation propre à la molécule.

1) CAS DES NIVEAUX DISTINCTS

Dans le cas où les niveaux d'énergie de la toupie asymétrique sont tous distincts, la perturbation provoquée par la présence d'un champ électrique, sur les niveaux de rotations peut être considérée comme petite en regard de la distance qui sépare les niveaux. Le calcul de l'effet stark est alors justiciable d'un calcul de perturbation stationnaire.

Dans la base de la toupie asymétrique, l'énergie de rotation s'exprime

 $W^{O} = \langle J, \tau, M \mid H^{O} \mid J, \tau, M \rangle$ 

la correction au premier ordre due à l'effet stark s'exprime

$$\Delta W_{1} = \langle J, \tau, M | E . H^{S} | J, \tau, M \rangle$$

On montre facilement que, pour les touples asymétriques,  $E : H^S$  ne possède pas d'éléments diagonaux. Dans ce cas des niveaux distincts, la correction au premier ordre est donc nulle.

La correction du second ordre s'exprime :

$$\Delta W_{2} = \sum_{J',\tau',M'} \frac{\langle J,\tau,M | E,H^{S} | J',\tau',M' \rangle \langle J',\tau',M' | E,H^{S} | J,\tau,M \rangle}{W_{0}(J,\tau,M) - W_{0}(J',\tau',M')}$$

le symbôle  $\Sigma'$  indique que la sommation ne s'étend qu'aux éléments pour lesquels J,  $\tau$ , M  $\neq$  J',  $\tau'$ , M'.

## 2) CAS DES NIVEAUX QUASI DEGENERES

Afin de simplifier les calculs de perturbations dans le cas où H<sup>O</sup> possède des valeurs propres dégénérées, VAN VLECK [37] à imaginé de soumettre H à une transforma-

Le hamiltonien transformé s'écrit :

$$H' = U \cdot H \cdot U^{-1}$$

où U est une matrice unitaire

$$U = e^{iES} = I + iES - \frac{1}{2}E^{2}S^{2} - \frac{i\lambda^{3}S^{3}}{6} \dots$$

s est un opérateur hérmitique a priori arbitraire

$$H' = e^{i E S} \cdot H \cdot e^{-i E S}$$

Si l'on souhaite un degré d'approximation correspondant aux termes quadratiques, H' peut être mis sous la forme :

$$H' = (I + i \varepsilon s - \frac{1}{2} \varepsilon^{2} s^{2} + ...) (H^{0} + \varepsilon H^{S}) (I - i \varepsilon s - \frac{1}{2} \varepsilon^{2} s^{2} + ....)$$
$$= H^{0} + \varepsilon [H^{S} + i (s \cdot H^{0} - H^{0} \cdot s)] + \varepsilon^{2} [i (s \cdot H^{S} - H^{S} \cdot s) + s \cdot H^{0} \cdot s - \frac{1}{2} (H^{0} \cdot s^{2} + s^{2} \cdot H^{0})]$$

Afin de donner à H' une forme plus simple que celle de H nous choisirons s telle que s .  $H^0 - H^0$  .  $s = i \cdot H^S$  . Cela revient à définir s tel que :

$$s_{ij} = \frac{-i H_{ij}^{S}}{W_{i}^{o} - W_{j}^{o}}$$
 pour  $W_{i}^{o}$  distinct de  $W_{j}^{o}$ 

$$s_{ij} = 0$$
 pour  $W_i^o$  voisin de  $W_j^o$ 

Les  $W_i^o$  représentent les éléments diagonaux non nuls de  $H_o$ 

Le i j<sup>ième</sup> élément de la correction du premier ordre s'écrit :

$$H_{ij}^{(1)} = E \left(H_{ij}^{S} + i \sum_{k} s_{ik} \cdot H_{Kj}^{O} - H_{ik}^{O} s_{kj}\right)$$

comme  $H^{O}$  est diagonal, l'expression de  $H_{i,j}^{(1)}$  se réduit à :

$$H_{ij}^{(1)} = E [H_{ij}^{S} + i(s_{ij} W_{j}^{O} - W_{i}^{O} s_{ij})]$$
  
= E [H\_{ij}^{S} + i s\_{ij} (W\_{j}^{O} - W\_{i}^{O})]

ordre pour des niveaux distincts

$$H_{ij}^{(1)} = E \left[ H_{ij}^{S} - \frac{H_{ij}^{S}}{W_{i}^{O} - W_{j}^{O}} (W_{j}^{O} - W_{i}^{O}) \right]$$

$$H_{ij}^{(1)} = 0$$

Pour des niveaux quasi dégénérés cette correction s'exprime :

$$H_{ij}^{(1)} = E \cdot H_{ij}^{S}$$

Le ij ième élément de la correction du second ordre s'écrit :

$$H_{ij}^{(2)} = E^2 \left[ i \sum_{K} (s_{iK} \cdot H_{Kj}^S - H_{iK}^S s_{j}) + \sum_{K,m} (s_{iK} H_{Km}^O s_{mj} - \frac{1}{2} H_{iK}^O s_{Km} s_{mj} \right]$$

$$-\frac{1}{2} s_{j\kappa} s_{\kappa m} H^{0}_{m j}$$

la matrice de H<sup>O</sup> est diagonale

$$H_{ij}^{(2)} = E^{2} \left[ \sum_{\kappa} s_{i\kappa} W_{\kappa}^{O} s_{\kappa j} - \frac{1}{2} s_{i\kappa} s_{\kappa j} W_{j}^{O} - \frac{1}{2} W_{i}^{O} s_{i\kappa} s_{\kappa j} + i \left( s_{i\kappa} H_{\kappa j}^{S} - H_{i\kappa}^{S} s_{\kappa j} \right) \right]$$

Si l'on tient compte de la définition de s ,  $H^{(2)}$  s'exprime :

$$H_{ij}^{(2)} = E^{2} \cdot \sum_{\kappa}' \left[ \frac{-H_{i\kappa}^{s} W_{\kappa}^{o} H_{\kappa j}^{s}}{(W_{i}^{o} - W_{i}^{o})(W_{\kappa}^{o} - W_{j}^{o})} + \frac{1}{2} \frac{H_{i\kappa}^{s} H_{\kappa j}^{s}(W_{j}^{o} + W_{i}^{o})}{(W_{i}^{o} - W_{i}^{o})(W_{\kappa}^{o} - W_{j}^{o})} + \frac{H_{i\kappa}^{s} H_{\kappa j}^{s}}{W_{i}^{o} - W_{i}^{o}} - \frac{H_{i\kappa}^{s} H_{\kappa j}^{s}}{W_{\kappa}^{o} - W_{j}^{o}} \right]$$

Le symbole  $\Sigma'$  indique que la sommation est faite sur tous les termes pour lesquels le dénominateur n'est pas voisin de zéro.

L'expression de H<sup>(2)</sup> peut être simplifiée i j

$$H_{ij}^{(2)} = E^{2} \sum_{\kappa}' \frac{H_{i\kappa}^{s} H_{\kappa j}^{s}}{(W_{i}^{o} - W_{\kappa}^{o})(W_{\kappa}^{o} - W_{j}^{o})} (-W_{\kappa}^{o} + \frac{1}{2} W_{j}^{o} + \frac{1}{2} W_{i}^{o} + W_{\kappa}^{o} - W_{j}^{o} - W_{i}^{o} - W_{\kappa}^{o})$$

$$H_{ij}^{(2)} = \frac{1}{2} E^2 \sum_{\kappa}' \frac{H_{i\kappa}^{s} H_{\kappa j}^{s}}{(W^{o} - W^{o})} + \frac{H_{i\kappa}^{s} H_{\kappa j}^{s}}{(W^{o} - W^{o})}_{j \kappa}$$

Les éléments non diagonaux connectant des niveaux distincts peuvent être négligés puisque la transformation unitaire les a réduit au second ordre et, qu'ils ne contribuerons donc pas à l'énergie avant le quatrième ordre.

Dans le cas des niveaux distincts la correction du second ordre peut donc s'écrire :

$$H_{i\,i}^{(2)} = E^{2} \sum_{\kappa}' \frac{H_{i\,\kappa}^{S} H_{\kappa\,i}^{S}}{W_{i}^{O} - W_{i}^{O}}$$

On peut remarquer qu'avec cette définition de s l'application de la transformation conduit à une contribution de la perturbation stark identique à celle définie dans le paragraphe précédent pour les niveaux distincts.

Dans l'hypothèse où l'on ne considère que deux niveaux quasi dégénérés ( doublets  $\kappa$  ), le calcul de la perturbation provoquée par l'effet stark nous conduit à la résolution du système d'équations :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ii} &- \mathsf{W} & \mathcal{H}_{ij} \\ & & \\ \mathcal{H}_{ji} & \mathcal{H}_{jj} - \mathsf{W} \end{aligned} = \mathbf{0}$$

avec  $\mathcal{H}_{ii} = W_{ii}^{o} + H_{ii}^{(1)} + H_{ii}^{(2)}$ 

et  $\mathcal{H}_{ij} = H_{ij}^{(1)} + H_{ij}^{(2)}$ 

Les solutions seront du type :

$$2W = \mathcal{H}_{ii} + \mathcal{H}_{jj} \pm [(\mathcal{H}_{ii} - \mathcal{H}_{jj})^2 + 4|\mathcal{H}_{ij}|^2]^{1/2}$$

## B - CALCUL DE L'EFFET STARK SUR DES NIVEAUX QUASI DEGENERES

> 1) ELEMENTS DE MATRICE H<sup>(1)</sup> et H<sup>(1)</sup> ij

L'hamiltonien de perturbation est défini par :

$$\mathsf{E} \cdot \mathsf{H}^{\mathsf{S}} = - \stackrel{\rightarrow}{\mu} \cdot \stackrel{\rightarrow}{\mathsf{E}}$$

Dans l'utilisation classique des spectromètres du type HUGUES et WILSON [39], la direction du champ statique qui est parallèle à celle du champ électromagnétique de rayonnement, défini une direction fixe GZ.

Les éléments de matrice de  $\mu_Z$  non nuls (cf Chapître I et III) sont ceux qui vérifient les règles de sélection M = M';  $J' = J, J \pm 1$ ; et, dans la notation de Mulliken

$$\begin{array}{ccc} \mu_{a} & ee \leftrightarrow eo\\ oe \leftrightarrow oo \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \mu_{b} & ee \leftrightarrow oo\\ oe \leftrightarrow eo \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \mu_{c} & ee \leftrightarrow oe\\ eo \leftrightarrow oo \end{array}$$

Il n'y a pas d'éléments de matrice couplant des états appartement à une même représentation , aussi

$$\mathbf{H}_{\mathbf{i}\mathbf{i}}^{(1)} = \mathbf{E} \quad < \mathbf{J}, \tau, \mathbf{M} + \boldsymbol{\mu}_{\mathbf{Z}} + \mathbf{J}, \tau, \mathbf{M} > = 0$$

H<sup>(1)</sup> peut être exprimé en fonction des cosinus directeurs i j

$$\begin{aligned} H_{ij}^{(1)} &= E \sum_{g} \mu_{g} < J, \tau, M \mid \Phi_{Z|G} \mid J', \tau', M > \\ &= E \sum_{g} \mu_{g} < J \parallel \lambda \parallel J' > < J \qquad \qquad |\Im^{A} \mid J' = K + |\Im^{A} \mid$$

Les niveaux quasi dégénérés qui nous intéressent, sont caractérisés par :

J' = J let  $K'_{-1} = K_{-1}$  ou  $K'_{1} = K_{1}$ 

En tenant compte de la valeur des éléments  $< J \parallel \lambda \parallel J' > et < J \otimes (U_2 \mid J' \land M > (cf Chapître III)) les éléments de matrice <math>H_{i,j}^{(1)}$  se présentent sous la forme :

$$H_{ij}^{(1)} = E \underset{g}{\gg} \mu_{g} \frac{2M}{4J(J+1)} < J_{K_{-1},K_{1}} = \frac{\Phi^{A}}{2g} |J_{K_{1}}|_{ij} >$$

Des niveaux quasi dégénérée de même  $K_{-,1}$  sont carectérisés par des représentations A, B<sub>a</sub> ou B<sub>b</sub>, B<sub>c</sub> ; les éléments non nuis de  $H_{i,j}^{(r)}$  sont alors

$$H_{ij}^{(1)} = E \cdot \mu_{e} \cdot \frac{2M}{4J(J+1)} < J_{K-1} \cdot K_{1} + \frac{\Phi^{A}}{2a} + J_{K-2} \cdot K_{1} >$$

Des niveaux quasi dégénérés de même  $K_1$  sont caractérisés par des représentations A, B<sub>c</sub> ou B<sub>a</sub>, B<sub>c</sub>; les éléments non nuls de  $H_{ij}^{(1)}$  s'expriment alors :

$$H_{ij}^{(1)} = E \cdot \mu_{c} \cdot \frac{2M}{4J(J+1)} < J_{K-1}, K_{1} + \mu_{zc}^{A} + J_{K'-1}, K_{1} >$$

2) ELEMENTS DE MATRICE DE  $H_{i\,i}^{(2)}$  et  $H_{i\,j}^{(2)}$ 

Les éléments diagonaux du second ordre s'expriment :

$$\begin{aligned} H_{i\,i}^{(2)} &= E^{2} \quad \sum_{K}' \quad \frac{H_{i\,K}^{S} \quad H_{K\,i}^{S}}{W^{O} - W^{O}_{K}} \\ &= E^{2} \quad \sum_{g} \quad \mu_{g}^{2} \quad \sum_{J', \tau'}' \quad \frac{| < J, \tau, M | \oplus_{Z,g} | J', \tau', M > |^{2}}{W^{O}_{J, \tau} - W^{O}_{J', \tau'}} \\ &= E^{2} \quad \sum_{g} \quad \mu_{g}^{2} \quad \sum_{J', \tau'}' \quad \frac{| < J || \lambda || J' > |^{2} | < J, \tau + \bigoplus_{Z,g}^{A} | J, \tau' > |^{2} | < J M | U_{Z} | J' M > |^{2}}{W^{O}_{J, \tau} - W^{O}_{J, \tau'}} \end{aligned}$$

Si l'on somme par rapport à  $\,J\,$  en tenant compte des valeurs de  $\,<\,J\,\parallel\,\lambda\,\parallel\,J'\,>\,$  et  $\,<\,J\,M\mid\,U_z\,\mid\,J'\,M\,>\,$ 

$$H_{i\,i}^{(2)} = E^{2} \sum_{g} \mu_{g}^{2} \left[ \frac{J^{2} - M^{2}}{4 J^{2} (4 J^{2} - 1)} \sum_{\tau'}^{\tau'} \frac{|\langle J, \tau | \psi_{Z}^{A} g | J - 1, \tau' \rangle|^{2}}{W_{J, \tau}^{O} - W_{J-1, \tau'}^{O}} + \frac{M^{2}}{4 J^{2} (J + 1)^{2}} \sum_{\tau' \neq \tau}^{\tau'} \frac{|\langle J, \tau | \psi_{Z}^{A} g | J, \tau' \rangle|^{2}}{W_{J, \tau}^{O} - W_{J, \tau'}^{O}}$$

+ 
$$\frac{(J+1)^2 - M^2}{4(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \sum_{\tau'}^{\tau'} \frac{|\langle J, \tau | \Psi_{Zg}^A | J+1, \tau' \rangle|^2}{W_{J,\tau}^0 - W_{J,\tau'}^0} ]$$

Les éléments non diagonaux  $H_{ij}^{(2)}$  sont de la forme :

$$H_{ij}^{(2)} = \frac{1}{2} E^2 \sum_{\kappa} H_{i\kappa}^{s} H_{\kappa j}^{s} \left[ \frac{1}{W_{i}^{o} - W_{i}^{o}} + \frac{1}{W_{i}^{o} - W_{i}^{o}} \right]$$

soit encore :

$$H_{ij}^{(2)} = \frac{1}{2} E^2 \sum_{J'', \tau''} \sum_{g', g''} \mu_{g'} \mu_{g''} < J, \tau, M | \oplus_{Z g'} J'', \tau'', M > < J'', \tau'', M | \oplus_{Z g''} J', \tau'', M >$$

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{W_{j,\tau}^{o} - W_{j,\tau''}^{o}} + \frac{1}{W_{j,\tau'}^{o} - W_{j,\tau''}^{o}} \end{bmatrix}$$

Deux états  $|i\rangle$  et  $|j\rangle$ , caractérisés par J' = J et  $K'_{-1} = K_{-1}$ , appartiennent respectivement aux représentations irréductibles A et B<sub>a</sub> ou B<sub>b</sub> et B<sub>c</sub>; le produit  $\Psi_{Z g'}$ ,  $\Psi_{Z g''}$  doit alors obligatoirement appartenir à la représentation B<sub>a</sub>. Cela se traduit par  $g' \neq g'' \neq a$ .

Si les deux états sont du type J' = J;  $K'_1 = K_1$ , des considérations analogues conduisent à la relation  $g' \neq g'' \neq c$ .

Des niveaux de même  $K_{-1}$  sont dégénérés pour la toupie symétrique limite  $\kappa = -1$ , cela suggère l'utilisation de la représentation  $I^r$  où, la correspondance a = z. - 56 -

Les produits croisés sont alors du type  $\langle J, \tau, M \rangle \oplus_{ZX} | J'', \tau'', M \rangle \langle J'', \tau'', M \rangle$  $\langle J'', \tau'', M \rangle \oplus_{ZY} | J', \tau', M \rangle$  dont, l'un des termes est réel l'autre imaginaire ( cf. Appendice II ).

Un raisonnement analogue conduit à un résultat identique pour des niveaux quasi dégénérés en  $K_1$ . En conséquence, les termes  $H_{ij}^{(2)}$  ne contribuent pas au calcul de l'effet stark sur des niveaux quasi dégénérés en |K|.

3) CALCUL DE L'EFFET STARK

En présence d'un champ électiostatique l'énergie des niveaux quasi dégénérés est donnée par la relation :

$$2 W = \mathcal{H}_{ii} + \mathcal{H}_{jj} \pm \left\{ (\mathcal{H}_{ii} - \mathcal{H}_{jj})^2 + 4 |\mathcal{H}_{ij}|^2 \right\}^{1/2}$$

avec :

$$\mathcal{H}_{i i} = W_i^{O} + H_{i i}^{(2)}$$
$$\mathcal{H}_{i j} = H_{i j}^{(1)}$$

Deux cas extrêmes peuvent être considérés

 $\mathcal{H}_{ii} = \mathcal{H}_{jj} \gg \mathcal{H}_{ij}$  en présence d'un champ statique, l'énergie

des niveaux peut être développée sous la forme :

$$W_{i} = W_{i}^{O} + H_{ii}^{(2)} + \frac{\left[H_{ij}^{(1)}\right]^{2}}{\left(W_{i}^{O} - W_{i}^{O}\right) + \left(H_{ij}^{(2)} - H_{ij}^{(2)}\right)} + \dots$$

$$W_{j} = W_{j}^{O} + H_{jj}^{2} - \frac{\left[H_{ij}^{(1)}\right]^{2}}{\left(W_{j}^{O} - W_{j}^{O}\right) + \left(H_{ij}^{(2)} - H_{jj}^{(2)}\right)} + \dots$$

Les niveaux W et W sont alors fonction du carré du champ électrostatique. L'effet stark est quadratique.

 $\mathcal{H}_{i \, j} \gg \mathcal{H}_{i \, i} - \mathcal{H}_{j \, j}$  l'expression de W peut alors être développée sous la forme :

$$W = \frac{W^{0} + W^{0}}{2} \pm |H_{j}^{(1)}| + \dots$$

L'effet stark est alors linéaire en fonction du champ électrique statique.

L'étude de ces cas extrêmes permet d'établir une représentation schématique des niveaux d'énergie en fonction du champ statique appliqué [ Figure 32 ].



#### C - EFFET STARK SUR LES TRANSITIONS ENTRE NIVEAUX QUASI DEGENERES

1) EFFET STARK LINEAIRE

·--- , --- , --- , --- , --- , --- , --- , --- , --- , --- , --- , --- , --- , --- , --- , --- , --- , --- , --- ,

Pour les transitions faisant intervenir des niveaux dégénérés en |K| l'effet stark peut être développé sous la forme :

$$f_{s} = f_{o} \pm \mu_{z} \in \left[\frac{2M}{4J(J+1)} | \leq J_{K_{-1}}, K_{1} | \Phi_{Zz}^{A} | J_{K'_{-1}}, K'_{1} \rangle | \pm \frac{2M}{4J^{*}(J^{*}+1)} | \dots \right]$$

Avec z = a pour des niveaux quasi dégénérés en  $K_{-1}$ , z = c pour des niveaux quasi dégénérés en  $K_1$ ;  $J^+ = J$  pour les transitions de type Q,  $J^+ = J + 1$  pour les transitions de type R. L'exemple de SOF<sub>2</sub> montre l'aspect caractéristique des figures d'absorption en présence de champ lorsque l'effet stark est linéaire, pour les transitions confondues de type <sup>a</sup>R définies par  $5_{05} \rightarrow 6_{06}$  et  $5_{15} \rightarrow 6_{16}$  [Figure 33].

Le caractère linéaire de la quantité ( $f_s - f_0$ ) en fonction du champ électrique, pour des valeurs de M différentes, apparaît dans la figure [Figure 34].

Les éléments  $< J_{K_{-1}}, K_1 \stackrel{|\Phi^A|}{Z_z} | J_{K'_{-1}}, K'_1 > peuvent être mis sous$ 

 $\text{Ia forme} < J_{K_{-1}, K_1} | T^{-1} X^{-1} \Psi_{Zz} X T | J_{K'_{-1}, K'_1} > \text{où X et T sont les}$ 

transformations qui permettent le passage de la base de la toupie symétrique à celle de la toupie asymétrique et , < J, K  $| \Psi_{Zz} | J, K \rangle = 2 K$ .

Le tableau [T. 13] montre que pour des valeurs de J élevées, l'approximation de la toupie symétrique fournit une bonne estimation de la quantité  $| < J_{K_{-1}}, K_{1}$  $| \Phi_{Zz}^{A} | J_{K'_{-1}}, K_{1} > |$  lorsque les niveaux  $J_{K_{-1}}, K_{1}$  et  $J_{K'_{-1}}, K_{1}$  sont dégénérés.

	κ = - 1		$\kappa = -0,6$		κ = 0	
	valeurs calculées	2 K	valeurs calculées	2 K	valeurs calculées	2 K
$< 10_{65}   P^{A}_{Za}   10_{64} >$	12	12	11,83	12		
$< 20_{165}$ $ $ $20_{164}$ $>$ $Z_a$ $ $ $20_{164}$ $>$	32	32	31,91	32	31,15	32
$< 30_{265}   {}^{\odot}_{Za}^{A}   30_{264} >$	52	52	51,93	52	51,28	52



Fig: 33



Fig: 34

$$f_s - f_o \simeq \pm \mu_z \in \frac{M(2K+1)}{J(J+1)} \pm \dots$$

lorsque les transitions sont de type Q

$$f_s - f_o \simeq \pm \mu_z \in \frac{M}{J(J+1)} \pm \dots$$

$$f_s - f_o \simeq \pm \mu_z \in \frac{M}{J(J+1)(J+2)} |2|K| - J | \pm \dots$$

lorsque les transitions sont de type R.

$$f_s - f_o \simeq \pm \mu_z \in \frac{M}{J+1} | \frac{K}{J} + \frac{K+1}{J+2} | \pm \dots$$

L'effet stark, sur les transitions entre niveaux quasi dégénérés, décroît lorsque J augmente.

### 2) EFFET STARK QUADRATIQUE

-----

Deux cas peuvent être distingués :

a) Les éléments de matrice, du moment dipolaire, couplant les niveaux quasi dégénérés sont nuls ( $H_{ij}^{(1)} = 0$ ); cela suppose  $\mu_z = 0$  avec la correspondance z = a ou c lorsque les niveaux dégénérés sont respectivement de même  $K_{-1}$  ou même  $K_1$ 

La correction sur un niveau s'exprime alors :

$$W_i = W_i^0 + H_{ii}^{(2)}$$

$$H_{ii}^{(2)} = E^{2} \sum_{g \neq z} \mu_{g}^{2} \left[ \frac{J^{2} - M^{2}}{4 J^{2} (4 J^{2} - 1)} \sum_{\tau'}^{\Sigma'} \frac{|\langle J, \tau + \Psi_{Zg}^{A} | J - 1, \tau' \rangle|^{2}}{W_{J\tau}^{O} - W_{J-1,\tau'}^{O}} \right]$$

$$+ \frac{M^{2}}{4 J^{2} (J + 1)^{2}} \sum_{\tau' \neq \tau}^{\Sigma'} \frac{|\langle J, \tau + \Psi_{Zg}^{A} | J, \tau' \rangle|^{2}}{W_{J\tau}^{O} - W_{J\tau'}^{O}}$$

$$+ \frac{(J + 1)^{2} - M^{2}}{4 (J + 1)^{2} (2 J + 1) (2 J + 3)} \sum_{\tau'}^{\Sigma'} \frac{|\langle J, \tau + \Psi_{Zg}^{A} | J, \tau' \rangle|^{2}}{W_{J\tau}^{O} - W_{J\tau'}^{O}}$$

La transition considérée qui appartient obligatoirement au groupe III ( cf. Chapître I - B - 2 ) est du type  $\Delta$  K\_{-1} = 1 .

En limitant le calcul aux éléments  $| < J, K_{-1}, K_1 | \Psi_{2g}^A | J^+, K'_{-1}, K'_1 > |^2$ les plus importants pour lesquels  $K'_{-1} = K_{-1} \pm 1$ , l'effet stark sur la transition peut être développé sous la forme :

$$f_{s} - f_{o} = E^{2} \frac{J^{2} - M^{2}}{4 J^{2} (4 J^{2} - 1)} (\mu_{b}^{2} + \mu_{c}^{2}) \left\{ \frac{|\langle J, K+1, ... | P_{Zg}^{A}| J-1, K, ... \rangle|^{2}}{W^{O}_{J, K+1, ... - J-1, K, ... - J-1, K, ... - U^{O}_{J-1, K, ... - J-1, K-1, ... - J-1, K-1, ... - W^{O}_{J, K, ... - J-1, K, ... - J-1, K-1, ... - U^{O}_{J, K, ... - J-1, K-1, ... - J-1, K-1, ... - U^{O}_{J, K+1, ... - J-1, K-1, ... - J-1, K-1, ... - U^{O}_{J, K-1, K-1, ... - J-1, K-1, ... - U^{O}_{J, K-1, K-1, ... - J-1, K-1, ... - U^{O}_{J, K-1, K-1, ... - J-1, K-1, ... - U^{O}_{J, K-1, K-1, ... - J-1, K-1, ... - U^{O}_{J, K-1, ... - U^{O}_{J, K-1, ... - U^{O}_{J, K-1, K-1, ... - U^{O}_{J$$

et

$$+ E^{2} \frac{M^{2}}{4 J^{2} (J+1)^{2}} (\mu_{b}^{2} + \mu_{c}^{2}) \left\{ \frac{|\langle J, K+1, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J, K, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K}^{0}} - \frac{|\langle J, K, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J, K+1, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K-1}^{0}} + \frac{|\langle J, K+1, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J, K+2, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K+1}^{0}} - \frac{|\langle J, K, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J, K+1, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K+1}^{0}} \right\}$$

$$+ E^{2} \frac{(J+1)^{2} - M^{2}}{4(J+1)^{2} (2J+1) (2J+3)} (\mu_{b}^{2} + \mu_{c}^{2}) \left\{ \frac{|\langle J, K+1, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J+1, K, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K+1}^{0}} - \frac{|\langle J, K, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J+1, K+1, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K+1}^{0}} - \frac{|\langle J, K, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J+1, K+1, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K+1}^{0}} + \frac{|\langle J, K+1, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J+1, K+2, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K+1}^{0}} - \frac{|\langle J, K, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J+1, K+1, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K+1}^{0}} - \frac{|\langle J, K, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J+1, K+1, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K+1}^{0}} - \frac{|\langle J, K, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J+1, K+2, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K}^{0} - W_{J, K+1}^{0}} + \frac{|\langle J, K+1, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J+1, K+2, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K+1}^{0}} - \frac{|\langle J, K, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J+1, K+2, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K}^{0} - W_{J, K+1}^{0}} + \frac{|\langle J, K+1, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J+1, K+2, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K+1}^{0} - \frac{|\langle J, K, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J+1, K+2, ... \rangle|^{2}}{W_{J, K+1}^{0} - W_{J, K+1}^{0} - \frac{|\langle J, K, ... | \Psi_{Zg}^{A}| J+1, K+2, ... \rangle|^{2}}}$$

Si l'on admet que pour des niveaux dégénérés en |K| les éléments de matrice  $\langle J, K, . | P_{Zg}^{A} | J', K \pm 1, . \rangle$  peuvent être estimés par les valeurs des éléments correspondant de la toupie symétrique, il est facile de montrer que lorsque J augmente la quantité  $f_{s} - f_{o}$  tend rapidement vers zéro.

Des considérations analogues permettant d'étendre ces résultats à toutes les transitions faisant intervenir des niveaux dégénérés en |K|.

Afin d'illustrer ces résultats [Figure 35 et 36 ] nous avons considéré un doublet <sup>b</sup>R du spectre de SOC $\ell_{35}$  C $\ell_{35}$  et le doublet correspondant du spectre de SOC $\ell_{35}$  C $\ell_{37}$ .

Pour SOC  $\ell_{35}$  C  $\ell_{35}$  ( $\mu_a = 0$ ) seule l'application d'un champ statique important provoque un déplacement, de certaines composantes, supérieur à la demi largeur de raie.

Pour SOC&<sub>35</sub> C&<sub>37</sub> la très faible composante  $\mu_a$ , provenant de la disymétrie provoquée par la substitution isotopiqueé suffit à produire un effet stark linéaire qui masque complètement les effets quadratiques.



Fig: 35



$$SO_2 C|_{35} C|_{37}$$
  
TRANSITION  $\Delta J_{\pm}1$   
9 9.1 88.0  
9 9.0 88.1  $\begin{cases} 60 \ 911, 70 \ MHz \end{cases}$   
 $\mu_{b} \simeq 1,8 \ debye$   
 $\mu_{a} \simeq 0,05 \ debye \end{cases}$ 

Fig: 36



Il est à remarquer que l'exemple considéré fait intervenir des valeurs de J assez faibles ; pour des transitions de J élevées faisant intervenir des couples de niveaux dégénérés, la correction liée aux termes  $H_{j,j}^2$  est inférieure à la demi largeur de raie pour un champ statique appliqué de 3 000 V/cm.

b ) Les niveaux quasi dégénérés sont couplés par un élément de matrice  $H_{i\,j}^{(1)}~\ll W_{i}^{0}-W_{j}^{0}$  .

En absence de champ statique la figure d'absorption présente l'allure caractéristique des doublets et quadruplets définis dans le premier chapître.

Le schéma [Figure 37] représente les transitions  $\Delta J = 0$  entre deux couples de niveaux caractérisés par des mêmes valeurs de K<sub>-1</sub>



[Figure 37]

La correction d'effet stark sur un niveau peut s'écrire

$$W_{J, K} = W_{J, K}^{O} + H_{i, i}^{(2)} \pm \frac{[H_{i, j}^{(1)}]^{2}}{\Delta W(J, K) + H_{i, i}^{(2)} - H_{j, j}^{2}}$$

le signe + correspond aux niveaux de symétrie paire ; le signe - aux niveaux de symétrie impaire.

Dans l'étude des transitions entre niveaux de J-élevés, les termes  $H_{jj}^{(2)}$  et  $H_{jj}^{(2)}$  peuvent être négligés. L'effet stark sur les différentes transitions i i jj constituant le multiplets s'exprime :

<sup>b, e</sup> 
$$\Omega_{1, -1}$$
  $f_s - f_o = \frac{\left[H_{i^* j^*}^{(1)}\right]^2}{\Delta W(J, K+1)} - \frac{\left[H_{i^* j^*}^{(1)}\right]^2}{\Delta W(J, K+1)}$ 

<sup>b, o</sup> Q<sub>1, -1</sub> 
$$f_s - f_o = \frac{\left[H_{j^* j^*}^{(1)}\right]^2}{\Delta W(J, K+1)} - \frac{\left[H_{j^* j^*}^{(1)}\right]^2}{\Delta W(J, K)}$$

c, e 
$$Q_{1,0}$$
  $f_s - f_o = -\left[\frac{(H^{(1)})^2}{\Delta W(J,K+1)} + \frac{(H^{(1)})^2}{\Delta W(J,K)}\right]$ 

<sup>c, o</sup> Q <sub>1, -2</sub> 
$$f_s - f_o = \left[\frac{(H^{(1)})^2}{\Delta W(J, K+1)} + \frac{(H^{(1)})^2}{\Delta W(J, K)}\right]$$

Ces expressions conduisent au schéma | Figure 38 ] caractérisant la figure

d'absorption en absence et présence de champ, lorsque les différentes transitions sont groupées en quadruplets.



[Figure 38]

L'effet stark sur une transition peut être développé en exprimant les éléments  $H_{ij}^{(1)}$ 

$$f_{s} - f_{o} = \pm \mu_{z}^{2} \cdot E^{2} \left[ \frac{|\langle J, K_{-1}, K_{1} | \oplus_{Zz}^{A} | J, K_{-1}', K_{1} \rangle|^{2}}{W_{JK_{-1}', K_{1}}^{o} - W_{JK_{-1}', K_{1}'}^{o}} \pm \frac{|\langle J^{*}K_{-1}^{*}, K_{1}^{*} | \oplus_{Zz}^{A} | J^{*}K_{-1}^{*}, K_{1}^{*} \rangle|^{2}}{W_{J}^{o} - W_{J}^{o}K_{-1}^{*}, K_{1}^{*}} \right]$$

avec la correspondance z=a~ ou c ~ lorsque les niveaux quasi dégénérés sont de même  $K_{\pm,1}$  ou même  $K_{\pm,1}$  .

Les figures [ 39 - 40 ] donnent l'illustration d'un effet stark quadratique correspondant à l'une des transitions d'un doublet  ${}^{b}$ Q du spectre de SOC $\ell_{35}$  C $\ell_{37}$ .

# D - INTENSITE DES TRANSITIONS EN PRESENCE D'UN CHAMP STATIQUE

*I )* Dans l'hypothèse triviale où les éléments de matrice du dipole qui couplent les niveaux dégénérés sont nuls ou, lorsque les niveaux sont distincts ; un vecteur d'état en présence de champ peut être défini par la relation

$$| A_{i}(E) > = U | A_{i}^{O} >$$

U est la transformation unitaire définie en début de chapître  $|A_i^0 >$  représente un état non perturbé par l'application d'un champ statique.

$$|A_{i}(E) > \simeq |A_{i}^{o} > + \sum_{n}' E \frac{\langle A_{i}^{o} | \mu_{Z} | A_{n}^{o} \rangle}{W_{i}^{o} - W_{n}^{o}} = A_{n}^{o} >$$





 $SO_2 \ Cl_{35} \ Cl_{37}$ 48.21.27. \_ 48.20.28.  $f_0 = 50000,67 \ MHz$ 



Figure: 40

La probabilité de transition entre deux états  $+A_{j}$  (E) > et  $+A_{j}$  (E) > dépend de l'élément de matrice :

$$| < A_{i} (E) | \mu_{Z} | A_{j} (E) > | = | < A_{i}^{o} | \mu_{Z} | A_{j}^{o} > | + E \sum_{n}' | < A_{i}^{o} | \mu_{Z} | A_{n}^{o} > | | < A_{j}^{o} | \mu_{Z} | A_{n}^{o} > |$$

$$\cdot [\frac{1}{W_{i}^{o} - W_{n}^{o}} + \frac{1}{W_{j}^{o} - W_{n}^{o}}]$$

$$+ E^{2} \sum_{n \neq i} \sum_{n' \neq j \text{ et } n' \neq j \text{ et } n'} \frac{< A_{n}^{o} | \mu_{Z} | A_{i}^{o} > < A_{j}^{o} | \mu_{Z} | A_{n'}^{o} > < A_{n}^{o} | \mu_{Z} | A_{n'}^{o} > }{(W_{i}^{o} - W_{n}^{o}) (W_{i}^{o} - W_{n'}^{o})}$$

Dans l'étude des transitions autorisées  $\langle A_i^o | \mu_Z | A_j^o \rangle \neq 0$  l'intensité qui est proportionnelle à la quantité  $|\langle A_i^o | \mu_Z | A_j^o \rangle|^2$ , est très peu perturbée par l'application d'un champ statique. Dans l'approximation où l'on néglige les termes qui dépendent du champ statique, il est facile de montrer que l'intensité des transitions en présence de champ peut être développée sous la forme :

$$I_M \simeq P M^2$$
 pour les transitions de type Q ( $\Delta J = 0$ )  
 $I_M \simeq Q (J^{*2} - M^2)$  pour les transitions de type R ( $\Delta J = 1$ ).

Lorsque les transitions sont interdites  $< A_i^o + \mu_Z + A_j^o >= 0$ , il faut remarquer que la probabilité de transition en présence de champ statique n'est pas forcément nulle, mais la faible valeur des coefficients d'absorption correspondant à ces transitions en rend généralement la mise en évidence expérimentale impossible.

 2 / Dans l'hypothèse où les niveaux quasi dégénérés sont connectés par des éléments de matrice non nuls, le développement précédent n'est plus valable.

Si  $|A_k^o > et |A_\ell^o > caractérisent deux états dont les valeurs propres$  $<math>W_k^o$  et  $W_\ell^o$  sont quasi dégénérées, en présence d'un champ statique chaque état sera défini par une combinaison linéaire d'états non perturbés.

$$|1\rangle = a |A_{k}^{o}\rangle + b |A_{\ell}^{o}\rangle$$
$$|2\rangle = c |A_{k}^{o}\rangle + d |A_{\ell}^{o}\rangle$$

Les coefficients de la transformation doivent vérifier les conditions d'orthogonalité et de normes celà se traduit par les équations :

> $a a^* + b b^* = 1$   $c c^* + d d^* = 1$  $a^* c + b^* d = 0$  a d - b c = 1

d'où les relations  $c = -b^*$   $d = a^*$ 

$$|1\rangle = a |A_{k}^{0}\rangle + b |A_{\ell}^{0}\rangle$$
  
 $|2\rangle = -b^{*}|A_{k}^{0}\rangle + a^{*}|A_{\ell}^{0}\rangle$ 

avec

$$a = \left[\frac{E \cdot H_{k \ell}^{s}}{2 \mid E \cdot H_{k \ell}^{s} \mid} \left(1 + \frac{\delta}{\sqrt{\delta^{2} + 4 \mid E \mid H_{k \ell}^{s} \mid^{2}}}\right]^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$b = \left[\frac{E \cdot H_{\ell k}^{s}}{2 | E \cdot H_{k \ell}^{s}|} \left(1 - \frac{\delta}{\sqrt{\delta^{2} + 4 | E + H_{k \ell}^{s}|^{2}}}\right)\right]^{1/2}$$

où  $\delta = W^{O}_{k} - W^{O}_{k}$ 

Les éléments non diagonaux de la perturbation (E.  $H^s_{k,\hat{k}}$  sont du type :

.

$$\mathsf{E}.\,\mathsf{H}^{\mathsf{s}}_{\mathsf{k}}\,\mathfrak{g}\,=\,-\,\mathsf{E}.\,\mu_{\mathsf{z}}\,<\,\mathsf{J},\,\tau\,,\,\mathsf{M}\,|\,\scriptscriptstyle{\mathbb{D}^{\mathsf{A}}_{Z}}\,|\,\mathsf{J},\,\tau\,',\,\mathsf{M}\,{>}\,$$

Les vecteurs  $|J, \tau, M > \text{et } |J, \tau', M > \text{peuvent être définis à partir des combinaisons linéaires <math>|J, \tau, M > = 2^{-1/2}$  [|J, K, M > + |J, -K, M >] et  $|J, \tau', M > = 2^{-1/2}$  [|J, K, M > - |J, -K, M >]; le calcul des éléments  $\langle J, \tau, M | \mathcal{P}_{Zz}^{A} |J, \tau', M >$  montre que ceux-ci doivent être choisi imaginaire pure. En conséquence  $H_{K, R}^{S} = H_{K, R}^{S}$ .

Lorsque l'on considère les transitions entre deux couples de niveaux quasi dégénérés en [K | [Figure 41].

En présence de champ, les différents états seront définis par les relations :



[Figure 41]
La probabilité de transition en présence de champ fait intervenir les éléments de matrice :

$$<1 | \mu_{Z} | 2'>= -a^{*} b'^{*} \mu_{g'} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg'} | A^{o}_{k'}> +b^{*} a'^{*} \mu_{g'} < A^{o}_{\ell} | \psi_{Zg'} | A^{o}_{\ell'}> +a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} < A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{\ell'}> -a^{*} a'^{*} \mu_{g''} | A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | A^{o}_{k} | \psi_{Zg''} | h^{o}_{k} | \psi_$$

$$-b^*b'^*\mu_{g''} < A^0_{\ell} + e_{Zg''} + A^0_{k'} >$$

Si l'on pose 
$$a = i | a | et b = -i | b |$$
 et si l'on admet que lorsque les

niveaux sont quasi dégénérés  $|\langle A_k^{o}|_{\mathcal{Z}g'}|A_{k'}^{o}\rangle + = |\langle A_{\mathfrak{Q}}^{o}|_{\mathcal{Z}g'}|A_{\mathfrak{Q}}^{o}\rangle + et$ 

 $|<\!A^o_k|\stackrel{\scriptscriptstyle D}{\longrightarrow}_{Zg''}|A^o_{\ell'}\!>| = |<\!A^o_\ell|\stackrel{\scriptscriptstyle D}{\longrightarrow}_{Zg''}|A^o_k\!>| \ ; \ \text{en présence de champ les diffé-$ 

rentes probabilités de transitions s'expriment :

$ <1 \mu_{Z} 1'> ^{2} = ( a  a' + b  b' )^{2}\mu_{g'}^{2} $	$  P_{Zg'}   A_{k'}^{o} >  ^{2}$	+ (  a   b'  -  b   a'  ) <sup>2</sup> $\mu_{g''}^2$   < A <sup>o</sup> <sub>k</sub>	
$ \langle 2   \mu_{Z}   2' \rangle ^{2} = ( a   a'  +  b   b' )^{2}$	"	+ $( a  b'  \cdot  b   a' )^2$	"
$ \langle 2   \mu_Z   1' \rangle ^2 = ( a   b'  -  b   a' )^2$	11	+ (  a  a' +  b   b'  ) <sup>2</sup>	"
$ <1 \mu_{Z} 2'> ^{2}=( a  b' - b  a' )^{2}$	п	+ $( a  a' + b  b' )^2$	"

Il est à remarquer que lorsque certaines transitions sont interdites en absence de champ ( $\mu_{g'}$  ou  $\mu_{g''} \equiv 0$ ) l'application d'un champ statique rend possible toutes les transitions. L'exemple de S  $0_2$  C  $\ell_{35}$  C  $\ell_{37}$  ( $\mu_c = 0$ ) permet de caractériser les figures d'absorption en absence ou présence de champ statique [Figure 42].

L'intensité des transitions <sup>«</sup> interdites <sup>»</sup> 2 ou 2' qui est proportionnelle à [ |a| |b'| - |b| |a'| ]<sup>2</sup> passe par un maximum lorsque E .  $\mu_z \parallel < A_k^0 \parallel \frac{\nu}{Z_z} \parallel A_{\ell}^0 > \parallel \simeq \delta$ .



# - CHAPITRE V -

### DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

# A – APPAREILLAGE

Le subotromètre utilisé est du type <sup>«</sup> spectromètre à modulation stark <sup>»</sup> de HUGUES et WILSON [39] ; la figure [ Figure 43 ] en présente un schéma synoptique. Il comporte :

- Les ensembles <sup>«</sup> sources hyperfréquences <sup>»</sup> constitués de klystrons reflex stabilisés en phase par un dispositif à deux étages [40]. La phase du signal issu d'un klystron 8 - 12 GHz est vérouillée sur celle d'un signal obtenu par multiplication de la fréquence d'un oscillateur de référence de type <sup>«</sup> M O S <sup>»</sup>. La fréquence du signal issu de l'oscillateur de référence est définie à 10<sup>-8</sup> près ; elle peut être balayée par l'intermédiaire d'un signal électrique [ T.B.F.] sur une plage de 100 KHz.

La phase du signal issu du klystron H F est vérouillée sur celle du klystron 8 - 12 GHz par l'intermédiaire d'un synchriminateur schomandi du type FDS 30. De telles sources sont susceptibles de fournir un signal hyperfréquence stabilisé en tout point de la gamme 8 - 80 GHz.

Le balayage de la source H F peut être obtenu par déplacement de la fréquence intermédiaire du synchriminateur FDS 30, ou par tirage de la fréquence de l'étalon M.O.S.; les deux procédés permettent des balayages qui peuvent respectivement atteindre une amplitude de l'ordre de 3 MHz et 20 MHz autour de la fréquence de stabilisation.

Le repérage en fréquence est obtenu par comptage de la fréquence intermédiaire du FDS 30 ou par celui de l'oscillateur de référence. Le changement de chiffre de l'une des décades du fréquencemètre permet, par l'intermédiaire d'un système à lever de plume [41], de définir des marqueurs de fréquence.

- La <sup>«</sup> cellule d'absorption <sup>»</sup> est constituée d'un guide rectangulaire long de trois mètres dans lequel est placé une électrode place parallèle au grand côté du guide.



SPETROMETRE A MODULATION STARK

Fig: 43

Pour résoudre les problèmes posés par la propagation des ondes en guide surdimensionné, nous avons construit deux types de cellules : L'une réalisée en guide WR 187 l'autre en guide WR SO. Le choix dans l'utilisation de ces différentes cellules, nous permet une sensibilité moyenne comprise entre 10<sup>-9</sup> et 10<sup>-10</sup> cm<sup>-1</sup> pour une bande passante de 1 Hz de l'ensemble du récepteur et une vitesse de balayage de 1 KHz / s adaptée à cette bande passante.

Le <sup>6</sup>.modulateur stark <sup>3</sup> a fait l'objet d'un mémoire d'ingénieur [42].
Il permet d'appliquer à l'électrode <sup>6</sup> stark <sup>3</sup> une tension réglable entre zéro et 3000 volts, modulée par tout ou rien à la fréquence 2,5 ; 5 ; 10 ou 20 KHz.

Un voltmètre de crête permet une précision supérieure à 3 % sur la mesure de la tension appliquée à l'électrode.

— " L'ensemble détection amplification "; après détection, le signal est amplifié puis traité par détection synchrone. Les signaux qui caractérisent l'absorption; en absence et en présence de champ statique, sont en opposition de phase; après détection synchrone, les déflections qui correspondent à ces signaux sont positives ou négatives.

La figure [Figure 44] représente l'enregistrement d'une transition de S O F<sub>2</sub> ; la courbe (1) est obtenue par balayage de l'étalon de fréquence M.O.S. tandis que les détails relatifs au sommet de la raie en absence de champ ou, au maxima d'absorption en présence de champ (2) sont obtenus par balayage lent de la F.I. du synchriminateur <sup>4</sup> Schomand! <sup>3</sup> FDS 30.

#### **B – INTENSITE APPARENTE DES TRANSITIONS**

Une raie est caractérisée par une fonction  $S(\nu)$  qui décrit l'absorption autour de la fréquence  $\nu_0$ . Si l'on admet une forme de Lorentz, l'absorption en absence de champ statique  $S(\nu)$  peut être caractérisée par la valeur du maximum d'absorption  $S(\nu_0)$  et, par la demi largeur de raie  $\Delta \nu$  [43]:

$$S(\nu) = S(\nu_0) [1 + (\frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu})^2]^{-1}$$



#### L'application d'un champ statique lève la dégénérescence en M et,

chaque transition peut être caractérisée par une fonction d'absorption :

$$S_{M}(\nu) = I_{M} \cdot S(\nu_{e}) \left[1 - \left(\frac{\nu - \nu_{oM}}{\Delta \nu}\right)^{2}\right]^{-1}$$

 $I_{\mbox{M}}$  représente l'intensité relative de chaque composante  $\,M\,$  ;  $\sum\limits_{\mbox{M}}\,I_{\mbox{M}}\,=\,I$  .

Pour une tension stark modulée en carré par tout ou rien le signal résultant, après détection synchrone, est proportionnel à la différence entre absorption en présence et en absence de champ. La déflection peut être caractérisée par la fonction :

$$d(\nu) = k [S(\nu) - \sum_{M} S_{M}(\nu)]$$

k est un coefficient de conversion qui caractérise l'appareillage.

L'exemple de la figure [Figure 45] décrit la déflection d ( $\nu$ ) pour une raie qui ne posséderait qu'une seule composante quadratique ou, une paire de composantes linéaires. Lorsque  $\nu_0 - \nu_{0M}$  est inférieur à la demi largeur  $\Delta \nu$  la déflection est considérablement perturbée ( d  $\leq$  D ) et , dans le cas des effets stark faibles, l'intensité apparente des transitions peut être réduite dans un rapport tel qu'elles deviennent inférieurs à la limite de sensibilité de l'appareillage.

Dans l'étude expérimentale des transitions entre niveaux quasi dégénérés pour lesquels  $H_{ij} = 0$ , le déplacement quadratique des composantes est d'autant plus faible que la valeur du nombre quantique J est élevée (SOC $\ell_{35}$  C $\ell_{35}$ , SO<sub>2</sub> C $\ell_{35}$  C $\ell_{35}$ ). Un champ stark de 3000 V/cm ne permet pas la mise en évidence des transitions caractérisées par des valeurs de J élevées.

Dans l'étude des transitions de J élevé les différentes composantes stark ne peuvent être résolues. L'étude du déplacement du maximum de déflection du <sup>«</sup> lobe stark <sup>»</sup> permet toutefois de définir le caractère linéaire ou quadratique de l'éfiet stark [ Figure 46 ].



EFFET STARK LINÉAIRE

EFFET STARK QUADRATIQUE





















Fig: 46

– CHAPITRE VI –

# **IDENTIFICATION DES SPECTRES**

#### A – TECHNIQUES HABITUELLES D'IDENTIFICATION

L'identification des transitions constitue souvent la difficulté essentielle dans l'étude du spectre de rotation des molécules du type toupie asymétrique. Les techniques habituelles d'identification peuvent être classées en trois catégories.

# 1) IDENTIFICATION DES TRANSITIONS PAR RESOLUTION DE MULTIPLETS

– Multiplets Starks

L'application d'un champ électrostatique lève la dégénérescence liée à l'isotropie de l'espace pour donner naissance à des multiplets caractérisés par les valeurs possibles de M. Le dénombrement des différentes composantes stark permet en principe de définir la valeur des nombres quantiques J qui caractérisent la transition [44]

- Structure quadripolaire

La présence dans une molécule d'un ou plusieurs noyaux possédant un moment quadripolaire transforme chaque raie du spectre en multiplets. L'écart entre composantes de chaque multiplet est caractéristique des noyaux et de l'état de rotation [45].

L'identification des transitions nécessite la résolution complète des multiplets "stark » ou quadripolaires. Le pouvoir de résolution des spectromètres limite l'utilisation de la méthode à l'identification de transitions entre niveaux caractérisés par des valeurs de J faibles. Comme, de façon générale, ces raies sont les moins intenses du spectre et, comme l'intensité est repartie entre les différentes composantes des multiplets , la sensibilité des spectromètres rend impossible la mise en évidence expérimentale de ces multiplets pour un grand nombre de molécules.

#### 2) IDENTIFICATION DES TRANSITIONS PAR DOUBLE IRRADIATION

L'irradiation simultanée d'un gaz à basse pression par deux rayonnements hyperfréquence peut dans certains cas modifier l'absorption du gaz à une fréquence  $\nu$  différente de  $\nu'$ .

v est la fréquence de sonde voisine de la fréquence  $v_0$  de la transition d'un gaz , v' la fréquence du signal de pompe.

Les effets de double irradiation les plus important sont en général obtenus lorsque  $\nu$  et  $\nu'$  correspondent aux fréquences de transitions ayant un niveau commun [46] [47].

Si les phénomènes de double résonance semblent être un moyen très puissant pour confirmer l'existence d'un niveau commun à deux transitions [48] ou pour attribuer une identification à des transitions prélocalisées en fréquences [49] ; il ne semble pas que la seule utilisation des phénomènes de double résonance puisse permettre l'identification d'un spectre complexe pour lequel le nombre des hypothèses, relatives à l'identification des transitions de pompe et de sonde, est très important. On ne peut en outre négliger complètement les phénomènes de double irradiation sans niveau commun [50] [51] qui, dans certains cas, peuvent compliquer l'interprétation des phénomènes expérimentaux.

#### 3) IDENTIFICATION DES TRANSITIONS PAR METHODES GRAPHIQUES

#### - Méthode des coïncidences

Cette méthode consiste à déterminer graphiquement un couple de valuars de la constante  $\frac{A-C}{2}$  et du paramètre d'asymétrie  $\kappa$ , qui fait correspondre à chacune des transitions théoriquement possibles, une des raies du spectre expérimental [5]. Pratiquement celà revient à construire les réseaux de courbes théoriques  $\Delta E(\kappa) = f(\kappa)$  et expérimentaux  $\frac{F \text{ mesurée}}{(A-C)+2} = f(\frac{A-C}{2})$ 

En faisant glisser les réseaux l'un sur l'autre, on doit en principe trouver un couple de valeurs  $\frac{A-C}{2}$  et  $\kappa$  pour lequel les points expérimentaux coincident avec les points théoriques.

L'hypothèse fondamentale sur laquelle repose cette méthode est la validité de l'approximation du rotateur rigide aussi faut-il a priori être certain que les transitions mesurées correspondent à des valeurs de J faibles ; celà est en général impossible. Pour les transitions de J élevés, les effets de distorsion centrifuge rendent la coîncidence impossible.

### -Méthode topologique :

Les différentes raies d'un spectre présentent la propriété de pouvoir être distribuée en courbes régulières dont l'allure est caractéristique du paramètre d'asymétrie [52]. Comme la variation d'intensité des transitions, le long de ces courbes, est aussi une fonction continue, il est possible de définir des courbes expérimentales qui relient des raies choisies en fonction de leurs fréquences et de leurs intensités relatives [53].

Cette méthode a permis de mener à bien l'identification de spectres denses pour lesquels les transitions de J faibles ne peuvent être, expérimentalement, mises en évidence [54] [55] .

La principale difficulté dans l'utilisation de cette méthode est l'évaluation de l'intensité des transitions sur une large gamme de fréquence, la sensibilité des spectromètres est en effet notablement variable en fonction de la fréquence.

# B - IDENTIFICATION PAR L'ÉTUDE DES TRANSITIONS ENTRE NIVEAUX QUASI DEGENERES EN |K|

#### 1) CARACTERISTIQUES DES MOLECULES A SPECTRES DENSES

Les molécules lourdes du type toupie asymétrique sont, en général, caractérisées par des valeurs faibles des paramètres de rotation  $\frac{A-C}{2}$  et  $\frac{A+C}{2}$  et, par une oriente con du moment dipolaire qui peut être quelconque.

Le spectre de ces molécules est susceptible de présenter des raies d'absorption correspondant aux trois composantes du moment dipolaire sur les axes principaux d'inertie ; la valeur faible de  $\frac{A-C}{2}$  et  $\frac{A+C}{2}$  tend à réduire l'écart entre les raies qui compose le spectre et, la variation lente du terme statistique  $e^{-W/KT}$  permet la mise en évidence expérimentale de transitions caractérisées par des valeurs élevées du nombre quantique J.

La caractéristique essentielle du spectre de ces molécules est donc la très grande densité de raies souvent compliquée par l'existence de raies appartenant aux composés isotopiques, aux états excités de vibration et éventuellement aux produits de décomposition lorsque la molécule étudiée est instable. Les coefficients d'absorption des transitions entre niveaux de J faibles sont souvent peu importants et seule une méthode graphique peut permettre l'identification de tels spectres.

Lorsque l'asymétrie de la molécule est forte, l'intensité des transitions tend à s'uniformiser et le classement des transitions par repérage des intensités devient très difficile.

Le problème essentiel du choix des raies peut être résolu en ne considérant que les transitions présentant un effet stark caractéristique de la quasi dégénérescence.

#### 2) TECHNIQUE D'IDENTIFICATION

Le spectre de rotation de la molécule S  $O_2 C \ell^{35} C \ell^{37}$  est un exemple de spectre dense compliqué par la présence des spectres de rotation des molécules S  $O_2 C \ell^{35} C \ell^{35}$ , S  $O C \ell^{35} C \ell^{35}$ , S  $O C \ell^{35} C \ell^{35} C \ell^{37}$  et S  $O_2$ ; Il servira d'illustration au développement de la technique d'identification.

#### \* Détermination approximative des paramètres de rotation

C'est en général les résultats obtenus par l'étude de la molécule en diffraction électronique qui permettent une détermination approximative de la géométrie de la molécule. L'incertitude qui accompagne l'évaluation des distances interatomiques et surtout des angles ne permet qu'une détermination du domaine de variation des paramètres moléculaires.

Dans l'exemple de SO<sub>2</sub> C  $\ell^{35}$  C  $\ell^{37}$  les résultats obtenus en diffraction électronique par K.J. PALMER [56] ont permis à C. ABBAR [45] de déterminer le domaine de variation des paramètres  $\frac{A-C}{2}$  et  $\kappa$  [Figure 47].

Le moment dipolaire,  $\mu = 1,80$  Debye, a été mesuré en phase vapeur par COOP et SUTTON [57]. On peut prévoir a priori que la composante du moment dipolaire située dans le plan de symétrie de la molécule [Figure 48] sera la plus importante ; elle ne peut être que du type  $\mu_b$  ou  $\mu_c$  [Figure 47].

La composante du moment dipolaire qui caractérise la disymétrie liée à l'existence des chlores 35 et 37 ne peut être que du type  $\mu_a$  et les niveaux quasi dégénérés de même K<sub>1</sub> seront couplés par des éléments de matrice du moment dipolaire.









\* Etude du spectre Q ; détermination du domaine d'étude expérimentale

Los valeurs approximatives des paramètres  $\frac{A-C}{2}$ ,  $\frac{A+C}{2}$  et  $\kappa$  permettent le tracé de courbes théoriques, semblables aux figures 16 et 29, représentant la fréquence et l'intensité des différentes transitions du spectre Q en fonction du nombre quantique J et du paramètre | K |. L'examen de ces graphiques permet de définir une valeur du nombre | K |, qui caractérise les branches, à partir duquel les transitions entre niveaux dégénérés sont les plus intenses du spectre.

Le domaine de fréquence dans leque! l'étude des transitions entre niveaux dégénérés doit être envisagé, peut être défini par l'approximation :

Fréquence minimum = K.  $(4, \frac{A-C}{2})$ . (cf. Chapitre I et III).

Pour SO<sub>2</sub> C  $\ell^{35}$  C  $\ell^{37}$  des courbes semblables à celles des figures 16 et 29 ont été tracées à partir des valeurs approximatives :

$$\frac{A-C}{2} = 1 \text{ GHz}$$
  $\frac{A+C}{2} = 3 \text{ GHz}$   $\kappa = -0.7$ 

et de l'hypothèse  $\mu_{\rm b}$  .

Les transitions entre niveaux quasi dégénérés sont les plus intenses du spectre lorsque les branches sont caractérisées plan  $K_{-1} > 10$  L'étude expérimentale sera envisagée dans un domaine de fréquences limite inférieurement à 40 GHz.

#### \* Relevé du spectre expérimental

Pour les molécules possédant un dipole dont l'orientation permet l'existence d'éléments de matrice du moment dipolaire qui couplent les niveaux quasi dégénérés : l'effet stark sur les transitions entre niveaux quasi dégénérés est du type linéaire.

L'application d'un champ de modulation faible permet alors la mise en évidence de raies dont l'aspect caractéristique a été développé dans le chapître IV . Le relevé expérimental de la fréquence de ces raies permet le tracé d'un certain nombre de branches qui correspondent aux valeurs successives de | K | . C'est l'étude des doublets ou quadruplets, caractéristiques de la levée de dégénérescence, qui permettent le positionnement des diverses branches les unes par rapport aux autres. L'estimation de l'équidistance  ${}^{Q}\Delta F$ , qui sépare ces différentes branches, permet l'évaluation d'un nouveau couple de paramètres moléculaires ( $\frac{A-C}{2}$ ,  $\kappa$ ).

La comparaison entre le réseau expérimental et des réseaux théoriques (Fréquence = f(J)), tracés pour différentes valeurs possibles de  $\kappa$ , permet une estimation des nombres K<sub>-1</sub>, K<sub>1</sub> et J qui caractérisent les transitions.

Dans l'exemple de S  $O_2 C \ell^{35} C \ell^{37}$  l'étude expérimentale entre 40 et 70 GHz permet la mise en évidence de 10 branches qui peuvent être tracées en utilisant largement les propriétés de continuité des courbes qui caractérisent chaque branche. La figure [ Figure 49 ] donne l'allure de la courbe qui caractérise une branche expérimentale ; la courbe en pointillé représente les écarts entre transitions successives de la branche.

La mesure de l'écart de fréquence qui sépare les composantes des doublets permet le tracé d'un réseau expérimental [ Figure 50 ] de courbes, notées (a), (b) .... etc, qui relient des transitions appartenant aux branches successives.

Dans la représentation, fréquence en fonction de J. [Figure 51]; le réseau de la figure 50 permet de positionner les différentes branches les unes par rapport aux autres.

L'évaluation de l'équidistance  $\overset{Q}{\Delta}$  F  $\simeq$  2.9 GHz permet d'estimer  $\frac{A-C}{2} \simeq$  725 MHz et de ramener le domaine d'incertitude de  $\kappa = 0.3 < \kappa < -0.6$ .

La comparaison entre le réseau expérimental et les réseaux théoriques F = f (J), tracés par  $\kappa = -0.3$ ; -0.4; -0.5; -0.6, permet de situer la valeur  $d_{2}$   $\kappa$ dans le domaine  $-0.4 < \kappa < -0.5$ . La valeur de  $K_{-1}$ ,  $K_{1}$  et J qui caractérise les transitions peut alors être définie à une ou deux unités près.

# ★ Identification des transitions et détermination des paramètres moléculaires qui caractérisent le spectre Q.

S'il subsiste une incertitude sur la valeur de K et de J la connaissance d'une transition identifiée entraîne nécessairement l'identification de toutes les transitions. En envisageant les différentes possibilités d'identification de l'ensemble des transitions qui constituent le réseau expérimental, le calcul d'optimisation des paramètres de rotation, décrit dans le deuxième chapître, ne devra converger que pour la solution. - 81 -







Il convient toutefois d'être très prudent dans la conclusion car des convergences accidentelles peuvent être sources d'erreurs, et, il est nécessaire de vérifier l'exactitude de la solution par le calcul et la vérification expérimentale d'un grand nombre de transitions.

Dans l'exemple de SO<sub>2</sub> C $\ell^{35}$  C $\ell^{37}$  nous avons envisagé toutes les combinaisons couplant les valeurs K, K ± 1, K ± 2 à J, J ± 1, J ± 2 (nous caractérisons la solution par le couple (K, J).

Le calcul d'optimisation des paramètres de rotation établit à partir de 60 transitions appartenant aux différentes branches, a fourni une solution convergente pour les couples du tableau [ T. 13 ]

couples	écart moyen
K , J K, J–1 K, J–2	0,130 MHz 0,658 MHz 6,65 MHz
K+1, J+2	2,11 MHz

[ T. 13 ]

Seule la solution correspondant au couple (K, J) a pu être vérifiée expérimentalement.

La détermination des paramètres de rotation qui caractérisent le spectre Q a été établie à partir de 102 transitions choisies de manière à représenter le plus large é rentail des valeurs de K<sub>-1</sub>, K<sub>1</sub> et J.

Les résultats sont présentés dans le tableau [T. 14].

$\frac{A-C}{2}$	785,627 MHz	н <sub>ЈК</sub>	13	10 * 8
к	- 0,4836	н <sub>кј</sub>	- 40	10 <sup>-8</sup>
$\Delta_{JK}$	- 87 10 <sup>-5</sup>	<sup>н</sup> к	+ 28	10 <sup>-8</sup>
Δ <sub>K</sub>	178 10 <sup>-5</sup>	$\eta_{J}$	0,03	10 <sup>-8</sup>
δյ	10 10 <sup>-5</sup>	<sup>η</sup> JK	3	10 <sup>-8</sup>
δκ	16 10 <sup>-5</sup>	<sup>η</sup> к	48	10 <sup>-8</sup>



#### \* Identification du spectre R

L'allure générale du spectre des transitions, entre niveaux quasi dégénérés, de type R peut être caractérisé par un schéma simple (cf. chapître 1)



L'équidistance  $\stackrel{R}{\rightharpoonup} \Delta F_2$  est parfaitement définie par la connaissance des paramètres de rotation qui caractérise le spectre Q.

La recherche systématique des transitions caractérisées par l'équidistance R  $\Delta F_2$  permet le relevé expérimental et l'identification des transitions de type R.

Dans l'exemple de SO<sub>2</sub> C $\ell^{35}$  C $\ell^{37}$  pour les transitions de type R dégénérés en 'K<sub>1</sub> l'équidistance <sup>R</sup>  $\Delta$  F<sub>2</sub>, calculée à partir des paramètres de rotation du tableau [T. 14], est <sup>R</sup>  $\Delta$  F<sub>2</sub> = 1 600, 70 MHz. La fréquence des transitions peut être localisée à 2 GHz près. La recherche systématique des transitions séparées de la quantité 1 600,7 ± 0,3 MHz conduit à l'identification de 16 transitions de type R dégénérées K+ 1. Le calcul des paramètres a permi l'identification de 6 transitions de type R dégénérées en K<sub>1</sub>.

#### \* Détermination des paramètres moléculaires

Pour S O<sub>2</sub> C  $l^{35}$  C  $l^{37}$ , le calcul d'amélioration des paramètres moléculaires établit sur 105 transitions de type R et Q, conduit aux constantes de rotation données par le tableau [T. 15].

A+C			1000	10	5. <b>6.</b> 1
$\frac{1}{2}$	2 673,737 MHz	HJ	1069	10 10	MHZ
<u>A - C</u> 2	785,628 MHz	н <sub>ІК</sub>	1300	10 <sup>- 10</sup>	MHz
к	0,4836	н <sub>КЈ</sub>	- 3973	10 <sup>- 10</sup>	MHz
$\Delta_{\mathbf{j}}$	526 10 <sup>-6</sup> MHz	<sup>н</sup> к	2821	10 <sup>-10</sup>	MHz
$\Delta_{JK}$	873 10 <sup>-6</sup> MHz	η	- 3	10 <sup>- 10</sup>	MHz
$\Delta_{\mathbf{K}}$	1786 10 <sup>-6</sup> MHz	<sup>η</sup> JK	- 919	10 <sup>- 10</sup>	MHz
δ <sub>J</sub>	101 10 <sup>- 6</sup> MHz	$\eta_{K}$	4830	10 <sup>-10</sup>	MHz
δκ	165 10 <sup>-6</sup> MHz				

#### [T.15]

Ecart moyen entre fréquences calculées et mesurées : 0,140 MHz .

#### – CHAPITRE VII –

# RESULTATS

### A – IDENTIFICATION DU SPECTRE DU FLUORURE DE THIONYLE DANS L'ETAT FONDAMENTAL DE VIBRATION

La molécule de fluorure de thionyle [Figure 52] est de symétrie  $C_s$ . L'étude de son spectre de rotation a été abordée par Ferguson et Wilson [58] [59] mais, bien qu'ils aient mesurés plus de 125 raies d'absorption dans une gamme de fréquence comprise entre 16 950 MHz et 35 500 MHz [60] seules 26 transitions de J faibles ont pu être identifiées et, aucune des constantes de distorsion centrifuge n'a été définie.

Les composantes du moment dipolaire sur les axes principaux de la molécule sont du type  $\mu_a$  et  $\mu_c$ ; l'effet stark sur les transitions entre niveaux quasi dégénérés est linéaire.

L'application de la méthode d'identification conduit à la mise en évidence expérimentale de trois branches caractérisées par  $K_{-1} = 8, 9, 10$  et l'identification du spectre conduit aux résultats suivants :

1) SPECTRE DES TRANSITIONS DE TYPE Q

- Transitions type  ${}^{a}Q$ 

Branche  $K_1 = 7 \rightarrow K_1 = 8$ 

J, $K_{-1}, K_1 \rightarrow J', K'_{-1}, K'_1$	F <sub>o</sub> rigide	F <sub>c</sub> calculée	F <sub>m</sub> m <sup>-</sup> surée	F <sub>m</sub> – F <sub>c</sub>
8, 1, 7 → 8, 1, 8	52 952,49 MHz	52 947,95 MHz	52 948,04 MHz	+0,09
8, 2, 7 → 8, 0, 8			77	"
9, 2, 7 → 9, 2, 8	52 943,98	52 935,73	52 935,62	- 0,11
9, 3, 7 → 9, 1, 8	"	**	"	.,
$10, 3, 7 \rightarrow 10, 3, 8$	52 932,30	52 919,94	52 919,76	- 0,18
10, 4, 7 → 10, 2, 8	"	"	"	
11, 4, 7 → 11, 4, 8	52 916,73	52 899,39	52 899,78	- 0,11
$11, 5, 7 \rightarrow 11, 3, 8$	"	,,		"
$12, 5, 7 \rightarrow 12, 5, 8$	52 896,50	52 874,80	52 874,73	- 0,07
$12, 6, 7 \rightarrow 12, 4, 8$			"	





 $S^{32} O^{16} F_2^{19}$   $S_-O = 1,412 \pm 0,001 \text{ Å}$   $S_-F = 1,585 \pm 0,001 \text{ Å}$   $\swarrow F.S.F = 92^{\circ}49^{\circ} \pm 5^{\circ}$   $\bigcirc O.S.F = 106^{\circ}49^{\circ} \pm 5^{\circ}$ 

MOMENT DIPOLAIRE  $\mu = 1,618 \pm 0.010$  DEBYE  $\alpha = 18^{\circ}40' \pm 15'$ 

Fig: 52

BUS

<b>7</b> → 13, 6	3, 8	52 870,74	52 843,82	52 843,74	- 0,08
7 → 13,	5, 8	"		.,	"
$7 \rightarrow 14$ , 7	7, 8	52 838,49	52 806,03	5 <b>2 80</b> 5,99	- 0,04
7 → 14, <b>(</b>	6,8	"	"	"	
$7 \rightarrow 15$ , 8	3, 8	52 798,72	52 760,41	52 760,40	- 0,01
$7 \rightarrow 15$ ,	7,8	"	"	61	"
7 → 16, 9	9, 8	52 750,26	52 705,82	52 705,95	+0,13
$7 \rightarrow 16$ , 8	8,8	"	.,	••	"
$7 \rightarrow 17, 10$	D, 8	52 691,86	52 641,07	52 641,26	+0,19
$7 \rightarrow 17$ , 9	Ə, 8	18	. /	17	"
7 → 18, 1	1, 8	52 622,09	52 564,76	52 565,19	+ 0,43
$7 \rightarrow 18, 10$	D, 8	11	**	¢7	"
$7 \rightarrow 19, 12$	2,8	52 539,33	52 475,32	52 475,64	+ 0,32
$7 \rightarrow 19, 1^{\circ}$	1, 8	52 539,33	52 475,32	52 475,64	+0,32
$7 \rightarrow 20$ , 13	3, 8	52 441,72	52 370,96	<b>52 3</b> 70,77	- 0,19
$7 \rightarrow 20$ , 12	2, 8	52 445,55	52 374,92	52 374,84	- 0,08
$7 \rightarrow 21, 14$	4, 8	52 327,03	52 249,53	52 249,45	0,08
7 → 21, 1:	3, 8	52 334,63	52 257,36	52 257,61	+ 0,25
$7 \rightarrow 22$ , 1	5,8	52 192,57	52 108,41	52 108,33	- 0,08
7 → 22 , 14	4, 8	52 207,11	52 123,34	52 123,50	+0,16
7 → 23 , 10	6, 8	52 034,92	51 944,32	51 944,63	+0,31
7 → 23 , 1!	5,8	52 061,86	51 971,84	51 972,01	+0,17
7 → 24 , 11	7,8	51 849,71	51 <b>752</b> ,92	51 753,21	+0,29
$7 \rightarrow 24$ , 10	6, 8	51 898,12	51 802,24	51 802,39	+0,15
$7 \rightarrow 25$ , 18	8, 3	51 631,18	51 528,85	51 525 <b>,06</b>	+ 0,21
7 → 25 , 1	7,8	51 715,78	51 614,57	51 614,80	+ 0,23
	$7 \rightarrow 13$ , $13$ $7 \rightarrow 13$ , $14$ $7 \rightarrow 14$ , $37$ $7 \rightarrow 14$ , $37$ $7 \rightarrow 15$ , $37$ $7 \rightarrow 15$ , $37$ $7 \rightarrow 16$ , $37$ $7 \rightarrow 16$ , $37$ $7 \rightarrow 17$ , $16$ $7 \rightarrow 19$ , $17$ $7 \rightarrow 19$ , $17$ $7 \rightarrow 20$ , $13$ $7 \rightarrow 20$ , $13$ $7 \rightarrow 20$ , $13$ $7 \rightarrow 20$ , $13$ $7 \rightarrow 21$ , $14$ $7 \rightarrow 21$ , $14$ $7 \rightarrow 22$ , $14$ $7 \rightarrow 23$ , $16$ $7 \rightarrow 23$ , $16$ $7 \rightarrow 24$ , $17$ $7 \rightarrow 24$ , $17$ $7 \rightarrow 25$ , $17$	$7 \rightarrow 13, 6, 8$ $7 \rightarrow 13, 5, 8$ $7 \rightarrow 14, 7, 8$ $7 \rightarrow 14, 6, 8$ $7 \rightarrow 15, 8, 8$ $7 \rightarrow 15, 7, 8$ $7 \rightarrow 16, 9, 8$ $7 \rightarrow 16, 8, 8$ $7 \rightarrow 17, 10, 8$ $7 \rightarrow 17, 9, 8$ $7 \rightarrow 18, 11, 8$ $7 \rightarrow 18, 10, 8$ $7 \rightarrow 19, 12, 8$ $7 \rightarrow 19, 11, 8$ $7 \rightarrow 20, 13, 8$ $7 \rightarrow 20, 12, 8$ $7 \rightarrow 21, 14, 8$ $7 \rightarrow 21, 14, 8$ $7 \rightarrow 22, 15, 8$ $7 \rightarrow 23, 16, 8$ $7 \rightarrow 24, 17, 8$ $7 \rightarrow 25, 18, 3$	$7 \rightarrow 13$ , 6, 8 $52 870,74$ $7 \rightarrow 13$ , 5, 8" $7 \rightarrow 14$ , 7, 8 $52 838,49$ $7 \rightarrow 14$ , 6, 8" $7 \rightarrow 15$ , 8, 8 $52 798,72$ $7 \rightarrow 15$ , 7, 8" $7 \rightarrow 15$ , 7, 8" $7 \rightarrow 16$ , 9, 8 $52 750,26$ $7 \rightarrow 16$ , 8, 8" $7 \rightarrow 17, 10, 8$ $52 691,86$ $7 \rightarrow 17, 9, 8$ " $7 \rightarrow 18, 11, 8$ $52 622,09$ $7 \rightarrow 18, 11, 8$ $52 539,33$ $7 \rightarrow 19, 12, 8$ $52 539,33$ $7 \rightarrow 20, 13, 8$ $52 441,72$ $7 \rightarrow 20, 12, 8$ $52 445,55$ $7 \rightarrow 21, 14, 8$ $52 327,03$ $7 \rightarrow 22, 15, 8$ $52 192,57$ $7 \rightarrow 23, 16, 8$ $52 034,92$ $7 \rightarrow 24, 17, 8$ $51 898,12$ $7 \rightarrow 25, 17, 8$ $51 715,78$	$7 \rightarrow 13$ ,6,852 870,7452 843,82 $7 \rightarrow 13$ ,5,8"" $7 \rightarrow 13$ ,5,8"" $7 \rightarrow 14$ ,7.852 838,4952 806,03 $7 \rightarrow 14$ ,6,8"" $7 \rightarrow 15$ ,8,852 798,7252 760,41 $7 \rightarrow 15$ ,7,8"" $7 \rightarrow 16$ ,9,852 750,2652 705,62 $7 \rightarrow 16$ ,8,8"" $7 \rightarrow 17$ ,9,8"" $7 \rightarrow 17$ ,9,8"" $7 \rightarrow 18$ ,10,8"" $7 \rightarrow 18$ ,11,852 622,0952 564,76 $7 \rightarrow 18$ ,10,8"" $7 \rightarrow 19$ ,12,852 539,3352 475,32 $7 \rightarrow 19$ ,13,852 441,7252 370,96 $7 \rightarrow 20$ ,13,852 445,5552 374,92 $7 \rightarrow 21$ ,14,852 327,0352 249,53 $7 \rightarrow 21$ ,14,852 207,1352 249,53 $7 \rightarrow 22$ ,15,852 192,5752 108,41 $7 \rightarrow 23$ ,16,852 034,9251 944,32 $7 \rightarrow 24$ ,17,851 849,7151 752,92 $7 \rightarrow 24$ ,16,851 898,1251 802,24 $7 \rightarrow 25$ ,18,351 631,1851 528,85 $7 \rightarrow 25$ ,17,851 715,7851 614,57	$7 \rightarrow 13$ , 6, 852 870,7452 843,8252 843,74 $7 \rightarrow 13$ , 5, 8"""" $7 \rightarrow 14$ , 7, 852 838,4952 806,0352 806,99 $7 \rightarrow 14$ , 6, 8"""" $7 \rightarrow 15$ , 8, 852 798,7252 760,4152 760,40 $7 \rightarrow 15$ , 7, 8"""" $7 \rightarrow 16$ , 9, 852 750,2652 705,5252 705,95 $7 \rightarrow 16$ , 8, 8"""" $7 \rightarrow 17$ , 10, 852 691,8652 641,0752 641,26 $7 \rightarrow 17$ , 9, 8"""" $7 \rightarrow 18$ , 11, 852 622,0952 564,7652 565,19 $7 \rightarrow 18$ , 11, 852 539,3352 475,3252 475,64 $7 \rightarrow 19$ , 12, 852 539,3352 475,3252 475,64 $7 \rightarrow 20$ , 12, 852 441,7252 370,9652 370,77 $7 \rightarrow 21$ , 13, 852 327,0352 249,5352 249,45 $7 \rightarrow 22$ , 14, 852 192,5752 108,4152 108,33 $7 \rightarrow 23$ , 16, 852 034,9251 944,3251 944,63 $7 \rightarrow 23$ , 15, 852 034,9251 944,3251 944,63 $7 \rightarrow 24$ , 17, 851 849,7151 752,9251 753,21 $7 \rightarrow 24$ , 16, 851 898,1251 802,2451 802,79 $7 \rightarrow 25$ , 18, 351 631,1851 52,8551 551,06 $7 \rightarrow 25$ , 17, 851 715,7851 614,5751 614,57

Branche K<sub>1</sub> = 8  $\rightarrow$  K<sub>1</sub> = 9

.

9,	1,	8 →	9,	1,	9	60 013,90	60 007,83	60 007,64	- 0,19
9,	2,	8 →	9,	0,	9	"			
10,	2,	8 →	10,	2,	9	60 005,96	59 995,22	59 995,21	- 0,01
10,	З,	8 →	10,	1,	9	,,	<i>''</i>	,,	,,

11, <b>3</b> , 8 → 11, 3, 9	59 995,39	59 979,54	59 979,25	- 0,29
11, 4, 8 → 11, 2, 9	**	<i>11</i> · · · ·		
$12, 4, 8 \rightarrow 12, 4, 9$	59 981,65	59 960,25	59 960,09	- 0,16
12, 5, 8 → 12, 3, 9	"	,,	"	
13, 5, 8 → 13, 5, 9	59 964,18	59 936,80	59 936,52	- 0,28
13, 6, 8 → 13, 4, 9	"	.,	"	
14, 6, 8 → 14, 6, 9	59 942,33	59 908,55	59 908,40	- 0,15
14, 7, 8 → 14, 5, 9	,,		,,	,,
15, 7, 8 → 15, 7, 9	59 915,41	59 874,85	59 874,70	- 0,15
15, 8, 8 → 15, 6, 9	"		"	
16, 8, 8 → 16, 8, 9	59 882,69	59 834,98	59 834,80	- 0,18
16, 9, 8 → 16, 7, 9		,,	"	
17, 9, 8 → 17, 9, 9	59 843,35	59 788,14	59 788,18	+ 0,04
<b>17</b> , <b>19</b> , <b>8</b> → <b>17</b> , <b>8</b> , <b>9</b>	11	,,	24	**
18,10, 8 → 18,10, 9	59 796,53	59 733,51	59 733,47	- 0,04
18,11, 8 → 18, 9, 9	"	**	11	**
19,11, 8 → 19,11, 9	59 741,28	59 670,17	59 670,22	+ 0,05
19,12, $8 \rightarrow 19, 10, 9$	"	<i>''</i>	**	
20, 12, $8 \rightarrow 20$ , 12, 9	59 676,57	59 597,15	59 597,29	+0,14
$20, 13, 8 \rightarrow 20, 11, 9$	"	"	"	"
21, 13, 8 → 21, 13, 9	59 601,28	59 513,37	59 513,41	+0,04
21, 14, $8 \rightarrow 21$ , 12, 9	24	"	54	69
22, 14, $8 \rightarrow 22$ , 14, 9	59 514,17	59 417,67	59 417,89	+ 0,22
22, 15, $8 \rightarrow 22$ , 13, 9	¥7			11
$23, 15, 8 \rightarrow 23, 15, 9$	59 413,88	59 308,73	59 309,34	+ 0,61
$23, 16, 8 \rightarrow 23, 14, 9$	59 415,15	59 310,07	59 309,34	- 0,73
$24 , 16 , 8 \rightarrow 24 , 16 , 9$	59 298,85	59 185,09	59 185,27	+0,18
$24, 17, 8 \rightarrow 24, 15, 9$	59 301,38	59 187,80	59 187,65	- 0,15
$25\ ,\ 17\ , 8\ \rightarrow\ 25\ ,\ 17\ , 9$	59 167,28	59 045,03	59 044,89	- 0,14
$25, 18, 8 \rightarrow 25, 16, 9$	59 172,14	59 050,08	59 050,12	+ 0,04
<b>26</b> , <b>18</b> , $8 \rightarrow 26$ , $18$ , $9$	59 017,05	58 886,55	58 <b>886</b> ,54	- 0,01

		1		28
26, 19, $8 \rightarrow 26$ , 17, 9	59 026,13	58 895,93	58 896,01	+ 0,08
<b>27, 19, 8 → 27, 19, 9</b>	58 845,59	58 707,20	58 707,15	- 0,05
27, 20, $8 \rightarrow 27$ , 18, 9	58 862,09	58 724,15	58 724,01	- 0,14
28,20, $8 \rightarrow 28, 20, 9$	58 649,72	58 503,94	58 503,87	- 0,07
28,21, 8 $\rightarrow$ 28,19, 9	58 678,95	58 533,82	58 533,75	- 0,07
29,21, 8 → 29,21, 9	58 425,35	58 272,89	58 272,78	0,19
<b>29</b> , <b>22</b> , 8 → 29, 20, 9	58 475,95	58 324,32	58 324,31	- 0,01
$30, 22, 8 \rightarrow 30, 22, 9$	58 167,21	58 009,01	58 009,03	+0,02
30,23, 8 → 30,21, 9	58 252,87	58 095,59	58 095,62	+0,03
31,23,8 → 31,23,9	57 868,36	57 705,72	57 <b>7</b> 05, <b>70</b>	- 0,02
31,24, 8 → 31,22, 9	58 010,30	57 848,37	57 848,33	- 0,04
32,24, 8 → 32,24, 9	57 519,59	57 354,27	57 354,26	- 0,01
$32, 25, 8 \rightarrow 32, 23, 9$	57 750,06	57 584,57	57 <b>584,6</b> 4	+ 0,07
$33, 25, 8 \rightarrow 33, 25, 9$	57 108,75	56 943,19	56 943,14	+0,05
$33, 26, 8 \rightarrow 33, 24, 9$	57 475,71	57 307,75	57 <b>307,63</b>	- 0,12
$34, 26, 8 \rightarrow 34, 26, 9$	56 619,86	56 457,46	56 457,45	- 0,01
$34, 27, 8 \rightarrow 34, 25, 9$	57 193,10	57 023,68	57 023,76	- 0,08
$35, 27, 8 \rightarrow 35, 27, 9$	56 032,31	55 877,77	55 877,68	- 0,09
<b>35</b> , 28, 8 → 35, 26, 9	56 911,20	56 740,96	56 741,02	+0,06
Branche K = $9 \rightarrow K$ = 10				
$10, 1, 9 \rightarrow 10, 1, 10$	67 075,25	67 067,36	67 067,68	+0,32
10, 2, $9 \rightarrow 10$ , 0, 10	"	**	,,	a
11, <b>2</b> , 9 → 11, 2, 10	67 067,73	67 054,12	67 054,32	+0,20
11, 3, $9 \rightarrow 11$ , 1, 10		"		
<b>12</b> , 3, 9 → 12, 3, 10	67 057,97	67 038,13	67 038,18	+0,05
$12, 4, 9 \rightarrow 12, 2, 10$	"	<b>7</b> 1		
13, 4, 9 → 13, 4,10	67 045,55	67 019,00	67 019,06	+0,06
13, 5, 9 → 13, 3,10		,,	"	13
14, 5, 9 → 14, 5, 10	67 030,04	66 996,23	63 996,37	+0,09
14, 6, 9 → 14, 4, 10		17	18	,,
15, 6, 9 → 15, 6, 10	67 010,94	66 969,51	66 969,55	+0,04
15, 7, 9 → 15, 5, 10	"	11	11	

BUS VULE

10-	
12	cu \
1 F	~= j
1	~/
· •	- <b>-</b> -

32,23,9 → 32,23,10	$31, 23, 9 \rightarrow 31, 21, 10$	31,22,9 → 31,22,10	$30, 22, 9 \rightarrow 30, 20, 10$	$30$ , $21$ , $9 \rightarrow 30$ , $21$ , $10$	29,21, 8 → 29,19,10	$29, 20, 9 \rightarrow 29, 20, 10$	28,20, 2 -> 28,18,10	$23, 19, 9 \rightarrow 28, 19, 10$	$27$ , $19$ , $9 \rightarrow 27$ , $17$ , $10$	27, 18, $9 \rightarrow 27$ , 18, 10	$26, 18, 9 \rightarrow 26, 16, 10$	26, 17, $9 \rightarrow 26$ , 17, 10	$25, 17, 9 \rightarrow 25, 15, 10$	25,16, 9 → 25,16,10	$24, 16, 9 \rightarrow 24, 14, 10$	24, 15, $9 \rightarrow 24$ , 15, 10	$23, 15, 9 \rightarrow 23, 13, 10$	23, 14, $9 \rightarrow 23$ , 14, 10	$22, 14, 9 \rightarrow 22, 12, 10$	$22, 13, 9 \rightarrow 22, 13, 10$	$21, 13, 9 \rightarrow 21, 11, 10$	21, 12, 9 -> 21, 12, 10	20, 12, $9 \rightarrow 20$ , $10^{-10}$	20,11,9 -> 20,11,10	19, 11, 3 → 19, 9, 10	19,10, 9 → 19,10,10	18,10, 9 → 18, 8,10	18, 9, 9 → 18, 9, 10	17, 9, 9 -> 17, 7, 10	17, 8, 9 → 17, 8, 10	<b>16, 8, 9 → 16, 6, 10</b>	16, 7, 9 → 16, 7, 10
65 437,19	65 653,00	65 643,15	65 832,49	65 826,99	:	65 991,14	:	66 137,61	5	66 268,11	*	66 384,13	1	66 486,98		66 577,87	3	66 657,86	:	66 727,96	24	66 789,07	9 X	66 842,05		66 887,69	3	66 926,73	*	66 959,86	:	60 987,73
\$5 228,56	65 453,38	65 443,20	65 642,15	65 636,43	2	65 810,42	3	65 967,25	:	66 108,30	:	66 235,03	2	66 348,66	:	65 450,26		66 540,95	•	66 621,54	:	66 692,93		66 755,92	ч. Ч	66 811,26	2	66 859,68	*** *****	66 901,76	2	66 938,18
65 228,52	65 453,47	65 443,37	65 642,20	65 636,37		65 510,52		65 907, 15	40. 1.	66 108,49	4. 10	66 235,13	:	66 348,73		66 450,17	*	66 540,94	:	60 621,48		66 692,73	n N	66 755,88	:	66 811,37		66 859,62	:	66 901,90	41 41	66 938,29
-0,0-	60'0+	+0,17	+0,05	0,06	*	+0,04		- 0,10		+0,19	:	÷ 0,10	~	+0,13	2	- 0,09	2	- 0,01	4	90,0		- 0,20	5 3	- 0,04	45. 1	+0,11	49 69	- 0,04	3	+-0, 14	;	+ 0,1

		· · ·	1	1
32,24, 9 →32,22,10	65 454,58	65 246,29	65 246,39	0,10
33, 24, 9 → 33, 24, 10	65 206,15	64 989,72	64 989,58	- 0,15
$33, 25, 9 \rightarrow 33, 23, 10$	65 235,85	65 019,98	65 020,03	0,05
$34, 25, 9 \rightarrow 34, 25, 10$	64 946,26	64 723,19	64 723,23	0,04
34, 26, 9 $\rightarrow$ 34, 24, 10	64 996,32	64 773,83	64 773,87	0,04
35,26, 9 → 35,26,10	64 652,73	64 424,49	64 424,36	- 0,07
35,27,9 → 35,25,10	64 735,52	64 507,64	64 507,76	0,12
1	1	l	l	

#### 2) SPECTRE DES TRANSITIONS DE TYPE R

Transitions type <sup>a</sup> R

$J, K_{-1}, K_1 \rightarrow J', K'_{-1}, K'_1$	F <sub>o</sub> rigide	F <sub>c</sub> calculée	F <sub>m</sub> mesurée	F <sub>m</sub> - F <sub>c</sub>
$2:, 1, 2 \rightarrow 1, 1, 1$	23 216,40 MHz	23 215,97 MHz	23 216,06 MHz	0,09
2, 0, 2 → 1, 0, 1	23 460,14	23 459,70	23 459,49	- 0,21
2, 1, 1 → 1, 1, 0	30 024,43	30 023,89	30 023,90	9,01
3, 1, 3 → 2, 1, 2	33 242,93	33 241,71	33 241,86	0,15
3, 0, 3 → 2, 0, 2	33 256,54	33 255,34	33 255,43	- 0,09
<b>3</b> , 2, 1 → 2, 0, 2	60 764,66	60 762,75	60 762,38	0,37
4, 2, 3 → 3, 2, 2	50 188,19	50 185,53	50 185,44	- 0,09
$4, 1, 3 \rightarrow 3, 1, 2$	50 255,03	50 252,44	50 252,3	- 0,07
4, 3, 2 → 3, 3, 1	56 518,32	56 515,37	56 515.33	0,26
<b>4</b> , 3 , 1 → 3 , 3 , 0	63 034,67	63 031,26	63 031,43	0,17
5, 0, 5 , 4, 0, 4	53 061,64	53 058,97	53 058,57	- 0,40
$5, 1, 5 \rightarrow 4, 1, 4$	53 061,63	53 058,95	53 058,57	- 0,38
5, 2, 4 -> 4, 2, 3	60 122,86	60 119,58	60 119,86	0,28
5, 1, 4 -> 4, 1, 3	60 126,11	60 122,84	60 122,64	- 0,20
6, 0, 6 → 5, 0, 5	62 96 <b>7</b> ,78	62 966,52	62 964,26	0,26
6, 1, 6 →5, 1, 5	62 967,78	62 966,52	62 964,26	- 0,26

- 91 -

# Transitions type <sup>c</sup>R

and the second s	1,1,0 →>0,0,0	16 972,07	16 971,98	16 971,79	- 0,19
	2,2,1 -> 1,0,1	33 686,29	33 685,74	33 685,69	- 0,05
The second secon	2,2,0 → 1,1,0	33 958,23	33 957,60	33 957,43	0,17
Contraction of the local division of the loc	2,2,1 -> 1,1,1	34 201,33	34 201,37	34 201,22	- 0,15
and the second s	3,2,1 → 2,1,1	50 538,51	50 536,72	50 536,53	- 0,19
	3 , 1 , 2 -> 2 , 0 , 2	50 860,09	50 858,43	50 858,07	— 0, <b>3</b> 6
Contraction of the local division of the loc	3 , 2 , 2 $\rightarrow$ 2 , 1 , 2	50 916,20	50 914,61	50 914,33	- 0,28
	3,3,0 → 2,2,0	50 972,33	50 970,34	50 970,07	- 0,27
	3,3,1 → 2,2,1	51 311,56	51 309,56	51 309,26	- 0,30
Contraction of the local division of the loc	4,3,1 → 3,2,1	67 402,28	67 398,59	67 398,59	0, <b>0</b> 0
	4,2,2 → 3,1,2	67 760,74	67 757,11	67 757,24	0,13
and the second se	4,1,3 → 3,0,3	67 858,58	67 855,43	67 855,62	0,09
the second s	4,2,3 → 3,1,3	67 861,47	67 858,43	67 857,93	- 0,50
	4,3,2 → 3,2,2	67 899,25	67 895,72	67 895,61	- 0,11
And and a second se	4,4,1 → 3,3,1	68 430,77	68 426,53	68 427,00	0,47

# 3) PARAMETRES DE ROTATION

Un calcul de moindres carrés établi sur 116 transitions de type  $\Omega$  et R permet la détermination des constantes de rotation :

А	=	8 614,957	MHz	
В	=	8 357,107	MHz	
С	<b></b>	4 953,095	MHz	
$\Delta_{\mathbf{j}}$	_	169,24	10 <sup>- 4</sup>	MHz
$\Delta_{JK}$	=	24,91	10 <sup>-4</sup>	MHz
$\Delta_{K}$		102,17	10 <sup>- 4</sup>	MHz
δj	===	15,91	10 <sup>-4</sup>	MHz
δĸ		21,36	10 <sup>-4</sup>	MHz
<sup>δ</sup> к нј		21,36 230,70	10 <sup>-4</sup>	MHz MHz
<sup>б</sup> к н <sub>ј</sub> н <sub>јк</sub>	=	21,36 230,70 1,13	10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-6</sup>	MHz MHz MHz
<sup>δ</sup> к <sub>НЈ</sub> <sup>Н</sup> ЈК		21,36 230,70 1,13 2,78	10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-6</sup>	MHz MHz MHz MHz
<sup>δ</sup> κ <sup>Η</sup> JK <sup>Η</sup> KJ <sup>Η</sup> K		21,36 230,70 1,13 2,78 - 1,69	10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-6</sup>	MHz MHz MHz MHz MHz
<sup>δ</sup> κ H <sub>J</sub> H <sub>JK</sub> H <sub>KJ</sub> H <sub>K</sub> η <sub>J</sub>		21,36 230,70 1,13 2,78 - 1,69 0,003	10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-6</sup>	MHz MHz MHz MHz MHz MHz
<sup>δ</sup> κ H <sub>J</sub> H <sub>KJ</sub> H <sub>K</sub> η <sub>J</sub> η <sub>J</sub> κ		21,36 230,70 1,13 2,78 - 1,69 0,003 0,42	10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-6</sup> 10 <sup>-6</sup>	MHz MHz MHz MHz MHz MHz



### B – IDENTIFICATION DU SPECTRE DE ROTATION DU FLUORURE DE THIONY LE DANS L'ETAT EXCITE DE VIBRATION $\nu_{a}$

والتم وللم والتم وللم والتم و

Le spectre de vibration du fluorure de thionyle a été étudié en spectroscopie RAMAN par YOST [61] et en spectroscopie infra-rouge par GILLESPIE et ROBINSON [62]. A la température du laboratoire, l'état excité de vibration le plus peuplé est l'état  $v_a = 326 \text{ cm}^{-1}$ .

Aucune étude des spectres de rotation des états excités du fluorure de thionyle n'a , à notre connaissance, jamais été abordée.

Le relevé expérimental des transitions entre niveaux quasi dégénérés situées dans la gamme (50, 70 GHz) et, l'application de la méthode d'identification ont conduit à la détermination de tous les paramètres de rotation d'ordre 0, 2 et 3 de la molécule de fluorure de thionyle dans l'état excité de vibration  $\nu_a$ .

1) SPECTRE DES TRANSITIONS DE TYPE Q

Transitions type  $^{a}Q$ 

Branche  $K_1 = 7 \rightarrow K_1 = 8$ 

J , K	<_1,	K <sub>1</sub> ->	'J',⊧	<'_1,	K'1	F <sub>o</sub> rigide	F <sub>c</sub> calculée	F <sub>m</sub> mesu: ∂e	F <sub>m</sub> – F <sub>c</sub>
8,	1,	7 →	8,	1,	8	54 322,88 MHz	54 298,95 MHz	54 299,04 MHz	9,09
8,	2,	7 →	8,	0,	8	F 1	,,	17	"
9,	2,	7 →	9,	2,	8	54 318,43	54 289,99	54 290,04	0,05
9,	З,	7 →	9,	1,	8	"	5.0	•/	**
10,	3,	7 -→	10,	3,	8	54 312,33	54 278,89	54 279,08	0,19
10,	4,	7 →	10,	2,	8				"
11,	4,	7 →	11,	4,	8	54 304,20	54 265,31	54 265,35	0,04
11,	5,	7 →	11,	3,	8	<i>s</i> ,	"	# 4'	"
12,	5,	7 →	12,	5,	8	54 293,64	54 248,83	54 248,91	0,08
12,	6,	7 -→	12,	4,	8		,,		"
13, 6, 7 → 13, 6, 8	54 280,20	54 229,05	54 229,07	0,02					
---	-----------	-----------	-----------	--------					
13, 7, 7 -> 13, 5, 8	,,	"	21	"					
14, 7, 7 → 14, 7, 8	54 263,40	54 205,48	54 205,62	0,14					
14, 8, 7 → 14, 6, 8	"	"	"	"					
15, 8, 7 → 15, 8, 8	54 242,71	54 177,64	54 177,87	0,23					
15, 9, 7 -> 15, 7, 8	<i>"</i>	"	"	"					
16, 9, 7 → 16, 9, 8	54 217,56	54 144,96	54 144,98	0,02					
16,10,, 7 → 16, 8, 8	"	"	"	"					
17,10, 7 → 17,10, 8	54 187,38	54 106,88	54 106,95	0,07					
17,11, 7 → 17, 9, 8	"	"	"						
18,11, 7 → 18,11, 8	54 151,33	54 062,74	54 062,69	- 0,05					
18,12, 7 → 18,10, 8	"		,,	"					
19,12, 7 → 19,12, 8	54 108,85	54 011,88	54 011,75	- 0,13					
19,13, 7 → 19,11, 8	"		17	"					
20,13, 7 -> 20,13, 8	54 059,10	53 953,53	53 953,82	0,29					
20,14, 7 → 20,12, 8	"	"		"					
$21, 14, 7 \rightarrow 21, 14, 8$	54 001,95	53 887,75	53 887,30	0,45					
<b>21,15, 7</b> → <b>21,13, 8</b>	"	"	"	"					
<b>2</b> 2, <b>15</b> , 7 → <b>2</b> 2, <b>1</b> 5, 8	53 934,16	53 810,99	53 811,76	- 0,23					
$22, 16, 7 \rightarrow 22, 14, 8$			"	"					
$23, 16, 7 \rightarrow 23, 16, 8$	53 856,91	53 724,82	53 724,79	- 0,03					
23,17, 7 → 23,15, 8	53 859,62	53 727,98	53 727,79	- 0,19					
24,17, 7 → 24,17, 8	53 743,84	53 627,12	53 627,35	0,23					
$24, 18, 7 \rightarrow 24, 16, 8$	53 773,09	53 632,90	53 632,73	- 0,17					
Branche $K_4 = 8 \rightarrow K_4 = 9$									
$9, 1, 8 \rightarrow 9, 1, 9$	61 566,49	61 532,34	61 532,37	0,03					
$9, 2, 8 \rightarrow 9, 0, 9$			**	,,					
$10, 2, 8 \rightarrow 10, 2, 9$	61 562,34	61 522,49	61 522,36	0,13					
$10, 3, 8 \rightarrow 10, 1, 9$				"					
$  11, 3, 8 \rightarrow 11, 3, 9$	61 556,82	61 510,73	61 510,85	0,12					
$11, 4, 8 \rightarrow 11, 2, 9$	"	"	**						
$12, 4, 8 \rightarrow 12, 4, 9$	61 549,64	61 496,78	61 496,81	0,03					
$12, 5, 8 \rightarrow 12, 3, 9$	"	"	"						

(BUS)

				l
$13, 5, 8 \rightarrow 13, 5, 9$	61 540,52	61 480,37	61 480,17	- 0,20
$13, 6, 8 \rightarrow 13, 4, 9$	**	**	**	"
14, 6, 8 → 14, 6, 9	61 529,11	61 461,18	61 461,08	- 0,10
14, 7, 8 → 14, 5, 9	"	**	••	
$15, 7, 8 \rightarrow 15, 7, 9$	61 515,07	61 438,87	61 438,84	- 0,03
15, 8, 8 → 15, 6, 9	"		.,	"
<b>16</b> , 8, 8 → 16, 8, 9	61 498,02	61 413,09	61 413,02	0,07
16, 9, 8 → 16, 7, 9	"	,,	"	,,
$17, 9, 8 \rightarrow 17, 9, 9$	61 477,05	61 <b>383,4</b> 5	61 383,21	- 0,24
17,10, 8 → 17, 8, 9		,,	"	"
18,10, 8 → 18,10, 9	61 453,22	61 439,55	61 439,31	- 0,24
18,11, 8 → 18, 9, 9		**		.,
$19,11, 8 \rightarrow 19,11, 9$	61 424,55	61 310,96	61 310,87	- 0,09
$19, 12, 8 \rightarrow 19, 10, 9$				"
$20, 12, 3 \rightarrow 20, 12, 9$	61 391,05	61 267,21	61 267,15	- 0,06
$20, 13, 8 \rightarrow 20, 11, 9$			**	
$21, 13, 8 \rightarrow 21, 13, 9$	61 352,18	61 215,91	61 215,80	- 0,11
$21, 14, 8 \rightarrow 21, 12, 9$	11	**	"	
$22, 14, 8 \rightarrow 22, 14, 9$	61 307,38	61 162,27	61 161,89	- 0,38
$22,15, 8 \rightarrow 22,13, 9$	11			
$23, 15, 8 \rightarrow 23, 15, 9$	61 256,04	61 100,01	61 099,89	- 0,12
$23, 16, 8 \rightarrow 23, 14, 9$				"
$24, 16, 8 \rightarrow 24, 16, 9$	61 193,86	61 030,46	61 030,25	- 0,21
<b>24,17, 8 → 24,15,</b> 9		,,	,,	
$25, 17, 8 \rightarrow 25, 17, 9$	61 131,14	60 953,03	60 952,78	- 0,25
$25, 18, 8 \rightarrow 25, 16, 9$				20
$26, 18, 8 \rightarrow 26, 18, 9$	61 056,03	60 867,05	60 866,91	- 0,13
$26, 19, 8 \rightarrow 26, 17, 9$			"	
$27, 19, 8 \rightarrow 27, 19, 9$	60 971,87	60 771,85	60 771,44	- 0,41
$27, 20, 8 \rightarrow 27, 18, 9$	17		88	"
28,20, 8 → 28,20, 9	60 875,20	60 664,40	60 664,44	0,04
$28, 21, 8 \rightarrow 28, 19, 9$	60 877,44	60 666,65	50 666,69	0,04
<b>29,21, 8 → 29,21, 9</b>	60 768,27	60 546,39	60 547,01	0,62
$29, 22, 8 \rightarrow 20, 20, 9$	60 772,08	60 551,05	60 550,93	- 0,12
$30, 22, 8 \rightarrow 30, 22, 9$	60 648,50	60 415,97	60 415,42	- 0,55
				·

BUS

$30,23, 8 \rightarrow 30,21, 9$	60 654,98	60 424,06	60 423,99	- 0,07
$31, 23, 8 \rightarrow 31, 23, 9$	60 514,60	60 271,36	60 272,09	0,70
31,24,8 → 31,22,9	60 525,33	60 285,13	60 284,93	- 0,20
Branche K <sub>1</sub> = 9 $\rightarrow$ K <sub>1</sub> = 10				
$10, 1, 9 \rightarrow 10, 1, 10$	68 810,07	68 763,14	68 763,03	- 0,11
$10, 2, 9 \rightarrow 10, 0, 10$		"	"	"
$11, 2, 9 \rightarrow 11, 2, 10$	68 806,14	68 752,19	68 752,16	- 0,03
$11, 3, 9 \rightarrow 11, 1, 10$	"	"	**	"
12, 3, 9 $\rightarrow$ 12, 3,10	68 801,04	68 739,47	68 739,50	0,03
$12, 4, 9 \rightarrow 12, 2, 10$	"	"		"
$13, 4, 9 \rightarrow 13, 4, 10$	68 794,56	68 724,76	68 724,64	- 0,12
13, 5, 9 → 13, 3,10		."	"	"
14, 5, 9 → 14, 5,10	68 786,45	68 707,85	68 707,86	0,01
14, 6, 9 → 14, 4,10	**			"
15, 6, 9 → 15, 6,10	68 776,48	68 688,51	68 688,56	0,04
15, 7, 9 → 15, 5,10	"	••		
16, 7, 9 → 16, 7,10	68 764,37	68 666,49	68 666,71	0,22
16, 8, 9 → 16, 6,10	,,		"	,,
17, 8, 9 → 17, 8,10	68 749,84	68 641,52	68 641,80	0,28
17, 9, 9 → 17, 7,10	"	.,		"
18, 9, 9 → 18, 9,10	68 732,57	68 613,32	68 613,50	0,18
18,10, 9 → 18, 8,10	"	**		"
19,10, 9 → 19,10,10	68 712,24	68 581,59	68 581,79	0,20
19,11, 9 → 19,11,10	"	,,		"
20,11, 9 → 20,11,10	68 688,51	68 546,02	68 546,26	0,24
20,12, 9 → 20,10,10			"	
21,12, 9 → 21,12,10	68 661,00	68 <b>506</b> ,28	68 <b>506,6</b> 9	0,41
21,13, 9 → 21,11,10		**	"	"
$22, 13, 9 \rightarrow 22, 13, 10$	68 629,31	68 462,02	68 462,01	- 0,01
22,14, 9 → 22,12,10			"	"
23,14, 9 → 23,14,10	68 593,04	68 412,86	68 412,46	- 0,40
23,15, 9 → 23,13,10	"	"		"
			1	

(BUS)

24,15, 9	24 , 15 , 10	68 555,40	68 538, <b>43</b>	68 538,58	0,15
24,16, 9	24,14,10	"	"	"	"
25,16, 9	25 , 16 , 10	68 504,94	68 298,30	68 298,15	- 0,15
25,17, 9	25,15,10	"		,,	
26,17,9	26 , 17 , 10	68 452,15	68 232,05	68 232,25	0,20
26,18, 9	26,16,10	"		"	"
27,18,9	27,18,10	68 392,84	68 159,22	68 158,99	- 0,23
27,19,9	27 , 17 , 10			"	
28,19, 9	28 , 19 , 10	68 326,45	68 079,41	68 079,46	0,05
28,20, 9	28,18,10				"
29,20, 9	29 , 20 , 10	68 252,38	67 991,79	67 991,74	- 0,05
29,20, 9	29 , 19 , 10	"			"

### 2 | SPECTRE DES TRANSITIONS DE TYPE R

Transitions type <sup>a</sup>R

5,0,5	4,0,4	52 214,05	52 216,97	52 217,15	0,23
5, 1, 5	4, 1, 4			n	,,
6,0,6	5,0,5	61 932,49	61 938,66	61 938,62	- 0,04
6, 1, 6	5, 1, 5				"

## Transitions type <sup>C</sup>R

2, 2, 0	1, 1, 0	33 936,17	33 935,78	33 936,10	0,32
2, 2, 1	1, 1, 1	34 117,60	34 117,26	34 117,04	- 0,22
3, 2, 1	2, 1, 1	50 614,69	50 613,59	50 613,60	0,01
3, 1, 2	2,0,2	50 863,76	50 862,79	50 863,18	0,39
3, 2, 2	2, 1, 2	50 893,19	50 892,39	50 892,20	- 0,19
3,3,0	2, 2, 0	50 922,62	50 921,31	50 921,54	0,23
3, 3, 1	2, 2, 1	51 180,93	51 179,62	51 179,38	- 0,24
4, 3, 1	3, 2, 1	67 494,60	67 492,72	67 492,31	- 0,41
4, 2, 2	3, 1, 2	67 790,20	67 787,64	67 787,59	- 0,05

4, 1, 3	>	3, 0, 3	67 843,00	67 840,52	67 841,19	0,77
4, 2, 3	$\rightarrow$	3, 1, 3	67 843,36	67 841,62	67 841,19	- 0,43
4,3,2	->	3, 2, 2	67 863,33	67 861,12	67 861,39	0,27
4, 4, 0	<b>→</b>	3,3,0	67 930,68	67 927,63	67 927,79	0,16
4, 4, 1	$\rightarrow$	3, 3, 1	68 249,43	68 246,29	68 246,60	0,31

#### 3) PARAMETRES DE ROTATION

والمحمولة والمحمولية والمراولة والمحمول المحمول المحمول والمحمول والمحمول والمحمول والمحمولية والمحمول

Un calcul d'amélioration des paramètres établi sur 81 transitions de type

 $Q_{\rm c}$  et  $|R_{\rm c}$  fournit la valeur des constantes de rotation d'ordre  $|0,\,2$  et 3 .

.

А	=	8 576,6	02 MH	Z
В	=	8 387,7	95 MH	z
С	=	4 859,2	26 MH	z
$\Delta_{J}$	=	25,94	10-4	MHz
$\Delta_{JK}$	Ŧ	88,72	10-4	<i>.,</i>
$\Delta_{K}$	=	55,30	10 <sup>- 4</sup>	<i>,,</i>
δj	==	49,84	10-4	.,
<sup>δ</sup> κ	=	- 45,57	10 <sup>- 4</sup>	"
НJ	=	47,83	10 <sup>- 6</sup>	.,
н <sub>ЈК</sub>	=	2,97	10- 6	••
н <sub>КЈ</sub>		2,04	10 <sup>- 6</sup>	· ·
<sup>н</sup> к	-	- 7,95	10 <sup>- 6</sup>	"
$\eta_{J}$	==	- 0,05	10 6	<i>''</i>
$^{\eta}$ JK	=	0,16	10- 6	<i>.,</i>
$\eta_{K}$	=	4,61	10 <sup>.6</sup>	<i></i>

## C – IDENTIFICATION DU SPECTRE DU CHLORURE DE THIONYLE s o c l $^{35}$ c l $^{35}$

La forme de la molécule de chlorure de thionyle peut être caractérisée par les schémas de la figure [Figure 53]. La symétrie est du type  $C_s$ .

L'étude du spectre de rotation a été abordée dans la gamme 8 - 36 GHz[66] et, celà n'a conduit qu'à la seule identification du spectre  ${}^{b}Q$  et  ${}^{c}Q$ . L'étude des transitions entre niveaux quasi dégénérés nous a permis l'identification de transitions R et la détermination de tous les coefficients de distorsion centrifuge d'ordre 2.

1) SPECTRE DES TRANSITIONS DE TYPE R

Transitions <sup>b</sup>R dégénérées pour  $\kappa = +1$ 

	1	1	l	
$J, K_{-1}, \dot{K}_{1} \rightarrow J', K'_{-1}, K'_{1}$	F <sub>o</sub> rigide	F <sub>c</sub> calculée	F <sub>m</sub> mesurée	F <sub>m</sub> -F <sub>c</sub>
13, 1, 13 → 14, 0, 14	56 532,43 MHz	56 527,97 MHz	56 528,80 MHz	- 0,17
13, 0, 13 $\rightarrow$ 14, 1, 14	56 532,54	56 528,08		0,28
14, 1, 14 → 15, 0, 15	60 452,92	60 447,50	60 447,30	- 0,20
14, 0, 14 $\rightarrow$ 15, 1, 15	60 452,97	60 447,54	**	- 0,24
15, 1,15 → 16, 0,16	64 373,44	64 366,92	64 366,97	- 0,05
15, 0, 15 $\rightarrow$ 16, 1, 16	64 373,45	64 366,93	"	- 0,04
16, 1, 16 → 17, 0, 17	68 294,03	68 286,21	68 286,09	- 0,12
16, 0, 16 $\rightarrow$ 17, 1, 17	"			
<b>17</b> , <b>1</b> , <b>17</b> → <b>18</b> , <b>0</b> , <b>18</b>	72 214,54	72 205,36	72 205,41	0,05
<b>17</b> , 0, 17 → 18, 1, 18	"	10	"	"
12, 1, 11 $\rightarrow$ 13, 2, 12	55 921,92	55 917,37	55 917,78	0,41
14, 1, 13 $\rightarrow$ 15, 2, 14	63 749,65	63 743,04	63 743,30	0,26
<b>15</b> , <b>1</b> , 14 → 16, 2, 15	67 667,54	67 659,70	67 660,08	0,38
<b>16, 1, 15 → 17, 2,</b> 16	71 586,36	71 577,15	71 577,36	0,21
<b>16, 2, 15 → 17, 1</b> , 16	71 585,99	71 576,78	71 577,36	0,58



S<sup>32</sup> O<sup>16</sup> Cl<sup>35</sup><sub>2</sub>

MOMENT DIPOLAIRE

.

Fig: 53



## Transitions <sup>C</sup> R dégénérées pour $\kappa = -1$

6,6,0	→ 7,7,0	68 553,83	68 547,24	68 547,84	0,60
6,6,1	→ 7,7,1	68 553,87	68 547,28	68 547,24	0,04
6,5,1	→ 7,6,1	63 223,03	63 218,71	63 219,35	0,64
6,5,2	→ 7,6,2	63 227,18	63 222,87	63 223,20	3,33
8,5,4	→ 9,6,4	72 894,09	72 888,59	72 889,12	0,53
8,4,5	→ 9,5,5	67 840,22	67 835,67	67 836,16	0,49
8,4,4	→ 9,5,4	66 704,29	66 700,49	66 700,10	- 0,39
9,4,5	→ 10,5,5	70 728,30	70 723,30	70 723,80	0.30
10,4,6	→ 11,5,6	74 663,06	74 656,80	74 656,64	- 0,16
7,3,5 ·	→ 8,4,5	58 545,71	58 542,41	58 542,00	-0,41
7,3,4	→ 8,4,4	55 749,57	55 746,95	55 746,30	- 0,35
8,3,6	→ 9,4,6	74 298,85	74 294,17	7 <b>4 29</b> 3,80	- 6,37
8,3,5	→ 9,4,5	60 109,59	60 105,46	30 105,00	- 0,46
9,3,6	→ 10,4,6	65 060,59	65 053,98	65 053 70	- 0,28
10,3,7	→ 11, 4, 7	70 824,51	<b>70 814,3</b> 6	/0 814,56	0,20
8,2,7	→ 9,3,7	63 317,65	63 312,80	63 312,45	- 0,35
9,2,8	→ 10,3,8	70 249,28	70 242,82	70 242,24	- 0,68
9,2,7	→ 10, 3, 7	65 539,48	65 530,27	65 630,05	- 0,22
10 , 2 , 8	→ 11, 3, 8	73 372,49	73 360,32	73 360,24	- 0,08
9,1,8	→ 10, 2, 8	69 210,03	69 202,31	<b>69 20</b> 2,48	0,17

#### 2) PARAMETRES DE ROTATION

Les constantes de rotation d'ordre 0 , 2 et 3 ont été déterminees à partir de 104 transitions de type Q et R .

A = 5 086,79 MHz B = 2 822,55 MHz C = 1 960,32 MHz

 $\Delta_{\rm J}$  = 1 264 10<sup>-6</sup> MHz  $\Delta_{\rm JK}$  = - 2 173 10-6 "  $\Delta_{\mathsf{K}} = 6200$ 10<sup>-6</sup> "  $\delta_{J} = 381$ 10-6 "  $\delta_{K} = 1.361$ 10<sup>-6</sup> "  $H_{J} = 176$ 10<sup>- 9</sup> " H<sub>JK</sub> = 648 10<sup>-9</sup> "  $H_{KJ} = -3916$  10<sup>-9</sup> "  $H_{K} = 5556$ 10<sup>-9</sup> "  $\eta_{\rm J} = 1,5 \ 10^{-9} \ ...$  $\eta_{JK} = -161$ 10<sup>- 9</sup> "  $\eta_{K} = 1069$ 10<sup>-9</sup> "

- 101 -



# D – IDENTIFICATION DU SPECTRE DE ROTATION DU CHLORURE DE SULFURYLE S $0_2$ C l $^{35}$ C l $^{35}$

La géométrie de la molécule de chlorure de sulfuryle S  $O_2 \ C \ \ell^{35} \ C \ \ell^{35}$ peut être caractérisée par les chémas de la figure [Figure 54]. La symétrie est du type  $\ C_{2v}$ .

L'étude du spectre de rotation de cette molécule a été abordée dans le laboratoire par ABBAR [63] qui a réussi l'identification d'un certain nombre de transitions de type Q. Afin de déterminer les constantes de distorsion centrifuge, nous avons été amenés à compléter l'étude du spectre des transitions Q, en identifiant un grand nombre de transitions caractérisées par des valeurs de J comprises entre 10 et 70 [64]. L'étude du spectre des transitions R n'a pu être abordée qu'en utilisant les caractéristiques spectrales des transitions entre niveaux quasi dégénérés [65].

## 1 ) SPECTRE DES TRANSITIONS DE TYPE R

J, K <sub>1</sub> , K <sub>1</sub>	J', K' <sub>_1</sub> , K' <sub>1</sub>	F <sub>o</sub> rigide	F <sub>c</sub> calculée	F <sub>m</sub> mesurée	F <sub>m</sub> - F <sub>c</sub>
15, 0, 15	14, 1, 14	58 713,99 MHz	58 709,75 MHz	58 709,41 MHz	- 0,34
15, 1, 15	14, 0, 14	58 714,02	58 709,77	,,	<i>.,</i>
16, 0, 16	15, 1 , 15	62 574,65	62 569,41	62 569,27	- 0,14
16, 1, 16	15, 0, 15	"	"	"	"
17, 0, 17	16, 1 , 16	66 435,33	66 428,92	66 428,60	- 0,32
17, 1, 17	16, 0, 16	,,	**		"
18, 0., 18	17, 1, 17	70 296,01	70 288,26	70 288,37	0,11
18, 1, 18	17, 0, 17	"		"	

Transitions de type  ${}^{b}R$  dégénérées pour  $\kappa = +1$ 





MOMENT DIPOLAIRE μ=1,86 DEBYE

Fig: 54



16, 1,15	15, 2,14	64 184,31	64 178,18	64 178,32	- 0,16
16, 2,15	15, 1,14	64 185,00	64 178,83	64 178,32	- 0,51
17, 1,16	16,2,15	68 044,46	68 037,40	68 037,31	- 0,09
17, 2,16	16, 1,15	68 044,71	68 037,60	68 037,31	- 0,29
18, 1,17	17, 2,16	71 904,63	71 896,17	71 896,54	0,34
18, 2,17	17 , 1 , 16	71 904,72	71 896,26	71 896,54	0,28

# Transitions de type ${}^{b}R$ dégénérées pour $\kappa = -1$

1			4		
8,8,0	7, 7, 1	54 441,92	54 439,00	54 438,71	- 0,29
8, 8, 1	7, 7, 0	"		,,	,,
9,9,0	8, 8, 1	61 413,81	61 409,68	61 409,94	0,26
9, 9, 1	8, 8, 0		<i>n</i>	<i>.,</i>	
10,10, 0	9, 9, 1	68 385,68	68 380,05	68 379,45	- 0,60
10,10, 1	9, 9, 0	"	"	,,	, , , ,
8,7,1	7,6,2	51 774,57	51 771,41	51 771,24	- 0,17
8,7,2	7,6,1	51 774,31	51 771,18	51 771,24	0,06
9, 8, 2	8, 7, 1	58 746,97	58 743,87	58 743,77	- 0,10
9, 8, 1	8,7,2		**	13	
10, 9, 1	9,8,2	65 719,27	65 714,72	65 7 14,69	- 0,03
10, 9, 2	9, 8, 1	,,,			

# 2) PARAMETRES DE ROTATION

Les paramètres de rotations d'ordre 0, 2 et 3 ont été déterminés à partir de

112 transitions de type R et Q.

A = 3 485,92 MHz B = 2 344,31 MHz C = 1 930,37 MHz - 103 -

$$\Delta_{j} = 619 \quad 10^{-6} \text{ MHz}$$

$$\Delta_{JK} = -773 \quad 10^{-6} \quad \cdots$$

$$\Delta_{K} = 1848 \quad 10^{-6} \quad \cdots$$

$$\delta_{j} = 126 \quad 10^{-6} \quad \cdots$$

$$\delta_{K} = 18,7 \quad 10^{-6} \quad \cdots$$

H <sub>J</sub> = 1049	10~ 10	* 1
$H_{JK} = -7,7$	10-10	¥ 11
H <sub>KJ</sub> = 390	10 <sup>~10</sup>	17
H <sub>K</sub> = 383	10-10	**
$\eta_{\rm J}=0.2$	10 <sup>-10</sup>	,,
$\eta_{JK} = -36$	10 <sup>- 10</sup>	
$\eta_{\rm K} = 724$	10-16	11

.

## E – IDENTIFICATION DU SPECTRE DE ROTATION DU CHLORURE DE SULFURYLE S $0_2$ c $\ell^{35}$ c $\ell^{37}$

Les détails relatifs à l'identification des spectres Q et R de la molécule S  $0_2$  C  $\ell^{35}$  C  $\ell^{37}$  ont été développés dans le chapître VI

# 1) SPECTRE DES TRANSITIONS DE TYPE Q

Transitions de type  ${}^{b}Q$ 

Branche K<sub>-1</sub> = 16  $\rightarrow$  K<sub>-1</sub> = 17

$J, K_{-1}, K_1 \rightarrow J', K'_{-1}, K'_1$	F <sub>o</sub> rigide	F <sub>c</sub> calculée	F <sub>m</sub> mesurée	F <sub>m</sub> – F <sub>c</sub>
27, 16, 11 → 27, 17, 10	43 971,58 MHz	43 783,71 MHz	43 783,65 MHz	0,06
27, 16, 12 $\rightarrow$ 27, 17, 11	,,	,,	"	
28, 16, 12 → 28, 17, 11	43 633,43	43 627,67	43 627,51	- 0,16
28, 16, 13 → 28, 17, 12		<i>''</i>		"
29, 16 , 13 → 29, 17 , 12	43 455,54	43 452,07	43 452,13	0,06
29, 16 , 14 → 29, 17 , 13	"	.,	"	"
30, 16 , 14 → 30, 17 , 13	43 255,80	43 254,79	43 254,84	0,05
30, 16 , 15 → 30, 17 , 14	.,	<i></i>		<b>F</b> 3
31, 16, 15 → 31, 17, 14	43 031,76	43 033,44	43 033,41	- 0,04
31, 16 , 16 → 31, 17 , 15		,,	**	,,
32, 16, 16 → 32, 17, 15	42 780,59	42 785,21	42 785,14	- 0,07
<b>32</b> , <b>16</b> , <b>17</b> → <b>32</b> , <b>17</b> , <b>16</b>				"
	ı			
Branche K <sub>-1</sub> = 17 $\rightarrow$ K <sub>-1</sub> = 18				
23, 17 , 6 → 23, 18 , 5	47 061,95	47 041,73	47 041,84	0,11
23, 17, 7 → 23, 18, 6				17
24, 17, 7 → 24, 18, 6	48 981,99	46 963,41	46 963,75	0,34
24, 17, 8 → 24, 18, 7				

1	1	•	1		
	25, 17, 8 → 25, 18, 7	46 891,16	46 874,32	46 875,06	0,66
	25, 17,  9  → 25, 18,  8	"	"		
	26, 17,  9  → 26, 18,  8	46 788,39	46 773,42	46 773,40	- 0,02
	26, 17, 10 → 26, 18,  9				"
	27, 17, 10 → 27, 18,  9	46 872,53	46 659,52	56 659,20	- 0,32
	27, 17, 11 → 27, 18, 10	"	"		"
	28, 17, 11 → 28, 18, 10	46 542,28	46 531,38	46 530,97	- 0,59
	28, 17, 12 → 28, 18, 11	"	11	"	
	29, 17, 12 → 29, 18, 11	46 396,26	46 387,62	46 387,74	0,12
	29, 17, 13 → 29, 18, 12	"	**		<i></i>
	30, 17, 13 → 30, 18, 12	46 232,91	46 226,69	46 226,91	0,22
	30, 17, 14 → 30, 18, 13	17	"	27	10
	31, 17, 14 → 31, 18, 13	46 050,51	46 046,89	46 046,90	0,01
	31, 17, 15 → 31, 18, 14	,,	"		
	32, 17, 15 → 32, 18, 14	45 847,13	45 846,32	45 846,52	0,20
	32, 17, 16 → 32, 18, 15	"			
	33, 17, 16 → 33, 18, 15	45 620,52	45 622,81	45 622,82	0,01
	33, 17, 17 → 33, 18, 16	"		"	
	34, 17, 17 → 34, 18, 16	45 368,32	45 373,87	45 373,73	- 0,14
	34, 17, 18 → 34, 18, 17	"	"	"	
	35, 17, 18 → 35, 18, 17	45 087,42	45 087,62	45 087,34	- 0,28
	35, 17, 19 → 35, 18, 18	"		"	11
	36, 17, 19 → 36, 18, 18	44 774,35	44 787,56	44 787,48	- 0,08
	36, 17, 20 → 36, 18, 19		,,	50	
	37, 17, 20 → 37, 18, 19	44 424,69	44 442,39	44 442,42	0,03
	37, 17, 21 → 37, 18, 20	"	"	**	
	38, 17, 21 → 38, 18, 20	44 032,72	44 055,49	44 055,17	- 0,31
	38, 17, 22 → 38, 18, 21	"		F F	
	39, 17, 22 → 39, 18, 21	43 590,51	43 619,16	43 618,79	- 0,37
	39, 17, 23 → 39, 18, 22		,,	,,	"
	40, 17, 23 → 40, 18, 22	43 086,57	43 122,20	43 122,02	- 0,18
	40, 17, 24 → . 40, 18, 22			(1	"
	41, 17, 24 → 41, 18, 23	42 503,36	42 547,66	42 547,54	-0,12
	41, 17, 25 → 41, 18, 23	"	,,	"	
				A CONTRACT OF	· · · ·

Branche K\_1 =  $18 \rightarrow K_{-1} = 19$ 

	1	1	1	
<b>22</b> , 18, 4 → 22, 19, 3	49 902,96	49 875,19	49 875,25	0,06
22, 18, $5 \rightarrow 22, 19, 4$	27		"	
<b>23</b> , 18, 5 → 23, 19, 4	49 843,94	49 817,77	49 818,07	0,40
<b>23</b> , 18, 6 → 23, 19, 5	11	**	71	- 17
24, 18, 6 → 24, 19, 5	49 776,68	49 752,20	49 752,50	0,30
<b>24, 18, 7</b> → 24, 19, 6	"	"	"	
25, 18, 7 → 25, 19, 6	49 700,37	49 677,78	49 677,62	- 0,16
<b>25, 18, 8</b> → <b>25, 19, 7</b>	15	**	¥ 5	
26, 18,  8 → 26, 19,  7	49 614,15	49 593,36	49 594,01	0,65
26, 18,  9 → 26, 19,  8		.,	"	15
27, 18, 9 → 27, 19, 8	49 517,11	49 498,32	49 498,37	0,05
27, 18, 10 → 27, 19,  9		.,	**	
28, 18, 10 → 28, 19,  9	49 408,24	49 391,58	49 392,18	0,60
28, 18, 11 → 28, 19, 10	"	**	13	
29, 18, 11 → 29, 19, 10	49 286,45	49 272,05	49 272,06	0, 01
29, 18, 12 → 29, 19, 11	"	**	**	"
<b>30</b> , 18, 12 → 30, 19, 11	49 150,56	49 138,58	49,139,04	0,46
30, 18, 13 → 30, 19, 12				10
31, 18, 13 → 31, 19, 12	48 999,27	48 989,86	48 990,10	0, 24
31, 18, 14 → 31, 19, 13	"	.,		"
<b>32, 18, 14</b> → <b>32, 19, 13</b>	48 831,16	48 824,50	48 824,36	- 0,16
<b>32</b> , 18, 15 → 32, 19, 14		,,	,,	**
33, 18, 15 → 33, 19, 14	48 644,64	48 640,93	48 640,70	- 0,23
33, 18, 16 → 33, 19, 15	"	"		49
34, 18, 16 → 34, 19, 15	48 437,95	48 437,41	48 437,30	-0,11
34, 18, 17 → 34, 19, 16	10			-
35, 18, 17 → 35, 19, 16	48 209,10	48 211,98	48 211,95	- 0,03
35, 18, 18 → 35, 19, 17	17			,,
36, 18, 18 → 36, 19, 17	47 955,83	47 962,43	47 962,63	0,20
36, 18, 19 → 36, 19, 18	,,			17
37, 18, 20 → 37, 19, 18	47 675,53	47 686.18	47 686,18	0,00
37, 18, 21 → 37, 19, 19				"

I	1	,	1	
38, 18, 20 → 38, 19, 19	47 365,13	47 380,23	47 380,25	0, 02
38, 18, 21 → 38, 19, 20	47 366,08	47 381,15	47 381,20	0,05
<b>39, 18, 21</b> → <b>39, 19, 20</b>	47 020,93	47 040,94	47 040,82	- 0,12
39, 18, 22 → 39, 19, 21	47 023,29	47 043,23	47 043,54	0,31
40, 18, 22 → 40, 19, 21	46 638,25	46 663,77	46 663,78	0,01
40, 18, 23 → 40, 19, 22	46 643,99	46 669,30	46 669,26	- 0,04
41, 18, 23 → 41, 19, 22	46 210,99	46 242,76	46 242,34	- 0,42
41, 18, 24 → 41, 19, 23	46 224,38	46 255,64	46 255,96	0,32
42, 18, 24 → 42, 19, 23	45 730,63	45 769,67	45 769,76	0,09
42, 18, 25 → 42, 19, 24	45 760,82	45 798,64	45 798,65	0,01
43, 18, 25 → 43, 19, 24	45 184,75	45 232,50	45 232,50	0,00
43, 18, 26 → 43, 19, 25	45 250,47	45 295,47	45 295,33	- 0,14
44, 18, 26 → 44, 19, 25	44 554,39	44 613,00	44 613,02	0, 02
44, 18, 27 → 44, 19, 26	44 692,45	44 745,21	44 745,20	- 0,01
45, 18, 27 → 45, 19, 26	43 810,12	43 882,98	43 883,17	0,19
45, 18, 28 → 45, 19, 27	44 090,30	44 150,79	44 151,05	0,26
(	1	1	•	,

Branche K<sub>-1</sub> = 19  $\rightarrow$  K<sub>-1</sub> = 20

36, 19, 17 → 36, 20, 16	51 028,34	51 028,14	51 028,22	0,08
36, 19, 18 → 36, 20, 17	"			••
37, 19, 18 → 37, 20, 17	50 797,41	50 801,02	50 801,00	- 0,02
37, 19, 19 → 37, 20, 18	,,		"	"
38, 19, 19 → 38, 20, 18	50 543,19	50 550,94	50 550,55	- 0,39
38, 19, 20 → 38, 20, 19	,,	"	,,	, "
39, 19, 20 → 39, 20, 19	50 263,36	50 275,60	50 275,62	0,02
39, 19, 21 → 39, 20, 20	**			"
40, 19, 21 → 40, 20, 20	49 955,21	49 972,34	49 972,23	- 0,11
40, 19, 22 → 40, 20, 21	"	"	"	"
41, 19, 22 → 41, 20, 21	49 615,54	49 638,06	49 637,87	- 0,19
41, 19, 23 → 41, 20, 22	"	"	"	"
42, 19, 23 → 42, 20, 22	49 240,47	49 258,95	49 269,02	0,07
42, 19, 24 → 42, 20, 23	49 243,52	49 271,88	49 272,10	0,22

- 108 -

43, 19, 24 -> 43, 20, 23	48 825,06	48 860,24	48 859,91	- 0,33
43, 19, 25 → 43, 20, 24	48 832,27	48 867,13	48 867,19	0,06
<b>44, 19, 25</b> → <b>44</b> , 20, 24	48 362,79	48 405,60	48 405,62	0,02
44, 19, 26 → 44, 20, 25	48 379,23	48 421,28	48 421,55	0,27
45, 19, 26 → 45, 20, 25	47 844,54	47 896,26	47 895,95	- 0,31
45, 19, 27 → 45, 20, 26	47 880,85	47 930,81	47 930,35	- 0,46

Branche K\_1 = 20  $\rightarrow$  K\_1 = 21

29, 20, 9 → 29, 21, 8	54 966,29	54 938.32	54 938,47	0,15
29, 20, 10 → 29, 21,  9			# 2 <sup>1</sup>	
30, 20, 10 → 30, 21, 9	54 868,57	54 343,06	54 843,17	0,11
30, 20, 11 → 30, 21, 10	<i></i>	**	"	
31, 20, 11 → 31, 21, 10	54 760,17	54 737,26	54 737,66	0,40
31, 20, 12 → 31, 21, 11			11	
32, 20, 12 → 32, 21, 11	54 640,22	54 620,06	54 620,27	0, 21
32, 20, 13 → 32, 21, 12	"			
33, 20, 13 → 33, 21, 12	54 507,77	54 490,50	54 490,67	0,17
<b>33, 20, 14</b> → <b>33,</b> 21, 13	11		e .	
34, 20, 14 → 34, 21, 13	54 361,78	54 347,58	54 347,42	0,16
34, 20, 15 → 34, 21, 14	10	11		"
35, 20, 15 → 35, 21, 14	54 201,13	54 190,20	54 190,12	- 0,08
35, 20, 16 → 35, 21, 15	**		15	
<b>36, 20</b> , 16 → <b>3</b> 6, 21, 15	54 024,60	54 017,14	54 016,00	- 0,25
36, 20, 17 → 36, 21, 16	"		<i>te</i>	**
<b>37, 20,</b> 17 → 37, 21, 16	53 830,85	53 827,08	53 826,85	- 0,23
37, 20, 18 → 37, 21, 17	"			
38, 20, 18 → 38, 21, 17	53 618,37	53 618,58	53 618,62	0,06
38, 20, 19 → 38, 21, 18	"			**
39, 20, 19 → 39, 21, 18	53 385,51	53 389,95	53 389,66	- 0,29
39, 20, 20 → 39, 21, 19	**		**	28
40, 20, 20 → 40, 21, 19	53 130,41	53 139,42	53 139,20	- 0,22
40, 20, 21 → 40, 21, 20	10		••	
	1	1	1	· ·

- 109 -

<u>ุ ยิป</u>รูโ

41, 20, 21 → 41, 21, 20	52 850,95	52 864,91	52 865,00	0,09
<b>41, 20, 22</b> → <b>41, 21, 21</b>	.,	"	.,	"
42, 20, 22 → 42, 21, 21	52 544,74	52 564,07	52 563,90	- 0,17
<b>42, 20, 23</b> → <b>42, 21, 22</b>	,,	,,	,,	
<b>43, 20, 23</b> → <b>43, 21, 22</b>	52 208,96	52 234,17	52 234,05	- 0,12
43, 20, 24 → 43, 21, 23	"			
44, 20, 24 → 44, 21, 23	51 840,28	51 871,95	51 871,80	- 0,15
44, 20, 25 $\rightarrow$ 44, 21, 24		• 2		"
45, 20, 25 → 45, 21, 24	51 434,61	51 473,46	51 473,03	- 0,43
45, 20, 26 → 45, 21, 25	51 438,46	51 477,12	51 477,22	0,10
46, 20, 26 → 46, 21, 25	50 986,75	51 033,67	51 033,47	- 0,20
46, 20, 27 → 46, 21, 26	50 995,64	51 042,09	51 042,14	0,03
47, 20, 27 → 47, 21, 26	50 489,74	50 545,90	50 545,66	- 0,24
47, 20, 28 → <b>4</b> 7, 21, 27	50 509,62	50 564,68	50 564,65	- 0,03
48, 20, 28 → 48, 21, 27	49 933,80	50 000,81	50 000,95	0,14
48, 20, 29 → 48, 21, 28	49 976,90	50 041,42	50 041,32	- 0,10
<b>49</b> , 20, 29 → 49, 21, 28	49 304,55	49 384,70	49 384,73	0,03
49, 20, 30 → 49, 21, 29	49 395,11	49 469,88	49 470,02	0,14
				1

Branche  $K_{-1} = 21 \rightarrow K_{-1} = 22$ 

32, 21, 11 → 32, 22, 10	57 491,49	57 463,49	57 463,48	- 0,01
32, 21, 12 → 32, 22, 11	,,			,,
<b>33</b> , <b>21</b> , 12 → 33, 22, 11	57 377,90	57 352,83	57 352,99	0,16
33, 21, 13 → 33, 22, 12				"
<b>34, 21, 13</b> → <b>34, 22, 12</b>	57 252,93	57 230,92	57 230,92	0,00
34, 21, 14 → 34, 22, 13		"		
35, 21, 14 → 35, 22, 13	57 115,66	57 096,90	57 0 <b>96</b> ,90	0,00
35, 21, 15 → 35, 22, 14	.,			
36, 21, 15 → 36, 22, 14	56 965,14	56 949,81	56 949,85	0,04
36, 21, 16 → 36, 22, 15	.,	,,		,,
37, 21, 16 → 37, 22, 15	56 800,31	56 788,63	56 788,46	- 0,17
37, 21, 17 → 37, 22, 16	"	**	**	" BILS
	1	t	1	

38, 21, 17 → 38, 22, 16	56 620,04	56 612 22	56 611,88	- 0,34
38, 21, 18 → 38, 22, 17	"		,,	"
<b>39, 21, 18</b> → <b>39, 22, 17</b>	56 423,09	56 419,37	56 418,98	- 0,39
<b>39, 21, 19</b> → <b>39, 22, 18</b>	"			
40, 21, 19 → 40, 22, 18	56 208,06	56 208,73	56 208,56	- 0,17
40, 21, 20 → 40, 22, 19	"	"		,,
41, 21, 20 → 41, 22, 19	55 973,44	55 978,79	55 978,59	- 0,20
$41, 21, 21 \rightarrow 41, 22, 20$	"	**		"
$42, 21, 21 \rightarrow 42, 22, 20$	55 717,52	55 727,90	55 727,85	- 0,05
<b>42</b> , <b>21</b> , <b>22</b> → <b>42</b> , <b>22</b> , <b>21</b>	"		11	
43, 21, 22 → 43, 22, 21	55 438,38	55 454,20	55 454,10	- 0,10
43, 21, 23 → 43, 22, 22			,,	
44, 21, 23 → 44, 22, 22	55 133,87	55 155,56	55 155,31	- 0,25
44, 21, 24 → 44, 22, 23		.,	.,	
<b>45, 21, 24</b> → <b>45, 22, 23</b>	54 801,47	54 829,56	54 829,51	- 0,05
45, 21, 25 → 45, 22, 24	"	••	17	"
46, 21, 25 → 46, 22, 24	54 438,29	54 473,36	54 473,40	0,04
46, 21, 26 → 46, 22, 25			•/	
47, 21, 26 → 47, 22, 25	54 040,84	54 083,61	54 083,60	- 0,01
47, 21, 27 → 47, 22, 26	"		"	
48, 21, 27 → 48, 22, 26	53 604,84	53 656,18	53 656,20	0,02
48, 21, 28 → 48, 22, 27	53 609,61	53 660,67	53 661,04	0,37
49, 21, 28 → 49, 22, 27	53 124,77	53 185,78	53 185,7 2	- 0,07
$49, 21, 29 \rightarrow 49, 22, 28$	53 135,58	53 195,90	53 195,75	- 0,15
	<b>I</b> .			

Branche K<sub>-1</sub> = 22  $\rightarrow$  K<sub>-1</sub> = 23

	1			
34, 22, 12 → 34, 23, 11	60 111,92	60 081,34	60 081,84	0,50
34, 22, 13 → 34, 23, 12	.,	"	,,	"
35, 22, 13 → 35, 23, 12	59 993,45	59 966,13	59 966,40	0,27
<b>35, 22, 14</b> → <b>35, 23, 13</b>	,,	"	**	,,
<b>36</b> , <b>22</b> , <b>14</b> → <b>36</b> , <b>23</b> , <b>13</b>	59 863,74	59 839,86	59 840,07	0,21
36, 22, 15 → 36, 23, 14		,,	12	"
		,		

37, 22, 15 → 37, 23, 14	59 721,96	59 701,69	59 701,90	0,21
37, 22, 16 → 37, 23, 15	**	11	A y	40
38, 22, 16 → 38, 23, 15	59 567,21	59 550,75	59 551,01	0,26
38, 22, 17 → 38, 23, 16	"	11	83	
<b>39, 22, 17</b> → <b>3</b> 9, 23, 16	59 398,50	59 386,07	59 386,27	0,20
39, 22, 18 → 39, 23, 17	"	,,	<i></i>	20
<b>40, 22, 18</b> → <b>4</b> 0, <b>23, 17</b>	59 214,76	59 206,61	59 206,72	0,11
<b>40, 22, 19</b> → <b>40, 23, 18</b>	17	13	<b>#</b> 2	27
<b>41, 22, 19</b> → <b>41, 23, 18</b>	59 014,84	59 011,23	59 011,48	0,25
<b>41, 22, 20</b> → <b>41, 23, 19</b>	<i>c</i> ,	<i>8</i> 3	17	
<b>42</b> , <b>22</b> , <b>20</b> → <b>42</b> , <b>23</b> , 19	58 797,47	58 798,68	58 798,90	0,22
<b>42</b> , <b>22</b> , <b>21</b> → <b>42</b> , 23, 20	21	78	* ÷	4 X
43, 22, 21 → 43, 23, 20	58 561,22	58 567,58	52 587,76	0,18
<b>43</b> , <b>22</b> , <b>22</b> → <b>43</b> , <b>23</b> , <b>21</b>	# 2	6 P	4.5	**
44, 22, 22 → 44, 23, 21	58 304 54	58 316,42	58 316,44	0,02
44, 22, 23 → 44, 23, 22	15			**
<b>45, 22, 23</b> → <b>4</b> 5, 23, 22	58 025,67	58 043,48	mesure impossible S 0 <sub>2</sub>	
45, 22, 24 → 45, 23, 23		11	11	
<b>46</b> , <b>22</b> , <b>24</b> → <b>4</b> 6, <b>23</b> , <b>23</b>	57 722,66	57 746,86	57 746,76	- 0,10
46, 22, 25 → 46, 23, 24	×9	11	07	
<b>47</b> , <b>22</b> , <b>25</b> → <b>4</b> 7, <b>2</b> 3, <b>2</b> 4	57 393,26	57 424,38	57 424,14	- 0,24
<b>47</b> , 22, 26 → 47, 23, 25	<i>41</i>	<i>6.9</i>	57	67
<b>48, 22, 26</b> → <b>48, 23, 25</b>	57 034,90	57 073,56	<b>57 073</b> ,20	- 0,27
48, 22, 27 → 48, 23, 26		11	# 8	
49, 22, 27 → 49, 23, 26	56 644,54	56 691,46	56 691,60	0,14
<b>49, 22</b> , 28 → 49, 23, 27	56 645,63	56 692,24	56 690,10	-0,14
<b>50, 22, 28</b> → 50, 23, 27	56 218,57	56 274,60	56 274,58	- 0,02
50, 22, 29 → 50, 23, 28	58 221,12	56 276,99	56 277,00	0,01
51, 22, 29 → 51, 23, 28	55 752,48	55 818,68	55 818,52	- 0,16
51, 22, 30 → 51, 23, 29	55 7 58,30	55 824,10	55 823,85	- 0,25
52, 22, 30 $\rightarrow$ 52, 23, 29	55 240,46	55 318,16	55 318,04	- 0,12
<b>52, 22, 31</b> → <b>5</b> 2, 23, 30	55 253,40	55 330,15	55 330,10	- 0,05
				BUS

53, 22, 31 → 53, 23, 30	54 674,65	54 765,62	54 765,37	- 0,22
53, 22, 32 → 53, 23, 31	54 702,62	54 791,43	54 791,34	- 0,09
54, 22, 32 → 54, 23, 31	54 043,90	54 150,56	54 150,78	0,22
54, 22, 33 → 54, 23, 32	54 102,66	54 204,65	54 204,40	- 0,25
55, 22, 33 → 55, 23, 32	53 331,69	53 457,62	53 457,36	0,26
55, 22, 34 <i>-&gt;</i> 55, 23, 33	53 451,65	53 567,80	53 567,70	0,10

Branche K<sub>-1</sub> = 23  $\rightarrow$  K<sub>-1</sub> = 24

	1	5		· ·
37, 23, 14 → 37, 24, 13	62 607,02	62 577,41	62 577,84	0,43
37, 23, 15 → 37, 24, 14	"			"
38, 23, 15 → 38, 24, 14	62 472,87	62 447,06	62 447,39	0,33
38, 23, 16 → 38, 24, 15	11	**		"
39, 23, 16 → 39, 24, 15	62 326,86	62 305,04	62 305,36	0,32
39, 23, 17 → 39, 24, 16	,,	,,	,,	.,
40, 23, 17 → 40, 24, 16	62 168,14	62 150,54	62 150,71	0,17
40, 23, 18 → 40, 24, 17	"	,,		
41, 23, 18 → 41, 24, 17	61 995,80	61 982,65	61 982,80	0,15
41, 23, 19 → 41, 24, 18	"		**	• 11
$42, 23, 19 \rightarrow 42, 24, 18$	61 808,84	61 800,40	61 800,70	0,30
42, 23, 20 → 42, 24, 19	**			
43, 23, 20 → 43, 24, 19	61 606,18	61 602,71	61 602,69	- 0,02
43, 23, 21 → 43, 24, 20		,,	"	28
44, 23, 21 → 44, 24, 20	61 386,62	61 388,45	61 388,60	0,15
44, 23, 22 → 44, 24, 21	3 <b>3 1</b>	**	//	Fr
45, 23, 22 → 45, 24, 21	61 148,87	61 156,33	61 156,54	0,21
45, 23, 23 → 45, 24, 22	,,	**	11	,,
46, 23, 23 → 46, 24, 22	60 891,48	60 904,96	60 905,14	0,18
46, 23, 24 → 46, 24, 23	<i>"</i>		"	
47, 23, 24 → 47, 24, 23	60 612,85	60 632,77	60 633,10	0,33
47, 23, 25 → 47, 24, 24	11	••	"	
48, 23, 25 → 48, 24, 24	60 311,18	60 338,04	60 338,20	0,16
48, 23, 26 → 48, 24, 25	.,	* #	"	

49, 23, 26 → 49, 24, 25	59 984,46	60 018,80	60 019,15	0,35
49, 23, 27 → 49, 24, 26		.,	**	"
<b>50, 23, 27</b> → <b>50, 24, 26</b>	59 630,37	59,672,82	59 673,00	- 0,18
50, 23, 28 → 50, 24, 27	**	"	**	"
<b>51, 23, 28</b> → <b>51, 24, 27</b>	59 246,24	59 297,54	59 297,81	0,27
51, 23, 29 → 51, 24, 28	,,	••	**	
<b>52, 23, 29</b> → 52, 24, 28	58 828,94	58 889,94	58 890,00	0,06
52, 23, 30 → 52, 24, 29	11	J. J	**	"
53, 23, 30 → 53, 24, 29	58 374,67	58 446,40	58 446,80	0,40
53, 23, 31 → 53, 24, 30	58 377,79	58 449,29	58 449,15	- 0,14
54, 23, 31 → 54, 24, 30	57 878,73	57 962,44	57 962,44	00,0
54, 23, 32 → 54, 24, 31	57 885,74	57 968,88	57 969,19	0,31
55, 23, 32 → 55, 24, 31	57 334,97	57 432,28	57 432,31	0,03
55, 23, 33 → 55, 24, 32	57 350,31	57 446,29	57 446,14	- 0,15
56, 23, 33 → 56, 24, 32	56 735,07	56 848,11	55 847,86	- 0,25
56, 23, 34 → 56, 24, 33	56 767,72	56 877,84	56 877,52	- 0,32
57, 23, 34 → 57, 24, 33	56 067,12	56 198,87	56 198,42	- 0,45
57, 23, 35 → 57, 24, 34	56 134,79	56 260,32	56 260,19	-0,13

Branche K<sub>-1</sub> = 24  $\rightarrow$  K<sub>-1</sub> = 25

	1			1
38, 24, 14 → 38, 25, 13	65 346,27	65 310,29	65 310,53	0,24
38, 24, 15 → 38, 25, 14	34	· ·	"	
39, 24, 15 → 39, 25, 14	65 218,81	65 186,84	65 187,04	0,20
<b>39</b> , <b>24</b> , 16 → 39, 25, 15	"	· · ·	,,	4.0
<b>40, 24, 16</b> → <b>40, 25, 15</b>	65 080,47	65 052,68	65 053,16	0,58
<b>40, 24, 17</b> → <b>40, 25, 16</b>	11	e	"	
41, 24, 17 → 41, 25, 16	64 930,47	64 907,09	64 907,31	0,22
41, 24, 18 → 41, 25, 17	17	, <b>, , ,</b>	16	
42, 24, 18 → 42, 25, 17	64 768,05	64 749,30	64 748,58	0,28
42, 24, 19 → 42, 25, 18	23	"	"	"
43, 24, 19 → 43, 25, 18	64 592,32	64 578,45	64 578,50	0,05
<b>43</b> , <b>24</b> , <b>20</b> → <b>43</b> , <b>25</b> , <b>19</b>	71	<i>"</i>		

1			l	1	
	44, 24, 20 → 44, 25, 19	64 402,34	64 393,63	64 393,81	0,18
	44, 24, 21 → 44, 25, 20	"	**	"	"
	45, 24, 21 → 45, 25, 20	64 197,12	64 193,86	64 194,01	0,15
	45, 24, 22 → 45, 25, 21		"	"	.,
	46, 24, 22 → 46, 25, 21	63 975,55	63 978,06	63 978,40	0,34
	46, <b>24, 23</b> → 46, 25, 22	"		"	"
	47, 24, 23 → 47, 25, 22	63 736,40	63 745,05	63 745,11	0,06
	47, 24, 24 → 47, 25, 23	• 1		,,	"
	48, 24, 24 → 48, 25, 23	63 478,35	63 493,55	63 493,65	0,10
	48, 24, 25 → 48, 25, 24	"			**
	49, 24, 25 → 49, 25, 24	63 199,92	63 222,10	63 222,46	0,36
	49, 24, 26 → 49, 25, 25	"	<i></i>	.,	
	50, 24, 26 → 50, 25, 25	62 899,47	62 929,15	62 929,36	0,21
	50, 24, 27 → 50, 25, 26	"		,,	"
	51, 24, 27 → 51, 25, 26	62 575,16	62 612,90	62 613,14	0,24
	51, 24, 28 → 51, 25, 27		· ·		
	52, 24, 28 → 52, 25, 27	62 224,89	62 271,34	62 271,39	0,05
	52, 24, 29 → 52, 25, 28	,,	<i>.,</i>		
	53, 24, 29 → 53, 25, 28	61 846,30	61 902,20	61 902,43	0,23
	53, 24, 30 → 53, 25, 29				"
	54, 24, 30 → 54, 25, 2 <b>9</b>	61 436,61	61 502,83	61 503,16	0,33
	54, 24, 31 → 54, 25, 30			. •••	. •*
	55, 24, 31 → 55, 25, 30	60 990,56	61 070,13	61 070,15	0,02
	55, 24, 32 → 55, 25, 31	60 994,35	61 071,67	61 071,50	- 0,17
	56, 24, 32 → 56, 25, 31	60 510,25	60 600,34	60 600,54	0,20
	56, 24, 33 → 56, 25, 32	60 514,03	60 603,79	60 604,23	0,46
	57, 24, 33 → 57, 25, 32	59 984,67	60 088,83	60 089,14	0,31
	57, 24, 34 → 57, 25, 33	59 993,02	60 096,38	60 096,32	- 0,08
	58, 24, 34 → 58, 25, 33	59 409,38	59 529,52	59 529,77	0,25
	58, 24, 35 → 58, 25, 34	59 427,38	59 545,72	59 545,62	- 0,10
	59, 24, 35 → 59, 25, 34	58 775,54	58 914,23	58 914,38	0,15
	59, 24, 36 → 59, 25, 35	58 813,33	58 948,13	58 948,41	0,28
	· ·	1			لمر ا

\_\_\_\_

			1	
60, 24, 36 → 60, 25, 35	58 070,49	58 231,37	58 231,42	0,05
60, 24, 37 → 60, 25, 36	58 147,84	58 300,54	58 300,80	0,26
<b>61, 24, 37</b> → 61, 25, 36	57 275,47	57 463,84	57 463,58	- 0,26
<b>61, 24, 38</b> → <b>61, 25, 37</b>	57 429,61	57 601,37	57 600,98	- 0,39

Branche  $K_{-1} = 25 \rightarrow K_{-1} = 26$ 

1					
	40, 25, 15 → 40, 26, 14	67 960,58	67 921,78	67 921,80	0,02
	40, 25, 16 → 40, 26, 15	"	,,		
	41, 25, 16 → 41, 26, 15	67 828,99	67 794,58	67 794,34	- 0,20
	41, 25, 17 → 41, 26, 16			47	
	42, 25, 17 → 42, 26, 16	67 686,68	67 656,88	67 656,57	- 0,21
	<b>42, 25, 18</b> → <b>42, 26, 17</b>			.,	
	43, 25, 18 → 43, 26, 17	67 532,94	67 507,97	67 507,77	- 0,20
	43, 25, 19 → 43, 26, 18		# P	**	,,
	44, 25, 19 → 44, 26, 18	67 <b>3</b> 67,03	67 347,12	67 346,95	- 0,17
	44, 25, 20 → 44, 26, 19		2.4	"	
	45, 25, 20 → 45, 26, 19	67 188,12	67 173,55	67 173,30	- 0,20
	45, 25, 21 → 45, 26, 20	"	.,		
	46, 25, 21 → 46, 26, 20	66 995,34	66 986,39	66 986,24	- 0,15
	46, 25, 22 → 46, 26, 21	"		,,	3.8
	47, 25, 22 → 47, 26, 21	66 787,73	66 784,72	66 784,70	- 0,02
	47, 25, 23 → 47, 26, 22	11		"	
	48, 25, 23 → 48, 26, 22	66 564,27	66 567,54	66 567,79	0,34
	48, 25, 24 → 48, 26, 23	"	<i></i>	,,	
	49, <b>25</b> , 24 → 49, 26, 23	66 323,83	66 333,76	66 333,82	0,06
	49, 25, 25 → 49, 26, 24	"		17	
And the second second second	50, 25, 25 → 50, 26, 24	66 065,17	66 082,18	66 082,12	- 0,06
and the second second	50, 25, 26 → 50, 26, 25	··		# F	
	51, 25, 26 → 51, 26, 25	65 786,92	65 811,48	65 811,62	0,18
and the second se	51, 25, 27 → 51, 26, 26		17	"	
	<b>52</b> , 25, 27 → 52, 26, 26	65 487,57	65 520,21	65 520,24	0,03
	52, 25, 28 → 52, 26, 27		80	2 A A	
'			t i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	5	1 4

BUS

•	1	1	7	-
---	---	---	---	---

53, 25, 28 → 53, 26, 27	65 165,44	65 206,74	65 207,02	0,28
53, 25, 29 → 53, 26, 28	<i>11</i>	**		"
54, 25, 29 → 54, 26, 28	64 818,63	64 869,26	64 869,38	0,12
54, 25, 30 → 54, 26, 29	"			.,
55, 25, 30 → 55, 26, 29	64 445,00	64 505,72	64 506,17	0,45
<b>55</b> , <b>25</b> , <b>31</b> → 55, 26, 30			,,	"
56, 25, 31 → 56, 26, 30	64 042,09	64 113,77	64 114,09	0,32
56, 25, 32 → 56, 26, 31	"	,,	,,	"
57, 25, 32 → 57, 26, 31	63 607,05	63 690,70	63 690,87	0,17
57, 25, 33 → 57, 26, 32	"	*1		

2) SPECTRE DES TRANSITIONS DE TYPE R

Transitions de type  ${}^{b}R$  dégénérées en  $K_{-1}$ 

7, 7, 1 → 8, 8, 0	53 996,36	53 993,89	53 993,94	0,05
7, 7, 0 → 8, 8, 1				"
8, 8, 1 → 9, 9, 0	60 915,13	60 911,56	60 911,70	0,14
8, 8, 0 → 9, 9, 1	<i>11</i>	Н		"
9, 9, 1 → 10, 10, 0	67 833,89	67 828,93	67 828,74	- 0,19
9, 9, 0 → 10, 10, 1	"	11		"

Transitions de type <sup>b</sup>R dégénérées en K<sub>1</sub>

Branche  $K_{-1} = 0 \rightarrow K_{-1} = 1$ 

				1 1	
13, 1,13 → 14, 0,14	53 666,24	53 662,94	53 662,66	- 0,28	
13, 0, 13 → 14, 1, 14	"	**	"	*1	
14, 1,14 → 15, 0,15	57 442,29	57 438,31	57 438,20	- 0,11	
14, 0, 14 → 15, 1, 15		,,			
15, 1,15 → 16, 0,16	61 218,43	61 213,69	61 213,83	0,14	
<b>15</b> , 0, <b>15</b> → <b>16</b> , 1, <b>16</b>		25		"	
			1		ULLE

		,	1	1			
16, 1,16	17, 0, 17	64 994,58	64 989,02	64 988,75	- 0,27		
16, 0,16	17, 1,17	11	17	,,			
17, 1, 17	18, 0, 18	68 770,74	68 764,28	68 764,05	- 0,23		
17, 0, 17	18, 1, 18	"		"			
18, 1,18	<b>19</b> , 0, 19	72 546,91	72 539,49	72 539,58	0,09		
18, 0,18	19, 1,19	,,	**				
Branche K <sub>-1</sub> = 1 $\rightarrow$ K <sub>-1</sub> = 2							
16, 2,15	17, 1,16	66 596,19	66 590,32	66 589,94	- 0,38		
16, 1, 15	17, 2,16		, ,,		"		
17, 2,16	18, 1, 17	70 371,49	70 364,69	70 364,69	0,00		

..

.,

- 118 -

0,00

*,,* 

3) PARAMETRES MOLECULAIRES

17, 1, 16 18, 2, 17

*...* 

La détermination des constantes de rotation d'ordre 0, 2 et 3 a été faite à partir de 108 transitions de type  $\,Q\,$  et  $\,R$  .

А		3 459,36	S MHz	
В		2 293,81	13	
С	=	1 888,11	:1	
ر۵	=	526	10 <sup>- 6</sup>	MHz
$\Delta_{JK}$	and the second s	- 873	10 <sup>- 6</sup>	••
$\Delta_{\mathbf{K}}$	=	1 786	1016	• •
δι	=	101	10 <sup>- 6</sup>	
δĸ		164	10 <sup>- 6</sup>	<i></i>
ΗЈ	=	1 069	10 <sup>-10</sup>	MHz
<sup>Н</sup> ЈК	=	1 300	10 <sup>-10</sup>	<i>,,</i>
<sup>Н</sup> КЈ	=	<b>- 3</b> 973	10-10	.,
н <sub>к</sub>		2 821	10-10	27
η	=	- 3	10-10	
$\eta_{JK}$	===	- 919	10-10	<i></i>
$^{\eta}$ K	==	4 830	10' 10	,,

# CONCLUSION

Les composés halogénés du soufre présentent une densité spectrale d'autant plus importante qu'elle est souvent compliquée par la présence de produits de décomposition tel l'anhydride sulfureux ; les techniques habituelles d'identification deviennent alors inopérantes.

L'observation des spectres des transitions faisant intervenir des niveaux quasi dégénérés en |K| a été rendue possible par l'utilisation d'un spectromètre à modulation stark couvrant la gamme 8 - 80 GHz.

Une étude générale des spectres des toupies asymétriques dans l'approximation du rotateur semi rigide mène à un schéma simple caractéristique de l'allure du spectre Q et R des transitions entre niveaux quasi dégénérés en K.

Des considérations sur l'intensité des transitions déterminent les conditions expérimentales pour lesquelles le relevé des raies les plus intenses suffit à constituer le spectre des transitions entre niveaux quasi dégénérés.

L'étude de l'effet stark sur ces niveaux explique la forme particulière des raies d'absorption modulée par un champ électrique.

La méthode développée a permis l'identification et la première détermination de tous les paramètres de rotation d'ordre 0, 2 et 3 des molécules suivantes :

- Fluorure de thionyle dans l'état fondamental de vibration

- Fluorure de thionyle dans l'état excité de vibration  $v_a$ 

– Chlorure de thionyle  $\,$  S O C  $\ell^{\,35}$  C  $\ell^{\,35}$ 

– Chlorure de sulfuryle dans la variété isotopique 35 du chlore S 0 $_2$  C  $\ell$   $^{35}$  C  $\ell$   $^{35}$ 

– Chlorure de sulfuryle dans la variété isotopique. S 0 $_2$  C  $\ell^{35}$  C  $\ell^{37}$  .

C'est essentiellement la gamme d'utilisation du spectromètre hertzien qui exclut la possibilité d'étude sur une grande variété de molécules. Le travail effectué sur les composés halogénés de soufre a nécessité une première extension de la gamme de fréquences habituellement utilisée qui, dès maintenant, se révèle insuffisante ; des projets de manipulations sur de nouvelles molécules nous conduisent à envisager un fonctionnement du spectromètre hertzien entre 3 et 160 GHz.

Les transitions entre niveaux quasi dégénérés présentent des dispositions favorables aux études de double irradiation <sup>«</sup> radiofréquence - hertzien <sup>»</sup>. La mise en évidence des phénomènes de double résonance devrait pouvoir constituer un moyen de confirmation des hypothèses d'identification qui complèterait la méthode développée.

A plus longue échéance, la construction d'un spectromètre à jet moléculaire devrait nous permettre d'envisager l'étude de la structure hyperfine due au couplage quadripolaire sur les niveaux quasi dégénérés en |K|.

# APPENDICE I

Eléments de matrice du type  $< J^*, \tau^*, M^* | \Phi_{Fq} | J', \tau', M' >$ 

F représente l'une des directions fixe X, Y ou Z.

A l'aide du théorème de WIGNER ECKART, on montre que dans une base formée par les vecteurs propres  $|J, \gamma, M > \text{ communs à un ensemble complet d'observables}$  $|\overrightarrow{P}|^2$ ,  $\Gamma$ ,  $P_Z = (\Gamma \text{ désignant l'ensemble des opérateurs qui complète } |\overrightarrow{P}|^2 \text{ et } P_Z)$ , les éléments de matrices des composantes  $V_X$ ,  $V_Y$ ,  $V_Z$  de n'importe quel vecteur peuvent être mis sous la forme :

$$\begin{array}{l} <\gamma \,,\, J,\, M \mid V_{Y} \mid \gamma' \,,\, J' \,,\, M' > = \, \pm \, i \, <\gamma \,,\, J,\, M \mid V_{X} \mid \gamma' \,,\, J' \,,\, M' > \\ \\ = \, <\gamma \,,\, J \mid \mid V \mid \mid \gamma' \,,\, J' > < J,\, M \mid U_{Y} \mid J',\, M' > \\ \\ <\gamma \,,\, J,\, M \mid V_{Z} \mid \gamma' \,,\, J' \,,\, M' > = \, <\gamma \,,\, J \mid \mid V \mid \mid \gamma' \,,\, J' > < J,\, M \mid U_{Z} \mid J',\, M' > \end{array}$$

 $<\gamma$ , J || V ||  $\gamma'$ , J' > désigne un facteur scalaire caractéristique du vecteur considéré alors que les < J, M | U<sub>Y</sub> | J', M' > et < J, M | U<sub>Z</sub> | J', M' > sont des facteurs indépendants de  $\vec{V}$ (coefficients de GLEBSCH GORDON) dont les éléments non nuis sont :

	J' = J + 1	ل = 'ل	J' = J - 1
< J, M   U <sub>Y</sub>   J', M ± 1 >	$\mp \sqrt{(J \pm M + 1)(J \pm M + 2)}$	$\sqrt{J(J+1)} - M(M\pm i)$	$\pm \sqrt{(J \mp M)} (J \mp M - 1)$
< J, M   U <sub>Z</sub>   J', M >	$2\sqrt{(J+1)^2 - M^2}$	2 M	$2 \sqrt{J^2 - M^2}$

 $\begin{array}{l} \mbox{L'élément de matrice } < J^{*}, \tau^{*}, M^{*} + \Phi_{Fg} + J', \tau', M' > = < J^{*}, \tau^{*} \parallel \lambda_{g} \parallel J', \tau' > < J, M + U_{F} + J', M' > \\ \mbox{aura donc des éléments non nuls pour } J' = J, J \pm 1 \mbox{ et } M' = M \mbox{ si } F = Z \mbox{ ou } M' = M \pm 1 \mbox{ si } F = X \mbox{ ou } Y \mbox{.} \end{array}$ 

# APPENDICE I

Eléments de matrice des cosinus directeur dans la base de la toupie symétrique.

Pour un ensemble d'observables  $|\vec{P}|_{1}^{2}$ ,  $P_{2}$ ,  $\Gamma$  des considérations identiques à celles de l'appendice. L'onduisent à la relation :

$$\begin{split} | J, K, M | \Phi_{Fg} | J', K', M' > &= < J || \lambda || J' > < J, K | U_g | J', K' > < J, M | U_g | J', M' > \\ \text{avec } F = X, Y \text{ ou } Z \quad g = a, b \text{ ou } c . \end{split}$$

Les éléments des différents facteurs sont donnés par le tableau :

	J' == J + 1	3' = J	J' = j - 1
<J, M   U <sub>Y</sub>   J', M ± 1 >	∓√(J±M+1) (J±M+2)	$\sqrt{J(J+1)} = M(M \pm 3)$	$\pm \sqrt{(J \mp M)} (J \mp M - 1)$
< J, M   U <sub>Z</sub>   J', M >	$2\sqrt{(J+1)^2 - M^2}$	2 M	$2\sqrt{J^2-M^2}$
< J, K   U <sub>y</sub>   J', K ± 1 >	$\mp \sqrt{(J \pm K + 1) (J \pm K + 2)}$	$\sqrt{J(J+1)} = K(K\pm 1)$	$\pm \sqrt{(J \mp i) (J \mp K - 1)}$
< J, K   U <sub>z</sub>   J', K >	$2\sqrt{(J+1)^2-K^2}$	2 K	2√J <sup>r</sup> K <sup>2</sup>
< J    X    J' >	1 4(.!+ 1) √(2J+1) (2J+3)	1 4 J ( J+ 1 )	4: /432-1

avec

 $\langle \mathsf{J},\mathsf{M} \mid \mathsf{U}_{\mathsf{Y}} \mid \mathsf{J}',\mathsf{M} \pm 1 \rangle = \pm i \langle \mathsf{J},\mathsf{M} \mid \mathsf{U}_{\mathsf{X}} \mid \mathsf{J}',\mathsf{M} \pm 1 \rangle$ 

 $\langle \mathbf{J}, \mathbf{K} \mid \mathbf{U}_{\mathbf{Y}} \mid \mathbf{J}', \mathbf{K} \pm 1 \rangle = \pm |\mathbf{i}| \langle \mathbf{J}, \mathbf{K} \mid \mathbf{U}_{\mathbf{X}} \mid \mathbf{J}', \mathbf{K} \pm 1 \rangle$ 

# BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES GENERAUX

- [1] H.C. ALLEN et P.C. CROSS, Molecular Vib-rotors, J. Wiley, 1963
- [2] W. GORDY, W. SMITH et R. TRAMBARULO, M. W. Spectroscopy, J. Wiley, 1953
- [ 3] M. W. P. STRANDBERG, M.W. Spectroscopy, J. Wiley, 1954
- [4] C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW, M.W. Spectroscopy, Mc. Graw Hill , 1955
- [5] J. E. WOLLRAB, Rot. Spectra and Mol. Structure, Academic Press, 1967
- [6] R. WERTHEIMER, Cours de D.E.A. Lille

#### PUBLICATIONS

- [7] G. KING, R. HAINER et P. CROSS, J.C.P. Vol. 11, 27 (1943)
- [8] S. C. WANG Phys. Rev. 34, 243 (1929)
- [9] R. KARPLUS Thèse, Harvard University (1949)
- [10] D. KIVELSON J. C. P 21, 536 (1952)
- [11] M. TAKAMI J. Physical Society of Japan 23, 1098 (1967)
- [12] G. KING, R. HAINER et P. CROSS, J. C. P. vol. 17, 826 (1949)
- [13] S. GOLDEN J. C. P. 16, 78 (1948)
- [14] S. GOLDEN et J.K. BRAGG J. C. P. 17, 439 (1949)
- [15] D. KIVELSON et E. B. WILSON J. C. P. 20, 1575 (1952)
- [16] H. DREIZLER et G. DENDL Z. Naturforschung 20 a., 30 (1965)
- [17] H. DREIZLER et H. RUDOLPH Z. Naturforschung 20 a, 749 (1965)
- [18] J. K. G. WATSON J. C. P. 48, 181 (1968)
- [19] J. K. G. WATSON J. C. P. 45, 1360 (1966)
- [20] J. K. G. WATSON J. C. P. 46, 1935 (1967)
- [21] J. K. G. WATSON J. C. P. 48, 4517 (1968)
- [22] R. WERTHEIMER Rapport interne Lab. Spectro. Hertz. Lille nº 95 Oct. 71.
- [23] G. STEENBECKELIERS Ann. Société Scientifique de Bruxelles 82, III, 1968
- [24] E. J. NOLAN, M. SIDRAN et W.J. BLAKER Grumman Res. Rept. RE 155, 172, 178, 189, 196 .
- [25] R. H. SCHWENDEMAN Tables . Dépt. Chem. Michigan State Univ., East Lansing (1964)
- [26] G. WINNEWISSER Colloque de spectroscopie moléculaire Dijon (1971)
- [27] SCHWENDEMAN et LAURIE Tables of line Strengths Pergamon Press
- [28] WACKER et PRATTO Microwave spectral tables N.B.S. Monograph 70 Vol II

- [29] P. C. CROSS, R. M. HA'NEE, S. W. KING J.C.P. 12, 210 (1944)
- [30] R. H. SCHWENDEMAN J. Mol. Spect. 7, 280 (1961)
- [31] B. MAILLARD Thèse de 3<sup>e</sup> cycle (en préparation) Lille
- [32] S. C. WAIT et C.A. PINKHAM J. Mol. Spect. 19, 34 (1966)
- [33] W G. PENNEY Phil. Mag. 11, 602 (1931)
- [34] S. GOLDEN et E. B. WILSON J. C. P. 16, 669 (1948)
- [35] R. G. SHULMAN et S.H. TOWNES Ann. Phys. Soc. 75, 1318 (1949)
- [36] M. W. P. STBANDBERG, T. WENTINK et R. L. KYHL Phys. Rev. 75, 270 (1949)
- [37] J. H. VAN VLECK Phys. Rev. 33, 467 (1929)
- [38] S. MAES et G. AMAT Cahiers de Physique 11, 277 (1957)
- [39] R. H. HUGHES, et E. B. WILSON, Phys. Rev. 71, 562 (1947)
- [40] J. L. DESTOMBES Thèse de 3<sup>e</sup> cycle Lille (1970)
- [41] J. BURIE Thèse de 3<sup>e</sup> cycle Lille (1968)
- [42] D. BURY Mémoire d'ingénieur C.N.A.M. Liile (1970)
- [43] K. R. LINDFORS et C. CORNWELL J. C. P. 42, 149 (1965)
- [44] S. CHANDRA J. Sci. Indust. Res. of India 26, 376 (1967)
- [45] M. C. ABBAR Thèse de Doctorat Lille (1966)
- [46] J. MESSELYN Thèse de Doctorat Lille (1968)
- [47] B. MACKE Thèse de Doctorat Lille (1970)
- [48] O. L. STIEFVATER et E.B. WILSON Jr. J. C. P. 50, 5385 (1969)
- [49] O. L. STIEFVATER, H. JONES et J. SHERIDAN Spectrochim. Acta A (G. B.) 26a 825 (1970)
- [50] P. GLORIEUX Thèse de 3<sup>e</sup> cycle Lille (1971)
- [51] T. OKA J. C. P. 53, 3272 (1970)
- [52] J. L. DESTOMBES D.E.A. Lille (1968)
- [53] G. JOURNEL Thèse de Doctorat Lille (1969)
- [54] J. BURIE, J.L. DESTOMBES, A. DUBRULLE, G. JOURNEL, C.R.A.S. 267, 48 (1968)
- [55] D. de KERCKHOVE VARENT Thèse de Doctorat Louvain (1969)
- [56] K. J. PALMER J. Amer. Chem. Soc. 60, 2360 (1938)
- [57] I.E.COOP et L.E. SUTTON Trans. Fareday. Soc. 35, 505 (1939)
- [58] R.C. FERGUSON et E.B. WILSON Jr. Phys. Rev. 90, 338 (1953)
- [59] R.C. FERGUSON J. Am. Chem. Soc. 76, 850 (1954)
- [60] P.F. WACKER Microwave spectral tables N.B.S. monograph (1964)
- [61] D. M. YOST Proc. Indian. Acad. Sciences 8, 333 (1939)
- [62] R. J. GILLESPIE et E. A. ROBINSON Can. J. Chem. 39, 2171 (1961)
- [63] C. ABBAR C.R.A.S. 261, 365 (1965)
- [64] BURIE, DESTOMBES, DUBRULLE, JOURNEL, MARLIERE C.R.A.S. 271, 1197 (1970)
- [65] A. DUBRULLE, J.L. DESTOMBES C.R.A.S. ( à paraître)
- [66] JOURNEL, DUBRULLE, DESTOMBES, MARLIERES C.R.A.S. 271, 331 (1970)

# -TABLE DES MATIERES -

- INTRODUCTION	page	1
- <u>CHAPITRE I</u> - Transitions entre niveaux quasi dégénérés dans     l'approximation du rotateur rigide	page	3
A – Niveaux de rotation de la toupie asymétrique		
1) Rappels	page	4
2) Dédoublement K	page	11
B – Règles de sélection	page	15
1) Rappels	page	15
2 } Transitions entre niveaux quasi dégénérés	page	17
${f C}$ – Caractéristiques spectrales des transitions entre niveaux quasi dégénérés	page	19
1 ) Equidistances	page	20
2) Aspect schématique du spectre	page	28
- CHAPITRE II - Transitions entre niveaux quasi dégénérés du rotateur moléculaire	page	29
A – Aspect théorique	page	30
1) Hamiltonien réduit	page	30
2) Calcul de la distorsion centrifuge	page	32
B – Aspect expérimental	page	34
1) Influence de la distorsion centrifuge sur l'existence des niveaux		
quasi dégénérés	page	34
2) Influence de la distorsion centrifuge sur les transitions faisant		
intervenir des niveaux quasi dégénérés	page	36
3) Equidistances	page	37
4) Aspect schématique du spectre	page	38
- Intensités des transitions entre niveaux quasi dégénérés	page	39
A – Aspect théorique	page	40
1) Rappels	page	40
2) Calcul de ${}^{g}S_{J\tau} \rightarrow J'\tau'$	page	42

B	Aspect expérimental		page	44
	1) Transitions de type	Q	page	44
	2) Transitions de type	R	page	45

CHAPITRE	IV		
	- Effet Stark des transitions entre niveaux quasi dégénérés	page	47
	A – Théorie de l'effet stark	page	48
	1 ) Niveaux distincts	page	48
	2) Niveaux quasi dégénérés	page	49
	${f B}-{f Calcul}$ de l'effet stark sur des niveaux quasi dégénérés	page	53
	$\mathbf{C}-\mathbf{E}$ ffet stark sur les transitions entre niveaux quasi dégénérés	page	58
	D - Intensité des transitions en présence d'un champ statique	page	65
CHAPITER	V		
	V		- <b>4</b>
	- Dispositits experimentaux	page	71

	– Dispositifs expérimentaux	page	71
A –	Appareillage	page	72
<b>B</b> –	Intensité apparente des transitions	page	73

### CHAPITRE VI

- Identification des spectres	page	75
A – Méthodes habituelles	page	76
1) Identification des transitions par résolution de multiplets	page	76
2) Identification des transitions par double irradiation	page	77
3) Identification des transitions par méthodes graphiques	page	77
${f B}-{f Identification}$ par l'étude des transitions entre niveaux quasi dégénérés	page	78
1 ) Caractéristiques des molécules à spectres denses	page	78
2) Technique d'identification	page	79

#### CHAPITRE VII

– Résultats	page	85
${f A}-{f I}$ dentification du spectre du fluorure de thionyle dans l'état fondamental		
de vibration	page	86
1) Spectre des transitions de type Q	page	86
2) Spectre des transitions de type R	page	91
3) Paramètres de rotation	page	92

B – Identification du spectre du fluorure de thiopyle dans l'état excité		
de Vibration $\nu_4$	page	93
1 + 5pectre des transitions de type - Q	page	93
2) Spectre des transitions de type R	page	97
3) Paramètres de rotation	page	98
$C$ – Identification du spectre du chlorure de thionyle. S 0 C 2 $^{35}$ C 2 $^{35}$	page	99
1) Spectre des transitions de type R	page	99
2) Paramètres de rotation	page	100
$ m D-$ Identification du spectre du chlorure de suffuryle S 0 $_2$ C 2 $^{35}$ C 2 $^{35}$	page	102
1) Spectre des transitions de type R	oage	102
2) Paramètres de rotation	page	103
$E-$ Identification du spectre du chlorure de sulfuryle. S 0 <sub>2</sub> C L $^{36}$ C L $^{37}$	page	105
1) Spectre des transitions de type Q	page	105
2) Spectre des transitions de type R	page	117
3) Paramètres de rotation	page	118
CONCLUSION	page	119

## APPENDICES

## BIBLIOGRAPHIE

Ż



¢

\*

page 121

page 123