

50376  
1973  
N° d'ordre 373  
125

50376  
1973  
125

# THESE

*présentée à*

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

*pour obtenir le titre de*

DOCTEUR DE SPECIALITÉ

*par*

Didier DANGOISSE

\*

## RESONANCES DE CORIOLIS ENTRE ETATS VIBRATIONNELS EXCITES DES MOLECULES DU TYPE TOUPIE ASYMETRIQUE

Application à l'identification des spectres de  
rotation pure des différentes substitutions deutérées  
de la molécule de formaldéhyde



Soutenue le 14 Mars 1973 devant la Commission d'examen

### Membres du Jury

|                    |               |
|--------------------|---------------|
| M. WERTHEIMER      | Président     |
| M. BELLET          | Rapporteur    |
| M. FLEURY          | Examineur     |
| M. STEENBECKELIERS | Membre invité |

## E R R A T A

Page 61    ligne 13    lire :  $\nu_6$  1167,21  $\text{cm}^{-1}$

          ligne 19    lire :  $\nu_4$  1400  $\text{cm}^{-1}$

Page 68    lire : Spectre de  $\text{D}_2\text{CO}$  entre 285 et 292 GHz

Page 91    Tableau V - 2    lire :  $-i G_a + i F_{bc}$  au lieu de  $-i G_a$

Page 101    Tableau V - 4

                  paramètre  $C_S$  lire :

                          33886 au lieu de 38886

                          33888 au lieu de 38888

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et  
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

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

PRESIDENT de l'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,  
Directeur de l'Institut de  
Biologie Maritime et Régionale de  
Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

|                         |                                       |
|-------------------------|---------------------------------------|
| M. BACCHUS Pierre       | Astronomie                            |
| M. BEAUFILS Jean-Pierre | Chimie Générale                       |
| M. BECART Maurice       | Physique                              |
| M. BLAYS Pierre         | Géographie                            |
| M. BLOCH Vincent        | Psychophysiologie                     |
| M. BONNEMAN Pierre      | Chimie et Physico-Chimie Industrielle |
| M. BONTE Antoine        | Géologie Appliquée                    |
| M. BOUGHON Pierre       | Mathématiques                         |
| M. BOURIQUET Robert     | Biologie Végétale                     |
| M. CAPET Marcel-Francis | Institut de Préparation aux Affaires  |
| M. CELET Paul           | Géologie                              |
| M. CONSTANT Eugène      | Physique Industrielle-Electronique    |
| M. CORSIN Pierre        | Paléobotanique                        |
| M. DECUYPER Marcel      | Mathématiques Générales               |
| M. DEFRETIN René        | Biologie Marine                       |
| M. DELATTRE Charles     | Géologie Générale                     |
| M. DURCHON Maurice      | Zoologie Générale et Appliquée        |
| M. FAURE Robert         | Mécanique                             |
| M. FOURET René          | Physique                              |
| M. GABILLARD Robert     | Radio-Electricité-Electronique        |
| M. GEHU Jean-Marie      | Institut Agricole                     |
| M. GLACET Charles       | Chimie Organique                      |
| M. GONTIER Gérard       | Mécanique                             |
| M. GUILLAUME Jean       | Biologie Végétale                     |
| M. HEUBEL Joseph        | Chimie Minérale                       |
| M. JOLY Robert          | Biologie (Amiens)                     |
| M. LENOBLE Jacqueline   | Physique Expérimentale                |
| M. LOMBARD Jacques      | Sociologie                            |

### PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

|                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| M. MONTARIOL Frédéric     | Chimie Appliquée   |
| M. MONTREUIL Jean         | Chimie Biologique  |
| M. POUZET Pierre          | Informatique       |
| Mme SCHWARTZ Marie-Hélène | Analyse Supérieure |
| M. TILLIEU Jacques        | Physique Théorique |
| M. TRIDOT Gabriel         | Chimie             |
| M. VAILLANT Jean          | Mathématiques      |
| M. VIDAL Pierre           | Automatique        |
| M. VIVIER Emile           | Biologie Animale   |
| M. WERTHEIMER Raymond     | Physique           |
| M. ZEYTOUNIAN Radyadour   | Mathématiques      |

### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

|                   |                               |
|-------------------|-------------------------------|
| M. BOUISSET Simon | Physiologie Animale           |
| M. DELHAYE Michel | Chimie                        |
| M. FLATRES Pierre | Géographie                    |
| M. LEBRUN André   | Electronique                  |
| M. LINDER Robert  | Botanique                     |
| M. LUCQUIN Michel | Chimie Physique               |
| M. PARREAU Michel | Mathématiques Appliquées      |
| M. PRUDHOMME Rémy | Droit et Sciences Economiques |
| M. SCHILTZ René   | Physique                      |

### PROFESSEURS SANS CHAIRE

|                         |                 |
|-------------------------|-----------------|
| M. BELLET Jean          | Physique        |
| M. BILLARD Jean         | Physique        |
| M. BODARD Marcel        | Botanique       |
| M. BOILLET Pierre       | Physique        |
| M. DERCOURT Jean-Michel | Géologie        |
| M. DEVRAINNE Pierre     | Chimie Minérale |
| M. GOUDMAND Pierre      | Chimie Physique |
| M. GRUSON Laurent       | Mathématiques   |
| M. GUILBAULT Pierre     | Biologie        |
| M. LACOSTE Louis        | Biologie        |
| M. LANDAIS Jean         | Chimie          |
| M. LEHMANN Daniel       | Mathématiques   |
| Mme LEHMANN Josiane     | Mathématiques   |
| M. LOUCHEUX Claude      | Chimie          |
| M. MAES Serge           | Physique        |
| Mle MARQUET Simone      | Mathématiques   |
| M. MONTEL Marc          | Physique        |
| M. MONTUELLE Bernard    | I.U.T. Lille    |
| M. PANET Marius         | I.E.E.A.        |
| M. PROUVOST Jean        | Minéralogie     |

### MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

|                        |                      |
|------------------------|----------------------|
| M. ADAM Michel         | Economie Politique   |
| M. ANDRE Charles       | Sciences Economiques |
| M. ANGRAND Jean-Pierre | Géographie           |
| M. ANTOINE Philippe    | Mathématiques        |
| M. AUBIN Thierry       | Mathématiques        |
| M. BART André          | Biologie             |

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

|                           |                                   |
|---------------------------|-----------------------------------|
| M. BEGUIN Paul            | Mécanique des Fluides             |
| M. BKOUCHE Rudolphe       | Mathématiques                     |
| M. BOILLY Bénoni          | Biologie                          |
| M. BONNEMAIN Jean-Louis   | Biologie Végétale                 |
| M. BONNOT Ernest          | Biologie Végétale                 |
| M. BOSCOQ Denis           | Mathématiques                     |
| M. BRIDOUX Michel         | Chimie                            |
| M. BRUYELLE Pierre        | Géographie et Aménagement Spatial |
| M. CAPURON Alfred         | Biologie Animale                  |
| M. CARREZ Christian       | I.E.E.A.                          |
| M. CORDONNIER Vincent     | Informatique                      |
| M. CORTOIS Jean           | Physique                          |
| M. COULON Jean            | I.E.E.A.                          |
| M. DEBOURSE Jean-Pierre   | Sciences Economiques et Sociales  |
| M. DEBRABANT Pierre       | Sciences Appliquées               |
| M. DELAUNAY Jean-Claude   | Sciences Economiques et Sociales  |
| M. DEPREZ Gilbert         | Physique (I.U.T.)                 |
| M. DERIEUX Jean-Claude    | Biologie (I.U.T.)                 |
| M. DOUKHAN Jean-Claude    | Physique                          |
| M. DRIEUX Baudouin        | I.E.E.A.                          |
| M. DYMENT Arthur          | Mathématiques                     |
| M. ESCAIG Bertrand        | Physique                          |
| Mme EVRARD Micheline      | Chimie (I.U.T.)                   |
| M. FONTAINE Jacques André | Génie Electrique                  |
| M. FONTAINE Jacques Marie | I.U.T. Lille                      |
| M. FOURNET Bernard        | I.U.T. Lille                      |
| M. FROELICH Daniel        | Sciences Appliquées               |
| M. GAMBLIN André          | Géographie                        |
| M. GOBLOT Rémi            | Mathématiques                     |
| M. GOSSELIN Gabriel       | Sociologie                        |
| M. GRANELLE Jean-Jacques  | Sciences Economiques              |
| M. GUILLAUME Henri        | Sciences Economiques et Sociales  |
| M. HERMAN Maurice         | Physique                          |
| M. JOURNEL Gérard         | Sciences Appliquées               |
| Mle KOSMANN Yvette        | Mathématiques                     |
| M. KREMBEL Jean           | Chimie                            |
| M. LABLACHE COMBIER Alain | Chimie                            |
| M. LAURENT François       | Automatique                       |
| M. LAVAGNE Pierre         | Sciences Economiques et Sociales  |
| Mle LEGRAND Denise        | Mathématiques                     |
| Mle LEGRAND Solange       | Mathématiques                     |
| M. LENTACKER Firmin       | Géographie et Aménagement Spatial |
| M. LEROY Jean-Marie       | E.N.S.C.L.                        |
| M. LEROY Yves             | Electronique                      |
| M. LHENAFF René           | Géographie                        |
| M. LOCQUENEUX Robert      | Physique                          |
| M. LOUAGE Francis         | Sciences Appliquées               |
| M. LOUCHET Pierre         | C.U.E.E.P.                        |
| M. MAHIEU Jean-Marie      | Physique (I.U.T.)                 |
| Mme MAILLET Monique       | Sciences Economiques              |
| M. MAIZIERES Christian    | I.E.E.A.                          |
| M. MALAUSSENA Jean-Louis  | Sciences Economiques et Sociales  |
| M. MERIAUX Emile          | Sciences de la Terre              |
| M. MESSELYN Jean          | Physique                          |
| M. MIGEON Michel          | Chimie (Sciences Appliquées)      |
| M. NICOLE Jacques         | Chimie (E.N.S.C.L.)               |
| M. PAQUET Jacques         | Sciences Appliquées               |
| M. PARSY Fernand          | Mathématiques                     |
| M. PECQUE Marcel          | Chimie                            |
| M. PERROT Pierre          | Chimie                            |

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

|                         |                                  |
|-------------------------|----------------------------------|
| M. PERTUZON Emile       | Biologie                         |
| M. PONSOLLE Louis       | Chimie (Valenciennes)            |
| M. POVY Jean-Claude     | Sciences Appliquées              |
| M. RACZY Ladislas       | Physique                         |
| Mme RENVERSEZ Françoise | Sciences Economiques et Sociales |
| M. ROUSSEAU Jean-Paul   | Physiologie Animale              |
| M. ROY Jean-Claude      | Biologie                         |
| M. SALMER Georges       | Radio Electricité Electronique   |
| M. SEGUIER Guy          | Electronique                     |
| M. SIMON Michel         | Psychologie                      |
| M. SLIWA Henri          | Chimie                           |
| M. SMET Pierre          | Physique                         |
| M. SOMME Jean           | Géographie                       |
| Mle SPIK Geneviève      | Chimie Biologique                |
| M. THERY Pierre         | Calais                           |
| M. TOULOTTE Jean-Marc   | Sciences Appliquées              |
| M. TREANTON Jean-René   | Sciences Economiques et Sociales |
| M. VANDORPE Bernard     | Chimie Physique                  |
| M. VILETTE Michel       | Génie Mécanique                  |
| M. WERNER Georges       | Informatique (I.U.T.)            |
| M. WATERLOT Michel      | Géologie                         |
| Mme ZINN JUSTIN Nicole  | Mathématiques                    |

*A ma femme.*

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

-----

Certaines molécules du type toupie asymétrique possèdent des niveaux de vibration suffisamment proches pour que la structure rotationnelle soit fortement perturbée. Si les termes de couplage dépendent des opérateurs de rotation, une résonance dite de type Coriolis apparaît.

Plusieurs molécules présentant un cas de résonance de Coriolis ont déjà été étudiées, notamment par C. SAMSON et E. WILLEMOT dans le cas de l'acide formique, et par L.E. SYNDER dans le cas du sulfure d'hydrogène. Ces études réalisées tant en Spectroscopie Hertzienne qu'en Spectrométrie Infra rouge concernent des molécules de symétrie  $C_s$  ou  $C_{2v}$ .

La faible valeur des écarts entre les centres de bande des états  $\nu_5$  et  $\nu_6$  du formaldéhyde et de ses substitution deutérées ( comprise suivant les cas entre 33 et 80  $\text{cm}^{-1}$  ) nous a amenés à entreprendre l'étude de leur spectre de rotation pure.

Ces molécules appartenant à des groupes de symétrie différents ( $C_s$  ou  $C_{2v}$ ), nous étudions dans le chapitre II les simplifications du hamiltonien qui en découlent.

Le chapitre IV est consacré à l'étude expérimentale des spectres de rotation pure des différents états excités. Ce travail a préalablement rendu nécessaire l'analyse approfondie des spectres de rotation pure de l'état fondamental de  $H_2CO$  et de ses différentes substitutions isotopiques en D,  $C^{13}$ ,  $O^{18}$  ( chapitre III)

Enfin dans le chapitre V, nous donnons les résultats numériques obtenus par diagonalisation directe du hamiltonien correspondant au sous espace des vibrations quasi-dégénérées. A ce stade les résultats obtenus à partir des renseignements micro ondes et infra rouge sont comparés.

- C H A P I T R E - I -

MESURE DU SPECTRE DE  
ROTATION

Les spectres des molécules de formaldéhyde sont caractérisés par 2 types de transitions:

- des transitions de type  $Q_a$  ( $\Delta J=0$ ,  $\Delta K_{+1}=1$ ) localisées essentiellement en basse fréquence,
- des transitions de type  $R_a$  ( $\Delta J=1$ ,  $\Delta K_{+1}=1$ ) localisées d'une façon quasi régulière à des fréquences n.f ( f étant voisin de 72 GHz pour  $H_2CO$  ).

Les transitions se situent donc rapidement en très haute fréquence.

En outre, le but essentiel de cette étude étant l'interprétation des spectres relatifs aux états vibrationnels excités, les raies à observer sont en général caractérisées par des intensités très faibles.

Le tableau I - 1 montre l'abondance naturelle des différentes substitutions isotopiques étudiées ainsi que la population des états vibrationnels excités, population calculée à la température ambiante et référée à celle de l'état fondamental.

|         | FOND | C 13 | O 18 | $\nu_6$ | $\nu_5$ | $\nu_3$ |
|---------|------|------|------|---------|---------|---------|
| $H_2CO$ | 1    | 1%   | 0,2% | 0,3%    | 0,2%    | 0,06%   |
| $D_2CO$ | 1    | 1%   | 0,2% | 1%      | 0,75%   | 0,45%   |
| $HDCO$  | 1    | 1%   | 0,2% | 0,5%    | 0,6%    | 0,02%   |

Tableau I - 1

## A - LES MESURES EN HAUTE FREQUENCE

Il a donc été nécessaire de mesurer, entre 100 et 370 GHz, des raies dont certaines étaient caractérisées par des intensités relativement faibles.

### I - SPECTROMETRE VIDEO

Le spectromètre vidéo est d'une utilisation courante dans le laboratoire. L'étude théorique en a été développée dans le cours de D.E.A. de Physique moléculaire (1) ainsi que dans de nombreux ouvrages (2, 3, 4). Ce spectromètre est équipé d'un multiplicateur de fréquence. Bien que les multiplicateurs et détecteurs de fréquence soient d'un emploi assez délicat, la simplicité de ce genre de spectromètre permettant de parcourir rapidement de larges gammes de fréquences a motivé son emploi pour mesurer des transitions de faible intensité.

La recherche de telles transitions impose donc d'envoyer dans la cellule d'absorption la plus grande quantité d'énergie possible, et nécessite des réglages excellents du multiplicateur de fréquence et du détecteur.

- Les cellules: Pour que la sensibilité soit suffisante, deux cellules ayant des caractéristiques adaptées aux différentes parties de la gamme 100- 370 GHz ont été utilisées: une cellule de 16m en guide de la bande K pour les longueurs d'onde de 3 à 1,5 mm et une de 6 m en guide de la bande X pour les longueurs d'onde de 1,5 à 0,8 mm.

- Les sources hyperfréquences : Les sources employées sont des klystrons réflex qui couvrent une gamme de 50 à 80 GHz. De 100 à 370 GHz, différents multiplicateurs adaptés aux gammes de fréquences explorées produisent les harmoniques des klystrons.

\* Un multiplicateur PHILIPS ( guide RG 138U) produit l'harmonique 2 des klystrons 5 mm VARIAN (VRE 2103 B1 et B7) ce qui conduit aux fréquences comprises entre 100 et 120 GHz.

\* Un multiplicateur CUSTOM MICROWAVE (5) ( guide RG 135 U) produit l'harmonique 2 des klystrons VARIAN (VRE 2103 B16, B12 et B6), ce qui conduit aux fréquences comprises entre 120 et 160 GHz, et l'harmonique 3 de ces mêmes klystrons- ( fréquences comprises entre 160 et 200 GHz).

\* Un second multiplicateur CUSTOM MICROWAVE (guide RG137U) produit les harmoniques 3, 4, 5 des mêmes klystrons VARIAN ( fréquences comprises entre 200 et 370 GHz)

- La détection: Un détecteur CUSTOM MICROWAVE en guide RG 135U(5) est utilisé dans la bande 140-220 GHz. Un second détecteur en guide RG139U(5) permet de travailler dans la bande 220 - 370 GHz.

L'emploi de filtres passe haut permet de séparer les rangs d'harmoniques 2, 3 et 4.

Malheureusement, aucun filtre dans le laboratoire ne permet de séparer l'harmonique 5 de l' harmonique 4 d'où la difficulté de travail à ces fréquences étant donné la très faible énergie disponible.

La qualité du matériel employé nous a toutefois permis de produire suffisamment d'énergie pour détecter des transitions de faible intensité appartenant à différents états vibrationnels excités et à différentes substitutions isotopiques.

Une amélioration du rapport signal/bruit reste cependant souhaitable et nous a incité à perfectionner les qualités du spectromètre.

## II - SPECTROMETRE A ECHANTILLONNAGE

Certaines transitions appartenant à des états vibrationnels excités ou à des substitutions isotopiques en  $O^{18}$  sont si peu intenses qu'il faut avoir recours à une technique d'échantillonnage qui permet d'extraire le signal cohérent très faible des phénomènes aléatoires qui constituent le bruit (6). Le schéma de l'appareillage est fourni par la figure I - 1. L'échantillonneur employé est le TDH9 PAR.. Le klystron étant balayé par une tension à la fréquence de 50 Hz, l'appareil divise la zone de fréquence balayée par le klystron en intervalles de temps égaux. Chaque échantillon est intégré pendant un certain nombre de périodes. Les signaux ainsi obtenus sont stockés dans les mémoires correspondantes.

Les signaux sont visualisés à l'aide d'un oscilloscope, ou peuvent être enregistrés graphiquement par un balayage lent des mémoires.

Un signal extérieur qui est un marqueur de fréquence déclenche la base de temps de l'appareil. Ce marqueur constitue une référence fixe en fréquence, ce qui permet d'échantillonner toujours la même zone quelles que soient les fluctuations du klystron.

Pratiquement pour réaliser ce montage, il suffit de disposer d'un deuxième récepteur, le premier servant à la mesure de fréquences, le second au déclenchement de la base de temps de l'échantillonneur.

Cette technique nous a permis de mesurer jusqu'à 300 GHz, de façon pratiquement systématique toutes les transitions correspondant à une intensité égale ou supérieure à  $10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ . Par exemple les figures I - 4 et I - 5 correspondent à des transitions non décelables à l'aide d'un spectromètre vidéo.

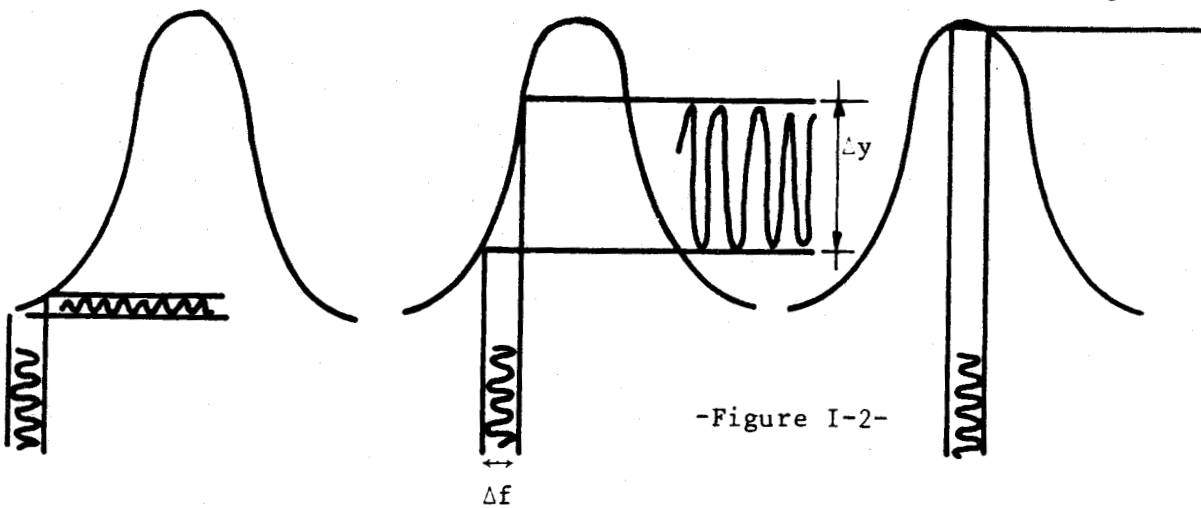
Toutefois la méthode d'échantillonnage s'est avérée peu pratique pour l'exploration de grandes gammes de fréquences. Elle ne s'avère utilisable que lorsque la fréquence de la transition recherchée est déjà relativement bien définie.

### III - SPECTROMETRE A DOUBLE MODULATION (7) et (8)

Un tel appareillage ( figure I - 3 ) a été utilisé pour mesurer des transitions caractérisées par un grand coefficient d'absorption et dont le faible rapport signal/bruit n'est dû qu'à la faible intensité de l'énergie hyperfréquence disponible.

Pour augmenter le rapport signal/ bruit des raies, la fréquence du klystron est modulée en superposant au balayage en dent de scie appliqué au réflecteur un signal sinusoïdal ou carré de fréquence  $f_0$ .

La raie se comporte comme un discriminateur qui transforme la modulation en fréquence du klystron en une modulation d'amplitude comme le montrent les schémas de la figure I - 2.



La largeur à mi-hauteur du spectre d'une raie d'absorption est  $\Omega_0 = \frac{2b}{\Delta\omega}$  (1) où :

$b$  caractérise la vitesse de balayage et  $\Delta\omega$  la largeur de la raie.

Le principe de la double modulation consiste à "centrer" ce spectre sur  $f_0$ , ce qui élimine tout bruit dû au terme en  $\frac{CI^2}{f_0}$

Une grande sensibilité est obtenue grâce à l'emploi d'un détecteur de phase ayant une bande passante très étroite centrée sur  $f_0$ . Le signal de double modulation produit une excursion en fréquence  $\Delta f$  du klystron, celui-ci doit être convenablement choisi, pas trop important pour que la raie ne perde pas sa forme différenciée, pas trop faible pour que la transition soit décelable (8).

L'inconvénient de cette méthode est que l'absorption due à la cellule (taux d'ondes stationnaires) est également modulée. Ceci est toutefois moins gênant dans notre cas qu'en basse fréquence puisque les transitions mesurées sont très intenses et que, par conséquent, le rapport de l'énergie absorbée par le gaz sur l'énergie absorbée par les taux d'ondes stationnaires est grand.

Tout comme la technique d'échantillonnage cette méthode se prête mal au balayage de gammes de fréquences importantes.

#### IV - SPECTROMETRE A EFFET STARK

Nous avons également essayé d'employer un tel spectromètre pour améliorer le rapport signal/ bruit en haute fréquence.

Dans ce cas il est nécessaire de disposer d'une quantité d'énergie relativement importante, ce qui devient difficile dès que la technique de multiplication de fréquence doit être utilisée. Bien que de tels réglages soient difficiles, il est possible d'obtenir une amélioration notable du rapport signal/bruit jusqu'à  $\lambda = 2$  mm. La figure I - 6 correspond à l'enregistrement de la transition  $7_{1,6} \rightarrow 7_{2,5}$  appartenant à l'état  $v_3$  de  $\text{SO}_2$ , cette transition étant à la limite du rapport signal/bruit d'un spectromètre vidéo classique. La figure I - 7 montre qu'il est possible d'étendre les possibilités du spectromètre au-delà de ces fréquences; toutefois, l'énergie disponible devenant de plus en plus faible, le rapport signal/bruit ne s'améliore guère.

Etant donné les difficultés de réglages liées à la production d'une énergie importante, ce type de spectromètre n'a guère été utilisé au cours de cette étude.

## B - LES MESURES EN BASSE FREQUENCE (8-80 GHz)

### I - SPECTROMETRE VIDEO

Un spectromètre vidéo équipé d'une cellule de 16m en guide de la bande K a été employé pour mesurer les transitions intenses de 8 à 80 GHz. Cette cellule déjà utilisée précédemment garde une sensibilité suffisante dans cette gamme de fréquences.

### II - SPECTROMETRE A EFFET STARK(9)

Ce montage a été choisi pour mesurer les transitions de faible intensité. Il a aussi permis comme nous le verrons plus tard au chapitre IV de donner des renseignements sur la nature de la transition grâce à l'examen des composantes stark, donc de faciliter leur identification.

La Cellule utilisée est une cellule de 3 m en guide de la bande X.

## C - MESURE DES FREQUENCES(9,10,11)

La base de la mesure de fréquence employée est constituée par un klystron oscillateur ( gamme 2 - 4 GHz type Férisol) stabilisable point par point sur des fréquences définies par  $F = n.120 \pm 30\text{MHz}$  à partir d'un

quartz étalon de 5 MHz. Un récepteur variable, dont on peut mesurer la fréquence, sert à placer en face de la raie un marqueur de fréquence correspondant au mélange sur un cristal d'un harmonique de l'oscillateur de mesure avec l'onde du klystron source.

Cette méthode permet d'obtenir une précision de mesure d'environ 30 à 50 KHz en spectrométrie vidéo. L'erreur est toutefois plus importante en haute fréquence où il est nécessaire de tenir compte du rang d'harmonique. En ce qui concerne la technique d'échantillonnage, un élargissement électronique des raies rend également cette erreur plus grande.

En spectrométrie Stark, l'incertitude sur les mesures peut varier entre 100 et 200 KHz quand nous utilisons des klystrons non stabilisés en fréquence. En ce qui concerne certaines transitions de type  $Q_a$  caractérisées par un J élevé, l'erreur peut parfois être plus importante, les composantes stark perturbant fortement la raie.

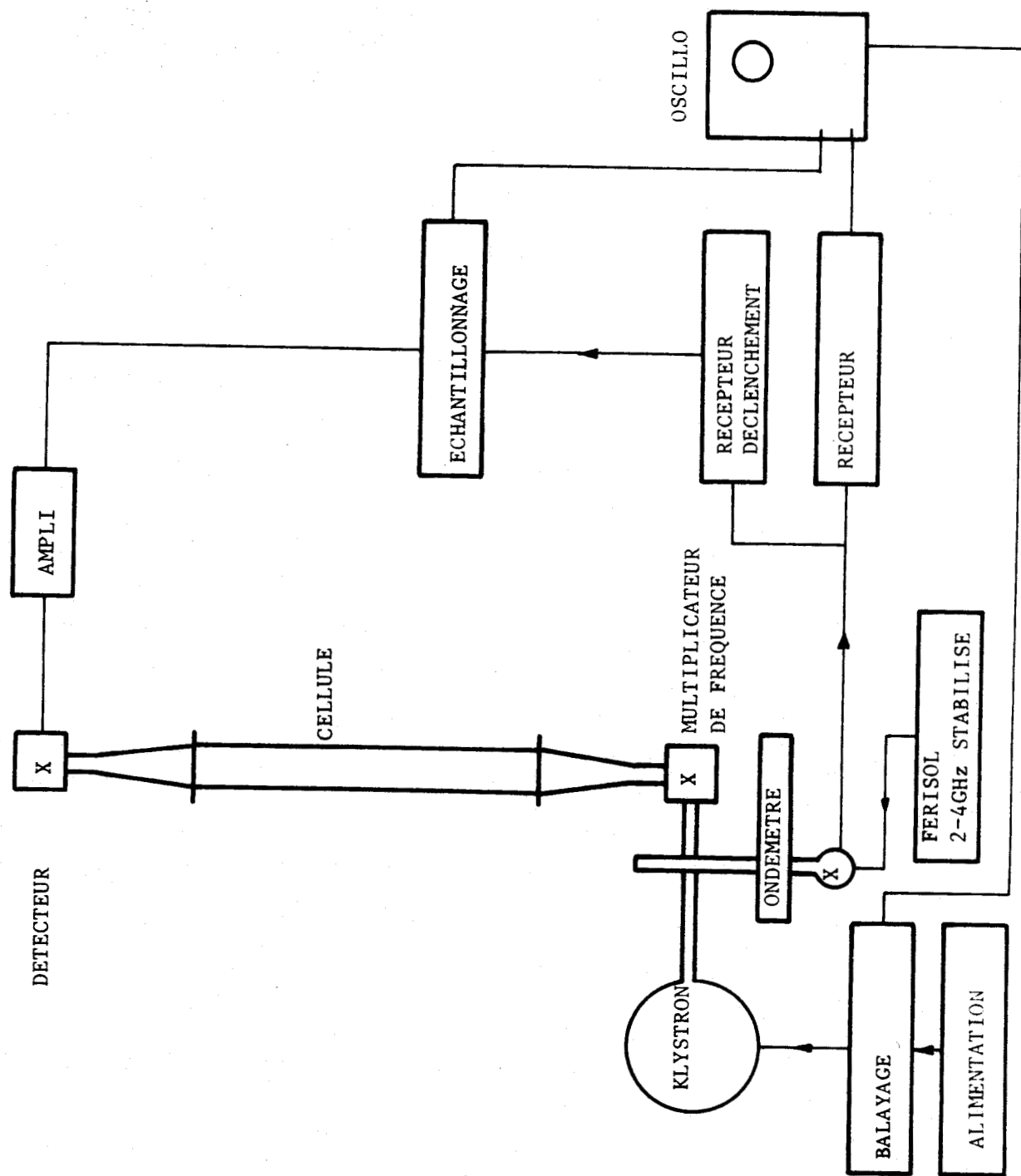
#### D - CORPS UTILISES

Le formaldéhyde  $H_2CO$  (pureté 99%) est un produit fourni par THE BRITISH DRUG HOUSES LTD sous la forme de paraformaldéhyde  $(H_2CO)_n$ . Les substitutions isotopiques  $D_2CO$  et  $HDCO$  (pureté 98%) sont des produits MERCKX fourni par OSI.

Ces substances qui ont l'aspect d'une poudre blanche ont une très faible pression de vapeur saturante. Malgré la faible pression de travail, il est nécessaire de les chauffer légèrement avant de les introduire dans la cellule d'absorption.

Différents essais fondés sur l'observation de la largeur et de l'intensité des raies ont montré que la pression idéale de travail se situait entre 15 et 30  $\mu$ .

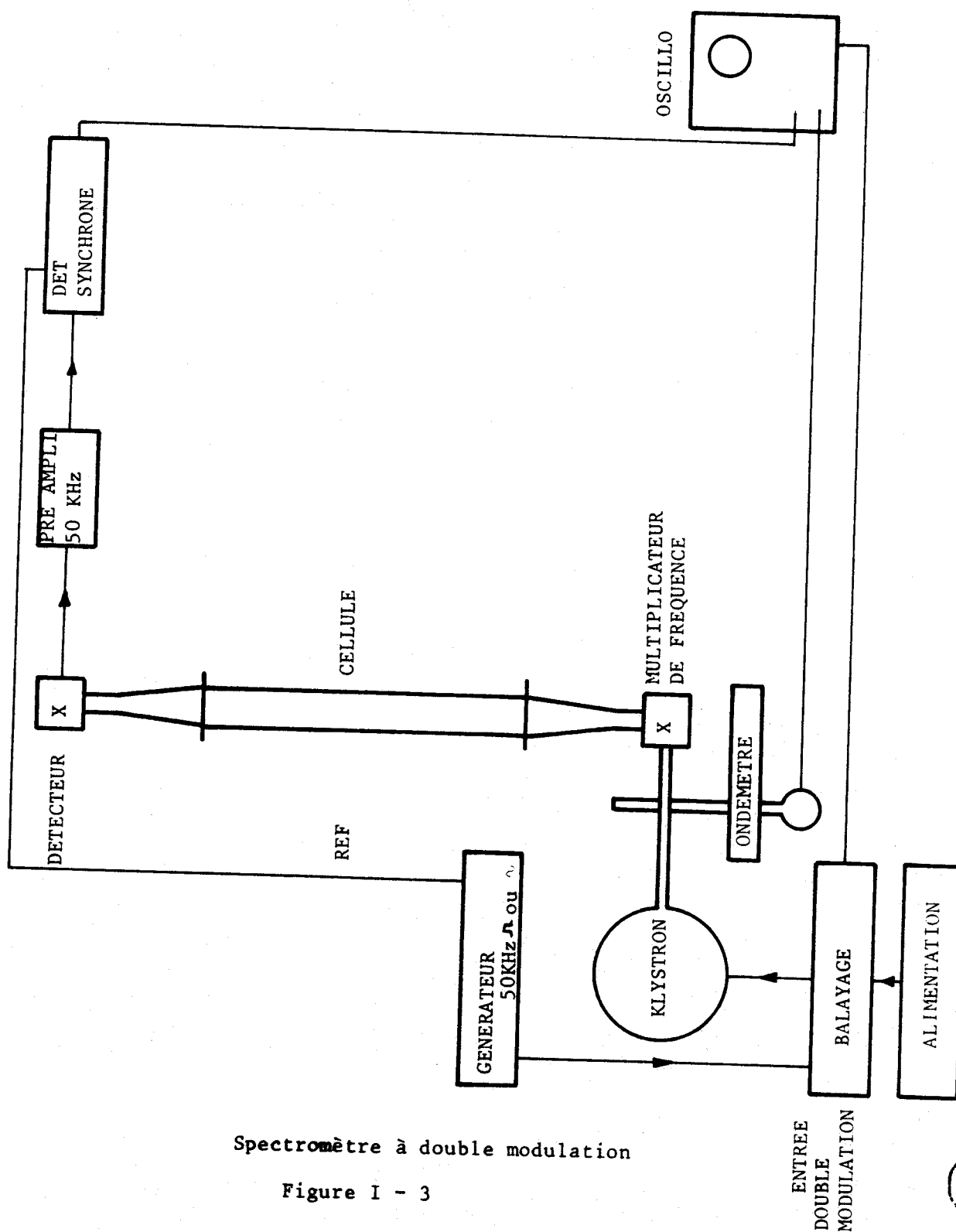
En ce qui concerne les substitutions isotopiques en  $C^{13}$  et  $O^{18}$ , nous avons travaillé avec les abondances naturelles soit respectivement 1% et 0,2%



Spectromètre à échantillonnage

Figure I - 1

BUS  
LILLE



Spectromètre à double modulation

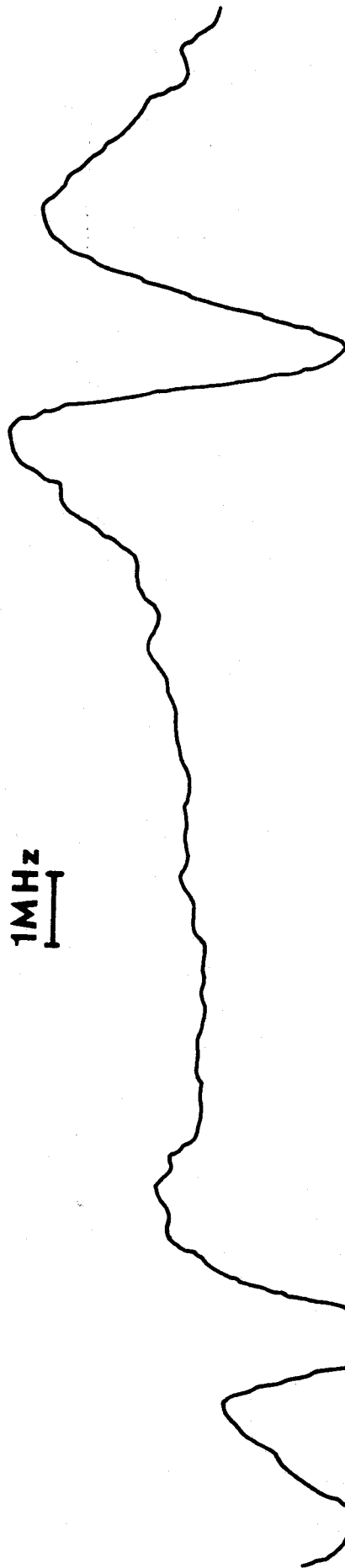
Figure I - 3

BUS  
LILLE

H D C<sup>13</sup> O

P = 25  $\mu$

1 MHz  
|-----|



Transition  $3_{30} \rightarrow 4_{31}$

$f = 253084,50 \text{ MHz}$

Transition  $3_{31} \rightarrow 4_{32}$

$f = 253074,37 \text{ MHz}$



Figure I - 4 -

ETAT EXCITE V5

H<sub>2</sub> CO

P = 15 $\mu$

1MHz

Transition  $1_{11} \rightarrow 2_{12}$

$f = 140463,45 \text{ MHz}$



ETAT EXCITE V3

SO<sub>2</sub>

V<sub>s</sub> = 1000 v

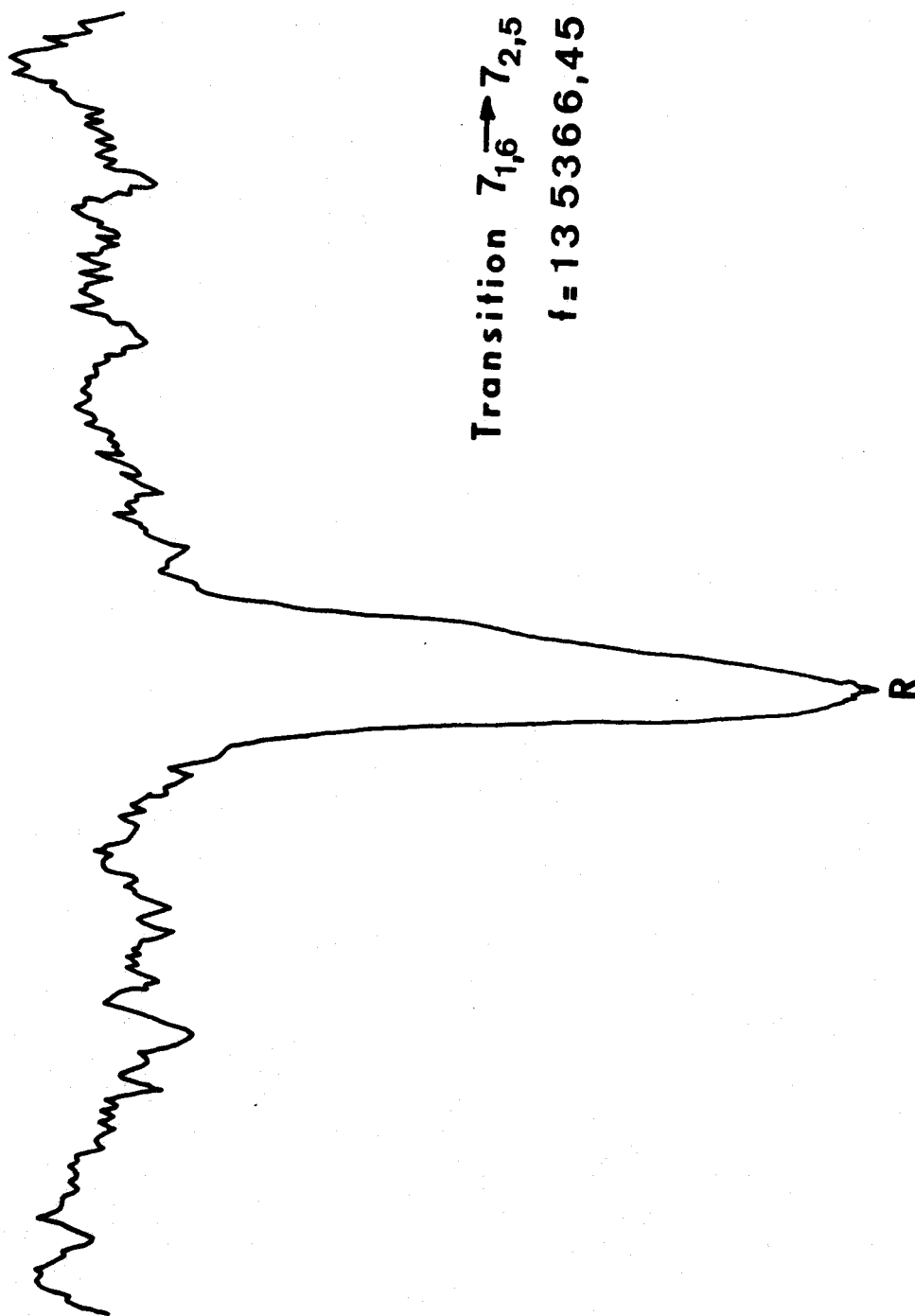


Figure I - 6 -

ETAT FONDAMENTAL  
SO<sub>2</sub>

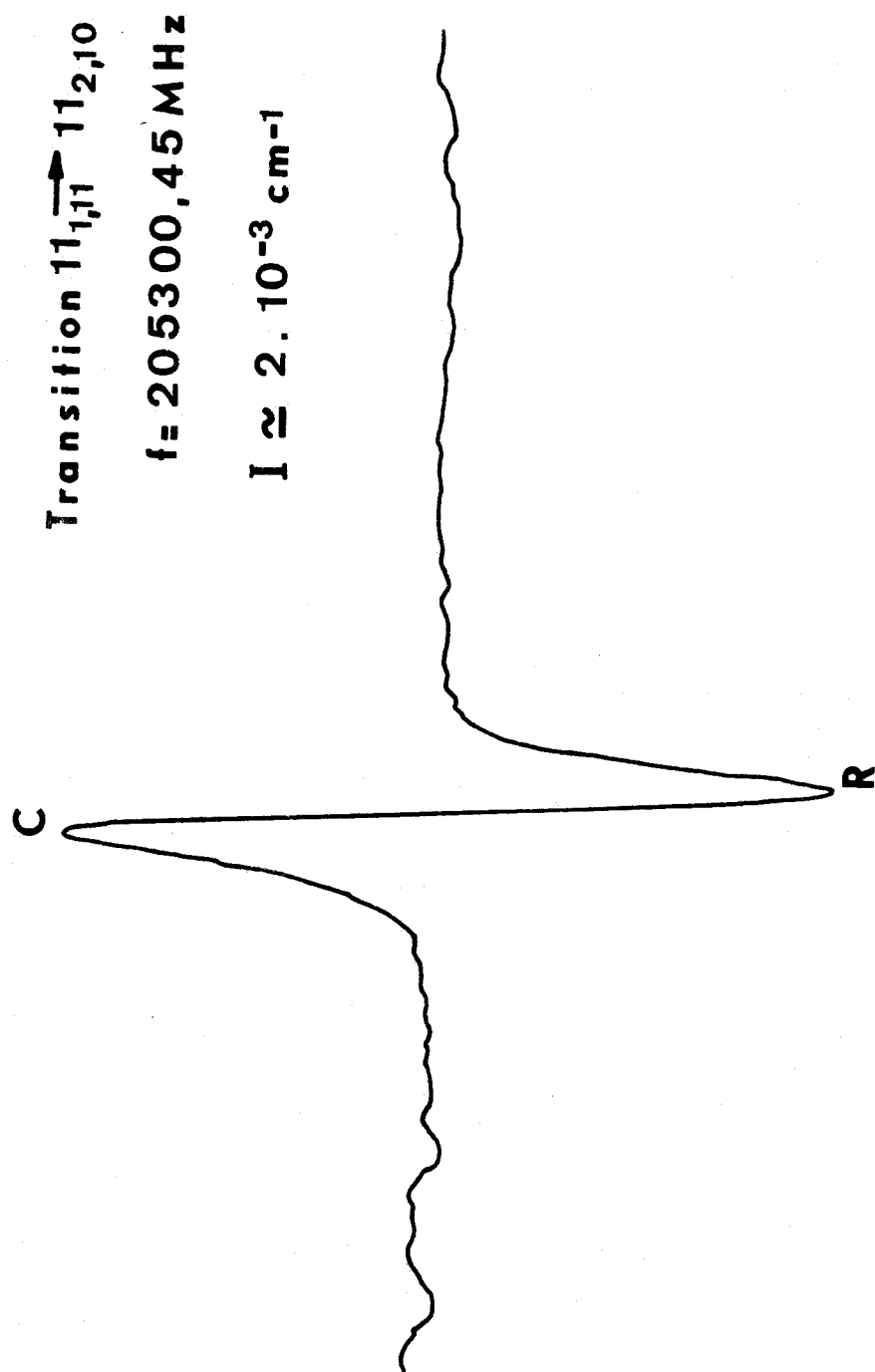


Figure I - 7 -

- C H A P I T R E   I I -

ETUDE THEORIQUE

L'étude théorique et expérimentale des résonances de Coriolis entre états vibrationnels excités des molécules de type toupie asymétrique a déjà été entreprise tant en spectroscopie infra rouge qu'en spectroscopie hertzienne, notamment par L.E. SYNDER (12) dans sa thèse sur les états excités de  $H_2S$  traités à partir du hamiltonien de DARLING et DENNISON.

E.B. WILSON(13) a montré que dans le cas où il y a quasi-dégénérescence des niveaux de vibration le traitement habituel du hamiltonien d'interaction rotation vibration par une méthode de perturbation doit en tenir compte.

Cette quasidegénérescence se traduit expérimentalement par une perturbation en général importante du spectre de rotation pure. Le calcul théorique du spectre de rotation nécessite alors une diagonalisation directe dans le sous-espace des vibrations quasidegénéérées. Dans le cas où les termes de couplage dépendent des opérateurs de rotation, nous avons affaire à une résonance de type coriolis.

Nous nous proposons dans ce chapitre de reprendre l'étude théorique donnée par C. SAMSON (14) et reprise par E. WILLEMOT (15) afin de l'appliquer à des molécules appartenant à des groupes de symétrie différents ; l'une appartenant au groupe  $C_s$ , les autres au groupe  $C_{2v}$ , et d'étudier les simplifications du hamiltonien qui en découlent.

## A - LE HAMILTONIEN

Le hamiltonien choisi pour cette étude est celui qu'utilise R. WERTHEIMER dans son cours de D.E.A. de Physique moléculaire (16).

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

où:

- $\vec{P}$  est l'observable moment cinétique total de la molécule
- $\vec{P}_I$  est l'observable moment cinétique relatif des mouvements des particules qui constituent la molécule par rapport au solide principal correspondant aux positions d'équilibre des noyaux.
- $\theta_s$  est une coordonnée normale.
- $\Pi_s$  est le moment conjugué correspondant à cette coordonnée normale.
- $\overset{\rightarrow}{\mu}$  est le tenseur inverse du tenseur  $\overset{\rightarrow}{I}$ , tenseur d'inertie instantanée du solide principal correspondant aux noyaux.  $\overset{\rightarrow}{I}$  peut être décomposé en 3 parties homogènes par rapport aux coordonnées normales et dont les degrés respectifs sont 0, 1, 2

$$\overset{\rightarrow}{I} = \overset{\rightarrow}{I}_{eq} + \sum_s \overset{\rightarrow}{a}_s \theta_s + \sum_r \sum_s \overset{\rightarrow}{A}_{rs} \theta_r \theta_s$$

le tenseur  $\overset{\rightarrow}{\mu}$  peut être décomposé en série

$$\overset{\rightarrow}{\mu} = \overset{\rightarrow}{\mu}_{eq} + \sum_s \overset{\rightarrow}{b}_s \theta_s + \sum_r \sum_s \overset{\rightarrow}{B}_{rs} \theta_r \theta_s = \overset{\rightarrow}{\mu}_0 + \overset{\rightarrow}{\mu}_1 + \overset{\rightarrow}{\mu}_2$$

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

Dans le cas des toupies asymétriques lorsque  $\vec{P}_I$  ne contient aucune contribution d'origine électronique et que les spins sont négligés :

$$\vec{P}_I = \sum_{st} \overset{\rightarrow}{\zeta}_{st} \theta_s \Pi_t$$

les composantes du vecteur  $\overset{\rightarrow}{\zeta}_{st}$  sont les coefficients de couplage de coriolis.

## B - ETUDE DE LA RESONANCE DE CORIOLIS

### I - HAMILTONIEN d'ORDRE ZERO

L'approximation d'ordre zéro s'obtient en supposant que

$$\vec{P}_I = 0, \vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2 = 0$$

le traitement par perturbation du hamiltonien complet H ne peut être abordé qu'après examen des dégénérescences. Pour les toupies asymétriques  $H_0$  est affecté uniquement de la dégénérescence M (isotropie de l'espace) qui subsiste à tous les ordres d'approximation et dont l'influence est écartée en prenant  $P_z$  et  $H_0$  pour définir la base des vecteurs d'états du problème non perturbé.

Développons H :

$$H = H_0 + H_I$$

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

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

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

$H_I$  sera considéré comme un opérateur de perturbation de  $H_0$ .

On remarque que l'espace des états de  $H_0$  se réduit à un produit tensoriel des espaces des états de rotation

$$(\frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}) \text{ et de vibration } (\frac{1}{2} \sum_s \Pi_s^2 + \omega_s^2 \theta_s^2)$$

### II - TERMES DE PERTURBATION

Nous nous limiterons dans le développement de  $H_I$  aux termes du second ordre par rapport aux vibrations normales et à leur moment conjugués.

Les termes de la 1<sup>ère</sup> ligne de  $H_I$  représentent un opérateur de perturbation agissant à la fois dans le sous-espace de rotation et dans le sous-espace de vibration.

Les termes de la 2<sup>e</sup> ligne de  $H_I$  ne comportent que des opérateurs intervenant dans l'espace des états de vibration. Ils sont donc diagonaux par rapport aux nombres quantiques de rotation.

Les différents opérateurs de  $H_I$  sont donc toujours au moins des opérateurs du sous-espace de vibration. De manière générale, ils se présentent sous la forme  $O_R \cdot O_V$  et leurs éléments de matrice par rapport aux vecteurs propres de  $H_0$  s'écrivent sous la forme:

$$\langle E_R | O_R | E_{R'} \rangle \langle E_V | O_V | E_{V'} \rangle$$

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

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

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

Dans notre cas  $E_V \approx E_{V'}$ , on étudiera le sous-espace des états de rotation des 2 niveaux de vibration considérés comme étant quasi-dégénérés.

Tous les opérateurs du hamiltonien de perturbation étant diagonaux en J, la matrice de la restriction de H au sous-espace de quasi-dégénérescence prend la forme donnée par C. SAMSON (14).

Par réarrangement des lignes et des colonnes nous obtenons des matrices de rang  $2(2J+1)$ . Cette dernière remarque est particulièrement importante pour le calcul des valeurs propres correctes de H au 1er ordre qui se réduisent alors aux valeurs propres de ces matrices.

Pour pousser le calcul à un ordre supérieur, il faudrait réduire les termes de couplage entre les différents sous-espaces de vibration en suivant la méthode habituelle qui consiste à effectuer une transformation unitaire sur la base des vecteurs propres de  $H_0$  ou à laisser cette base fixe tout en effectuant la transformation correspondante sur les opérateurs de perturbation (13, 16, 17). Cette dernière méthode est connue sous le nom de transformation de contact ou de VAN VLECK.

Examinons maintenant, parmi les opérateurs constituant  $H_I$ , ceux qui donneront les termes de couplage des matrices de rang  $2(2J+1)$ . Les opérateurs de perturbation de la forme  $\vec{P}_I \cdot \vec{\mu}_1 \cdot \vec{P}_I$  de la deuxième ligne du second membre de  $H_I$  non diagonaux par rapport aux nombres quantiques de vibration et qui contribuent de façon indépendante de  $J$  et de  $K$  au déterminant caractéristique de la matrice sont au moins au 4<sup>e</sup> ordre par rapport aux coordonnées normales et à leur moment conjugué.  $\vec{\mu}_1$  étant du 1<sup>er</sup> ordre par rapport aux coordonnées normales,  $1/2 \vec{P}_I \cdot \vec{\mu}_1 \cdot \vec{P}_I$  n'apporte aucune contribution aux matrices de couplage; celles-ci ne sont donc constituées que des éléments de matrice des opérateurs  $1/2 \vec{P}_I \cdot \vec{\mu}_2 \cdot \vec{P}_I$  et  $1/2 (\vec{P}_I \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}_I + \vec{P}_I \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}_I)$  qui sont du 2<sup>e</sup> ordre par rapport aux coordonnées normales et à leurs moments conjugués.

Le problème de la détermination des niveaux de rotation des états en résonance de coriolis se ramène donc à diagonaliser les différentes matrices de rang  $2(2J+1)$ . La détermination des éléments de matrices de couplage va maintenant être entreprise dans le cas de molécules de type  $C_S$  et  $C_{2V}$ .

C - APPLICATION AUX MOLECULES DE SYMETRIE  $C_S$  ET  $C_{2V}$  - DETERMINATION DES ELEMENTS NON NULS DES OPERATEURS DE COUPLAGE

I - CAS D'UNE MOLECULE DE TYPE  $C_S$  ( états excités  $v_5$  et  $v_6$  du formaldéhyde monodeutééré).

Le formaldéhyde HDCO est une molécule plane appartenant au groupe de symétrie  $C_S$ .

Compte tenu du fait que l'axe de plus grande inertie d'une molécule plane est perpendiculaire à son plan nous désignerons par  $\sigma(ab)$  l'opération de symétrie par rapport au plan. L'identité E et  $\sigma(ab)$  forment un groupe obélien d'ordre 2, le groupe  $C_S$  dans la notation de SCHÖNFLIES. Il suffit de disposer de la table des caractères primitifs du groupe et de décomposer l'espace à 3 dimensions contenant  $\vec{P}$  vecteur axial en ses composantes irréductibles du groupe pour obtenir le classement de celles-ci. Ceci a été fait par différents auteurs (18, 19).

Les vibrations  $v_5$  et  $v_6$  sont respectivement de type A ( vibration dans le plan ) et A' ( vibration hors du plan ).

La détermination des éléments non nuls s'obtient en remarquant que chaque terme du hamiltonien doit rester invariant pour les opérations de symétrie de la molécule.

| $C_S$ | E | $\sigma(ab)$ |               |
|-------|---|--------------|---------------|
| A     | 1 | 1            | $P_c, S$      |
| A'    | 1 | -1           | $P_a, P_b, t$ |

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

$$\text{Termes} \quad - \frac{1}{2} (\vec{P}_I \cdot \vec{u}_O \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{u}_O \cdot \vec{P}_I)$$

$\vec{P}_I$  est donné par la relation  $\sum_{st} \zeta_{st} \theta_s \Pi_t$ . Il faut donc examiner les propriétés de symétrie d'opérateur du type  $\theta_s \Pi_t P^\alpha$  où  $P_\alpha$  représente les composantes du vecteur axial ( $\alpha = a, b, c$ ) avec s de type A ( $v_5$ ), t de type A' ( $v_6$ ).

D'après la table de caractères, nous remarquons que seuls  $\theta_s \Pi_t P^a$  et  $\theta_s \Pi_t P^b$  restent inchangés pour les opérations de symétrie de la molécule.

$$\text{Termes } \frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_2 \cdot \vec{P}$$

Nous constatons que seuls les éléments en  $\theta_s \theta_t P^a P^c$  et  $\theta_s \theta_t P^b P^c$  remplissent les conditions mentionnées précédemment.

## II - CAS D'UNE MOLECULE DE TYPE $C_{2V}$ (états $v_5$ et $v_6$ de $H_2CO$ et $D_2CO$ )

Les molécules  $H_2CO$  et  $D_2CO$  appartiennent au groupe de symétrie  $C_{2V}$ . Les vibrations  $v_5$  et  $v_6$  sont ici respectivement de type B (vibration dans le plan) et B' (vibration hors du plan)

Nous allons utiliser la même méthode que précédemment pour déterminer les éléments non nuls des opérateurs de couplage.

La table des caractères du groupe  $C_{2V}$  est la suivante:

| $C_{2V}$ | E | $C_2(a)$ | $\sigma(ab)$ | $\sigma(ac)$ |          |
|----------|---|----------|--------------|--------------|----------|
| A        | 1 | 1        | 1            | 1            |          |
| A'       | 1 | 1        | -1           | -1           | $P_a$    |
| B        | 1 | -1       | 1            | -1           | $P_b, s$ |
| B'       | 1 | -1       | -1           | 1            | $P_c, t$ |

$C_{2V}(a)$  représente une rotation d'ordre 2 par rapport à l'axe a, et  $\sigma(ac)$  la symétrie par rapport au plan perpendiculaire au plan de la molécule. Dans ce cas nous remarquons que les seuls éléments non nuls des termes  $-\frac{1}{2} (\vec{P} \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}_I)$  correspondent à  $P_a$ , les seuls éléments non nuls des termes  $\frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_2 \cdot \vec{P}$  correspondent à  $P_b \cdot P_c$ .

Nous constatons que tous les termes des opérateurs de couplage non nuls dans le cas d'une molécule de type  $C_{2V}$  interviennent aussi dans le cas d'une molécule de type  $C_S$ .

Nous n'allons déterminer la forme des éléments des matrices de couplage que pour une molécule de type  $C_S$ , la remarque précédente indiquant qu'il n'est pas nécessaire de refaire ce travail pour une molécule de type  $C_{2V}$ . Il suffit simplement de prendre en considération les termes dans lesquels n'intervient que  $P_a$  et le produit  $P_b \cdot P_c$ .

## D - CALCULS DES ELEMENTS DE MATRICE DE COUPLAGE

### I - CALCUL DES ELEMENTS $\langle E_V | H_I | E_V \rangle$

Nous ferons le changement de variable habituel (16) consistant à poser  $q = (\frac{\omega}{\hbar})^{1/2} \theta$  et  $p = (\frac{\hbar}{\omega})^{1/2} \Pi$ . Les éléments de matrice non nuls de  $p$  et  $q$  sont alors :

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

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

on en déduit immédiatement les éléments de matrices des opérateurs  $qq'$  et  $qp'$

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

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

D'une façon générale, nous appellerons 1 et 2 les états excités en résonance et nous caractériserons l'état 1 par  $V_1 = 1$ ,  $V_2 = 0$ , c'est-à-dire par le bet  $|1,0\rangle$  l'état 2 par  $V_1 = 0$ ,  $V_2 = 1$  c'est à dire par le bet  $|0,1\rangle$  et les vecteurs bras correspondants, l'état 1 se rapportant à un état de vibration dans le plan, et l'état 2 à un état de vibration hors du plan. Les éléments de matrice dont nous aurons besoin s'écrivent alors:

$$\langle 0,1 | q_1 q_2 | 1,0 \rangle = \frac{1}{2}$$

$$\langle 0,1 | q_1 p_2 | 1,0 \rangle = i \frac{\hbar}{2}$$

et leurs hermitiques conjugués:

$$\langle | q_1 q_2 | \rangle = \langle | q_2 q_1 | \rangle$$

$$\langle | q_1 p_2 | \rangle = -\langle | q_2 p_1 | \rangle$$

\* Cas des opérateurs  $h_1$   $= -\frac{1}{2}(\vec{p}_I \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{p}_I)$

on a  $h_1 = - \sum_{\alpha} \frac{P_I^{\alpha} P^{\alpha}}{I^{\alpha}} = - \sum_{\alpha} \frac{P^{\alpha}}{I^{\alpha}} \sum_{1,2} (\zeta_{st}^{\alpha} \theta_s \Pi_t)$

$\alpha = a, b, c$

$h_1 = - \sum_{\alpha} \frac{P^{\alpha}}{I^{\alpha}} \sum_{1,2} \zeta_{st}^{\alpha} \left(\frac{\omega_t}{\omega_s}\right)^{1/2} q_s p_t$

D'après la définition même des vecteurs  $\vec{\zeta}_{st}$  :  $\vec{\zeta}_{st} = - \vec{\zeta}_{ts}$ .

Nous avons alors :

$h_1 = - \sum_{\alpha} \frac{P^{\alpha}}{I^{\alpha}} \zeta_{12}^{\alpha} \left\{ \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^{1/2} q_1 \cdot q_2 - \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^{1/2} q_2 \cdot p_1 \right\}$

Connaissant les éléments de matrice de  $q_s p_t$ , il apparaît que :

$\langle 0,1 | h_1 | 1,0 \rangle = - i \frac{\hbar}{2} \sum_{\alpha} \zeta_{12}^{\alpha} \frac{P^{\alpha}}{I^{\alpha}} \left\{ \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^{1/2} + \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^{1/2} \right\}$

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

$\langle 0,1 | h_1 | 1,0 \rangle = - i \frac{\hbar}{2} \cdot \zeta_{12}^a \left\{ \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^{1/2} + \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^{1/2} \right\} \frac{P^a}{I^a}$   
 $- i \frac{\hbar}{2} \zeta_{12}^b \left\{ \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^{1/2} + \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^{1/2} \right\} \frac{P^b}{I^b}$

et les éléments complexes conjugués.

\* Cas des opérateurs  $h_2$   $= \frac{1}{2} \vec{p} \cdot \vec{\mu}_2 \cdot \vec{p} = \frac{1}{2} \vec{p} \cdot \vec{B}_{st} \cdot \theta_s \theta_t \vec{p}$

Nous avons :

$h_2 = \frac{1}{2} \sum_{1,2} \sum_{\alpha,\beta} B_{st}^{\alpha\beta} \frac{\hbar}{\omega_s \omega_t} q_s q_t P^{\alpha} P^{\beta}$

$\alpha = (a, b, c)$

$\beta = (a, b, c)$

les éléments de matrice non nuls correspondent à  $\alpha=a, \beta=c$  où  $\alpha=b, \beta=c$ .

Dans l'un et l'autre cas, on a donc :

$$h_2 = \sum_{\substack{(a,c) \\ (b,c)}} \frac{1}{2} \frac{\hbar}{\omega_s \omega_t} \{ B_{st}^{\alpha\beta} q_s q_t P^\alpha P^\beta + B_{st}^{\beta\alpha} q_s q_t P^\beta P^\alpha \}$$

$$h_2 = \sum_{\substack{(a,c) \\ (b,c)}} \frac{1}{2} \frac{\hbar}{\omega_1 \omega_2} ( B_{12}^{\alpha\beta} q_1 q_2 P^\alpha P^\beta + B_{21}^{\alpha\beta} q_2 q_1 P^\alpha P^\beta + B_{12}^{\beta\alpha} q_1 q_2 P^\beta P^\alpha + B_{21}^{\beta\alpha} q_2 q_1 P^\beta P^\alpha )$$

A partir des résultats rappelés par J.K.G. WATSON il est possible de montrer que l'on peut admettre que :

$$B_{st}^{\alpha\beta} = B_{ts}^{\alpha\beta} \text{ d'où:}$$

$$h_2 = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{\omega_1 \omega_2} \sum_{\substack{(a,c) \\ (b,c)}} \{ B_{12}^{\alpha\beta} (q_1 q_2 P^\alpha P^\beta + q_2 q_1 P^\beta P^\alpha) + B_{21}^{\alpha\beta} (q_1 q_2 P^\beta P^\alpha + q_2 q_1 P^\alpha P^\beta) \}$$

Nous connaissons maintenant les éléments de matrice de  $q_s q_t$ , il apparaît donc immédiatement que :

$$\langle 0,1 | h_2 | 1,0 \rangle = \frac{1}{4} \sum_{\substack{(a,c) \\ (b,c)}} \frac{\hbar}{\omega_1 \omega_2} (B_{12}^{\alpha\beta} + B_{12}^{\beta\alpha}) (P^\alpha P^\beta + P^\beta P^\alpha).$$

En posant  $t^{\alpha\beta} = B_{12}^{\alpha\beta} + B_{12}^{\beta\alpha}$ , nous obtenons

$$\begin{aligned} \langle 0,1 | h_2 | 1,0 \rangle &= \frac{1}{4} \frac{\hbar}{\omega_1 \omega_2} t^{ac} (P^a P^c + P^c P^a) \\ &+ \frac{1}{4} \frac{\hbar}{\omega_1 \omega_2} t^{bc} (P^b P^c + P^c P^b) \end{aligned}$$

et les éléments complexes conjugués.

## II - CALCUL DES ELEMENTS $\langle E_R | H_I | E_R \rangle$

Pour terminer ce calcul des éléments des matrices de couplage, il ne reste plus qu'à déterminer ceux de  $P^a$ ,  $P^b$ ,  $(P^a P^c + P^c P^a)$ ,  $(P^b P^c + P^c P^b)$  dans la base des vecteurs propres  $|JKM\rangle$  de  $H_0$ .

Il nous faut auparavant fixer deux conventions: la première concerne le choix de la représentation utilisée pour relier les composantes de  $\vec{P}$  sur les axes principaux d'inertie (a,b,c) et le système local (x,y,z). Parmi les six représentations possibles, nous avons choisi la représentation  $I^x$ , nous avons donc la correspondance suivante:

$$a \leftrightarrow z, \quad b \leftrightarrow x, \quad c \leftrightarrow y$$

La seconde convention concerne le facteur de phase arbitraire multipliant le vecteur d'état. En physique moléculaire, on choisit généralement le facteur de phase de telle façon que les éléments de matrice  $P_y$  soient réels; les éléments de matrice  $P_x$  sont alors purement imaginaires. Selon cette convention, les seuls éléments non nuls de  $P_x$  et  $P_y$  étant de la forme (16)

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

nous avons:

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

#### \* Calcul des éléments correspondants à $h_1$

Les seuls éléments non nuls de  $P_z$  et  $P_x$  sont:

$$\langle JKM | P_z | JKM \rangle = \hbar K$$

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

Le calcul des éléments du type  $\langle 0, 1, J, K, M | h_1 | 1, 0, J, K, M \rangle$  est alors immédiat:

$$\langle 0, 1, K | h_1 | 1, 0, K \rangle = -i \frac{\hbar^2}{2I^a} \zeta_{12}^a \left\{ \left( \frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^{1/2} \right\} K$$

on définit le coefficient

$$g_a = \frac{\hbar^2}{2} \cdot \frac{\zeta_{12}^a}{I^a} \left\{ \left( \frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^{1/2} \right\}$$

Ce qui donne avec l'utilisation du paramètre de rotation à l'équilibre

$$A = \frac{\hbar}{4\pi I_a}$$

$$g_a = h A \zeta_{12}^a \left\{ \left( \frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^{1/2} \right\}$$

En spectroscopie hertzienne, A est généralement exprimé en unité de fréquence, c'est pourquoi nous préférons le coefficient

$$G_a = \frac{g_a}{h} = A \zeta_{12}^a \left\{ \left( \frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^{1/2} \right\}$$

qui sera également exprimé en unité de fréquence

$$\begin{aligned} \langle 0, 1, K | h_1 | 1, 0, K \pm 1 \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} \frac{\zeta_{12}^b}{I^b} \left\{ \left( \frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^{1/2} \right\} \dots \\ &\dots \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \end{aligned}$$

D'une façon analogue, nous définissons le coefficient

$$g_b = \frac{\hbar^2}{2I^b} \zeta_{12}^b \left\{ \left( \frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^{1/2} \right\} \text{ et pour la même}$$

raison

$$G_b = \frac{g_b}{h} = B \zeta_{12}^b \left\{ \left( \frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^{1/2} \right\}, \text{ ce qui entraîne}$$

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

### \* Calcul des éléments correspondant à $h_2$

Les éléments de matrice de  $P_x$ ,  $P_y$  et  $P_z$  nous permettent de calculer ceux des opérateurs

$$P_z \cdot P_y + P_y \cdot P_z \text{ et } P_x \cdot P_y + P_y \cdot P_x \quad (14, 15)$$

on a:

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

et

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

ce qui nous donne les éléments de matrice de  $h_2$ :

$$\langle 0, 1, K | h_2 | 1, 0, K \pm 1 \rangle = \hbar^2 \frac{\hbar}{\omega_1 \omega_2} \frac{1}{2} (2K \pm 1) \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}$$

Nous définissons  $f_{ac} = \frac{\hbar^3}{\omega_1 \omega_2} t^{ac}$  et  $F_{ac} = \frac{f_{ac}}{\hbar}$  en unité de fréquences

$\langle 0,1,K | h_2 | 1,0,K \pm 2 \rangle = \pm i \hbar^2 \frac{\hbar}{\omega_1 \omega_2} t^{bc} \frac{1}{2} \dots$   
 $\dots \sqrt{\{J(J+1)-K(K \pm 1)\} \{J(J+1)-(K \pm 1)(K \pm 2)\}}$ . Nous définissons de même :

$$f_{bc} = \frac{\hbar}{\omega_1 \omega_2} t^{bc} \quad \text{et} \quad F_{bc} = \frac{f_{bc}}{\hbar}$$

\* Récapitulatif:

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

$$\langle 0,1,K | h_1 | 1,0,K \rangle = - \langle 1,0,K | h_1 | 0,1,K \rangle = - i G_a K$$

$$\langle 0,1,K | h_1 | 1,0,K \pm 1 \rangle = - \langle 1,0,K | h_1 | 0,1,K \pm 1 \rangle$$

$$= \pm G_b \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1)-K(K \pm 1)}$$

$$\langle 0,1,K | h_2 | 1,0,K \pm 1 \rangle = \langle 1,0,K | h_2 | 0,1,K \pm 1 \rangle$$

$$= F_{ac} \cdot \frac{1}{2} (2K \pm 1) \sqrt{J(J+1)-K(K \pm 1)}$$

$$\langle 0,1,K | h_2 | 1,0,K \pm 2 \rangle = \langle 1,0,K | h_2 | 0,1,K \pm 2 \rangle$$

$$= \pm i F_{bc} \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1)-K(K \pm 1)} \{J(J+1)-(K \pm 1)(K \pm 2)\}$$

Pour une molécule de type  $C_s$ , tous ces éléments existent. Par contre, pour une molécule de type  $C_{2v}$ , seuls le 1er et le dernier interviennent dans la matrice du hamiltonien. Ceci permet immédiatement de faire la remarque suivante: pour une molécule de type  $C_s$ , les seuls éléments non nuls sont de la forme:

$$\langle K | | K \pm 1 \rangle \quad \text{et} \quad \langle K | | K \text{ ou } K \pm 2 \rangle$$

alors que pour une molécule de type  $C_{2v}$  les éléments  $\langle K | | K \pm 1 \rangle$  disparaissent.

Cette conclusion va permettre de rechercher une forme plus simple de la restriction de la matrice du hamiltonien.

## E - FACTORISATION DE LA MATRICE DU HAMILTONIEN

### I - CAS D'UNE MOLECULE DE TYPE $C_s$ (HDCO)

Dans le cas d'une molécule plane, la symétrie par rapport au plan de configuration d'équilibre  $\sigma(ab)$  est toujours physiquement réalisable.

Pour alléger l'écriture,  $\sigma(ab)$ , déjà définie précédemment, désignera aussi bien l'opération dans l'espace physique que celle qui lui correspond dans l'espace des états. C'est une opération d'ordre 2 dont les valeurs propres sont + 1 et - 1.

Les vecteurs propres correspondants sont dits de type A et A'. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, E et  $\sigma(ab)$  forment le groupe  $C_s$ .

Il peut être commode d'utiliser la relation  $\sigma(ab) = I \cdot R_c = R_c \cdot I$  où I est l'inversion et  $R_c$  la rotation de  $\pi$  par rapport à l'axe de plus grande inertie.

L'espace des états de rotation-vibration est considéré comme un produit tensoriel d'espaces d'états d'oscillateur harmonique à une dimension et d'un espace de rotation.

Dans le cas qui nous intéresse, nous nous limiterons au sous-espace des états obtenus à partir de 2 vibrations quasi dégénérées  $\nu_5$  de A et  $\nu_6$  de type A' et d'un espace de rotation rapporté à la base  $|JKM\rangle$  d'un ensemble complet d'observables compatibles.

$$P^2, P_z \text{ et } P_z$$

Habituellement, pour des molécules voisines d'une toupie symétrique allongée, on choisit l'axe de quantification lié à la molécule suivant l'axe de moindre inertie. Cherchons à décomposer l'espace des états en représentations irréductibles de  $C_s$ , ou ce qui revient au même, construisons une base de vecteurs propres de  $\sigma(ab)$  à partir de la base

$$|v_1, v_2\rangle \approx |JKM\rangle$$

Pour  $|v_1 v_2\rangle$  puisque nous connaissons le type de chacune des vibrations normales, nous avons évidemment:

$$\sigma_{ab} |v_1 v_2\rangle = (-1)^{v_2} |v_1 v_2\rangle$$

$|v_1 v_2\rangle$  est donc vecteur propre de  $\sigma(ab)$  avec la valeur propre  $+1$  ou  $-1$  suivant que  $v_2$  est pair ou impair. L'action de  $\sigma(ab)$  dans l'espace de rotation est un peu plus difficile à déterminer

Remarquons d'abord que  $\sigma(ab)$  est une opération qui n'agit que sur le trièdre mobile lié à la molécule tout comme  $I$  et  $R_c$  sans modifier ni le vecteur moment cinétique ni le repère galiléen lié au centre de gravité de la molécule. Les observables  $P^2$  et  $P_z$  se comportent donc comme des scalaires par rapport à ces opérations alors que  $P_z$  se comporte comme une composante d'une observable axiale.

L'inversion commute donc avec les observables qui définissent la base et les vecteurs de celle-ci en sont donc vecteurs propres. Conformément à un résultat de mécanique quantique concernant les moments cinétiques d'origine orbitale,

$$I |JKM\rangle = (-1)^J |JKM\rangle$$

Avec l'axe de quantification habituellement choisi pour le formaldéhyde, c'est-à-dire l'axe de moindre inertie, on peut montrer que  $|JKM\rangle$  n'est pas vecteur propre de  $R_c$  et qu'il est facile d'en déduire les vecteurs propres correspondants:

$2^{-1/2} \{ |JKM\rangle \pm |J-KM\rangle \}$  qui vérifient l'équation aux valeurs propres.

$$R_c \{ |JKM\rangle \pm |J-KM\rangle \} = \pm (-1)^J \{ |JKM\rangle \pm |J-KM\rangle \}$$

Comme ces vecteurs sont également vecteurs propres de  $I$ , ils sont aussi vecteurs propres de  $\sigma(ab)$  et l'on a :

$$2^{-1/2} \sigma(ab) \{ |JKM\rangle \pm |J-KM\rangle \} = \pm 2^{-1/2} \{ |JKM\rangle \pm |J-KM\rangle \}$$

soit

$$\sigma(ab) 2^{-1/2} \{ |JKM\rangle \pm |J-KM\rangle \} = \pm 2^{-1/2} \{ |JKM\rangle \pm |J-KM\rangle \}$$

Finalement, on obtient:

$$\sigma(ab) |v_1 v_2\rangle = 2^{-1/2} \{ |JKM\rangle \pm |J-KM\rangle \} = \pm (-1)^{v_2} |v_1 v_2\rangle$$

$$= 2^{-1/2} \{ |JKM\rangle \pm |J-KM\rangle \}$$

Dans le cas où

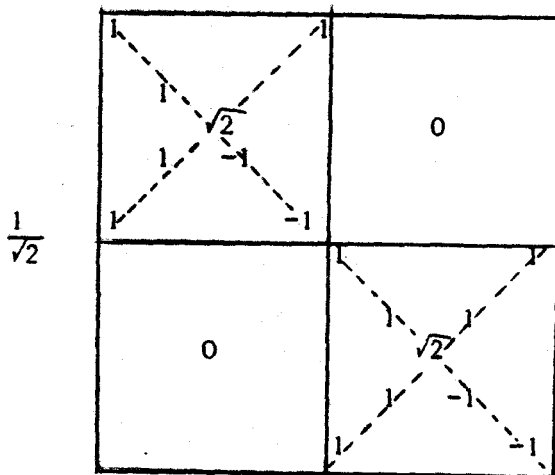
$(v_1 = 1, v_2 = 0)$  et  $(v_1 = 0, v_2 = 1)$ , le théorème de Wigner permet de prévoir une factorisation de la matrice du hamiltonien pour chaque valeur de J.

Pour  $v_2 = 0$ , les vecteurs  $|JKM\rangle + |J-KM\rangle$  sont de type A (J+1 vecteurs) alors que les vecteurs  $|JKM\rangle - |J-KM\rangle$  sont de type A' (J vecteurs)

Pour  $v_2 = 1$ , c'est évidemment le contraire.

Pour terminer, remarquons que la factorisation se fait par simple réarrangement lorsque l'on choisit l'axe de quantification suivant l'axe de plus grande inertie car  $|JK_1 M\rangle$  est vecteur propre de  $R_c$  pour la valeur propre  $(-1)^{K_1}$ .

La matrice formée des deux matrices de WANG



Double transformation de WANG

Figure II - 1

permet d'effectuer le changement de base ( figure II - 1)

$$|v_1 v_2\rangle = |JKM\rangle \xrightarrow{\text{O}} |v_1 v_2\rangle = 2^{-1/2} \{ |JKM\rangle \pm |J-KM\rangle \}$$

Cette transformation décompose donc l'espace des états de vibration rotation en représentations irréductibles du groupe  $C_s$  qui, comme nous l'avons vu, sont au nombre de 2.

## II- CAS D'UNE MOLECULE DE TYPE $C_{2V}$ ( $H_2CO$ , $D_2CO$ )

Ce cas a déjà été traité par L.E. SYNDER [12] lors de l'étude de  $H_2S$ . La méthode employée pour factoriser la matrice du hamiltonien est la même que celle qui vient d'être utilisée ci-dessus. On décompose l'espace des états en représentations irréductibles du groupe  $C_{2V}$ ; cela revient à construire une base de vecteurs propres de  $C_2(a)$  et  $\sigma(ab)$  donne  $\sigma(ac)$ .  $\sigma(ab)$  a pour valeur propre +1 et -1 correspondant respectivement à des vecteurs d'états de symétrie B et B'. Dans le cas de  $H_2CO$  et  $D_2CO$  la vibration  $\nu_5$  est de type B (vibration dans le plan)  $\nu_6$  de type B' (vibration hors du plan).

Nous avons donc, avec la convention définie au début du chapitre,

$$\sigma(ab) |v_1 v_2\rangle = (-1)^{v_2} |v_1 v_2\rangle$$

$C_2(a)$  a pour valeur propre -1 que le vecteur d'état soit de symétrie B ou B'.

$$C_2(a) |v_1 v_2\rangle = - |v_1 v_2\rangle$$

Il ne nous reste plus maintenant qu'à examiner les propriétés des vecteurs d'état de rotation. Tout ce qui a été dit dans le cas précédent à propos de l'opération de symétrie  $\sigma(ab)$  reste valable et permet d'aboutir à la décomposition de la base de  $\sigma(ab)$  en  $2(J+1)$  vecteurs d'états de type B et  $(2J+1)$  vecteurs de type B'.

En ce qui concerne l'opération  $C_2(a)$ , il est montré dans le cours de D.E.A. de Physique Moléculaire que :

$$C_2(a) |JKM\rangle = e^{i/\hbar P_a^\Pi} |JKM\rangle = e^{iK\Pi} |JKM\rangle$$

$|JKM\rangle$  est donc directement vecteur propre de  $C_2(a)$  avec la valeur propre +1 si K est pair et -1 si K est impair.

Il est facile de voir que  $C_2(a)$  sera également vecteur propre de  $2^{-1/2} |JKM\rangle + |J-KM\rangle$  et  $2^{-1/2} |JKM\rangle - |J-KM\rangle$  avec la valeur propre +1 si K est pair et -1 si K est impair.

Pour  $v_2 = 0$ , les vecteurs  $2^{-1/2} \{ |JKM\rangle + |J-KM\rangle \}$  sont de type B  
(J+1 vecteurs)

$2^{-1/2} \{ |JKM\rangle - |J-KM\rangle \}$  sont de type B'  
(J vecteurs)

si K est pair

$$C_2(a) | v_1 v_2 \rangle = 2^{-1/2} \{ |JKM\rangle + |J-KM\rangle \} = -2^{-1/2} |v_1 v_2\rangle$$

$$\{ |JKM\rangle + |J-KM\rangle \}$$

Nous obtenons donc  $J \% 2 + 1$  vecteurs de type B antisymétriques,  
le symbole % étant employé dans le sens de "division entière".

$$C_2(a) | v_1 v_2 \rangle = 2^{-1/2} \{ |JKM\rangle - |J-KM\rangle \} = -2^{1/2} |v_1 v_2\rangle$$

$$\{ |JKM\rangle - |J-KM\rangle \},$$

ce qui donne  $J \% 2$  vecteurs de type B' antisymétriques.

Si K est impair, un raisonnement analogue nous permet d'obtenir:

(J+1)%2 vecteurs de type B symétriques et  
(J+1)%2 vecteurs de type B' symétriques  
pour  $v_2 = 1$ , les vecteurs  $2^{-1/2} \{ |JKM\rangle + |J-KM\rangle \}$  sont de type B'  
 $2^{-1/2} \{ |JKM\rangle - |J-KM\rangle \}$  sont de type B.

Pour K pair, nous avons:

$J \% 2 + 1$  vecteurs de types B' antisymétriques  
 $J \% 2$  vecteurs de type B antisymétriques

Pour K impair, nous obtenons:

(J+1)%2 vecteurs de type B' symétriques  
(J+1)%2 vecteurs de type B symétriques

Finalement, la base des vecteurs d'états de  $\sigma(ab)$  et  $C_2(a)$  se décompose en :

$2(J \% 2) + 1$  vecteurs de type B antisymétriques  
 $2\{(J+1) \% 2\}$  vecteurs de type B symétriques  
 $2(J \% 2) + 1$  vecteurs de type B' antisymétriques  
 $2\{(J+1) \% 2\}$  vecteurs de type B' symétriques

Une telle factorisation se réalise par une double transformation de WANG suivie d'un réarrangement des lignes et des colonnes, comme nous allons le voir dans ce qui suit:

### III - ETUDE DETAILLEE DE LA FACTORISATION DE LA MATRICE DU HAMILTONIEN

- Molécule de type  $C_s$

La matrice du hamiltonien pour une valeur de J que nous appelons  $H_c$  à la forme suivante ( figure II - 2 )

|                   | $ 1,0,-K\rangle$    | $ 1,0,0\rangle$ | $ 1,0,+K\rangle$ | $ 0,1,-K\rangle$    | $ 0,1,0\rangle$ | $ 0,1,+K\rangle$ |
|-------------------|---------------------|-----------------|------------------|---------------------|-----------------|------------------|
| $\langle 1,0,-K $ |                     |                 |                  |                     |                 |                  |
| $\langle 1,0,0 $  | $H_0$ Etat excité 1 |                 |                  |                     | C               |                  |
| $\langle 1,0,+K $ |                     |                 |                  | Matrice de couplage |                 |                  |
| $\langle 0,1,-K $ |                     |                 |                  |                     |                 |                  |
| $\langle 0,1,0 $  |                     | $C^*$           |                  | $H_0$ Etat excité 2 |                 |                  |
| $\langle 0,1,K $  |                     |                 |                  |                     |                 |                  |

Figure II - 2

La matrice formée des 2 matrices de WANG permet d'effectuer le changement de base :

$$\{|v_1 v_2\rangle \equiv |JKM\rangle\} \rightarrow \{|v_1 v_2\rangle \equiv 2^{-1/2} \{|JKM\rangle \pm |J-KM\rangle\}\}$$

Pour simplifier l'écriture le vecteur:

$$\{|v_1 v_2\rangle \equiv 2^{-1/2} \{|JKM\rangle + |J-KM\rangle\}\} \text{ est appelé } |v_1, v_2, K, + \rangle$$

et le vecteur :

$$\{|v_1 v_2\rangle \approx 2^{-1/2} \{ |JKM\rangle - |J-KM\rangle \} \text{ est appelé } |v_1, v_2, k, - \rangle$$

L'espace des états est décomposé en 2 représentations irréductibles.

La base de la 1<sup>ère</sup> comprend:

(J+1) vecteurs  $|1,0,K, + \rangle$

J vecteurs  $|0,1,K, - \rangle$

La base de la 2e comprend:

(J+1) vecteurs  $|0,1,K, + \rangle$

J vecteurs  $|1,0,K, - \rangle$

|                    | $ 1,0,K,+\rangle$ | $ 0,1,K,-\rangle$ | $ 0,1,K,+\rangle$ | $ 1,0,K,-\rangle$ |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\langle 1,0,K,+ $ | $H_c^+$           |                   |                   | 0                 |
| $\langle 0,1,K,- $ |                   |                   |                   |                   |
| $\langle 0,1,K,+ $ |                   |                   |                   |                   |
| $\langle 1,0,K,- $ | 0                 |                   | $H_c^-$           |                   |

Figure II - 3

- Molécule de type  $C_{2v}$

Dans les matrices  $H_c^+$  et  $H_c^-$ , nous regroupons les vecteurs de base afin que tous les vecteurs ayant K pair constituent les 1<sup>ers</sup> vecteurs et que les vecteurs de K impairs soient reportés après les précédents, les matrices  $H_c^+$  et  $H_c^-$  prennent alors la forme particulièrement simple suivante ( figure II - 4).

|                             |                                    |
|-----------------------------|------------------------------------|
| $E_c^+$<br>Rang $2(J\%2)+1$ |                                    |
|                             | $O_c^+$<br>Rang<br>$2\{(J+1)\%2\}$ |

Matrice  $H_c^+$

|                             |                                    |
|-----------------------------|------------------------------------|
| $E_c^-$<br>Rang $2(J\%2)+1$ |                                    |
|                             | $O_c^-$<br>Rang<br>$2\{(J+1)\%2\}$ |

Matrice  $H_c^-$

Figure II - 4

et on obtient ( figure II - 5)

|         |         |         |         |
|---------|---------|---------|---------|
| $E_c^+$ |         | 0       |         |
|         | $O_c^+$ |         |         |
| 0       |         | $E_c^-$ |         |
|         |         |         | $O_c^-$ |

Figure II - 5

$H_c^+$  correspond à  $v_2 = 0$

$H_c^-$  correspond à  $v_2 = 1$

$E_c$  correspond à K pair

$O_c$  correspond à K impair

Le rang de ces matrices dépend de la parité de J, comme nous l'avons vu précédemment.



Nous serons donc amené à utiliser dorénavant les matrices notés  $E_c^+$ ,  $O_c^+$ ,  $E_c^-$ ,  $O_c^-$ , l'indice c différenciant cette notation de celle introduite par KING HAINER et CROSS dans le cas de l'étude du rotateur rigide indépendant.

Comme exemple nous avons écrit les matrices  $H_c$  pour  $J = 1$  et 2 avant et après, factorisation ( figures II - 6 - 7 - 8). Les sous matrices en trait plein comprennent les termes intervenant dans le cas d'une molécule de type  $C_{2V}$ . Les éléments en pointillé correspondent aux éléments de matrice du hamiltonien pour une molécule de type  $C_s$ .

Pour la matrice  $J = 3$ , après factorisation, nous n'avons écrit que  $H_c^+$ , un rapide examen de  $H_c^+$  dans le cas  $J = 1$  et 2 permettant de voir que  $H_c^-$  s'en déduit immédiatement. Figure II -9).

Etant donné que nous ne nous intéressons ici qu'aux transitions entre niveau de rotation appartenant à un état vibrationnel excité, il est clair que seul l'écart  $\Delta = \omega_2 - \omega_1$  entre les fréquences des vibrations fondamentales 1 et 2 pourra être déterminé. Nous avons donc effectué sur les niveaux de rotation la translation d'origine consistant à choisir la fréquence de la vibration 1 égale à 0 et celle de la vibration 2 égale à  $\Delta$ .

#### IV - ELEMENTS DE MATRICE DANS LA NOUVELLE BASE

##### 1 - Molécule de type $C_s$ -----

Il est très facile connaissant les éléments de matrice du bloc  $H_c$  de donner les éléments des matrices  $H_c^+$  et  $H_c^-$  dans la nouvelle base

Matrice  $H_c^+$  :

Moyennant les 2 conditions sur K écrites ci-dessous

- \*  $0 \leq K \leq J$  pour les vecteurs  $|+\rangle$
- \*  $1 \leq K \leq J$  pour les vecteurs  $|-\rangle$

|                                                           |                                                           |                                                           |                                                           |                                                           |                                                           |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $\frac{A+B+C}{2}$                                         | 0                                                         | $\frac{C-B}{2}$                                           | $-iG_a$                                                   | $-G_b \frac{\sqrt{2}}{2}$<br>$-F_{ac} \frac{\sqrt{2}}{2}$ | $+iF_{bc}$                                                |
| 0                                                         | $B+C$                                                     | 0                                                         | $+G_b \frac{\sqrt{2}}{2}$<br>$-F_{ac} \frac{\sqrt{2}}{2}$ | 0                                                         | $-G_b \frac{\sqrt{2}}{2}$<br>$+F_{ac} \frac{\sqrt{2}}{2}$ |
| $\frac{C-B}{2}$                                           | 0                                                         | $\frac{A+B+C}{2}$                                         | $-iF_{bc}$                                                | $+G_b \frac{\sqrt{2}}{2}$<br>$+F_{ac} \frac{\sqrt{2}}{2}$ | $+iG_a$                                                   |
| $+iG_a$                                                   | $G_b \frac{\sqrt{2}}{2}$<br>$-F_{ac} \frac{\sqrt{2}}{2}$  | $+iF_{bc}$                                                | $\frac{\Delta+A'}{2}$<br>$\frac{B'+C'}{2}$                | 0                                                         | $\frac{C'-B'}{2}$                                         |
| $-G_b \frac{\sqrt{2}}{2}$<br>$-F_{ac} \frac{\sqrt{2}}{2}$ | 0                                                         | $+G_b \frac{\sqrt{2}}{2}$<br>$+F_{ac} \frac{\sqrt{2}}{2}$ | 0                                                         | $\Delta+$<br>$B'+C'$                                      | 0                                                         |
| $-iF_{bc}$                                                | $-G_b \frac{\sqrt{2}}{2}$<br>$+F_{ac} \frac{\sqrt{2}}{2}$ | $-iG_a$                                                   | $\frac{C'-B'}{2}$                                         | 0                                                         | $\frac{\Delta+A'}{2}$<br>$\frac{B'+C'}{2}$                |

MATRICE J = 1

|                    |                       |                       |                      |                       |                       |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $B+C$              | 0                     | $G_b$<br>$-F_{ac}$    |                      |                       |                       |
| 0                  | $A+C$                 | $-iG_a$<br>$-iF_{bc}$ |                      |                       |                       |
| $G_b$<br>$-F_{ac}$ | $+iG_a$<br>$+iF_{bc}$ | $\Delta+$<br>$A'+B'$  |                      |                       |                       |
|                    |                       |                       | $\Delta+$<br>$B'+C'$ | 0                     | $-G_b$<br>$-F_{ac}$   |
|                    |                       |                       | 0                    | $\Delta+$<br>$A'+C'$  | $+iG_a$<br>$-iF_{bc}$ |
|                    |                       |                       | $-G_b$<br>$-F_{ac}$  | $-iG_a$<br>$+iF_{bc}$ | $A+B$                 |

MATRICE J=1 APRES FACTORISATION

Figure II -6-



|                          |                                                         |                                                         |                                                        |                          |                            |                                                        |                                                         |                                                         |                            |
|--------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------|
| $4A+B+C$                 |                                                         | $\sqrt{6} \frac{C-B}{2}$                                |                                                        |                          | $-2iG_a$                   | $-G_b$<br>$-3F_{ac}$                                   | $+iF_{bc}\sqrt{6}$                                      |                                                         |                            |
|                          | $A+\frac{5}{2}(B+C)$                                    |                                                         | $\frac{3}{2}(C-B)$                                     |                          | $-3F_{ac}$<br>$G_b$        | $-iG_a$                                                | $-\frac{\sqrt{6}}{2}F_{ac}$<br>$-\frac{\sqrt{6}}{2}G_b$ | $+3iF_{bc}$                                             |                            |
| $\sqrt{6} \frac{C-B}{2}$ |                                                         | $3(B+C)$                                                |                                                        | $\sqrt{6} \frac{C-B}{2}$ | $-iF_{bc}\sqrt{6}$         | $-\frac{\sqrt{6}}{2}F_{ac}$<br>$\frac{\sqrt{6}}{2}G_b$ | 0                                                       | $+\frac{\sqrt{6}}{2}F_{ac}$<br>$-\frac{\sqrt{6}}{2}G_b$ | $+iF_{bc}\sqrt{6}$         |
|                          | $\frac{3}{2}(C-B)$                                      |                                                         | $A+\frac{5}{2}(B+C)$                                   |                          |                            | $-3iF_{bc}$                                            | $+\frac{\sqrt{6}}{2}F_{ac}$<br>$\frac{\sqrt{6}}{2}G_b$  | $iG_a$                                                  | $+3F_{ac}$<br>$-G_b$       |
|                          |                                                         | $\sqrt{6} \frac{C-B}{2}$                                |                                                        | $4A+B+C$                 |                            |                                                        | $-iF_{bc}\sqrt{6}$                                      | $+3F_{ac}$<br>$G_b$                                     | $2iG_a$                    |
| $2iG_a$                  | $G_b$<br>$-3F_{ac}$                                     | $iF_{bc}\sqrt{6}$                                       |                                                        |                          | $\Delta+$<br>$4A'+B'+C'$   |                                                        | $\sqrt{6} \frac{C'-B'}{2}$                              |                                                         |                            |
| $-3F_{ac}$<br>$-G_b$     | $iG_a$                                                  | $\frac{\sqrt{6}}{2}G_b$<br>$-\frac{\sqrt{6}}{2}F_{ac}$  | $3iF_{bc}$                                             |                          |                            | $\Delta+A'+\frac{5}{2}(B'+C')$                         |                                                         | $\frac{3}{2}(C'-B')$                                    |                            |
| $-iF_{bc}\sqrt{6}$       | $-\frac{\sqrt{6}}{2}F_{ac}$<br>$-\frac{\sqrt{6}}{2}G_b$ | 0                                                       | $\frac{\sqrt{6}}{2}G_b$<br>$+\frac{\sqrt{6}}{2}F_{ac}$ | $iF_{bc}\sqrt{6}$        | $\sqrt{6} \frac{C'-B'}{2}$ |                                                        | $\Delta+$<br>$3(B'+C')$                                 |                                                         | $\sqrt{6} \frac{C'-B'}{2}$ |
|                          | $-3iF_{bc}$                                             | $+\frac{\sqrt{6}}{2}F_{ac}$<br>$-\frac{\sqrt{6}}{2}G_b$ | $-iG_a$                                                | $G_b$<br>$+3F_{ac}$      |                            | $\frac{3}{2}(C'-B')$                                   |                                                         | $\Delta+A'+\frac{5}{2}(B'+C')$                          |                            |
|                          |                                                         | $-iF_{bc}\sqrt{6}$                                      | $+3F_{ac}$<br>$-G_b$                                   | $-2iG_a$                 |                            |                                                        | $\sqrt{6} \frac{C'-B'}{2}$                              |                                                         | $\Delta+$<br>$4A'+B'+C'$   |

MATRICE J=2 AVANT FACTORISATION

Figure II - 7 -



|                      |                                     |                              |                        |                                     |                              |
|----------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| $4A + B + C$         | $(C-B)\sqrt{3}$                     | $-2iG_a$                     | 0                      | $-G_b$<br>$-3F_{ac}$                |                              |
| $(C-B)\sqrt{3}$      | $3(B+C)$                            | $-iF_{bc}\sqrt{12}$          | 0                      | $+\sqrt{3}G_b$<br>$-\sqrt{3}F_{ac}$ |                              |
| $+2iG_a$             | $+iF_{ac}\sqrt{12}$                 | $\Delta + 4A'$<br>$+B' + C'$ | $+G_b$<br>$-3F_{ac}$   | 0                                   |                              |
| 0                    | 0                                   | $+G_b$<br>$-3F_{ac}$         | $A+B$<br>$+4C$         | $-iG_a$<br>$-3iF_{bc}$              |                              |
| $-G_b$<br>$-3F_{ac}$ | $+\sqrt{3}G_b$<br>$-\sqrt{3}F_{ac}$ | 0                            | $+iG_a$<br>$+3iF_{bc}$ | $\Delta + A'$<br>$4B' + C'$         |                              |
|                      |                                     |                              |                        |                                     |                              |
|                      |                                     |                              |                        |                                     | $\Delta + 4A'$<br>$+B' + C'$ |
|                      |                                     |                              |                        |                                     | $(C'-B')\sqrt{3}$            |
|                      |                                     |                              |                        |                                     | $+2iG_a$                     |
|                      |                                     |                              |                        |                                     | 0                            |
|                      |                                     |                              |                        |                                     | $+G_b$<br>$-3F_{ac}$         |
|                      |                                     |                              |                        |                                     | $-\sqrt{3}G_b$<br>$-3F_{ac}$ |
|                      |                                     |                              |                        |                                     | 0                            |
|                      |                                     |                              |                        |                                     | $-G_b$<br>$-3F_{ac}$         |
|                      |                                     |                              |                        |                                     | 0                            |
|                      |                                     |                              |                        |                                     | $\Delta + A'$<br>$B' + 4C'$  |
|                      |                                     |                              |                        |                                     | $+iG_a$<br>$-3iF_{bc}$       |
|                      |                                     |                              |                        |                                     | $A + 4B + C$                 |

MATRICE J = 2 APRES FACTORISATION

Figure II - 8 -



|                                                              |                                     |                                                             |                                                            |                                                              |                                                              |                                                            |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $4A + 4$<br>$(B + C)$                                        | $(C - B)\sqrt{15}$                  | $-2iG_a$                                                    |                                                            |                                                              | $-G_b \frac{\sqrt{10}}{2}$<br>$-3F_{ac} \frac{\sqrt{10}}{2}$ | $+G_b \frac{\sqrt{6}}{2}$<br>$-5F_{ac} \frac{\sqrt{6}}{2}$ |
| $(C - B)\sqrt{15}$                                           | $6(B + C)$                          | $-iF_{bc}\sqrt{60}$                                         |                                                            |                                                              | $+G_b\sqrt{6}$<br>$-F_{ac}\sqrt{6}$                          |                                                            |
| $+2iG_a$                                                     | $+iF_{bc}\sqrt{60}$                 | $\Delta + 4A + 4$<br>$4(B + C)$                             | $-G_b \frac{\sqrt{6}}{2}$<br>$-5F_{ac} \frac{\sqrt{6}}{2}$ | $+G_b \frac{\sqrt{10}}{2}$<br>$-3F_{ac} \frac{\sqrt{10}}{2}$ |                                                              |                                                            |
|                                                              |                                     | $-G_b \frac{\sqrt{6}}{2}$<br>$-5F_{ac} \frac{\sqrt{6}}{2}$  | $9A + \frac{3}{2}$<br>$(B + C)$                            | $C - B \frac{\sqrt{15}}{2}$                                  | $+iF_{bc}$                                                   | $-3iG_a$                                                   |
|                                                              |                                     | $+G_b \frac{\sqrt{6}}{2}$<br>$-3F_{ac} \frac{\sqrt{10}}{2}$ | $C - B \frac{\sqrt{15}}{2}$                                | $A + \frac{5}{2}B$<br>$+ \frac{17}{2}C$                      | $-iG_a$<br>$-6iF_{bc}$                                       | $-iF_{bc}\sqrt{60}$                                        |
| $-G_b \frac{\sqrt{10}}{2}$<br>$-3F_{ac} \frac{\sqrt{10}}{2}$ | $+G_b\sqrt{6}$<br>$-F_{ac}\sqrt{6}$ |                                                             | $-iF_{bc}$                                                 | $+iG_a$<br>$+6iF_{bc}$                                       | $\Delta + A + \frac{17}{2}$<br>$B + \frac{5}{2}C$            | $\frac{(C - B')}{2}$<br>$\sqrt{15}$                        |
| $+G_b \frac{\sqrt{6}}{2}$<br>$-5F_{ac} \frac{\sqrt{6}}{2}$   |                                     |                                                             | $+3iG_a$                                                   | $+iF_{bc}\sqrt{60}$                                          | $\frac{C' - B'}{2}\sqrt{15}$                                 | $\Delta + 9A + \frac{3}{2}$<br>$(B + C)$                   |

MATRICE  $J=3$  APRES FACTORISATION

Figure II - 9 -



Les éléments de matrice sont les suivants:

$$\langle 1,0,K,+ | H_0 | 1,0,K,+ \rangle = (A - \frac{B+C}{2})K^2 + \frac{B+C}{2} J(J+1)$$

$$+ \{ \frac{C-B}{4} J(J+1) \text{ si } K=1 \} + 0$$

$$\langle 0,1,K,- | H_0 | 0,1,K,- \rangle = (A' - \frac{B'+C'}{2})K^2 + \frac{B'+C'}{2} J(J+1)$$

$$- (\frac{C'-B'}{4} J(J+1) \text{ si } K=1) + \Delta$$

$$\langle 1,0,K,+ | H_0 | 1,0,K \pm 2, + \rangle = (\sqrt{2} \text{ si } K=0) \frac{C-B}{4} \dots$$

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

$$\langle 0,1,K,- | H_0 | 0,1,K \pm 2, - \rangle = \frac{C'-B'}{4} \sqrt{\{J^2 - (K+1)^2\} \{(J+1)^2 - (K+1)^2\}}$$

$$\langle 1,0,K,+ | h_1 | 0,1,K,- \rangle = - \langle 0,1,K,- | h_1 | 1,0,K,+ \rangle = +i K G_a$$

$$\langle 1,0,K,+ | h_2 | 0,1,K-2,- \rangle = \langle 0,1,K,- | h_2 | 1,0,K-2,+ \rangle =$$

$$- \langle 1,0,K-2,+ | h_2 | 0,1,K,- \rangle =$$

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

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

$$\langle 1,0,1,+ | h_2 | 0,1,1,- \rangle = - \langle 0,1,1,- | h_2 | 1,0,1,+ \rangle =$$

$$- i F_{bc} J(J+1)/2$$

$$\langle 1,0,K,+ | h_1+h_2 | 0,1,K-1,- \rangle = \langle 0,1,K-1,- | h_1+h_2 | 1,0,K,+ \rangle$$

$$= \frac{G_b - (2K-1) F_{ac}}{2} \sqrt{J(J+1)-K(K-1)}$$

$$\langle 1,0,K-1,+ | h_1+h_2 | 0,1,K,- \rangle = \langle 0,1,K,- | h_1+h_2 | 1,0,K-1,+ \rangle$$

$$= - \frac{G_b - (2K-1) F_{ac}}{2} \sqrt{J(J+1)-K(K-1)}$$

### Matrice $H_c^-$ :

Pour obtenir ses éléments, il suffit simplement de remplacer dans les éléments précédents le couple  $V_1 = 1, V_2 = 0$  par  $v_1 = 0, v_2 = 1$ , de changer A, B, C en A', B', C', O en  $\Delta$ ,  $G_a$  en  $-G_a$ ,  $G_b$  en  $-G_b$  et inversement.

### Molécule de type $C_{2V}$

#### Eléments de matrice de $E_c^+$

K étant pair, nous avons toujours  $0 \leq K \leq J$  pour les vecteurs  $| + \rangle$  et  $1 \leq K \leq J$  pour les vecteurs  $| - \rangle$

Moyennant cette conditions sur la parité de K, les éléments de matrice de  $E_c^+$  se calculent à partir des 6 premiers éléments définis plus haut.

#### Eléments de matrice de $O_c^+$

K prend les valeurs paires de 1 à J et les éléments se calculent à partir des 7 premiers éléments de  $H_c^+$

#### Eléments de matrice de $E_c^-$ et $O_c^-$

Il suffit de faire la permutation des paramètres expliquée dans le paragraphe précédent, dans les éléments de  $E_c^+$  et  $O_c^-$ .

## F - RESOLUTION DU PROBLEME

Cette étude théorique de la résonance de Coriolis adaptée au cas particulier des molécules de type  $C_s$  et  $C_{2V}$  nous a permis d'écrire la matrice du hamiltonien de rotation vibration et, dans chaque cas, de lui donner une forme plus simple.

Il nous faut maintenant résoudre notre problème, c'est-à-dire calculer les énergies des niveaux de rotation des états vibrationnels excités dans le but de déterminer numériquement les différents paramètres moléculaires introduits.

Deux méthodes peuvent être utilisées suivant que la perturbation des niveaux de rotation pure apportée par la résonance entre les 2 états vibrationnels concernés est faible ou forte.

- Cas d'une résonance forte:

Il faut diagonaliser directement les matrices  $H_c^+$  et  $H_c^-$  dans le cas d'une molécule de type  $C_s$  et les matrices  $E_c^+$ ,  $O_c^+$ ,  $E_c^-$ ,  $O_c^-$  dans le cas d'une molécule de type  $C_{2v}$ . Le traitement numérique de ces matrices est exposé au chapitre V.

- Cas d'une résonance faible:

Dans certains cas la résonance de Coriolis est suffisamment faible pour n'affecter que très légèrement la structure des niveaux de rotation pure des états vibrationnels excités quelle que soit la valeur de J. Il est alors logique d'admettre que les termes de couplage de la matrice  $H_I$  sont petits devant ceux de  $H_O$ . Dans ce cas, il doit être possible de déterminer une solution approchée satisfaisante en utilisant une méthode de perturbation stationnaire. Cette méthode permettant la détermination d'une solution approchée de l'équation caractéristique  $\{H - \lambda I\} = 0$  a été étudiée par E. WILLEMOT (15) dans le cas d'une molécule de type  $C_s$ .

Dans les matrices  $H_c^+$  et  $H_c^-$  ou  $E_c^+$ ,  $E_c^-$ ,  $O_c^+$ ,  $O_c^-$ , il est nécessaire de faire un changement de base qui diagonalise les termes du pavé provenant de  $H_O$ . Ensuite puisque l'on constate que la perturbation n'apparaît pas sur les termes diagonaux, il nous faut calculer les valeurs propres des matrices en employant la relation

$$E_n = E_n^0 + \sum_m \frac{V_{nm} V_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} \quad \text{où } E_n^0 \text{ est l'énergie non perturbée et } V_{mn} \text{ désigne les termes de couplage.}$$

- C H A P I T R E   I I I -

ETUDE DES ETATS FONDAMENTAUX DU FORMALDEHYDE  
ET DE SES SUBSTITUTIONS ISOTOPIQUES EN D, C<sup>13</sup>, O<sup>18</sup>.

L'étude et l'identification des spectres de rotation pure des différents états vibrationnels excités en résonance du formaldéhyde et de ses substitutions deutérées nécessite une bonne connaissance préalable des spectres des états fondamentaux. Il est donc nécessaire de préciser les paramètres de ces molécules.

Le problème a déjà été étudié par de nombreux physiciens (20, 21, 22) et le spectre basse fréquence ( 8 à 40 GHz) de certaines molécules est assez bien connu. L'identification de ce spectre a conduit à utiliser la théorie de KIVELSON à l'ordre 1.

Récemment la théorie de WATSON à l'ordre 2 a été utilisée pour déterminer les paramètres de  $\text{H}_2\text{CO}$  {31}.

Notre travail s'est borné à compléter le spectre de ces molécules par la mesure en spectrométrie vidéo et stark de transitions entre 40 et 370 GHz de façon à permettre une amélioration des paramètres moléculaires.

Une étude complémentaire en spectrométrie Stark a en outre permis de préciser certaines mesures de transitions déjà identifiées mais dont les fréquences trop imprécises ne pouvaient être introduites dans les calculs.

# A - ETUDE DES MOLECULES $H_2CO$ , $D_2CO$ , $HDCO$ , DANS LEUR ETAT FONDAMENTAL

Le formaldéhyde comme ses différentes substitutions isotopiques est une toupie faiblement asymétrique qui possède soit la symétrie  $C_{2V}$  ( $H_2CO$ ,  $D_2CO$ ), soit la symétrie  $C_S$  ( $HDCO$ ). Voir figure III -1.

Les valeurs du paramètre d'asymétrie de Ray  $\kappa = \frac{2B-A-C}{A-C}$  ainsi que les valeurs du moment dipolaire sont portées dans le tableau III -1 (23, 24).

|         | $\kappa$ | $\mu_a$ (Debye) | $\mu_b$ (Debye) |
|---------|----------|-----------------|-----------------|
| $H_2CO$ | - 0,961  | 2,33            | 0               |
| $HDCO$  | - 0,936  | 2,30            | 0,21            |
| $D_2CO$ | - 0,894  | -               | 0               |

TABLEAU III - 1

Seule la molécule  $HDCO$  de symétrie  $C_S$  possède suivant l'axe b, une composante du moment dipolaire dont la valeur est très faible:

$$\left( \frac{\mu_b}{\mu_a} \right)^2 = \frac{1}{120}$$

Ces molécules sont caractérisées par des spectres de rotation pure ayant la même allure générale.

\* Transitions de type Ra ( $\Delta J = 1$ ,  $\Delta K_{-1} = 0$ ). Ce sont des transitions très intenses caractérisées par des coefficients d'absorption pouvant atteindre  $10^{-3}$  à  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ .

Leur disposition en " paquets" régulièrement espacés est très caractéristique des toupies faiblement asymétriques. Elles se situent malheureusement très vite en haute fréquence ( nx 72 GHz) ce qui rend rapidement les mesures difficiles.

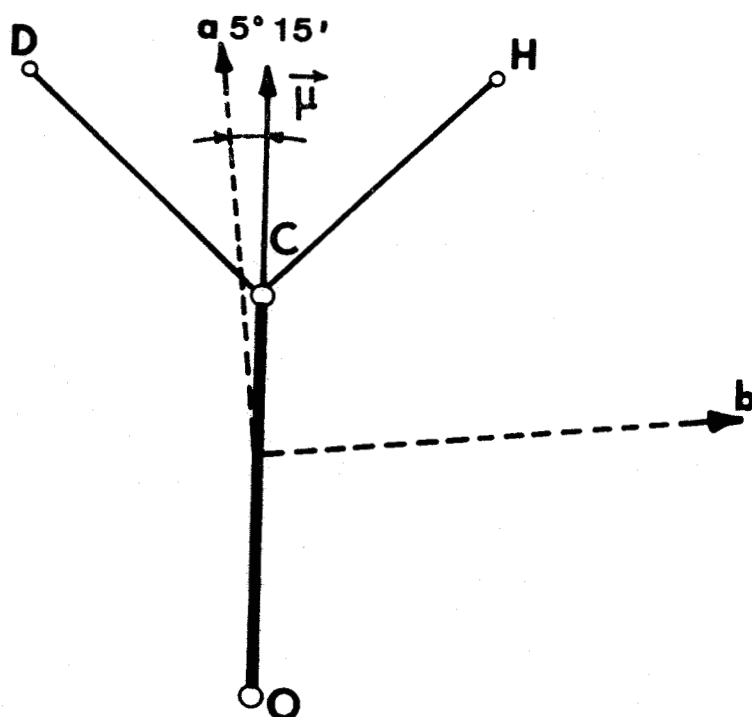
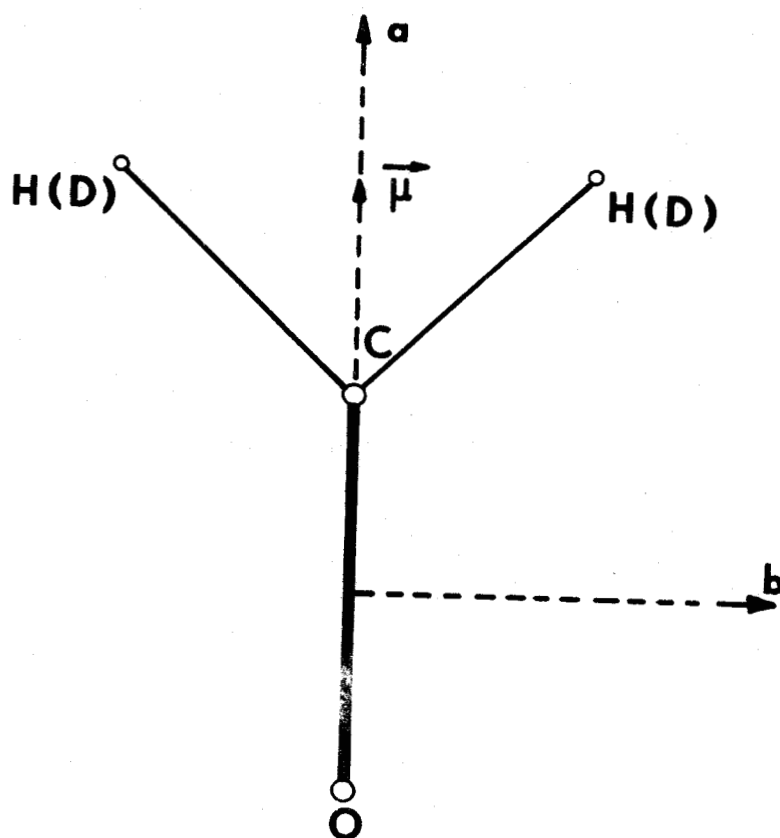


Figure III - 1

(28)



\* Transitions de type Qa ( $\Delta J=0$ ,  $\Delta K_{-1} = 0$ ). Elles donnent lieu à un spectre situé en basse fréquence essentiellement et dont les intensités, moyennes ou faibles, dépendant de J et  $K_{-1}$ .

\* Transitions de type b (HDCO uniquement). Elles correspondent à un spectre de faible intensité ( $R_b$ ,  $P_b$ ,  $Q_b$ ). Seules quelques raies de type b ont pu être mesurées, l'analyse du spectre en montrera toute l'importance.

En ce qui concerne les intensités des transitions appartenant à  $H_2CO$ , on remarque que les atomes d'hydrogène s'échangent au cours d'une rotation d'ordre 2. L'échange du couple de fermions change le vecteur d'état de la molécule totale en son opposé (16).

La molécule est dans l'état électronique fondamental. Dans le cas de l'étude de l'état fondamental de vibration les transitions caractérisées par un  $K_{-1}$  impair voient donc leur intensité multipliée par un facteur 3 alors que les transitions caractérisées par un  $K_{-1}$  pair ne sont pas modifiées.

Pour la molécule  $D_2CO$  nous retrouvons un problème analogue: le spin de l'atome de deutérium étant égal à 1, cette fois les transitions de  $K_{-1}$  pair ont leur intensité multipliée par 6 alors que celle des transitions de  $K_{-1}$  impair n'est multipliée que par 3(33).

En partant des paramètres proposés pour le formaldéhyde, il nous faut calculer de nouveaux paramètres rendant bien compte des nouvelles transitions mesurées. Pour cela, nous avons dû introduire la théorie de WATSON à l'ordre 2, la contribution des termes en  $P^6$  devant être nécessairement prise en compte pour calculer convenablement tout le spectre mesuré.

## I - MOLECULE HDCO

### Etude au 1<sup>er</sup> ordre

Un calcul de moindre carré utilisant la théorie de WATSON au 1<sup>er</sup> ordre (29) nous a permis de préciser les constantes A, B, C, et les cinq paramètres de distorsion centrifuge. Nous avons pu ainsi calculer correctement une grande partie des transitions de J et de  $K_{-1}$  pas trop élevées et identifier des transitions de type b.

L'introduction des raies de type b a permis d'avoir des paramètres suffisamment précis pour tenter un calcul utilisant la théorie de WATSON au 2<sup>e</sup> ordre.

### Etude au 2<sup>e</sup> ordre

L'introduction des transitions de J élevé et des dernières transitions de type b identifiées, rend nécessaire l'utilisation de la théorie de WATSON au 2<sup>e</sup> ordre (29). L'utilisation d'un programme de calcul introduisant un écart statistique sur les valeurs des paramètres et des fréquences permet de déterminer les paramètres n'intervenant pas suffisamment dans le calcul des transitions, et qui laissés "libres" peuvent prendre des valeurs n'ayant aucun sens physique, valeurs qui apportent une perturbation dans la détermination correcte des autres paramètres.

Le paramètre  $h_{JK}$  se trouve ainsi éliminé et "bloqué" sur la valeur 0. Les six autres paramètres sont à notre avis suffisamment déterminés pour intervenir dans le calcul des fréquences.

Le tableau T - 3 contient les paramètres obtenus après les derniers calculs portant sur 58 transitions reportées dans le tableau T - 6. Nous n'avons pas vérifié la qualité des mesures de certaines transitions. Lorsque l'erreur est trop importante ces transitions ne sont pas introduites dans le calcul mais figurent à la fin du tableau T - 6.

Le tableau III - 3 compare les résultats obtenus lors de cette étude avec ceux de T.OKA H.HIRAKAWA et K.SHIMODA. (30).

## II - MOLECULES $H_2DO$ et $D_2CO$

Les deux molécules seront traitées ici simultanément parce qu'elles possèdent la même particularité : l'absence de dipole b rend beaucoup plus difficile l'obtention des paramètres moléculaires, certains de ceux-ci étant mal déterminés.

### -Etude au 1<sup>er</sup> ordre

Le paramètre A, intervenant peu dans les transitions de type a, est assez difficile à déterminer. Dans les 1<sup>ères</sup> itérations portant sur un nombre restreint de transitions, celui-ci a pu varier de plusieurs dizaines de  $MH_2$ . Les paramètres  $\Delta K$  et  $\delta K$  sont également difficiles à déterminer.

Nous avons réussi toutefois à obtenir des paramètres suffisamment corrects pour permettre une étude au second ordre.

- Etude au 2<sup>e</sup> ordre

Si on introduit des transitions de J relativement élevé, il est nécessaire de tenir compte de la contribution du 2<sup>e</sup> ordre dans le calcul des fréquences. Le problème est ici beaucoup plus difficile à résoudre que pour HDCO. Dans chaque cas, si on laisse "libres" tous les paramètres du second ordre, nous n'obtenons pas de solution. Il nous a donc fallu tester l'influence des différents paramètres du second ordre sur les transitions. Pour cela nous avons repris l'étude au 2<sup>e</sup> ordre de HDCO en supprimant toutes les transitions de type b. Sur les six paramètres du second ordre déterminés précédemment, certains n'interviennent plus dans le calcul des transitions. Plusieurs modèles comportant plus ou moins de paramètres du second ordre ont été essayés. Ils ont montré que pour obtenir un ordre de grandeur correct des constantes il fallait bloquer sur la valeur 0 les paramètres  $H_J$ ,  $h_J$ ,  $h_{JK}$ . (tableau III - 2).  $h_{JK}$  étant déjà éliminé dans l'étude précédente, il est logique de penser qu'il n'interviendra pas ici.  $H_J$  étant déterminé par des transitions de type R de J élevé a une contribution négligeable dans les transitions dont nous disposons, de même pour  $h_J$ .

Une fois le modèle ainsi obtenu nous l'avons utilisé pour traiter les états fondamentaux de  $H_2CO$  et  $D_2CO$ . Nous obtenons une solution acceptable bien que toutefois les constantes A et  $\Delta K$  soient moins bien déterminées que pour HDCO.

Les calculs portent sur 87 transitions pour  $H_2CO$  et 55 pour  $D_2CO$ . Comme dans le cas de HDCO les transitions qui ne sont pas suffisamment bien mesurées ne sont pas introduites dans le calcul mais figurent dans les tableaux T4 et T5 résumant les résultats obtenus. Les tableaux T-1 et T-2 donnent les paramètres obtenus.

Enfin les tableaux III - 4 et III - 5 permettent de comparer les résultats obtenus avec ceux de H. KIRCHHOFF (31) et T.OKA.



\* Paramètres " bloqués"

|               | Sans transitions de type b. | avec transitions de type b. |
|---------------|-----------------------------|-----------------------------|
| A             | 198114.17                   | 198112.00                   |
| B             | 34910.688                   | 34910.882                   |
| C             | 29561.328                   | 29561.075                   |
| X             | -0.936526                   | -0.936520                   |
| $\Delta_J$    | 0.06385                     | 0.6195                      |
| $\Delta_{JK}$ | 0.7240                      | 0.7147                      |
| $\Delta_K$    | 9.973                       | 5.9779                      |
| $\delta_J$    | 0.0117                      | 0.0116                      |
| $\delta_K$    | 0.7844                      | 0.9286                      |
| $H_J$         | 0 *                         | - 0.000032                  |
| $H_{JK}$      | 0.00023                     | 0.00064                     |
| $H_{KJ}$      | -0.0014                     | -0.00398                    |
| $H_K$         | 0.2772                      | 0.9826                      |
| $h_J$         | 0 *                         | -0.0000011                  |
| $h_{JK}$      | 0 *                         | 0 *                         |
| $h_K$         | 0.0149                      | 0.0495                      |

Molécule HDCl: comparaison des paramètres obtenus:

- avec transitions de type b
- sans transitions de type b.

Tableau III - 2 -

| Paramètres (MHz)<br>Théorie de KIVELSON | Présents résultats | Résultats de T.OKA (30,34) |
|-----------------------------------------|--------------------|----------------------------|
| $K_A$                                   | 198 112.018        | 198 122±25                 |
| $K_B$                                   | 34 910.413         | 34 910.15±0.05             |
| $K_C$                                   | 29 561.497         | 29 562.35±0.05             |
| $T_{xxxx}$                              | -0.3413            | -0.37016                   |
| $T_{zzzz}$                              | -26.9585           | -57.1865                   |
| $T_{xxzz}$                              | 1.0851             | 1.45748                    |
| $T_{xzxx}$                              | - 2.3250           | -2.30378                   |

Comparaison des paramètres de HDCO

Tableau III - 3 -



Comparaison des paramètres de  $H_2CO$   
 Tableau III - 4 -

| Théorie de WATSON<br>Paramètres (MHz) | Presentes résultats | Résultats de W. KIRCHOFF | Résultats de T.OKA(30) |
|---------------------------------------|---------------------|--------------------------|------------------------|
| $A^W$                                 | 281970.67(1.00)     | 281970.0 (2.0)           | 282029 (25)            |
| $B^W$                                 | 38836.076(0.012)    | 38835.425 (0.08)         | 38835.84 (0.06)        |
| $C^W$                                 | 34002.184 (0.012)   | 34005.729 (0.08)         | 34003.61 (0.06)        |
| $\tau'_{xxxx}$                        | -0.3857             | -0.385                   | -0.3922                |
| $\tau'_{yyyy}$                        | -0.2189             | -0.219                   |                        |
| $\tau'_{zzzz}$                        | -78.8365            | -86.9                    | -101.831               |
| $\tau'_1$                             | -6.0555             | -6.076                   |                        |
| $\tau'_2$                             | -14.6576            |                          |                        |

Ecart statistique entre parenthèses.



| Paramètres (MHz)<br>Théorie de KIVELSON | Présents résultats | Résultats de T.OKA (30-34) |
|-----------------------------------------|--------------------|----------------------------|
| <sup>K</sup> <sub>A</sub>               | 141654.196         | 141664±20                  |
| <sup>K</sup> <sub>B</sub>               | 32283.179          | 32283.11± 0.03             |
| <sup>K</sup> <sub>C</sub>               | 26185.674          | 26185.76 ±0.03             |
| <sup>T</sup> <sub>xxxx</sub>            | -0.3023            | -0.31942                   |
| <sup>T</sup> <sub>zzzz</sub>            | -19.8185           | -25.4940                   |
| <sup>T</sup> <sub>xxzz</sub>            | 0.7790             | 0.92728                    |
| <sup>T</sup> <sub>xzxz</sub>            | -1.7744            | -1.7808                    |

Comparaison des paramètres de D<sub>2</sub>CO.

Tableau III - 5 -



## B - ETUDE DES ISOTOPES EN $C^{13}$ ET $O^{18}$ DES MOLECULES $H_2CO$ , $D_2CO$ ET $HDCO$

La méthode d'étude de ces molécules est en tout point semblable à celle entreprise pour les états fondamentaux.

Les tableaux T-1, T-2, T-3 donnent les paramètres moléculaires obtenus, et les transitions identifiées dans chacun des cas sont reportées dans les tableaux T -7 à 11.

Il faut toutefois noter que pour mener à bien ces divers calculs nous avons dû "bloquer" certains paramètres insuffisamment déterminés par les transitions mises en jeu, sur la valeur prise par ceux-ci dans l'état fondamental pour éviter qu'ils n'affectent la précision de la détermination des autres paramètres. Les paramètres bloqués sont indiqués avec une astérisque.

### I - MOLECULES $H_2C^{13}O$ , $D_2C^{13}O$ , $HDC^{13}O$

Nous avons identifié respectivement 37, 35 et 17 transitions pour chacun des états.

Les paramètres  $\Delta K$  et  $\delta K$  sont "bloqués" sur la valeur de l'état fondamental. Si ces paramètres sont laissés libres nous ne pouvons pas obtenir de solution cohérente étant donné le nombre trop faible de transitions identifiées.

Les paramètres  $H_{JK}$ ,  $H_{KJ}$  et  $h_K$  sont laissés libres comme pour l'état fondamental et conservent le même ordre de grandeur.

Dans le cas de la molécule  $HDC^{13}O$ , l'étude n'a été réalisée qu'au 1<sup>er</sup> ordre étant donné que nous ne possédons que peu de transitions.

### II - MOLECULES $H_2CO^{18}$ ET $D_2CO^{18}$

Dans ce cas le nombre trop peu important de transitions (respectivement 24 et 10) ne permet pas de laisser libres tous les paramètres.

Dans le cas de  $\text{H}_2\text{CO}^{18}$  les paramètres  $\Delta K$ ,  $\delta K$  et tous les paramètres du second ordre sont bloqués sur les valeurs de l'état fondamental.

Dans le cas de  $\text{D}_2\text{CO}^{18}$ , seul un calcul de moindre carré au premier ordre avec  $\Delta K$  et  $\delta K$  bloqués a été réalisé. L'identification des transitions de cette molécule a pour seul but de faciliter par élimination l'identification des transitions d'états excités.

### C - CONCLUSION

Une meilleure connaissance de l'état fondamental de  $\text{H}_2\text{CO}$  et de ses substitutions isotopiques en  $\text{C}^{13}$  et  $\text{O}^{18}$  permet actuellement de calculer les tables des fréquences qui pourront être utilisées en astrophysique.

Par contre l'étude de toutes les autres molécules ne présente pas un grand intérêt et n'a été entreprise que dans le but de faciliter l'identification des transitions appartenant aux états excités.

Toutefois les calculs relatifs à l'état fondamental de la molécule HDCO ont permis de faciliter l'étude de  $\text{H}_2\text{CO}$  en définissant un modèle.

Les paramètres du second ordre déterminés lors de cette étude ne sont surement pas d'une excellente qualité étant donné la difficulté du problème, mais ils sont probablement exacts quant à leur ordre de grandeur.

Le problème de la détermination de la constante moléculaire A dans les états fondamentaux des molécules  $\text{H}_2\text{CO}$  et  $\text{D}_2\text{CO}$  se retrouvera au chapitre V dans l'étude des états excités en résonance de Coriolis.

- C H A P I T R E   I V -

ETUDE EXPERIMENTALE DES ETATS VIBRATIONNELS  
EXCITES EN RESONANCE DE CORIOLIS DU FORMALDEHYDE  
ET DE SES SUBSTITUTIONS DEUTEREES.

Pour le formaldéhyde et ses substitutions deutérées, les états vibrationnels excités de plus faible énergie ( $\nu < 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) donnent lieu à des spectres de rotation pure qui peuvent être étudiés en spectroscopie micro onde.

L'analyse des spectres infra rouge (25, 26) permet de résumer les caractéristiques des vibrations de plus faible énergie ( tableau IV -1, 2, 3). La figure IV-1 correspond à la représentation conventionnelle des états vibrationnels  $\nu_5$ ,  $\nu_6$  et  $\nu_3$  objets de cette étude.

| $\text{H}_2\text{CO}$ | Energie en $\text{cm}^{-1}$ | type de la vibration                                               |
|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $\nu_5$               | 1249.08                     | B "CH <sub>2</sub> rocking vibration "<br>(vibration dans le plan) |
| $\nu_6$               | 1127.21                     | B' (vibration hors du plan)                                        |
| $\nu_3$               | 1500.6                      | A' "CH <sub>2</sub> scissoring"<br>(vibration dans le plan"        |

Tableau IV 1 -

| $\text{HDCO}$ | Energie en $\text{cm}^{-1}$ | type de la vibration                 |
|---------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| $\nu_5$       | 1041                        | A "DCH wagging"<br>( dans le plan)   |
| $\nu_6$       | 1074                        | A' (hors du plan)                    |
| $\nu_3$       | 1723,4                      | A "DCH scissoring"<br>(dans le plan) |

Tableau IV - 2 -

| $\text{D}_2\text{CO}$ | Energie en $\text{cm}^{-1}$ | type de la vibration                  |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| $\nu_5$               | 990                         | B "CH <sub>2</sub> rocking vibration" |
| $\nu_6$               | 938                         | B' (hors du plan)                     |
| $\nu_3$               | 1105,7                      | A' "CH <sub>2</sub> scissoring"       |

Tableau IV - 3 -

L'étude expérimentale des spectres de rotation pure des états  $\nu_5$  et  $\nu_6$  a déjà été entreprise par T. OKA et Y. MORINO (21) pour les molécules  $\text{H}_2\text{CO}$  et  $\text{D}_2\text{CO}$ . Certaines transitions de type  $Q_a$  ont été mesurées, mais pas en nombre suffisamment important pour en permettre le traitement numérique. Une étude infra-rouge (25) a aussi été entreprise, elle a permis notamment de préciser la valeur des niveaux d'énergie de vibration et des constantes de couplage de coriolis. L'étude infra rouge a aussi montré que la perturbation des spectres de rotation vibration était très importante. Nous avons cherché à déterminer l'influence de la perturbation sur les transitions micro ondes en augmentant le nombre des transitions de type Q et en mesurant le spectre des transitions de type R, puis à vérifier la concordance des résultats avec ceux obtenus en spectrométrie infra rouge.

A notre connaissance, il ne semble pas que les états  $\nu_5$  et  $\nu_6$  de  $\text{HDCO}$  aient été étudiés.

L'étude expérimentale de l'état  $\nu_3$  a également été poursuivie pour les molécules  $\text{H}_2\text{CO}$  et  $\text{D}_2\text{CO}$ .

En ce qui concerne les intensités des transitions appartenant à la molécule  $\text{H}_2\text{CO}$ , nous retrouvons le problème soulevé pour l'état fondamental. Les états  $\nu_5$  et  $\nu_6$  étant de type B et B', cette fois, ce sont les transitions de  $K_{-1}$  pair qui voient leur intensité multipliée par 3. Par contre pour l'état  $\nu_3$  de type A', nous retrouvons les mêmes résultats que pour l'état fondamental. En ce qui concerne la molécule  $\text{D}_2\text{CO}$ , les transitions de  $K_{-1}$  pair des états excités  $\nu_5$  et  $\nu_6$  ont leur intensité multipliée par 3 et les transitions de  $K_{-1}$  impair, leur intensité multipliée par 6. Pour l'état  $\nu_3$  de type A', nous obtenons les mêmes résultats que pour l'état fondamental.

Dans ce chapitre nous appellerons provisoirement états excités 1 et 2 les états  $\nu_5$  et  $\nu_6$  de  $\text{HDCO}$  puisqu'il n'est pas possible d'identifier sans ambiguïté les transitions appartenant à chacun des états par des comparaisons d'intensité.

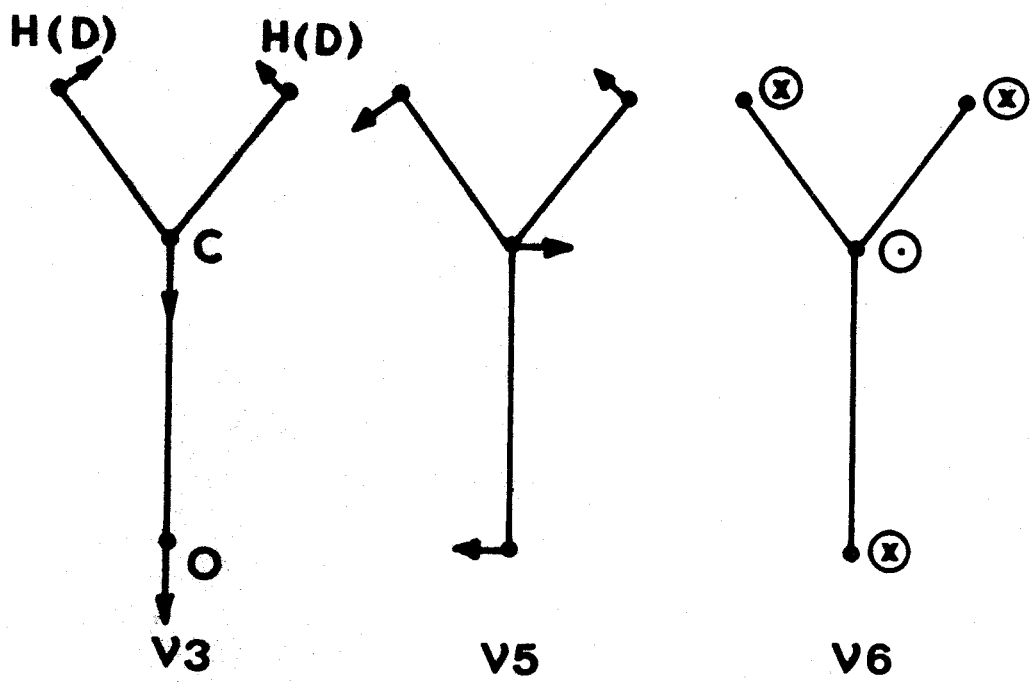


Figure IV - 1 (27)

## A - IDENTIFICATION DES SPECTRES DE $\nu_5$ ET $\nu_6$

Etant donné la complexité du problème lié à l'importance de la perturbation introduite par la résonance, nous avons utilisé un certain nombre de méthodes d'identification. La figure IV - 3 donne à titre d'exemple, l'état du spectre relevé entre 285 et 292 GHz. Nous observons naturellement une densité relativement grande de raies de faible intensité appartenant aux différentes substitutions isotopiques et aux différents états excités étudiés.

### I - IDENTIFICATION PAR EFFET STARK:

Cette méthode a déjà été employée avec succès dans le cas de l'acide formique (14). Il faut comparer dans des conditions expérimentales les plus proches possibles, le comportement et le nombre des composantes Stark des raies à identifier avec celles de l'état fondamental.

Cette méthode d'identification a notamment été très utile pour identifier les transitions  $2_{1,2} \rightarrow 2_{1,1}$ ,  $3_{1,3} \rightarrow 3_{1,2}$  et  $0_{0,0} \rightarrow 1_{0,1}$  des états 1 et 2 de HDCO ( voir figures IV 4 à 8)

### II - METHODE GRAPHIQUE :

Appelons  $F_{\text{fond}}$ , la fréquence d'une transition  $R_a$  de l'état fondamental et  $F_{\text{ex}}$  la fréquence de la même transition appartenant à l'un des 2 états excités étudiés. Nous avons tracé les courbes  $\Delta F = F_{\text{ex}} - F_{\text{fond}}$  en fonction de la valeur de J du niveau supérieur pour une même famille de transitions, famille caractérisée par les valeurs de  $K_{-1}$  et de  $S_K = K_{-1} + K_{+1}$ .

Par extrapolation, ces courbes permettent de localiser sans grande difficulté les transitions manquantes ( voir figures IV - 9 à 15 ).

### III - METHODES DES BOUCLES:

Cette méthode permet de confirmer de façon quasi certaine l'identification des transitions et sert en quelque sorte de vérification. Elle n'a pu être utilisée que pour des transitions de type  $R_a$  et  $Q_a$  de  $K_{-1} = 1$ .

Les niveaux de rotation présentent la disposition de la figure IV - 2, les flèches simples désignent les transitions de type  $R_a$  et les flèches doubles les transitions de type  $Q_a$ .

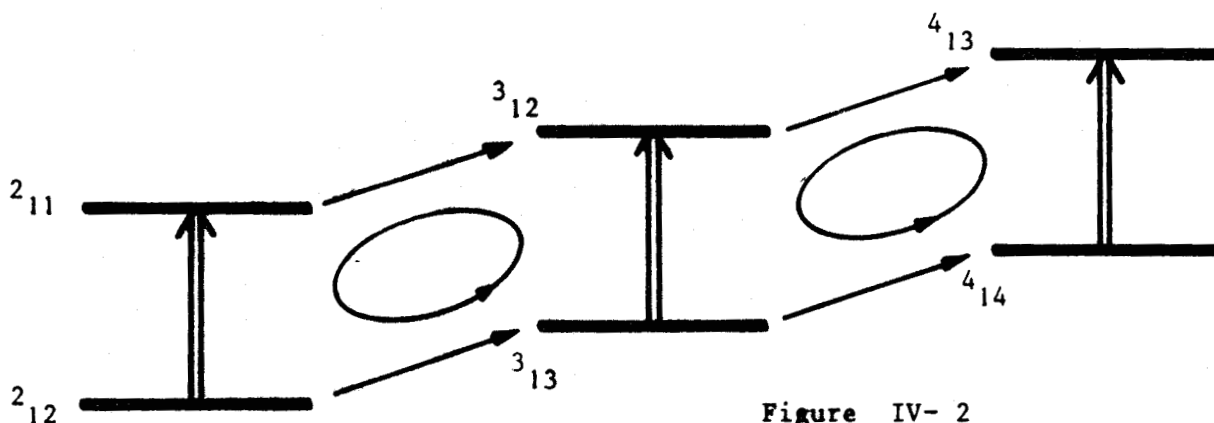


Figure IV- 2

Cette méthode a permis de localiser les transitions de type  $Q_a$   $2_{1,2} \rightarrow 2_{1,1}$  des états 1 et 2 de HDCO, localisation qui a été confirmée par l'examen des composantes Stark.

Par exemple, nous avons pu vérifier les égalités suivantes:

$H_2CO$  état  $\nu_5$

$$f_{2_{1,2} \rightarrow 2_{1,1}} + f_{2_{1,1} \rightarrow 3_{1,2}} - f_{3_{1,3} \rightarrow 3_{1,2}} - f_{2_{1,2} \rightarrow 3_{1,3}} = 0,26 \text{ MHz.}$$

$D_2CO$  Etat  $\nu_5$

$$f_{2_{1,2} \rightarrow 2_{1,1}} + f_{2_{1,1} \rightarrow 3_{1,2}} - f_{3_{1,3} \rightarrow 3_{1,2}} - f_{2_{1,2} \rightarrow 3_{1,3}} = 0,21 \text{ MHz}$$

HDCO Etat 1

$$f_{2_{1,2} \rightarrow 2_{1,1}} + f_{2_{1,1} \rightarrow 3_{1,2}} - f_{3_{1,3} \rightarrow 3_{1,2}} - f_{2_{1,2} \rightarrow 3_{1,3}} = 0,17 \text{ MHz}$$

#### IV - METHODE UTILISANT L'INVARIANCE DE TRACE D'UNE MATRICE

(H<sub>2</sub>CO, D<sub>2</sub>CO) :

Lors de la diagonalisation des matrices  $E_c^+$ ,  $E_c^-$ ,  $O_c^+$ ,  $O_c^-$ , la trace de chaque matrice est invariante. Etant donné la relative simplicité des termes matriciels dans les cas  $J = 1, 2, 3$  (voir figures II - 8, 10, 11) pour les molécules de symétrie  $C_{2v}$ , cette remarque permet d'écrire certaines relations entre les niveaux d'énergie.

Dans ce qui suit, nous affecterons d'un indice 5 et 6 les niveaux d'énergie des états excités  $v_5$  et  $v_6$ .

$J = 1$

$$B+C = E_{1,0,1}^{(5)}$$

$$B'+C' = E_{1,0,1}^{(6)}$$

$J = 2$

$$A + C + \Delta + A' + B' = E_{1,1,1}^{(5)} + E_{1,1,0}^{(6)}$$

$$A + B + \Delta + A' + C' = E_{1,1,0}^{(5)} + E_{1,1,1}^{(6)}$$

$$A + B + 4C + \Delta + A' + C' + 4B' = E_{2,1,2}^{(5)} + E_{2,1,1}^{(6)}$$

$$A + C + 4B + \Delta + A' + B' + 4C' = E_{2,1,1}^{(5)} + E_{2,1,2}^{(6)}$$

$$4(A+B+C) + \Delta + B' + C' + 4A' = E_{2,2,0}^{(5)} + E_{2,0,2}^{(5)} + E_{2,2,1}^{(6)}$$

$$4(A'+B'+C') + \Delta + B + C + 4A = E_{2,2,1}^{(5)} + E_{2,2,0}^{(6)} + E_{2,0,2}^{(6)}$$

$J = 3$

$$10(B+C) + 4A + \Delta + 4(A'+B'+C') = E_{3,0,3}^{(5)} + E_{3,2,1}^{(5)} + E_{3,2,2}^{(6)}$$

$$10(B'+C') + 4A' + \Delta + 4(A+B+C) = E_{3,2,2}^{(5)} + E_{3,2,1}^{(6)} + E_{3,0,3}^{(6)}$$

Nous obtenons les relations suivantes entre les fréquences:

$$\begin{aligned}
 \{1\} f_{2,0,2}^{(5)} \rightarrow 3_{0,3} + f_{2,2,1}^{(6)} \rightarrow 3_{2,2} + f_{2,2,0}^{(5)} \rightarrow 3_{2,1} &= 6f_{0,0,0}^{(5)} \rightarrow 1_{0,1} + 3f_{0,0,0}^{(6)} \rightarrow 1_{0,1} \\
 \{2\} f_{2,0,2}^{(6)} \rightarrow 3_{0,3} + f_{2,2,1}^{(5)} \rightarrow 3_{2,2} + f_{2,2,0}^{(6)} \rightarrow 3_{2,1} &= 6f_{0,0,0}^{(6)} \rightarrow 1_{0,1} + 3f_{0,0,0}^{(5)} \rightarrow 1_{0,1} \\
 \{3\} f_{1,0,0}^{(6)} \rightarrow 2_{1,1} &= \frac{f_{2,1,2}^{(6)} \rightarrow 2_{1,1} - f_{2,1,2}^{(5)} \rightarrow 2_{1,1} - 3f_{1,1,1}^{(5)} \rightarrow 2_{1,2} + 6(f_{0,0,0}^{(5)} \rightarrow 1_{0,1} + f_{0,0,0}^{(6)} \rightarrow 1_{0,1})}{3} \\
 \{4\} f_{1,1,1}^{(6)} \rightarrow 2_{1,2} &= \frac{f_{2,1,2}^{(5)} \rightarrow 2_{1,1} - f_{2,1,2}^{(6)} \rightarrow 2_{1,1} - 3f_{1,1,1}^{(5)} \rightarrow 2_{1,2} + 6(f_{0,0,0}^{(5)} \rightarrow 1_{0,1} + f_{0,0,0}^{(6)} \rightarrow 1_{0,1})}{3}
 \end{aligned}$$

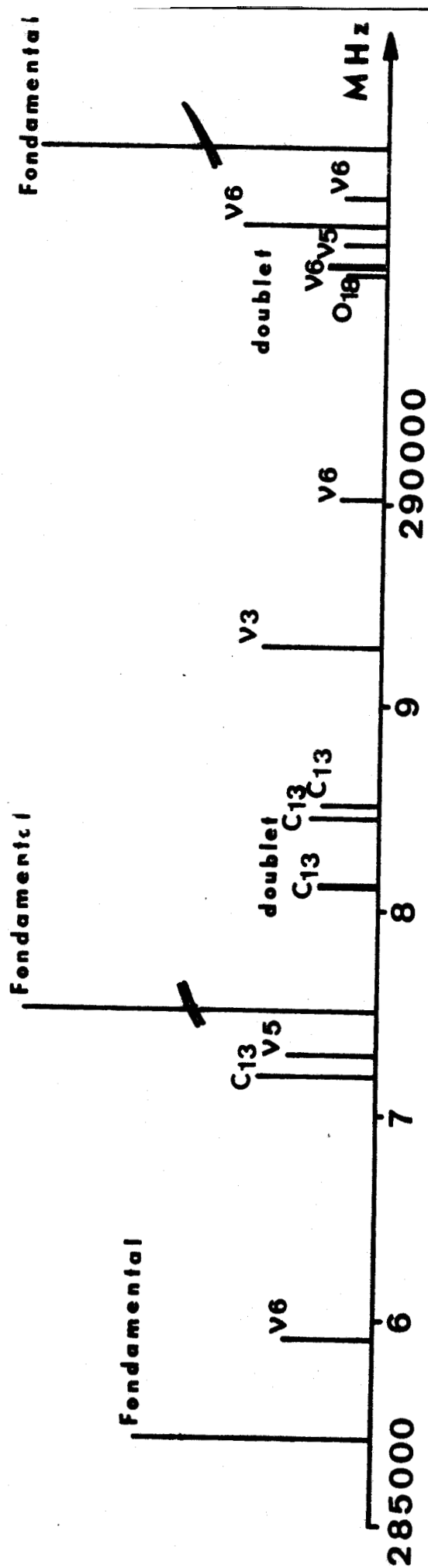
Ces diverses équations permettent une vérification supplémentaire des transitions ne pouvant pas entrer dans les boucles décrites précédemment. Elles n'ont évidemment pas la même valeur que les méthodes de boucles et ne sont valables "qu'à la distorsion centrifuge près", celle-ci n'étant pas introduite dans le hamiltonien.

Par exemple pour les états excités  $v_5$  et  $v_6$  de  $H_2CO$ , les équations {3} et {4} sont vérifiées respectivement à 18,85 MHz et 18,97 MHz.

Les tableaux IV - 4, 5, 6 donnent la liste des transitions identifiées expérimentalement pour chaque état excité.

#### V - ETUDE A L'AIDE DE LA THEORIE DES ROTATEURS INDEPENDANTS

Un calcul de moindre carré utilisant la théorie de WATSON à l'ordre 1 a été tenté pour chaque état vibrationnel excité. Les différents paramètres moléculaires obtenus n'ont aucun sens. La tentative n'ayant pas abouti, nous en avons conclu que la résonance était beaucoup trop forte pour rendre possible un tel calcul.



Spectre de  $D_2CO$  entre 285 et 192 GHz

Figure IV - 3



|                             | Etat $v_6$ (MHz) | Etat $v_5$ (MHz) |
|-----------------------------|------------------|------------------|
| $2_{12} \rightarrow 2_{11}$ | 16610.01         | 18878.14         |
| $3_{13} \rightarrow 3_{12}$ | 33214.74         | 37749.35         |
| $4_{14} \rightarrow 4_{13}$ | 55324.43         | 62883.51         |
| $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ | 58111.94         | 58379.44         |
| $1_{11} \rightarrow 2_{12}$ | 110690.24        | 110448.15        |
| $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ | 115987.92        | 116524.33        |
| $1_{10} \rightarrow 2_{11}$ | 121763.87        | 123033.37        |
| $2_{12} \rightarrow 3_{13}$ | 165886.56        | 165531.85        |
| $2_{02} \rightarrow 3_{03}$ | 173396.22        | 174202.77        |
| $2_{11} \rightarrow 3_{12}$ | 182490.75        | 184403.27        |
| $2_{21} \rightarrow 3_{22}$ | 174352.37        | 175070.01        |
| $2_{20} \rightarrow 3_{21}$ | 175224.30        | 175969.23        |
| $3_{13} \rightarrow 4_{14}$ | 220912.45        | 220454.79        |
| $3_{03} \rightarrow 4_{04}$ | 230117.75        | 231192.94        |
| $3_{22} \rightarrow 4_{23}$ | 232268.28        | 233208.13        |
| $3_{21} \rightarrow 4_{22}$ | 234605.00        | 235533.37        |
| $4_{14} \rightarrow 5_{15}$ | 275725.75        | 275175.59        |
| $4_{04} \rightarrow 5_{05}$ | 285972.44        | 287302.59        |
| $4_{13} \rightarrow 5_{14}$ | *                | 306515.12        |
| $4_{23} \rightarrow 5_{24}$ | 290012.14        | 291236.50        |
| $4_{22} \rightarrow 5_{23}$ | 294612.37        | 295830.38        |

$D_2CO$  Transitions identifiées par des méthodes  
expérimentales.



|                             | Etat $\nu_6$ ( MHz ) | Etat $\nu_5$ ( MHz ) |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|
| $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ | 72492.56             | 72727.25             |
| $1_{11} \rightarrow 2_{12}$ | 140752.63            | 140463.45            |
| $1_{02} \rightarrow 2_{02}$ | 144916.70            | 145391.86            |
| $1_{10} \rightarrow 2_{11}$ | 149224.50            | 150400.84            |
| $2_{12} \rightarrow 3_{13}$ | 211081.28            | 210657.41            |
| $2_{02} \rightarrow 3_{03}$ | 217204.59            | 217922.76            |
| $2_{11} \rightarrow 3_{12}$ | 223788.25            | 225562.06            |
| $3_{13} \rightarrow 4_{14}$ | 281353.55            | 280806.77            |
| $3_{03} \rightarrow 4_{04}$ | 289288.76            | 290262.21            |
| $3_{12} \rightarrow 4_{13}$ | 298292.15            | 300675.33            |
| $2_{12} \rightarrow 2_{11}$ | 12707.83             | 14906.29             |
| $3_{13} \rightarrow 3_{12}$ | 25414.56             | 29811.20             |
| $4_{14} \rightarrow 4_{13}$ | 63503.40             | 49679.16             |

$H_2CO$ : transitions identifiées par des  
méthodes expérimentales



|                             | Etat 1 ( MHz) | Etat 2 (MHz) |
|-----------------------------|---------------|--------------|
| $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ | 64146.43      | 64497.52     |
| $1_{11} \rightarrow 2_{12}$ | 123431.42     | 124112.35    |
| $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ | 128153.74     | 128930.64    |
| $1_{10} \rightarrow 2_{11}$ | 133192.50     | 133821.24    |
| $2_{12} \rightarrow 3_{13}$ | 185039.39     | 186068.88    |
| $2_{02} \rightarrow 3_{03}$ | 191884.17     | 193233.55    |
| $2_{11} \rightarrow 3_{12}$ | 199680.40     | -            |
| $3_{13} \rightarrow 4_{14}$ | 246523.29     | -            |
| $3_{03} \rightarrow 4_{04}$ | 255163.28     | 257340.43    |
| $3_{12} \rightarrow 4_{13}$ | 266034.30     | 267262.32    |
| $2_{12} \rightarrow 2_{11}$ | 14641.10      | -            |
| $3_{13} \rightarrow 3_{12}$ | 29282.28      | -            |
| $4_{14} \rightarrow 4_{13}$ | 48793.15      | -            |

HDCO : Transitions identifiées par des  
méthodes expérimentales

Tableau IV - 6 -



ETAT EXCITE 1  
HDCO

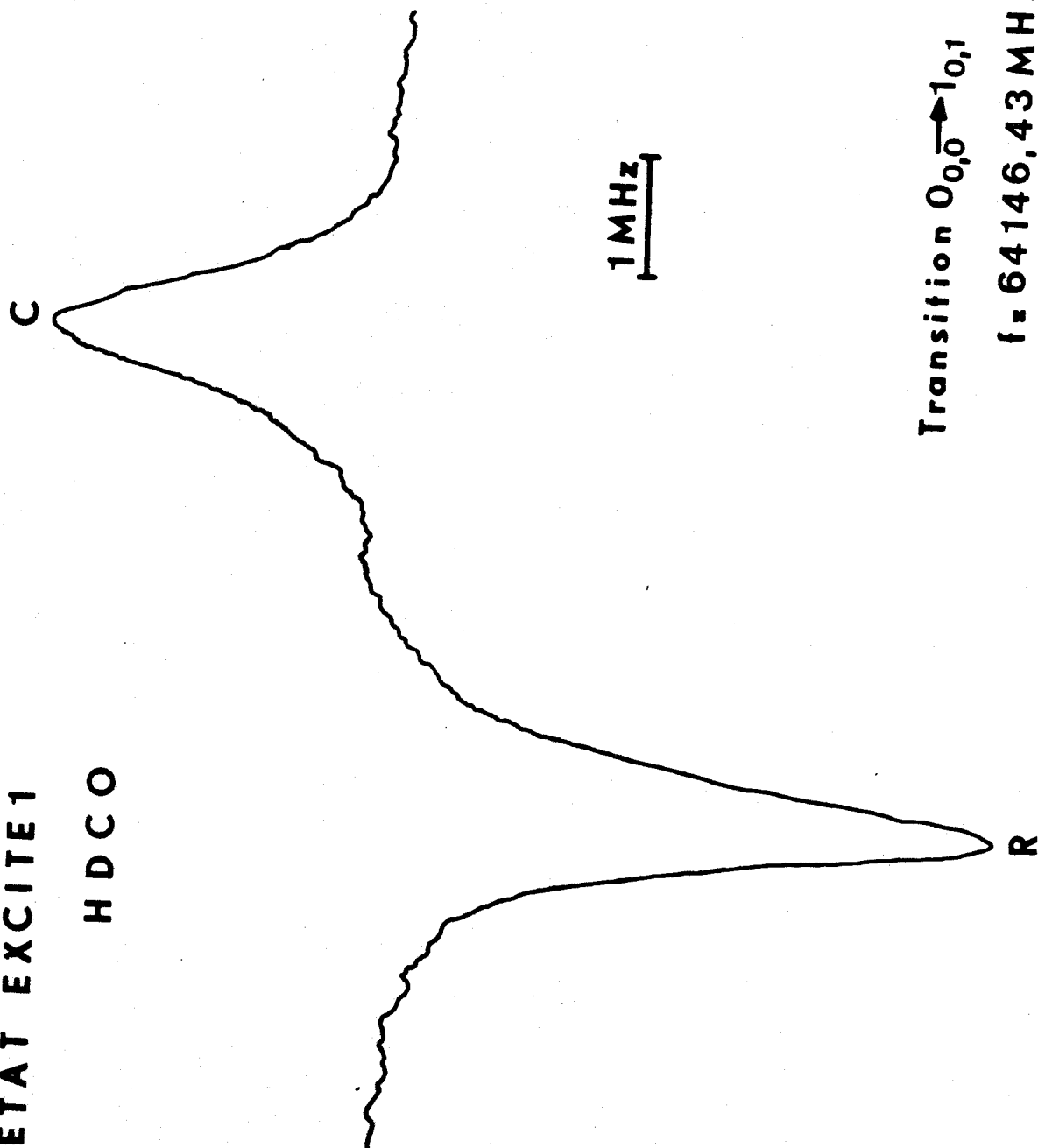


Figure.IV - 4 -



ETAT EXCITE 2

HDCO

C

1 MHz

$P = 10\mu$   
 $V_s = 300v$

Transition  $0_{0,0} \rightarrow 1_{0,1}$   
 $f = 64497,52 \text{ MHz}$

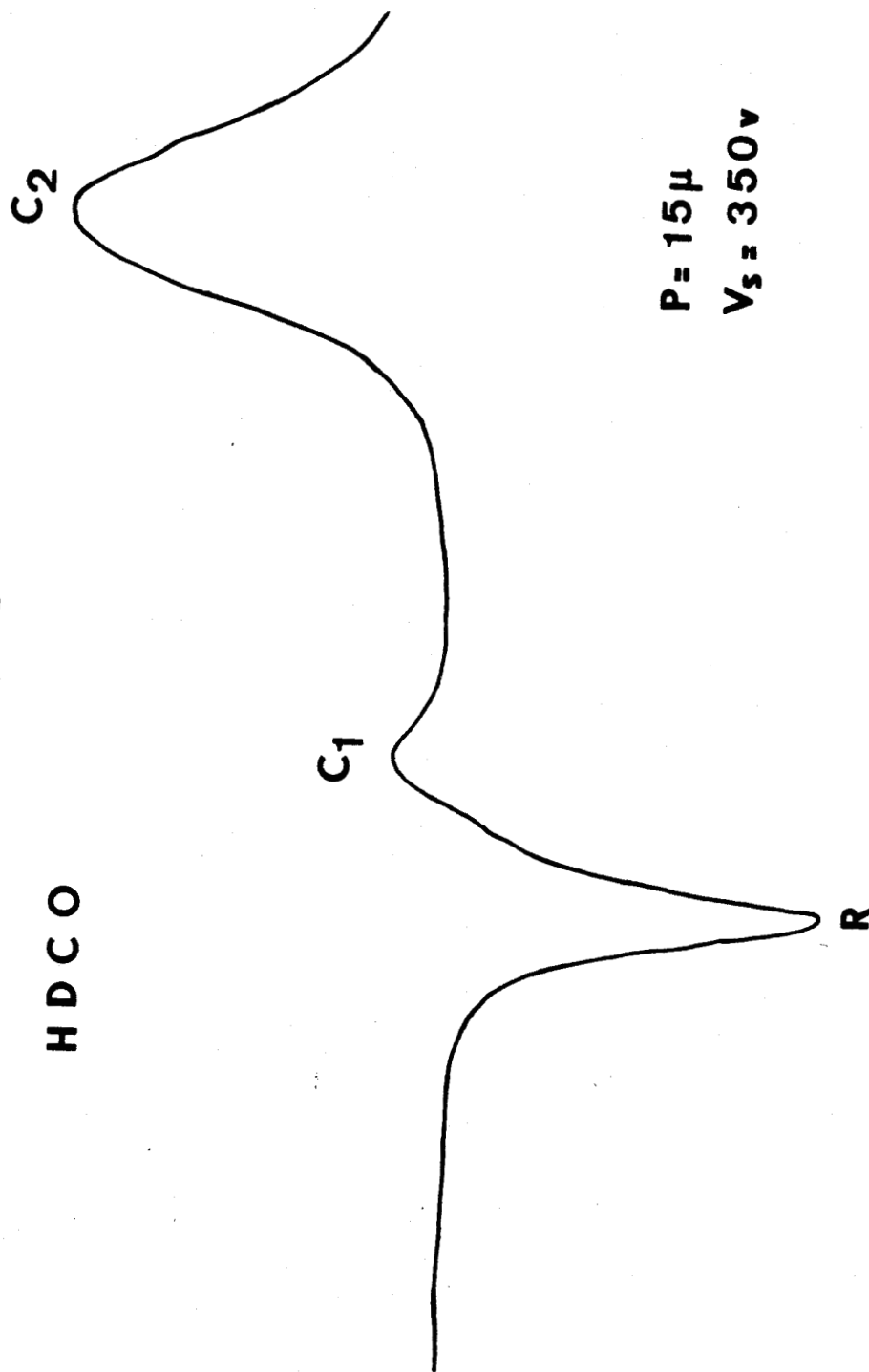
R



Figure IV - 5 -

# ETAT FONDAMENTAL

HDCO



$P = 15\mu$   
 $V_s = 350v$

Transition  $2_{1,2}$   $2_{1,1}$   
 $f = 16\,037,94\text{ MHz}$

Figure IV - 6 -



ETAT EXCITE 2  
HDCO

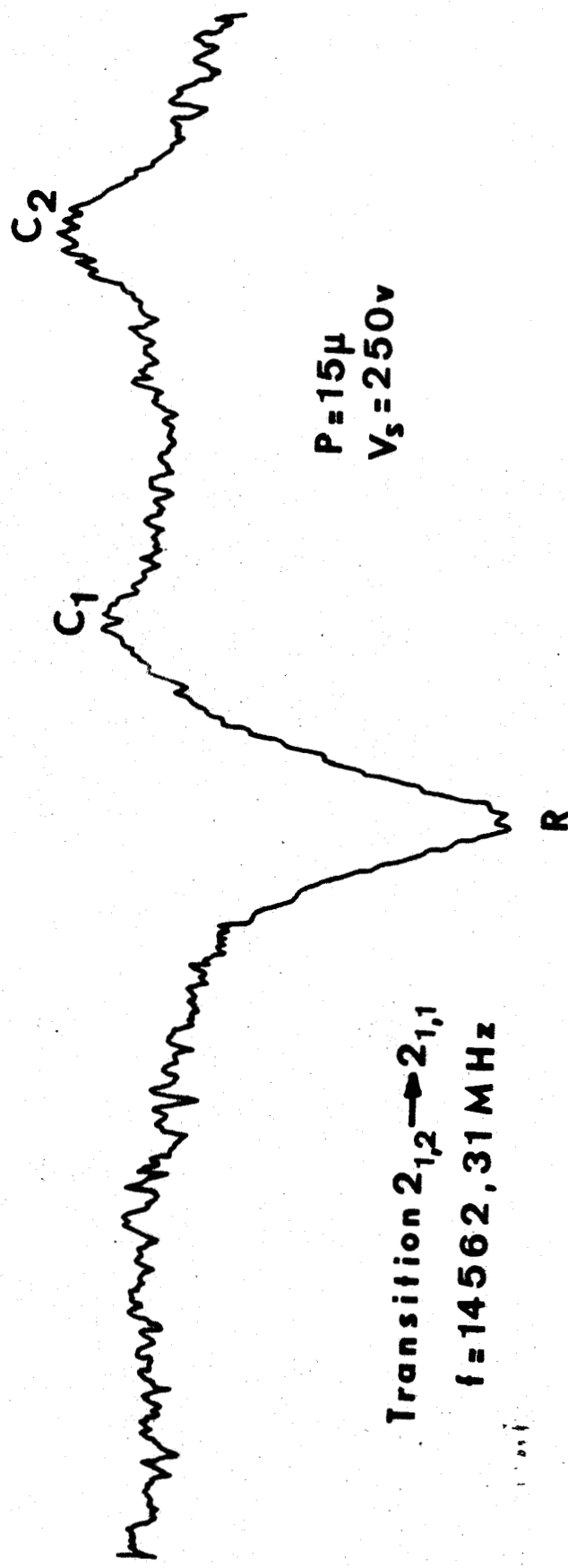
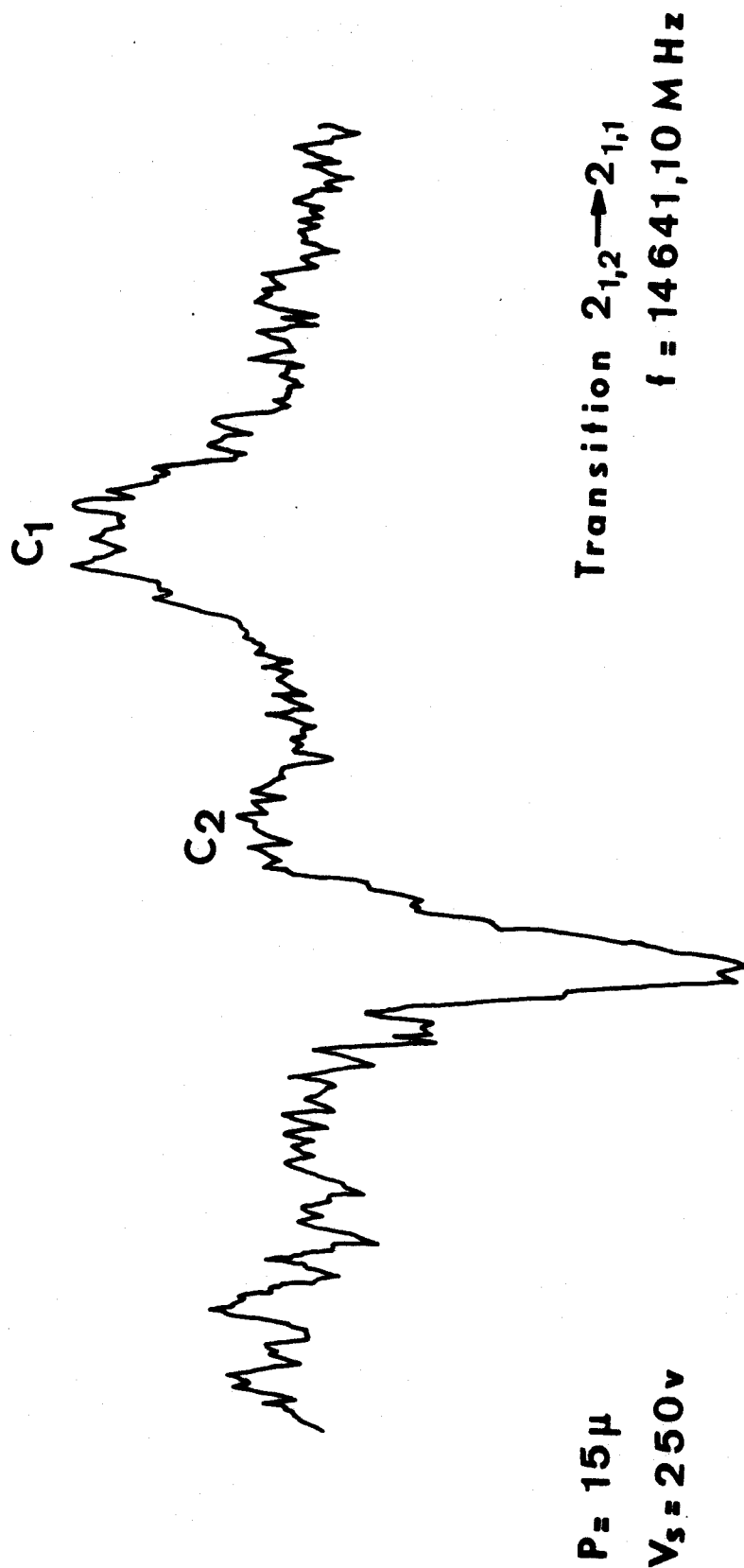


Figure IV - 7 -



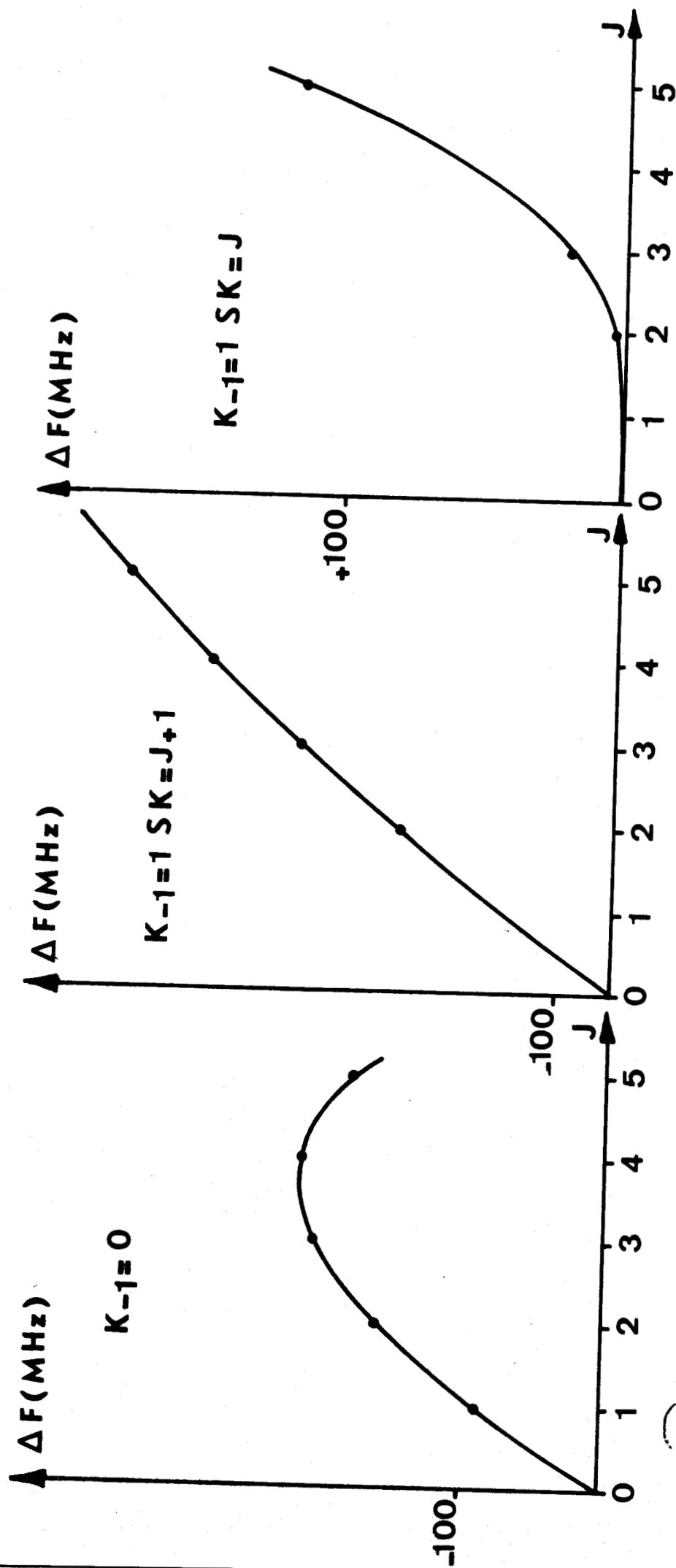


ETAT EXCITE 1  
HDCO

Figure IV - 8 -



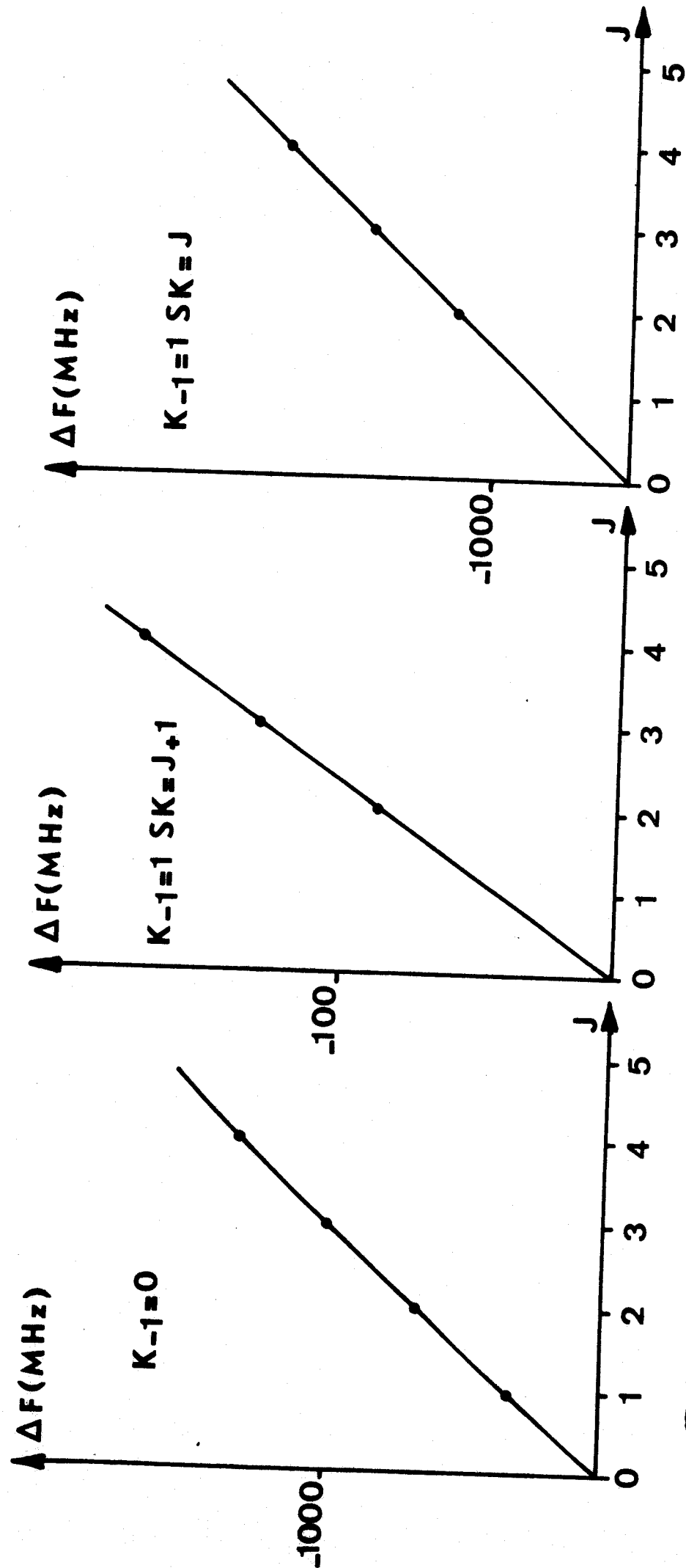
# D<sub>2</sub>CO ETAT EXCITE V5



Courbes  $\Delta F$  en fonction de  $J$  figure IV - 9 -

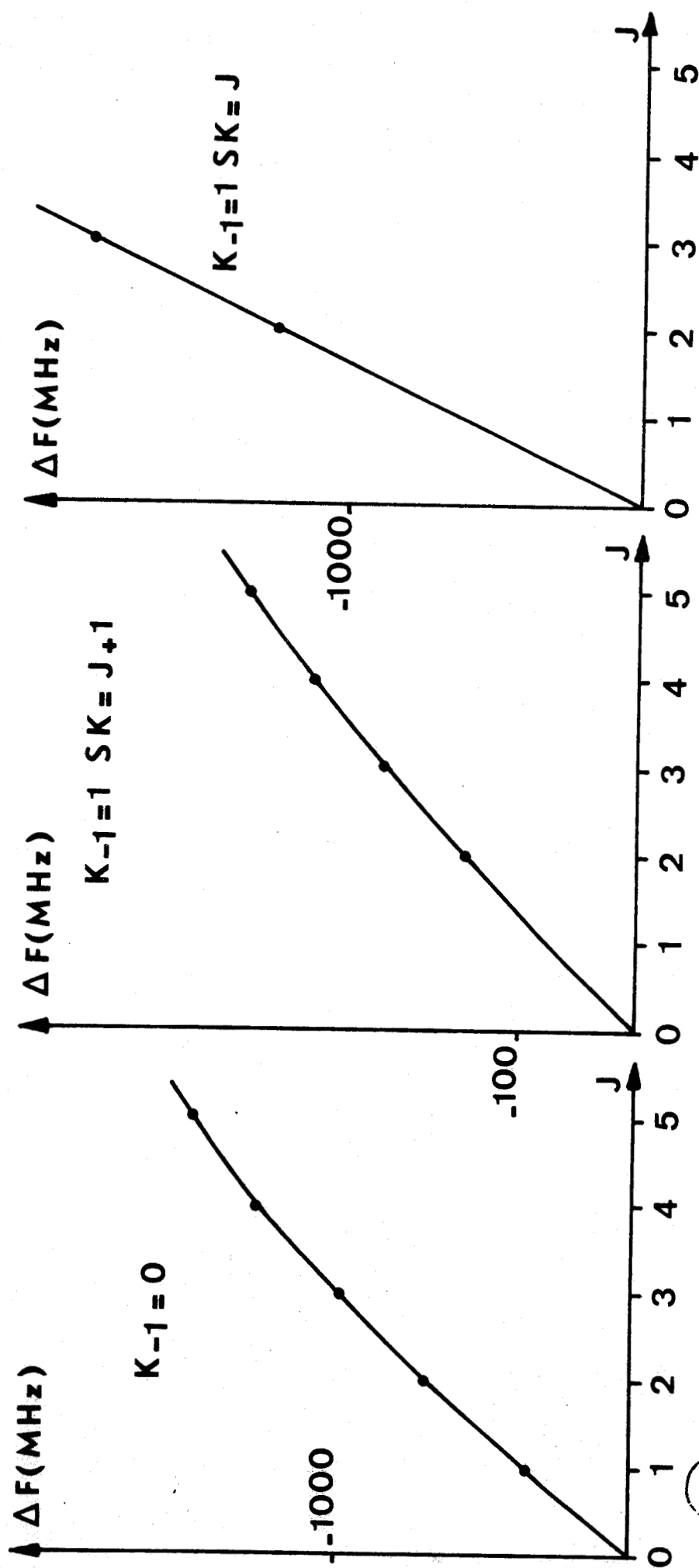


# H<sub>2</sub>CO ETAT EXCITE V6



Courbes  $\Delta F$  en fonction de  $J$  Figure IV - 10 -

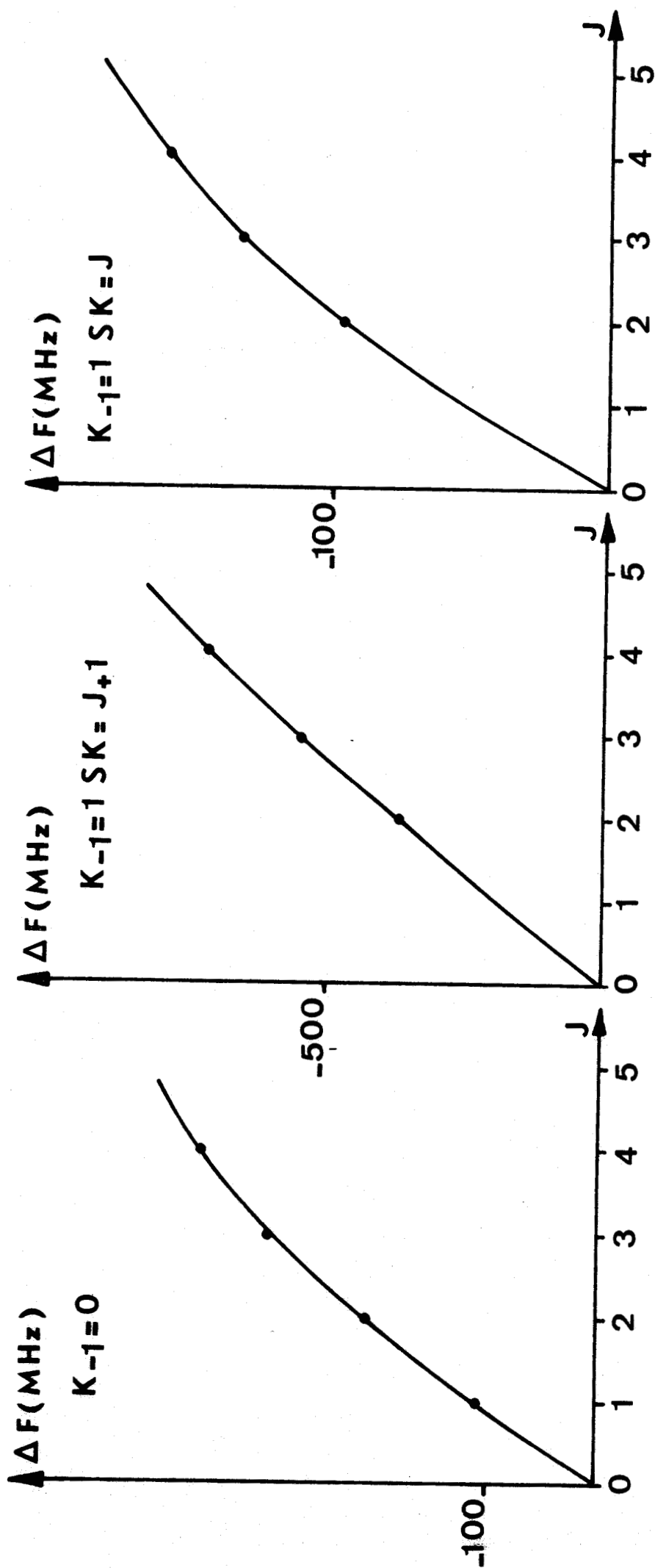
# D<sub>2</sub>CO ETAT EXCITE V6



Courbes  $\Delta F$  en fonction de  $J$  Figure IV - 11 -



# H<sub>2</sub>CO ETAT EXCITE V5



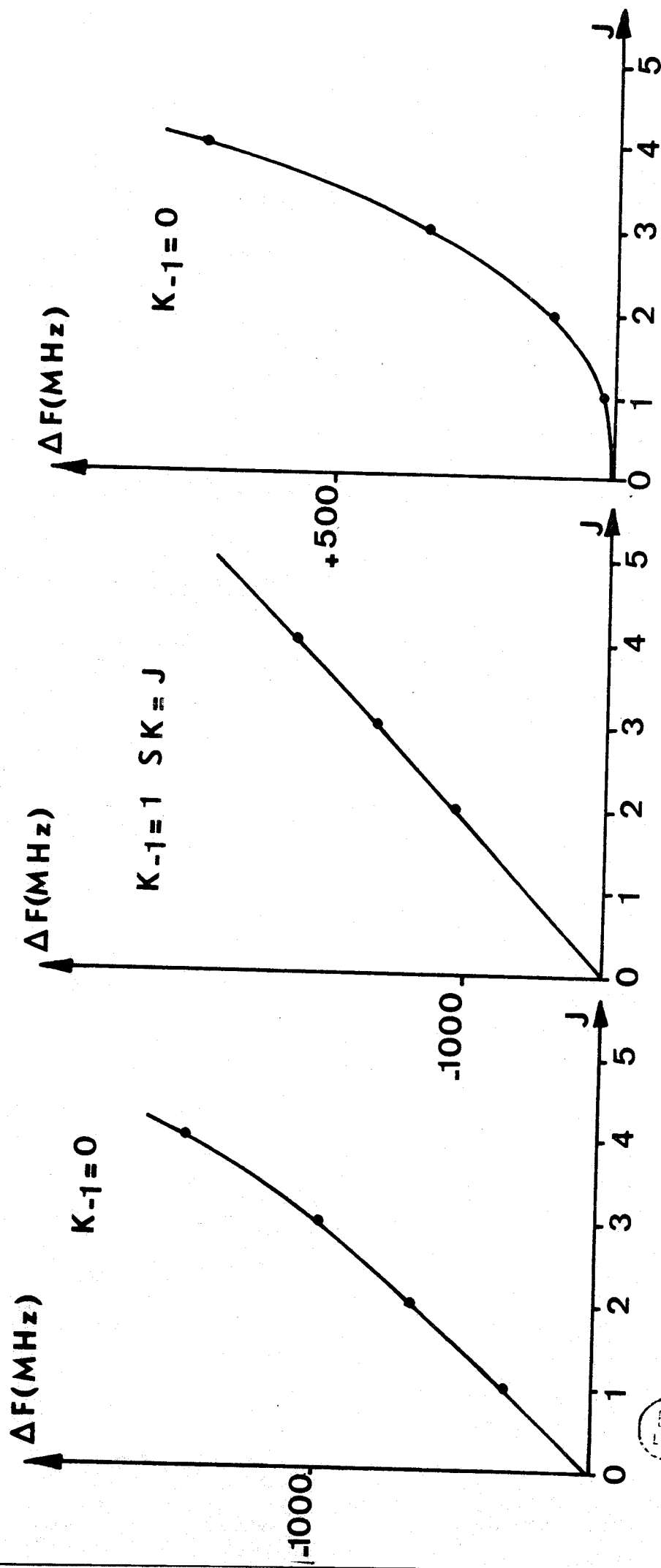
Courbes  $\Delta F$  en fonction de  $J$  figure IV - 12 -



# HD CO

ETAT EXCITE V5

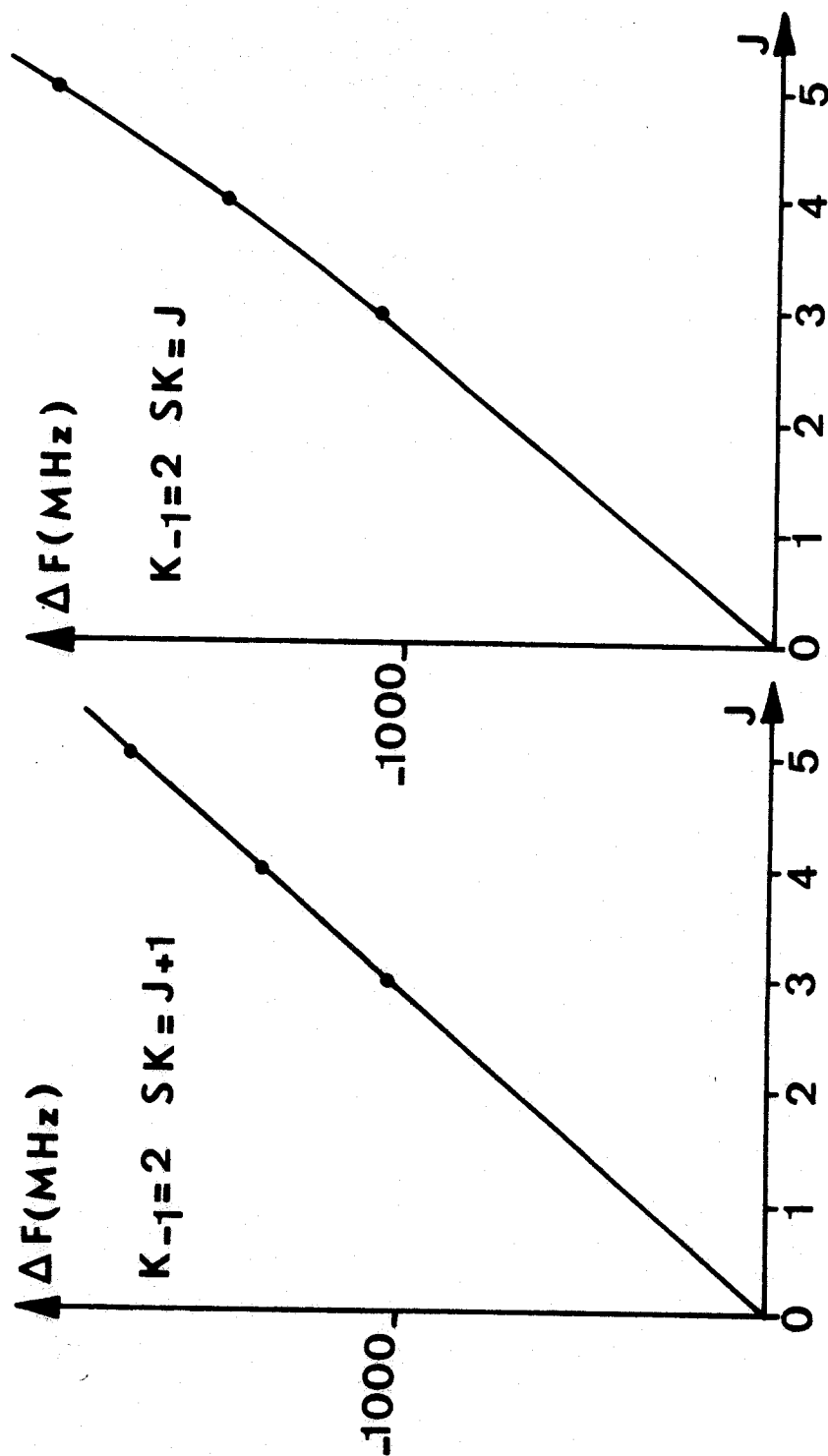
ETAT EXCITE V6



Courbes  $\Delta F$  en fonction de  $J$  Figure IV - 13 -

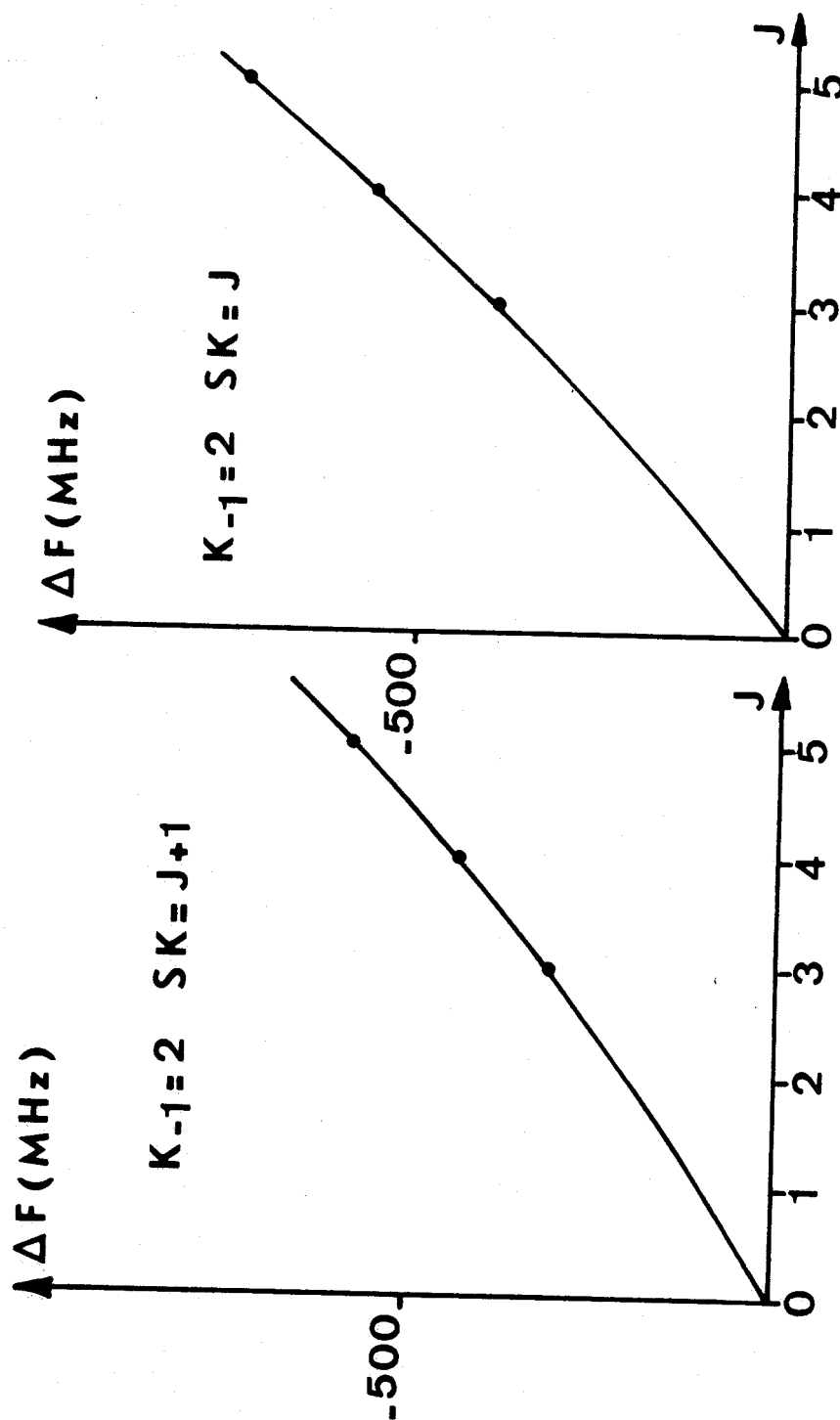
BUS  
LILLE

# D<sub>2</sub> CO ETAT EXCITE V6



Courbes  $\Delta F$  en fonction de  $J$  Figure IV - 14 -

# D<sub>2</sub> CO ETAT EXCITE V5



Courbes  $\Delta F$  en fonction de  $J$  Figure IV - 15 -



## B - ETUDE DES ETATS EXCITES $\nu_3$ DES MOLECULES $H_2CO$ ET $D_2CO$

Les énergies de ces vibrations sont données dans les tableaux IV - 1, 2, 3.

Nous remarquons que  $\Delta = \omega_3 - \omega_5 = 251,52 \text{ cm}^{-1}$  pour  $H_2CO$  et  $115,71 \text{ cm}^{-1}$  pour  $D_2CO$ .

En ce qui concerne  $H_2CO$ , malgré l'importance de  $\Delta$ , T. NAKAGAWA et Y. MORINO (25) font l'hypothèse en spectrométrie infra rouge d'une résonance faible entre les états  $\nu_3$ ,  $\nu_5$  et  $\nu_6$ .

A priori, il est logique de penser que le phénomène se reproduit pour le formaldéhyde dideutéié étant donné que l'écart entre les vibrations  $\nu_3$  et  $\nu_5$  est encore plus faible. Si tel est le cas, la théorie des rotateurs indépendants appliquée à l'état  $\nu_3$  ne doit pas donner de solution rigoureuse; c'est ce que nous allons essayer de vérifier dans ce qui suit.

### I - HYPOTHESE DES ROTATEURS INDEPENDANTS:

Partant des quelques rares informations connues concernant ces états (21), nous avons progressivement identifié un spectre constitué respectivement par 10 raies pour  $H_2CO$  et 18 raies pour  $D_2CO$  ( tableau IV - 9).

Le calcul de moindre carré entrepris utilise la théorie de WATSON à l'ordre 1.

Deux essais ont été réalisés pour chaque état, l'un en laissant tous les paramètres libres, l'autre en bloquant  $\Delta K$  et  $\delta K$  sur les valeurs de l'état fondamental. Nous obtenons ainsi des solutions dans lesquelles  $f_{\text{mesurée}} - f_{\text{calculée}}$  est de l'ordre de 0,5 à 1 MHz. Les valeurs prises par  $\Delta_{JK}$  n'ont dans les deux cas aucun sens. Cette incohérence se manifeste beaucoup plus nettement dans le cas de  $D_2CO$  que pour  $H_2CO$ .

Les tableaux IV - 7, 8 donnent les paramètres obtenus pour chaque cas.

## II - CONCLUSION

L'hypothèse de la résonance annoncée en spectroscopie infra-rouge ne peut donc être confirmée par les résultats obtenus. Malgré l'échec relatif de ces calculs, il est difficile de tirer des conclusions formelles sur l'existence de la résonance étant donné le faible nombre de transitions identifiées.

Si toutefois l'hypothèse de la résonance entre les états  $\nu_5$  et  $\nu_6$  était à retenir, il faudrait considérer simultanément les trois états excités en résonance. Le calcul du spectre de rotation nécessiterait alors une diagonalisation directe dans le sous espace des états des trois vibrations.

Etant donné le nombre relativement restreint d'informations recueillies, il ne nous est pas paru possible de faire cette étude.

| Paramètres    | Fond      | $\Delta K$ et $\delta K$<br>bloqués |
|---------------|-----------|-------------------------------------|
| A             | 281970.67 | 283998.85                           |
| B             | 38836.076 | 39127.71                            |
| C             | 34182.18  | 33930.37                            |
| X             | -0.961011 | -0.958432                           |
| $\Delta J$    | 0.075     | 0.080                               |
| $\Delta_{JK}$ | 1.286     | 2.39                                |
| $\Delta_K$    | 18.346    | 18.346 *                            |
| $\delta J$    | 0.010     | 0.013                               |
| $\delta_K$    | 1.049     | 1.049 *                             |

\* Paramètres bloqués.

Etat  $\nu_3$  H<sub>2</sub>CO

Tableau IV - 7 -



| Paramètres    | Fond      | $\Delta K$ et $\delta K$<br>bloqués | $\Delta K$ et $\delta K$<br>libres |
|---------------|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|
| A             | 141654.17 | 142467.37                           | 142551.38                          |
| B             | 32283.55  | 32732.17                            | 32732.07                           |
| C             | 26185.32  | 26216.10                            | 26216.79                           |
| X             | -0.894374 | -0.887886                           |                                    |
| $\Delta_J$    | 0.052     | 0.074                               | 0.071                              |
| $\Delta_{JK}$ | 0.618     | -1.82                               | -1.82                              |
| $\Delta_K$    | 4.288     | 4.283 *                             | 12.90                              |
| $\delta_J$    | 0.011     | 0.023                               | 0.024                              |
| $\delta_K$    | 0.517     | 0.517 *                             | 0.134                              |

\* Paramètres bloqués

Etat  $v_3$   $D_2CO$

Tableau IV - 5 -



$H_2CO$  $D_2CO$ ETAT  $\nu_3$  - Transitions identifiées

| transitions |           | F mesurées            |                       |
|-------------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| NIV. SUP.   | NIV. INF. | $\nu_3$ $D_2CO$ (MHz) | $\nu_3$ $D_2CO$ (MHz) |
| 5 2 3       | 5 2 4     | 9647.66               |                       |
| 6 2 4       | 6 2 5     | 18936.99              |                       |
| 2 1 1       | 2 1 2     | 19542.50              | 15578.40              |
| 7 2 5       | 7 2 6     | 33156.80              | 10171.53              |
| 3 1 2       | 3 1 3     | 39073.06              | 31154.44              |
| 8 2 6       | 8 2 7     |                       | 16842.58              |
| 9 2 7       | 9 2 8     |                       | 26232.40              |
| 1 0 1       | 0 0 0     | 58949.57              | 73062.63              |
| 4 1 3       | 4 1 4     | 65074.71 *            |                       |
| 3 0 3       | 2 0 2     | 175718.48 *           |                       |
| 3 2 2       | 2 2 1     | 176881.55 *           |                       |
| 3 1 3       | 2 1 2     |                       | 211341.39 *           |
| 3 1 2       | 2 1 1     |                       | 226916.94 *           |
| 4 1 4       | 3 1 3     | 222229.10 *           | 281687.99 *           |
| 4 0 4       | 3 0 3     | 232997.95 *           |                       |
| 4 2 3       | 3 2 2     | 235615.57 *           |                       |
| 5 0 5       | 4 0 4     | 289241.60 *           |                       |
| 5 2 4       | 4 2 3     | 294157.09 *           |                       |
| 5 3 3       | 4 3 2     | 295761.28 *           |                       |
| 5 3 2       | 4 3 1     | 295919.62 *           |                       |

\* nouvelles transitions identifiées.

Tableau IV - 9 -



- C H A P I T R E - V -

ETUDE NUMERIQUE ET RESULTATS.

Après l'étude théorique de la résonance de Coriolis et l'étude expérimentale des états excités de la molécule de formaldéhyde et de ses substitutions deutérées, nous allons déterminer numériquement tous les paramètres moléculaires introduits en diagonalisant séparément les matrices carrées  $H_C^+$  et  $H_C^-$  pour une molécule de type  $C_S$  et  $E_C^+$ ,  $E_C^-$ ,  $O_C^+$ ,  $O_C^-$  pour une molécule de type  $C_{2V}$ . Ceci conduit au calcul des transitions de rotation pure, et à la formation d'un système d'équations à partir des transitions identifiées qui permettra d'obtenir les paramètres caractéristiques de la molécule.

La notation employée en spectroscopie hertzienne pour désigner les niveaux de rotation est celle de MULLIKEN  $J, K_{-1}, K_1$ . Celle-ci n'est définie en fait que dans le cas des rotateurs indépendants. Dans un but de clarté, nous avons conservé cette notation en lui ajoutant un indice  $v$  prenant les valeurs 5 ou 6 suivant que les niveaux appartiennent à l'état excité  $v_5$  (état excité 1 dans la théorie) ou à l'état  $v_6$  (état excité 2 dans la théorie). Un niveau d'énergie de rotation sera donc désigné

$$J, K_{-1}, K_1, v$$

Les calculs numériques ont été abordés en tenant compte des travaux infra rouge sur les états excités du formaldéhyde.

Le tableau V - 1 résume les différentes valeurs proposées au début de cette étude :

-  $\Delta$  correspond à la distance séparant les 2 vibrations fondamentales (25)

- La quantité  $G_a$  est calculée à partir des valeurs de  $G_a$  proposées par T. NAKAGAWA et Y. MORINO (25).

56

Le but de cette étude est de comparer ces résultats avec ceux obtenus en spectroscopie hertzienne.

| MHz      | H <sub>2</sub> CO | D <sub>2</sub> CO (18) | HDCO (18) |
|----------|-------------------|------------------------|-----------|
| $\Delta$ | 2 456 100 $\pm$   | 1 560 000              | 990 000   |
| $G_a$    | 309000 $\pm$ 1200 | 150 230                |           |

Tableau V - 1 -

Nous allons étudier successivement les 2 méthodes de calcul annoncées au chapitre 2, à savoir la méthode de perturbation et la méthode de diagonalisation directe. Nous exposerons ensuite les différents résultats numériques obtenus, et les conclusions à en tirer.

#### A - TRAITEMENT APPROCHE - METHODE DE PERTURBATION

Nous avons montré que ce traitement n'était valable qu'à condition que le terme perturbateur soit petit devant le terme perturbé. Avant d'entreprendre des calculs utilisant cette méthode, nous avons essayé de vérifier si dans notre cas cette condition est respectée. Prenons comme exemple la matrice  $O_c^+$  pour  $J = 1$ , elle a la forme suivante ( voir chapitre II).

|                       |                          |
|-----------------------|--------------------------|
| A+C                   | $-iG_a$                  |
| $+iG_a$<br>$+iF_{bc}$ | $\Delta$<br>+<br>$A'+B'$ |

Tableau V - 2 -

Pour la molécule  $H_2CO$ , le terme  $A+C$  est de l'ordre de 320 GHz, alors que  $G_a$  est de l'ordre de 300 GHz d'après les résultats infra rouge. La vérification, faite pour les autres substitutions isotopiques conduit aux mêmes résultats. Il n'est pas ici nécessaire de considérer le terme  $F_{bc}$  qui est petit devant  $G_a$ .

Le traitement approché ne peut donc être envisagé dans notre cas.

Nous pouvons conclure que même si l'effet de la résonance s'avère faible sur les transitions, il perturbe profondément la disposition des niveaux d'énergie de la molécule.

## B - METHODE DE DIAGONALISATION DIRECTE

### I - PRINCIPE

Après diagonalisation directe par la méthode de JACOBI, des matrices de rang  $2J+1$  ( $C_S$ ) ou  $J$  et  $J+1$  ( $C_{2V}$ ) issues de la factorisation exposée au chapitre II, nous avons déterminé les 9 ou 11 paramètres du problème par la méthode des moindres carrés.

Nous avons à résoudre le système  $F_p(x_1, x_2, x_n) = 0$  système de  $p$  équations à  $n$  inconnues avec  $p$  beaucoup plus grand que  $n$ . Les fonctions  $p$  n'étant pas linéaires par rapport aux  $x_i$ , nous devons alors développer en série de TAYLOR autour d'un point arbitraire.

$$X(x_1^0, x_n^0)$$

Posons  $dx_i = x_i - x_i^0$   $1 < i < n$

$$F_p(x_1, \dots, x_n) = F_p(x_1^0, \dots, x_n^0) + \sum_i \left( \frac{\partial F_p}{\partial x_i} \right)_x dx_i$$

d'où  $F_p(x_1^0, \dots, x_n^0) + \sum_i \left( \frac{\partial F_p}{\partial x_i} \right)_x dx_i = 0$  qu'on peut écrire sous forme vectorielle

$$A \cdot dx = -F$$

En utilisant le critère des moindres carrés, nous sommes amenés à résoudre par des méthodes itératives le système

$$\hat{A} A d_x = - \hat{A} F \quad \text{de } n \text{ équations à } n \text{ inconnues.}$$

Dans notre cas, la fonction  $F_p$  qui n'est pas linéaire est obtenue à partir des valeurs propres des matrices  $H_c^+$ ,  $H_c^-$ ,  $E_c^+$ ,  $E_c^-$ ,  $O_c^+$ ,  $O_c^-$ .

Soient  $q$  le nombre de paramètres et  $N$  le nombre de transitions utilisées,  $FM_i$  la fréquence mesurée, et  $FC_i$  la fréquence calculée ( $1 \leq i \leq N$ )

Partant d'une solution  $x^0 (x_1^0, \dots, x_q^0)$ , nous désirons minimiser la quantité

$$\sum_i (FM_i - FC_i)^2$$

Nous poserons  $FM_i - FC_i = dF_i^0$ . Nous devons donc résoudre le système surabondant linéaire

$\overset{\circ}{A} dX = dF^0$  dont la solution est donnée par la résolution du système.

$\overset{\circ}{A} \overset{\circ}{A} dX = \overset{\circ}{A} dF^0$ . Le procédé de calcul nous donne une nouvelle solution approchée.

$X^1 = X^0 + dX$  et ainsi de suite jusqu'à ce que le critère de convergence soit satisfait.

#### CONSTRUCTION DU JACOBIEN

Nous donnons tour à tour à chaque variable un accroissement  $\Delta x$  et nous formons  $A_j^i$  de la matrice  $A$  de la façon suivante

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

la construction du Jacobien qui reste longue dans le cas d'une molécule de type  $C_s$ , les matrices à diagonaliser étant de rang 2 ( $2J+1$ ) devient plus rapide dans le cas d'une molécule de type  $C_{2v}$  et nous avons pu recalculer ce jacobien à chaque itération.

Malgré tout l'utilisation d'un jacobien aussi sommaire a dû se faire avec beaucoup de précautions, notamment pour le choix des  $\Delta x$ .

## II - DESCRIPTION DU PROGRAMME DE CALCUL

### 1) Construction des matrices

Les programmes permettant le traitement numérique d'une molécule de type  $C_S$  et de type  $C_{2V}$  étant assez semblables, nous allons les décrire simultanément.

La matrice  $H_C^+$  (ou simultanément  $E_C^+$  et  $O_C^+$ ) est d'abord construite, puis par permutation ou changement de signe des paramètres de départ, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, nous construisons la matrice  $H_C^-$  (ou  $E_C^-$  et  $O_C^-$  simultanément).

### 2) Construction du tableau TG :

Ces matrices  $H_C^+$  et  $H_C^-$  ou  $E_C^+$ ,  $E_C^-$ ,  $O_C^+$ ,  $O_C^-$  sont diagonalisées séparément, une seule fois par valeur de J. Les valeurs propres ainsi obtenues sont classées et rangées dans un tableau TG qui comporte Q lignes correspondant aux Q niveaux d'énergie, valeurs propres des matrices du hamiltonien. Les 12 (10) colonnes du tableau TG sont ainsi constituées :

- colonne 1, la  $i^{\text{ème}}$  ligne comporte le niveau d'énergie  $W_i(x_1, x_j, x_{11}(9))$  calculé à partir des paramètres de départ.

- colonne J+1 : la  $i^{\text{ème}}$  ligne comporte le niveau d'énergie  $W_i(x_1, \dots, x_j + \Delta x, \dots, x_{11}(9))$  calculé à partir des paramètres de départ, mais dont le  $j^{\text{ème}}$  a été augmenté de  $\Delta x$  (voir organigramme : figure V - 1).

### 3) Construction du tableau T

Il s'agit du jacobien qui comporte I lignes correspondant aux I transitions introduites et Q colonnes correspondant

aux Q paramètres introduits.

La fréquence calculée  $FC_i$  de la  $i^{\text{ème}}$  transition entre niveaux (notés K et L) est :

$$FC_i = TG_{K,i} - TG_{L,i}$$

La fréquence calculée de la  $i^{\text{ème}}$  transition à l'aide des paramètres de départ ayant le  $j^{\text{ème}}$  paramètre accru est :

$$FC_i^j = TG_{K,j+1} - TG_{L,j+1}$$

Nous en déduisons l'élément  $T_i^j$  du tableau T de façon suivante

$$T_i^j = \frac{FC_i^j(x_1, \dots, x_j + \Delta x, x_q) - FC_i(x_1, \dots, x_q)}{\Delta x}$$

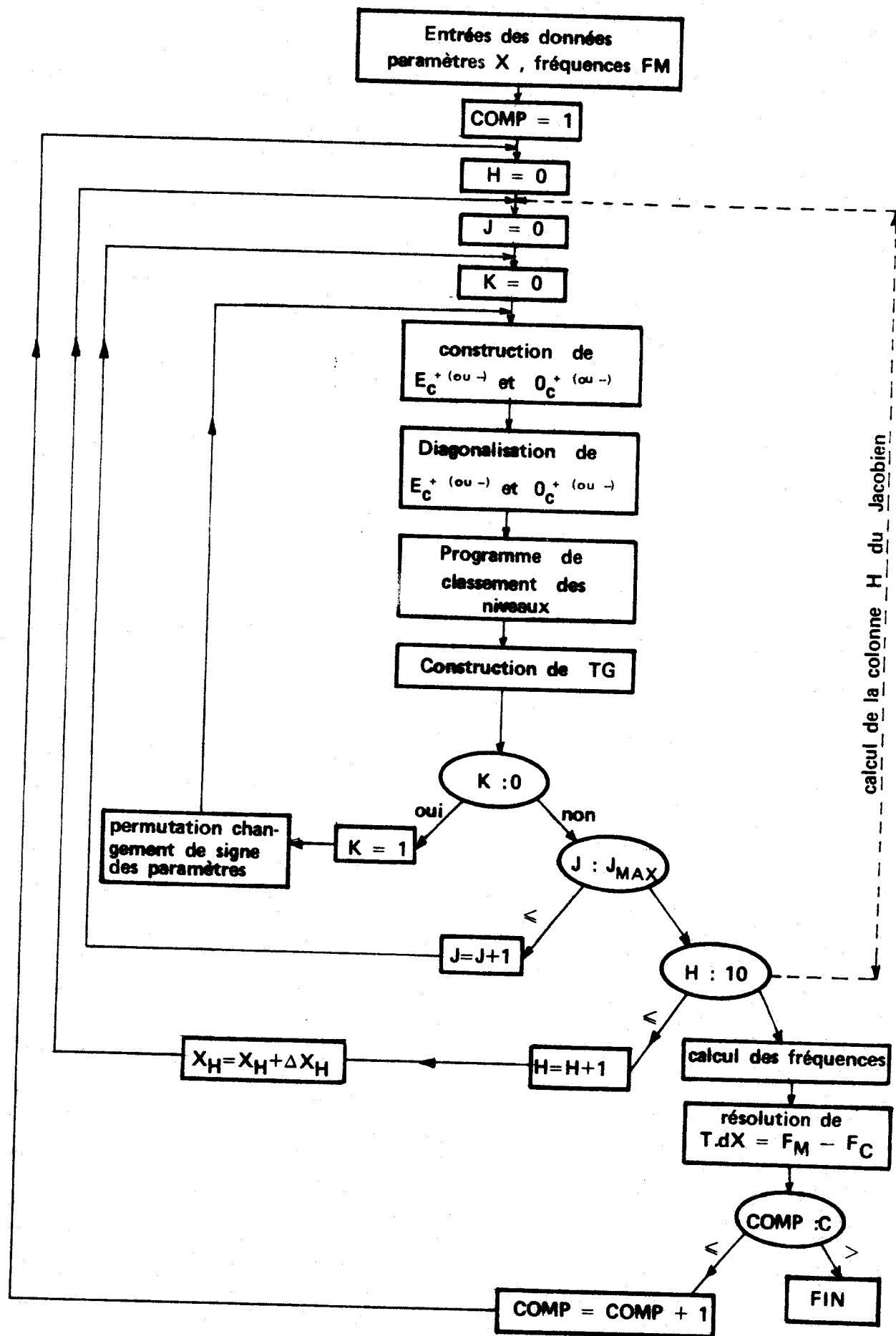
Un glissement d'indice permet de ne pas calculer la colonne du jacobien correspondant à un paramètre que l'on veut maintenir constant lors des itérations, et de supprimer la ligne correspondant à une transition que l'on désire voir se calculer mais que l'on ne désire pas introduire dans l'amélioration des paramètres (cas des raies dont l'identification paraît douteuse).

#### 4) Utilisation d'un jacobien pondéré (molécule de type $C_{2v}$ )

D'après le développement théorique donné au chapitre II, nous remarquons que dans le spectre d'un état excité, seule la transition  $0_{\infty} \rightarrow 1_{01}$  n'est pas perturbée par la résonnance de Coriolis.

Les calculs entrepris ne font pas intervenir la distorsion centrifuge, les transitions sont seulement corrigées à partir de celle de l'état fondamental. Cette correction se justifie mal si les niveaux d'énergie sont très perturbés.

Le niveau d'énergie  $1_{01}$  n'est pas perturbé, et la distorsion centrifuge de l'état fondamental est de l'ordre de 0,2 MHz. On peut donc admettre que la correction est justifiée. Une fois, la correction faite, nous pouvons écrire que :



ORGANIGRAMME DU PROGRAMME NUMÉRIQUE C<sub>2V</sub>

FIGURE V - 1



$$f_{0_{00} \rightarrow 1_{01}} = E_{1_{01}} = B + C$$

cette transition étant la mieux corrigée de tout le spectre. Cette constatation permet de diminuer le nombre des paramètres indépendants du problème en imposant la valeur  $B + C$ . Ceci a été réalisé en pondérant lors du moindre carré, les lignes du jacobien correspondant aux 2 transitions  $0_{00} \rightarrow 1_{01}$  des 2 états excités.

## C - LES RESULTATS NUMERIQUES

Etant donné l'importance de la contribution de la distorsion centrifuge qui peut atteindre 100 MHz pour les transitions utilisées, nous corrigeons toutes les fréquences mesurées des états vibrationnels excités. Pour cela, nous utilisons les valeurs obtenues pour l'état fondamental. Tous les calculs sont réalisés en employant les fréquences corrigées des transitions.

### I - MOLECULE $H_2$ CO

Un premier calcul n'utilise que les mesures réalisées en spectroscopie hertzienne.

#### 1) Calcul n'utilisant que des résultats microondes

39 transitions appartenant aux états excités  $v_5$  et  $v_6$  sont introduites dans le calcul. Elles sont caractérisées par des J compris entre 0 et 9 (Tableaux T - 12 - 13). Pour déterminer par la méthode de diagonalisation directe les neuf paramètres du problème nous employons le programme numérique conçu pour les molécules de type  $C_{2v}$  décrit au début du chapitre.

Ces neuf paramètres de départ sont estimés de la façon suivante :

- En ce qui concerne  $A_5$ ,  $B_5$ ,  $C_5$ ,  $A_6$ ,  $B_6$ ,  $C_6$  nous utilisons les constantes déterminées pour l'état fondamental de vibration.

- Pour  $G_a$  et  $\Delta$  nous utilisons les valeurs du tableau V - 1.

La solution obtenue de cette façon est caractérisée par un écart moyen  $\Delta f = f_{\text{corrigée}} - f_{\text{calculée}}$  de l'ordre de 3,2 MHz.

Les résultats reportés dans la 1<sup>ère</sup> colonne du Tableau V - 4 nécessitent plusieurs remarques :

- En ce qui concerne les constantes  $A_5$  et  $A_6$ , les valeurs calculées ici sont notablement différentes de celle de l'état fondamental. En outre, ces valeurs peuvent varier de plusieurs centaines de MHz voir de plusieurs GHz lors des différentes itérations. Elles sont sûrement très mal déterminées et nous retrouvons ici le même problème que pour l'état fondamental.

- Le paramètre  $\Delta$  est assez voisin de celui proposé par Y. MORINO, l'écart entre les deux valeurs étant de  $1,3 \text{ cm}^{-1}$ , par contre la valeur de  $G_a$  ne correspond pas à celle qu'il obtient (écart de 100 GHz).

La solution obtenue apparait donc peu sûre étant donnée la grande instabilité des constantes  $A_5$ ,  $A_6$  et  $G_a$ . A ce stade, il est toutefois possible de tester très sommairement la validité de ces constantes. T. OKA et Y. MORINO (26) montrent qu'il est possible de calculer les défauts d'inertie connaissant les énergies des niveaux de vibrations.

En première approximation la relation s'écrit dans notre cas :

$$\Delta_S = \frac{h}{\pi^2 c} \left( v_5 + \frac{1}{2} \right) \sum_{S'=1,2,3,4,6 \text{ ou } 5} \frac{\omega_{S'}^2}{\omega_S (\omega_S^2 - \omega_{S'}^2)} (\zeta_{SS'}^{(a)})^2$$

$S = 5 \text{ ou } 6$

Dans le cas de  $v_5$  et  $v_6$  de  $\text{H}_2\text{CO}$  les valeurs ainsi calculées sont reportées dans le tableau V - 3.

| $u m a \text{ \AA}^2$                                        | défaut d'inertie<br>état $v_5$ | défaut d'inertie<br>état $v_6$ |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $\Delta_I$ calculé<br>par T. OKA                             | 0.43                           | - 0.44                         |
| $\Delta_I$ observé<br>(données microondes)                   | - 0.09                         | 0.07                           |
| $\Delta_I$ observé<br>(données microondes<br>et infra-rouge) | 0.14                           | - 0.24                         |

Tableau V - 3

D'après les études relatives à ce problème (14), il apparaît que ces valeurs ne sont qu'indicatives, toutefois le signe et l'ordre de grandeur peuvent être utilisés en tant que guides. Il est possible de constater que les défauts d'inertie calculés à partir des constantes proposées sont très différents des précédents et de signes contraires (tableau V - 3). Il semble donc se confirmer que les constantes  $A_5$  et  $A_6$  ne sont pas valables.



Ces remarques nous ont donc incités à reprendre le calcul en "bloquant"  $G_a$  et  $\Delta$  sur les valeurs obtenues en spectrométrie infra-rouge.

## 2) Calcul mixte :

Il se déroule en 2 étapes et consiste à "fixer"  $\Delta$  puis  $\Delta$  et  $G_a$ , ce qui revient à introduire des renseignements supplémentaires dans la détermination des paramètres restant "libres".

-  $\Delta$  "fixe". La 2<sup>ème</sup> colonne du tableau V - 4 correspond à la nouvelle solution proposée ( $\Delta f = 3,2$  MHz). On constate que les ordres de grandeur des différentes constantes restent les mêmes, et il est possible de faire les mêmes remarques que précédemment. Sachant que le calcul des défauts d'inertie par les

deux méthodes exposées ci-dessus conduit à un échec, cette solution peut aussi être mise en doute.

-  $\Delta$  et  $G_a$  "fixés". La 3<sup>ème</sup> colonne du tableau V - 4 indique les nouvelles valeurs prises par les constantes  $A_5$  et  $A_6$ , celles-ci étant notablement différentes des précédentes. Elles gardent en outre des valeurs plus proches de celles de l'état fondamental et fluctuent moins lors des différentes itérations.

L'écart moyen  $\Delta f$  est dans ce cas plus important mais, mis à part les transitions  $2_2 \rightarrow 3_2$  de l'état excité  $v_5$ , le spectre est pratiquement aussi bien calculé que dans les deux cas précédents ( $\Delta f = 3,2$  MHz, les deux transitions étant exclues du calcul de moindre carré). Il est intéressant de noter que les fréquences corrigées de ces deux transitions ne vérifient pas bien les relations {1} et {2} obtenues au chapitre IV. Les tableaux T - 12 - 13 donnent les valeurs calculées des transitions.

Comme dans les deux cas précédents le calcul des défauts d'inertie permet de tester la validité des résultats proposés. Les valeurs déduites (tableau V - 3) des constantes A, B, C sont cette fois compatibles avec le calcul théorique.

Un dernier essai a été réalisé en pondérant les transitions  $J : 0 \rightarrow 1$ , ce qui revient pratiquement à fixer  $B_5 + C_5$  et  $B_6 + C_6$ , d'après la justification qui a été donnée au début du chapitre. Cette méthode permet de diminuer encore le nombre des paramètres du problème. Les paramètres déduits de cette étude sont reportés dans la dernière colonne du tableau V - 4. Nous remarquons que les paramètres obtenus dans ce cas restent assez proches des précédents.

### 3) Conclusion

Les différentes remarques faites précédemment permettent de penser que la solution dans laquelle  $G_a$  et  $\Delta$  sont bloqués semble plus cohérente, bien qu'il ne soit pas possible de juger de la qualité des renseignements infra-rouge ainsi utilisés.

|                                                                                         |       | Résultats<br>micro-ondes | résultats micro-ondes et infra-rouge |                             |                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------|
|                                                                                         |       |                          | $\Delta$ "bloqué"                    | $G_a$ et $\Delta$ "bloqués" | $G_a$ et $\Delta$ "bloqués"<br>0 $\rightarrow$ 1 pondérée |
| ETAT $\nu_6$<br>paramètres<br>(MHz)                                                     | $A_6$ | 315594                   | 320645                               | 271673                      | 270847                                                    |
|                                                                                         | $B_6$ | 38420                    | 38441                                | 38358                       | 38355                                                     |
|                                                                                         | $C_6$ | 34071                    | 34050                                | 34137                       | 34137                                                     |
| ETAT $\nu_5$<br>paramètres<br>(MHz)                                                     | $A_5$ | 246692                   | 242360                               | 286847                      | 287516                                                    |
|                                                                                         | $B_5$ | 38903                    | 38924                                | 38840                       | 38838                                                     |
|                                                                                         | $C_5$ | 33821                    | 33800                                | 38886                       | 38888                                                     |
| $\Delta$ (MHz)<br>$(\text{cm}^{-1})$<br>$G_a$ (MHz)<br>$\zeta_a^{56}$<br>$F_{bc}$ (MHz) |       | 2423188                  | 2456100 *                            | 2456100 *                   | 2456100 *                                                 |
|                                                                                         |       | 80.77                    | 81.87 *                              | 81.87 *                     | 81.87 *                                                   |
|                                                                                         |       | 417506                   | 426860                               | 309000 *                    | 309000 *                                                  |
|                                                                                         |       | 0.73                     | 0.75                                 | 0.55                        | 0.55                                                      |
|                                                                                         |       | - 242                    | - 189                                | - 322                       | - 329                                                     |
| $\Delta F$ (MHz)                                                                        |       | 3.2                      | 3.2                                  | 3.8                         | 5.7                                                       |

Tableau V - 4 -

$\text{H}_2\text{CO}$  : états excités  $\nu_5$  et  $\nu_6$  paramètres.



Les transitions mal calculées dans ce cas (état  $v_5$ ) ne vérifient pas bien les relations {1} et {2} du chapitre IV. Pour expliquer ce phénomène, plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- \* La correction de la distorsion centrifuge est trop éloignée de sa valeur réelle.

- \* L'effet de la résonance avec l'état excité  $v_3$  commence à devenir important.

- \* Les transitions sont mal identifiées.

Les valeurs trouvées pour  $A_5$  et  $A_6$  sont du même ordre de grandeur que celles résultant des travaux infra-rouge sur  $H_2CO$  (25).

De même, nous remarquons que dans le cas de l'acide formique (14) le paramètre  $A$  de chaque état excité en résonance garde une valeur relativement proche de celle de l'état fondamental.

C'est ce que nous obtenons ici. Des résultats semblables sont également obtenus dans l'étude des états excités de  $H_2S$  (12).

Le paramètre  $G_a$  dépendant de  $A$  (voir chapitre II), on peut penser qu'une corrélation entre ces deux paramètres est à l'origine de la modification considérable de ces deux constantes dans les deux premiers cas.

## II - MOLECULE $D_2CO$

Le schéma de travail que nous proposons est en tout point semblable au précédent et nous allons voir dans ce qui suit que nous aboutissons à des résultats analogues.

Dans un premier temps, nous essayons de déterminer les neuf paramètres du problème à partir uniquement des données expérimentales recueillies lors de l'étude en spectroscopie hertzienne des états excités. Ces données sont dans ce cas un

peu plus importantes et nous avons pu après plusieurs calculs de moindre carré identifier une cinquantaine de transitions (tableau T - 14 - 15). Les valeurs de  $\Delta$  ( $52 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\zeta$  (0,53) déduits des travaux infra-rouge sont peut être dans ce cas moins précises.

### 1) Calcul n'utilisant que des résultats microondes

Il est possible de faire les mêmes remarques que dans le cas de l'étude correspondante de  $\text{H}_2\text{CO}$  (tableau V - 5). La solution proposée ne permet pas de donner de résultats cohérents pour le calcul des défauts d'inertie. Pour les mêmes raisons que celles exposées précédemment, nous sommes amenés à envisager d'introduire dans le calcul de moindre carré des résultats supplémentaires en bloquant  $\Delta$  puis  $\Delta$  et  $G_a$ .

### 2) Calculs mixtes

$\Delta$  "bloqué" . Les résultats reportés dans le tableau V - 5 nous amènent à des conclusions analogues aux précédentes.

$\Delta$  et  $G_a$  "bloqués" . Dans ce cas, comme dans le cas précédent pour  $\text{H}_2\text{CO}$  les transitions les plus mal calculées sont les transitions  $2_2 \rightarrow 3_2$  de l'état  $\nu_5$  et les transitions de  $K_{-1} = 3$  et 4 de chaque état (qui n'ont pu être mesurées pour  $\text{H}_2\text{CO}$ ).

Cette constatation amène à refaire l'hypothèse d'une résonance avec l'état  $\nu_3$ , celui-ci étant plus proche de l'état  $\nu_5$  dans le cas présent. Les paramètres obtenus se trouvent dans le tableau V - 5 et les transitions calculées dans les tableaux T - 14 - 15.

Enfin, en pondérant la transition  $0 \rightarrow 1$ , ce qui revient à imposer B + C, les paramètres donnés dans le tableau V - 5 restent assez proches des précédents.

### 3) Conclusion

Dans le cas étudié, la solution qui apparaît la plus valable correspond aux calculs dans lesquels  $G_a$  et  $\Delta$  sont bloqués

|                                     |                      | Résultats<br>micro-ondes | résultats micro-ondes et infra-rouge |                             |                                                           |
|-------------------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------|
|                                     |                      |                          | $\Delta$ "bloqué"                    | $G_a$ et $\Delta$ "bloqués" | $G_a$ et $\Delta$ "bloqués"<br>$0 \rightarrow 1$ pondérée |
| ETAT $\nu_6$<br>paramètres<br>(MHz) | $A_6$                | 149166                   | 150108                               | 141277                      | 141059                                                    |
|                                     | $B_6$                | 31836                    | 31845                                | 31845                       | 31826                                                     |
|                                     | $C_6$                | 26276                    | 26268                                | 26269                       | 26285                                                     |
| ETAT $\nu_5$<br>paramètres<br>(MHz) | $A_5$                | 133622                   | 133622                               | 141480                      | 141608                                                    |
|                                     | $B_5$                | 32346                    | 32354                                | 32354                       | 32338                                                     |
|                                     | $C_5$                | 26030                    | 26022                                | 26023                       | 26041                                                     |
| $\Delta$                            | (MHz)                | 1394307                  | 1560000 *                            | 1560000 *                   | 1560000 *                                                 |
|                                     | ( $\text{cm}^{-1}$ ) | 46.4                     | 52 *                                 | 52 *                        | 52 *                                                      |
| $G_a$                               | (MHz)                | 174237                   | 188285                               | 150285 *                    | 150230 *                                                  |
| $\zeta_a^{56}$                      |                      | 0.61                     | 0.66                                 | 0.55 *                      | 0.55 *                                                    |
| $F_{bc}$                            | (MHz)                | - 326                    | - 279                                | - 189                       | - 276                                                     |
| $\Delta F$                          | (MHz)                | 2.5                      | 2.9                                  | 4.4                         | 5.6                                                       |

Tableau V - 5 -

$D_2CO$  : états excités  $\nu_5$  et  $\nu_6$  paramètres



pour les mêmes raisons que celles invoquées dans le cas de  $\text{H}_2\text{CO}$ . On constate que les paramètres  $A_5$  et  $A_6$  résultant de cette étude restent assez proches de ceux de l'état fondamental. Cette solution semble être justifiée par le calcul des défauts d'inertie.

### III - MOLECULE $\text{HDCO}$

Nous essayons dans ce cas de reprendre une étude analogue à celle qui a été développée dans les deux cas précédents.

Nous n'avons pu identifier qu'une trentaine de transitions (tableaux T - 16 - 17) et les données infra-rouges sont moins importantes : seule la valeur de  $\Delta = 33 \text{ cm}^{-1}$  est connue. Les données expérimentales permettent toutefois de penser que l'on doit se trouver en présence d'une résonance forte.

#### 1) Calcul n'utilisant que des résultats microondes

La molécule étant de type  $C_s$  nous cherchons à déterminer les onze paramètres du problème. Pour cela nous utilisons le programme conçu pour traiter ce genre de molécule et qui est décrit au début du chapitre. Les résultats obtenus montrent que  $G_b$  est très petit quand à  $F_{ac}$  il ne peut être déterminé. Nous ferons donc l'hypothèse que  $G_b$  est nul ainsi que  $F_{ac}$  comme dans le cas de  $\text{H}_2\text{CO}$  et  $\text{D}_2\text{CO}$ . Le problème peut donc être traité en utilisant le programme de calcul conçu pour ces molécules.

Un calcul de moindre carré à partir des neuf paramètres restant conduit à une solution très proche de la précédente. (voir tableau V - 6). On remarque que  $\Delta$  est calculé à  $2,5 \text{ cm}^{-1}$  près de la valeur prévue par la mesure infra-rouge. Comme dans les deux cas précédents, les valeurs obtenues pour  $A_1$ ,  $A_2$  et  $G_a$  étant très instables, nous essayons donc d'introduire des renseignements infra-rouges dans le calcul.

#### 2) Calculs mixtes

Au cours de ces calculs  $\Delta$  est fixé sur la valeur de  $33 \text{ cm}^{-1}$  et nous supposons que  $\zeta_{56}^a = 0,55$ .

Quel que soit le type de calcul envisagé nous n'obtenons aucun résultat valable. Les valeurs obtenues pour  $F_{bc}$  changent totalement d'ordre de grandeur, quant aux différentes valeurs prises par les constantes A : aucune ne permet de définir une solution correcte. A titre d'exemple, les résultats d'un calcul dans lequel  $G_a$  et  $\Delta$  sont "bloqués", sont portés au tableau V - 6.

### 3) Conclusion

L'échec enregistré dans le cas de HDCO est sans doute dû aux mauvaises qualités des spectres infra-rouge utilisés et peut être aussi à une erreur d'identification du spectre micro-onde.

Un problème reste en outre posé ; celui de l'attribution des spectres identifiés aux états  $v_5$  et  $v_6$  de HDCO. Il ne peut être résolu par des méthodes numériques. Différents essais dans lesquels on suppose que  $v_5$  est l'état 1 et  $v_6$  l'état 2 ou inversement n'ont pas permis de trouver une solution au problème. La seule information qui pourrait permettre de lever le doute est constituée par la comparaison des intensités relatives des transitions  $0 \rightarrow 1$  des deux états (figures IV - 4 - 5). Les intensités étant très voisines, nous ne pouvons toutefois en tirer aucune conclusion valable.

|                             |                 | résultats<br>micro-ondes | résultats micro-ondes<br>et infra-rouge<br>$\Delta$ et $G_a$ bloqués |
|-----------------------------|-----------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| ETAT 1<br>paramètres<br>MHz | $A_1$           | 202507                   | 213692                                                               |
|                             | $B_1$           | 34729                    | 34747                                                                |
|                             | $C_1$           | 29420                    | 29398                                                                |
| ETAT 2<br>paramètres<br>MHz | $A_2$           | 204085                   | 195246                                                               |
|                             | $B_2$           | 34889                    | 34910                                                                |
|                             | $C_2$           | 29605                    | 29587                                                                |
| $\Delta$                    | MHz             | 920960                   | 990000 *                                                             |
|                             | $\frac{-1}{cm}$ | 30.6                     | 33 *                                                                 |
|                             | $G_a$ (MHz)     | 190079                   | 218000 *                                                             |
|                             | $\zeta_a^{56}$  | 0.47                     | 0.55 *                                                               |
|                             | $F_{bc}$ (MHz)  | - 32.5                   | 2.4                                                                  |
| $\Delta F$ (MHz)            |                 | 3.2                      | 26                                                                   |

Tableau V - 6 -

HDCO : Etats excités  $\nu_5$  et  $\nu_6$  paramètres



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

Après l'identification des spectres de rotation pure des états fondamentaux du formaldéhyde et de ses substitutions isotopiques en D, C<sup>13</sup>, O<sup>18</sup>, qui permettra notamment de calculer les tables des fréquences des molécules "interstellaires" H<sub>2</sub>C<sup>13</sup>O et H<sub>2</sub>CO<sup>18</sup>, nous avons entrepris l'étude des états vibrationnels excités  $\nu_5$  et  $\nu_6$  de H<sub>2</sub>CO, D<sub>2</sub>CO, HDCO, et des états vibrationnels excités  $\nu_3$  de H<sub>2</sub>CO et D<sub>2</sub>CO.

Dans chacun des cas, nous avons confirmé l'existence d'une résonance entre les états vibrationnels excités  $\nu_5$  et  $\nu_6$ . Il n'a pas été possible de confirmer l'existence d'une résonance entre les états  $\nu_5$ ,  $\nu_6$  et  $\nu_3$  des molécules H<sub>2</sub>CO et D<sub>2</sub>CO, mais celle-ci reste probable étant donné l'échec de la tentative de traiter les états vibrationnels excités  $\nu_3$  en faisant l'hypothèse des rotateurs indépendants.

Des considérations de symétrie nous ont permis de simplifier le modèle général de calcul par diagonalisation directe proposé par C. SAMSON dans le cas des molécules de type C<sub>s</sub> et C<sub>2v</sub>.

Afin de poursuivre ce travail il est nécessaire d'augmenter au maximum les données micro-ondes. Il paraît difficile de pouvoir mesurer de nouvelles transitions de type R étant donné la difficulté d'atteindre une très grande sensibilité à des fréquences supérieures à 300 GHz. Par contre, le spectre des transitions de type Q peut être enrichi. A ce stade, il serait alors nécessaire d'introduire la distorsion centrifuge dans le hamiltonien ce qui dans notre cas, étant donné l'instabilité des paramètres nous est apparu beaucoup trop dangereux. Rappelons enfin qu'il deviendrait alors nécessaire de tenir compte de la perturbation apportée par l'état  $\nu_3$ . Il faudrait également reprendre l'étude infra-rouge afin d'améliorer la qualité des informations utilisées notamment en ce qui concerne G<sub>a</sub> et Δ.

Quelques transitions du spectre haute fréquence restent non identifiées, ceci doit nous inciter à rechercher l'existence de transitions intervibrationnelles et peut être de transitions dues à un autre dipôle induit par la résonance de Coriolis.

La complexité du problème est certes dû à l'importance de la perturbation introduite par la résonance mais également au fait que le spectre microonde ne correspond qu'à des transitions de type  $\mu_a$ . Il nous apparaît donc préférable de reprendre l'étude des états excités de l'acide formique pour perfectionner le modèle théorique avant de pouvoir l'appliquer à la molécule de formaldéhyde.

| paramètres (MHz)                     | H <sub>2</sub> CO | écart<br>statistique | H <sub>2</sub> C <sup>13</sup> O | écart<br>statistique | H <sub>2</sub> CO <sup>18</sup> | écart<br>statistique |
|--------------------------------------|-------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|
| A                                    | 281970.7          | 1.                   | 281989.9                         | 0.9                  | 281955.1                        | 1.8                  |
| B                                    | 38836.096         | 0.012                | 37811.96                         | 0.008                | 36904.32                        | 0.023                |
| C                                    | 34002.173         | 0.012                | 33213.904                        | 0.008                | 32511.430                       | 0.023                |
| κ                                    | - 0.9610118       | 0.0000003            | - 0.9630407                      | 0.0000001            | - 0.9647792                     | 0.0000002            |
| constantes du 1 <sup>er</sup> ordre  |                   |                      |                                  |                      |                                 |                      |
| Δ <sub>J</sub>                       | 0.0755            | 0.0002               | 0.0721                           | 0.0003               | 0.0677                          | 0.0009               |
| Δ <sub>JK</sub>                      | 1.2867            | 0.0011               | 1.258                            | 0.002                | 1.175                           | 0.002                |
| Δ <sub>K</sub>                       | 18.34             | 0.16                 | 18.34                            | *                    | 18.34                           | *                    |
| δ <sub>J</sub>                       | 0.010428          | 0.000005             | 0.00960                          | 0.00003              | 0.008930                        | 0.000015             |
| δ <sub>K</sub>                       | 1.0498            | 0.0063               | 1.0498                           | *                    | 1.0498                          | *                    |
| constantes du 2 <sup>ème</sup> ordre |                   |                      |                                  |                      |                                 |                      |
| H <sub>J</sub>                       | —                 | —                    | —                                | —                    | —                               | —                    |
| H <sub>JK</sub>                      | 0.000067          | 0.000008             | 0.000115                         | 0.000004             | 0.000067                        | *                    |
| H <sub>KJ</sub>                      | - 0.00060         | 0.00008              | - 0.00022                        | 0.00028              | - 0.00060                       | *                    |
| H <sub>K</sub>                       | 0.189             | 0.024                | 0.332                            | 0.024                | 0.189                           | *                    |
| h <sub>J</sub>                       | —                 | —                    | —                                | —                    | —                               | —                    |
| h <sub>JK</sub>                      | —                 | —                    | —                                | —                    | —                               | —                    |
| h <sub>K</sub>                       | 0.0073            | 0.0007               | 0.0117                           | 0.0004               | 0.0073                          | *                    |

\* paramètre bloqué.

Tableau T - 1 -



Paramètres de l'état fondamental

| paramètres (MHz)                     | D <sub>2</sub> CO | écart<br>statistique | D <sub>2</sub> C <sup>13</sup> O | écart<br>statistique | D <sub>2</sub> CO <sup>18</sup> | écart<br>statistique |
|--------------------------------------|-------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|
| A                                    | 141654.2          | 0.5                  | 141662.0                         | 0.8                  | 141648.9                        | 3.2                  |
| B                                    | 32283.550         | 0.012                | 32283.551                        | 0.013                | 30595.845                       | 0.015                |
| C                                    | 26185.324         | 0.012                | 25822.503                        | 0.013                | 25063.146                       | 0.015                |
| κ                                    | - 0.8943745       | 0.0000006            | - 0.8979476                      | 0.0000006            | - 0.905087                      | 0.000003             |
| constantes du 1 <sup>er</sup> ordre  |                   |                      |                                  |                      |                                 |                      |
| Δ <sub>J</sub>                       | 0.05266           | 0.00023              | 0.05121                          | 0.00031              | 0.0478                          | 0.0003               |
| Δ <sub>JK</sub>                      | 0.6187            | 0.0016               | 0.6276                           | 0.0013               | 0.563                           | 0.004                |
| Δ <sub>K</sub>                       | 4.288             | 0.034                | 4.288                            | *                    | 4.288                           | *                    |
| δ <sub>J</sub>                       | 0.011457          | 0.000016             | 0.01054                          | 0.00008              | 0.0101                          | 0.0003               |
| δ <sub>K</sub>                       | 0.5175            | 0.0040               | 0.5175                           | *                    | 0.5175                          | *                    |
| constantes du 2 <sup>ème</sup> ordre |                   |                      |                                  |                      |                                 |                      |
| H <sub>J</sub>                       | _____             | _____                | _____                            | _____                | _____                           | _____                |
| H <sub>JK</sub>                      | 0.00003           | 0.00001              | 0.00019                          | 0.00001              | _____                           | _____                |
| H <sub>KJ</sub>                      | - 0.00024         | 0.00012              | -0.00024                         | *                    | _____                           | _____                |
| H <sub>K</sub>                       | 0.0094            | 0.0037               | - 0.22                           | 0.01                 | _____                           | _____                |
| h <sub>J</sub>                       | _____             | _____                | _____                            | _____                | _____                           | _____                |
| h <sub>JK</sub>                      | _____             | _____                | _____                            | _____                | _____                           | _____                |
| h <sub>K</sub>                       | 0.0011            | 0.0003               | - 0.0068                         | 0.0007               | _____                           | _____                |

\* paramètre bloqué

Tableau T - 2 -



Paramètres de l'état fondamental

| paramètres (MHz)                     | HDCO        | écart statistique | HDC $^{13}\text{O}$ | écart statistique |
|--------------------------------------|-------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| A                                    | 198112.00   | 0.05              | 197569.             | 12.               |
| B                                    | 34910.855   | 0.010             | 34193.06            | 0.03              |
| C                                    | 29561.074   | 0.010             | 29034.02            | 0.03              |
| $\kappa$                             | - 0.9365203 | 0.0000001         | - 0.938777          | 0.000005          |
| constantes du 1 <sup>er</sup> ordre  |             |                   |                     |                   |
| $\Delta_J$                           | 0.0619      | 0.0003            | 0.061               | 0.001             |
| $\Delta_{JK}$                        | 0.7147      | 0.0017            | 0.723               | 0.003             |
| $\Delta_K$                           | 5.97        | 0.03              | 5.97                | *                 |
| $\delta_J$                           | 0.01169     | 0.00002           | 0.010               | 0.001             |
| $\delta_K$                           | 0.928       | 0.003             | 0.928               | *                 |
| constantes du 2 <sup>ème</sup> ordre |             |                   |                     |                   |
| $H_J$                                | - 0.000032  | 0.000002          | —                   | —                 |
| $H_{JK}$                             | 0.00064     | 0.00001           | —                   | —                 |
| $H_{KJ}$                             | - 0.0039    | 0.0002            | —                   | —                 |
| $H_K$                                | 0.982       | 0.007             | —                   | —                 |
| $h_J$                                | 0.00000113  | 0.00000004        | —                   | —                 |
| $h_{JK}$                             | —           | —                 | —                   | —                 |
| $h_K$                                | 0.0495      | 0.0003            | —                   | —                 |

\* paramètre bloqué

Tableau T - 3 -



TABLEAU T - 1

H<sub>2</sub> CO : Etat fondamental : transitions identifiées

| Transitions |           | F. calculées<br>(MHz) | Ecart<br>stat. | F mesurées<br>(MHz) | Δ<br>MHz |
|-------------|-----------|-----------------------|----------------|---------------------|----------|
| Niv. sup.   | Niv. inf. |                       |                |                     |          |
| 6 4 2       | 6 4 3     | .22                   | .00            | .23                 | .00      |
| 11 5 6      | 11 5 7    | .27                   | .00            | .28                 | .01      |
| 3 3 0       | 3 3 1     | .65                   | .00            | .66                 | .00      |
| 7 4 3       | 7 4 4     | .82                   | .00            | .82                 | .00      |
| 8 4 4       | 8 4 5     | 2.45                  | .00            | 2.45                | .00      |
| 14 5 9      | 14 5 10   | 3.11                  | .00            | 3.12                | .01      |
| 4 3 1       | 4 3 2     | 4.57                  | .00            | 4.57                | .00      |
| 15 5 10     | 15 5 11   | 6.21                  | .00            | 6.21                | .00      |
| 9 4 5       | 9 4 6     | 6.37                  | .00            | 6.37                | .00      |
| 16 5 11     | 16 5 12   | 11.83                 | .00            | 11.84               | .00      |
| 10 4 6      | 10 4 7    | 14.85                 | .00            | 14.85               | -.00     |
| 5 3 2       | 5 3 3     | 18.28                 | .00            | 18.28               | .00      |
| 17 5 12     | 17 5 13   | 21.65                 | .00            | 21.65               | .00      |
| 11 4 7      | 11 4 8    | 31.77                 | .00            | 31.77               | -.00     |
| 6 3 3       | 6 3 4     | 54.82                 | .00            | 54.84               | .02      |
| 3 2 1       | 3 2 2     | 355.57                | .00            | 355.59              | .02      |
| 4 2 2       | 4 2 3     | 1065.87               | .00            | 1065.85             | -.02     |
| 12 3 9      | 12 3 10   | 3225.45               | .01            | 3225.58             | .13      |
| 20 4 16     | 20 4 17   | 3518.87               | .01            | 3518.85             | -.02     |
| 1 1 0       | 1 1 1     | 4829.66               | .00            | 4829.66             | .00      |
| 6 2 4       | 6 2 5     | 4954.71               | .00            | 4954.76             | .05      |
| 13 3 10     | 13 3 11   | 5136.57               | .01            | 5136.58             | .01      |
| 21 4 17     | 21 4 18   | 5138.58               | .01            | 5138.57             | -.01     |
| 22 4 18     | 22 4 19   | 7362.73               | .01            | 7362.60             | -.13     |



H<sub>2</sub> CO - transitions identifiées (suite)

|    |   |    |    |   |      |          |     |          |      |
|----|---|----|----|---|------|----------|-----|----------|------|
| 31 | 5 | 26 | 31 | 5 | 27   | 7833.36  | .03 | 7833.20  | -.16 |
| 14 | 3 | 11 | 14 | 3 | 12   | 7892.07  | .01 | 7892.03  | -.04 |
| 7  | 2 | 5  | 7  | 2 | 6    | 8884.83  | .01 | 8884.87  | .04  |
| 23 | 4 | 19 | 23 | 4 | 20   | 10366.61 | .02 | 10366.51 | -.10 |
| 32 | 5 | 27 | 32 | 5 | 28   | 10608.71 | .03 | 10608.74 | .03  |
| 15 | 3 | 12 | 15 | 3 | 13   | 11753.17 | .01 | 11753.13 | -.04 |
| 33 | 5 | 28 | 33 | 5 | 29 - | 14211.81 | .03 | 14211.80 | -.01 |
| 8  | 2 | 6  | 8  | 2 | 7 -  | 14726.64 | .01 | 14726.77 | .13  |
| 16 | 3 | 13 | 16 | 3 | 14   | 17027.52 | .02 | 17027.60 | .08  |
| 34 | 5 | 29 | 34 | 5 | 30 - | 18841.39 | .03 | 18841.46 | .07  |
| 25 | 4 | 21 | 25 | 4 | 22 - | 19595.21 | .02 | 19595.17 | -.04 |
| 9  | 2 | 7  | 9  | 2 | 8 -  | 22965.63 | .02 | 22965.63 | -.00 |
| 17 | 3 | 14 | 17 | 3 | 15 - | 24068.39 | .02 | 24068.36 | -.03 |
| 35 | 5 | 30 | 35 | 5 | 31 - | 24730.46 | .03 | 24730.56 | .10  |
| 26 | 4 | 22 | 26 | 4 | 23 - | 26358.84 | .02 | 26358.80 | -.04 |
| 3  | 1 | 2  | 3  | 1 | 3    | 28974.80 | .01 | 28974.85 | .05  |
| 36 | 5 | 31 | 36 | 5 | 32 - | 32148.39 | .03 | 32148.52 | .13  |
| 18 | 3 | 15 | 18 | 3 | 16 - | 33270.61 | .02 | 33270.67 | .06  |
| 10 | 2 | 8  | 10 | 2 | 9 -  | 34100.06 | .02 | 34100.16 | .10  |
| 27 | 4 | 23 | 27 | 4 | 24 - | 34982.30 | .03 | 34982.25 | -.05 |
| 37 | 5 | 32 | 37 | 5 | 33 + | 41402.24 | .06 | 41402.10 | -.14 |
| 19 | 3 | 16 | 19 | 3 | 17 - | 45063.01 | .02 | 45063.03 | .02  |
| 28 | 4 | 24 | 28 | 4 | 25 - | 45834.97 | .04 | 45835.00 | .03  |
| 4  | 1 | 3  | 4  | 1 | 4 -  | 48284.51 | .02 | 48284.54 | .03  |
| 11 | 2 | 9  | 11 | 2 | 10 - | 48618.01 | .03 | 48618.00 | -.01 |
| 20 | 3 | 17 | 20 | 3 | 18 + | 59896.86 | .03 | 59896.87 | .01  |
| 12 | 2 | 10 | 12 | 2 | 11 + | 66973.56 | .04 | 66973.58 | .02  |
| 5  | 1 | 4  | 5  | 1 | 5    | 72409.08 | .02 | 72409.09 | .01  |
| 1  | 0 | 1  | 0  | 0 | 0    | 72837.96 | .00 | 72837.97 | .02  |

BIS  
LILLE

H<sub>2</sub> CO - transitions identifiées (suite)

|    |   |    |    |   |      |           |     |           |      |
|----|---|----|----|---|------|-----------|-----|-----------|------|
| 22 | 3 | 19 | 22 | 3 | 20   | 100511.06 | .04 | 100511.10 | .04  |
| 6  | 1 | 5  | 6  | 1 | 6    | 101332.97 | .03 | 101332.99 | .02  |
| 7  | 1 | 6  | 7  | 1 | 7 -  | 135030.44 | .03 | 135030.44 | -.00 |
| 2  | 1 | 2  | 1  | 1 | 1 -  | 140839.54 | .02 | 140839.51 | -.03 |
| 2  | 0 | 2  | 1  | 0 | 1 -  | 145602.96 | .02 | 145603.03 | .07  |
| 2  | 1 | 1  | 1  | 1 | 0 -  | 150498.36 | .02 | 150498.37 | .01  |
| 16 | 2 | 14 | 16 | 2 | 15 + | 185607.21 | .04 | 185607.10 | -.11 |
| 3  | 1 | 3  | 2  | 1 | 2 -  | 211211.47 | .02 | 211211.43 | -.04 |
| 9  | 1 | 8  | 9  | 1 | 9 +  | 216568.67 | .04 | 216568.67 | -.00 |
| 3  | 0 | 3  | 2  | 0 | 2 -  | 218222.19 | .02 | 218222.19 | .00  |
| 3  | 2 | 2  | 2  | 2 | 1 -  | 218475.70 | .02 | 218475.66 | -.04 |
| 3  | 2 | 1  | 2  | 2 | 0 -  | 218760.13 | .02 | 218760.07 | -.06 |
| 3  | 1 | 2  | 2  | 1 | 1 -  | 225697.79 | .02 | 225697.76 | -.03 |
| 17 | 2 | 15 | 17 | 2 | 16 + | 227583.58 | .04 | 227583.52 | -.06 |
| 10 | 1 | 9  | 10 | 1 | 10 + | 264270.15 | .05 | 264270.14 | -.01 |
| 18 | 2 | 16 | 18 | 2 | 17 + | 274617.52 | .06 | 274617.58 | .06  |
| 4  | 1 | 4  | 3  | 1 | 3 -  | 281526.91 | .02 | 281526.95 | .04  |
| 27 | 3 | 24 | 27 | 3 | 25 + | 283639.79 | .07 | 283639.80 | .01  |
| 4  | 0 | 4  | 3  | 0 | 3 +  | 290623.38 | .03 | 290623.51 | .13  |
| 4  | 2 | 3  | 3  | 2 | 2 +  | 291237.81 | .02 | 291237.78 | -.03 |
| 4  | 3 | 2  | 3  | 3 | 1 +  | 291380.48 | .03 | 291380.49 | .01  |
| 4  | 3 | 1  | 3  | 3 | 0 +  | 291384.40 | .03 | 291384.44 | .04  |
| 4  | 2 | 2  | 3  | 2 | 1 +  | 291948.11 | .02 | 291948.06 | -.05 |
| 4  | 1 | 3  | 3  | 1 | 2 -  | 300836.62 | .02 | 300836.67 | .05  |
| 5  | 0 | 5  | 4  | 0 | 4 -  | 362735.92 | .05 | 362735.92 | -.00 |
| 5  | 2 | 4  | 4  | 2 | 3 -  | 363945.84 | .03 | 363945.60 | -.24 |
| 5  | 4 | 2  | 4  | 4 | 1 -  | 364102.84 | .05 | 364102.84 | -.00 |
| 5  | 4 | 1  | 4  | 4 | 0 -  | 364102.88 | .05 | 364102.84 | -.04 |
| 5  | 3 | 3  | 4  | 3 | 2 -  | 364275.14 | .03 | 364275.20 | .06  |

BUS  
FILE

H<sub>2</sub> CO - transitions identifiées (suite)

|    |   |    |    |   |    |   |           |     |           |     |
|----|---|----|----|---|----|---|-----------|-----|-----------|-----|
| 5  | 3 | 2  | 4  | 3 | 1  | - | 364288.85 | .03 | 364289.01 | .16 |
| 5  | 2 | 3  | 4  | 2 | 2  | - | 365363.38 | .03 | 365363.38 | .00 |
| 8  | 3 | 5  | 8  | 3 | 6  |   | 300.87    | *   | 301.10    | .22 |
| 9  | 3 | 6  | 9  | 3 | 7  |   | 600.74    | *   | 601.07    | .32 |
| 24 | 4 | 20 | 24 | 4 | 21 |   | 14361.03  | *   | 14361.53  | .50 |
| 2  | 1 | 1  | 2  | 1 | 2  |   | 14488.47  | *   | 14488.64  | .17 |

\* transition exclue du calcul

- transition déjà identifiée et remesurée

+ nouvelle transition identifiée



TABLEAU T - 5

D<sub>2</sub> CO : Etat fondamental : transitions identifiées

| Transitions |           | F calculées<br>(MHz) | Ecart<br>stat. | F mesurées<br>(MHz) | Δ<br>MHz |
|-------------|-----------|----------------------|----------------|---------------------|----------|
| Niv. sup.   | Niv. inf. |                      |                |                     |          |
| 15 4 11     | 15 4 12   | 9259.77              | .02            | 9259.88             | .11      |
| 21 5 16     | 21 5 17   | 11680.44             | .03            | 11680.62            | .18      |
| 27 6 21     | 27 6 22 + | 13037.42             | .04            | 13037.32            | -.10     |
| 33 7 26     | 33 7 27 + | 13547.63             | .06            | 13547.57            | -.06     |
| 16 4 12     | 16 4 13 - | 15079.99             | .03            | 15079.96            | -.03     |
| 6 2 4       | 6 2 5 -   | 16759.27             | .02            | 16759.35            | .08      |
| 22 5 17     | 22 5 18 - | 18033.10             | .04            | 18033.06            | -.04     |
| 2 1 1       | 2 1 2 -   | 18287.65             | .02            | 18287.69            | .04      |
| 28 6 22     | 28 6 23   | 19511.43             | .04            | 19511.44            | .01      |
| 34 7 27     | 34 7 28 - | 19863.63             | .06            | 19863.63            | -.00     |
| 17 4 13     | 17 4 14   | 23672.94             | .04            | 23672.87            | -.07     |
| 23 5 18     | 23 5 19   | 27129.87             | .04            | 27129.80            | -.07     |
| 12 3 9      | 12 3 10   | 28596.84             | .03            | 28596.74            | -.10     |
| 35 7 28     | 35 7 29   | 28647.08             | .06            | 28647.20            | .12      |
| 7 2 5       | 7 2 6 +   | 29436.26             | .03            | 29436.28            | .02      |
| 18 4 14     | 18 4 15   | 35916.78             | .04            | 35916.94            | .16      |
| 24 5 19     | 24 5 20 + | 39811.56             | .05            | 39811.57            | .01      |
| 36 7 29     | 36 7 30 + | 40642.14             | .09            | 40642.15            | .01      |
| 30 6 24     | 30 6 25 + | 41156.14             | .05            | 41156.22            | .08      |
| 13 3 10     | 13 3 11 - | 44113.21             | .04            | 44113.17            | -.04     |
| 8 2 6       | 8 2 7 -   | 47440.23             | .05            | 47440.27            | .04      |
| 31 6 25     | 31 6 26 + | 58037.10             | .08            | 58036.91            | -.19     |
| 1 0 1       | 0 0 0     | 58468.66             | .00            | 58468.67            | .01      |
| 14 3 11     | 14 3 12 + | 65121.22             | .05            | 65121.14            | -.08     |

BUS  
VILLE

D<sub>2</sub> C0 — transitions identifiées (suite)

|    |   |    |    |   |    |   |           |     |           |      |
|----|---|----|----|---|----|---|-----------|-----|-----------|------|
| 2  | 1 | 2  | 1  | 1 | 1  | + | 110837.80 | .03 | 110837.83 | .03  |
| 2  | 0 | 2  | 1  | 0 | 1  | + | 116688.41 | .03 | 116688.42 | .01  |
| 2  | 1 | 1  | 1  | 1 | 0  | + | 123029.38 | .03 | 123029.43 | .05  |
| 3  | 1 | 3  | 2  | 1 | 2  | + | 166102.74 | .03 | 166102.75 | .01  |
| 17 | 3 | 14 | 17 | 3 | 15 | + | 167411.36 | .07 | 167411.24 | -.12 |
| 3  | 2 | 2  | 2  | 2 | 1  | + | 175386.08 | .04 | 175386.16 | .08  |
| 3  | 2 | 1  | 2  | 2 | 0  | + | 176373.90 | .04 | 176373.96 | .06  |
| 12 | 2 | 10 | 12 | 2 | 11 | + | 181589.09 | .06 | 181589.07 | -.02 |
| 23 | 4 | 19 | 23 | 4 | 20 | + | 183396.17 | .07 | 183396.22 | .05  |
| 3  | 1 | 2  | 2  | 1 | 1  | + | 184382.46 | .04 | 184382.38 | -.08 |
| 4  | 1 | 4  | 3  | 1 | 3  | + | 221191.67 | .03 | 221191.47 | -.20 |
| 13 | 2 | 11 | 13 | 2 | 12 | + | 230691.74 | .06 | 230691.90 | .16  |
| 4  | 0 | 4  | 3  | 0 | 3  | + | 231410.22 | .04 | 231410.15 | -.07 |
| 4  | 2 | 3  | 3  | 2 | 2  | + | 233650.44 | .03 | 233650.49 | .05  |
| 4  | 3 | 2  | 3  | 3 | 1  | + | 234293.40 | .04 | 234293.54 | .14  |
| 4  | 3 | 1  | 3  | 3 | 0  | + | 234331.08 | .04 | 234330.95 | -.13 |
| 24 | 4 | 20 | 24 | 4 | 21 | + | 234367.85 | .06 | 234368.03 | .18  |
| 4  | 2 | 2  | 3  | 2 | 1  | + | 236102.10 | .03 | 236102.21 | .11  |
| 4  | 1 | 3  | 3  | 1 | 2  | + | 245532.75 | .04 | 245532.66 | -.09 |
| 5  | 1 | 5  | 4  | 1 | 4  | + | 276060.00 | .05 | 276059.93 | -.07 |
| 14 | 2 | 12 | 14 | 2 | 13 | + | 285377.93 | .09 | 285377.82 | -.11 |
| 5  | 0 | 5  | 4  | 0 | 4  | + | 287485.69 | .06 | 287485.71 | .02  |
| 5  | 2 | 4  | 4  | 2 | 3  | + | 291745.76 | .04 | 291745.72 | -.04 |
| 25 | 4 | 21 | 25 | 4 | 22 | + | 292690.03 | .10 | 292689.92 | -.11 |
| 5  | 4 | 2  | 4  | 4 | 1  | + | 292766.21 | .07 | 292766.10 | -.11 |
| 5  | 4 | 1  | 4  | 4 | 0  | + | 292767.26 | .07 | 292767.37 | .11  |
| 5  | 3 | 3  | 4  | 3 | 2  | + | 293049.19 | .05 | 293049.22 | .03  |
| 5  | 3 | 2  | 4  | 3 | 1  | + | 293180.78 | .05 | 293180.74 | -.04 |
| 5  | 2 | 3  | 4  | 2 | 2  | + | 296577.05 | .04 | 296577.04 | -.01 |

D<sub>2</sub> C0 — transitions identifiées (suite)

|    |   |    |    |   |     |           |     |           |      |
|----|---|----|----|---|-----|-----------|-----|-----------|------|
| 5  | 1 | 4  | 4  | 1 | 3 + | 306397.75 | .05 | 306397.94 | .19  |
| 5  | 2 | 3  | 5  | 2 | 4   | 8518.43   | *   | 8519.10   | .66  |
| 10 | 3 | 7  | 10 | 3 | 8   | 10304.37  | *   | 10304.63  | .26  |
| 11 | 3 | 8  | 11 | 3 | 9   | 17651.11  | *   | 17650.80  | .31  |
| 29 | 6 | 23 | 29 | 6 | 24  | 28618.79  | *   | 28619.06  | .26  |
| 3  | 1 | 2  | 3  | 1 | 3   | 36567.37  | *   | 36567.74  | .36  |
| 3  | 0 | 3  | 2  | 0 | 2 + | 174413.11 | *   | 174412.81 | -.29 |

\* transition exclue du calcul

TABLEAU T - 6

H D C 0 : Etat fondamental : transitions identifiées

| Transitions |           | F. calculées<br>(MHz) | Ecart<br>stat. | F. mesurées<br>(MHz) | $\Delta$<br>MHz |
|-------------|-----------|-----------------------|----------------|----------------------|-----------------|
| Niv. sup.   | Niv. inf. |                       |                |                      |                 |
| 16 4 12     | 16 4 13   | 2946.60               | .01            | 2946.67              | .07             |
| 10 3 7      | 10 3 8    | 3282.96               | .01            | 3283.09              | .13             |
| 5 2 3       | 5 2 4     | 4489.04               | .01            | 4489.08              | .04             |
| 17 4 13     | 17 4 14   | 4713.94               | .02            | 4713.90              | -.04            |
| 24 5 19     | 24 5 20   | 5018.23               | .04            | 5018.25              | .02             |
| 11 3 8      | 11 3 9    | 5702.60               | .02            | 5702.60              | .00             |
| 18 4 14     | 18 4 15   | 7322.34               | .02            | 7322.35              | .01             |
| 6 2 4       | 6 2 5     | 8922.48               | .02            | 8922.59              | .11             |
| 12 3 9      | 12 3 10   | 9412.34               | .02            | 9412.51              | .17             |
| 19 4 15     | 19 4 16   | 11074.28              | .03            | 11074.30             | .02             |
| 13 3 10     | 13 3 11 - | 14872.73              | .03            | 14872.72             | -.01            |
| 27 5 22     | 27 5 23   | 15374.53              | .06            | 15374.56             | .03             |
| 7 2 5       | 7 2 6     | 15907.41              | .03            | 15907.38             | -.03            |
| 2 1 1       | 2 1 2 -   | 16037.93              | .01            | 16037.94             | .01             |
| 20 4 16     | 20 4 17   | 16343.62              | .03            | 16343.41             | -.21            |
| 14 3 11     | 14 3 12   | 22624.62              | .03            | 22624.65             | .03             |
| 7 1 6       | 6 2 5     | 25641.40              | .08            | 25641.40             | -.00            |
| 8 2 6       | 8 2 7     | 26150.29              | .04            | 26150.16             | -.13            |
| 29 5 24     | 29 5 25 - | 29867.04              | .08            | 29867.02             | -.02            |
| 3 1 2       | 3 1 3 -   | 32072.23              | .02            | 32072.20             | -.03            |
| 15 3 12     | 15 3 13 - | 33274.81              | .04            | 33274.85             | .04             |
| 22 4 18     | 22 4 19 - | 33302.86              | .05            | 33302.92             | .06             |
| 10 2 8      | 11 1 11 + | 33989.68              | .08            | 33989.68             | .00             |
| 1 1 1       | 2 0 2 +   | 34383.76              | .04            | 34383.78             | .02             |



H D C 0 — transitions identifiées (suite)

|    |   |    |    |   |      |           |     |           |      |
|----|---|----|----|---|------|-----------|-----|-----------|------|
| 3  | 0 | 3  | 2  | 1 | 2    | 34916.34  | .04 | 34916.40  | .06  |
| 24 | 4 | 20 | 24 | 4 | 21 + | 62602.69  | .07 | 62602.70  | .01  |
| 1  | 0 | 1  | 0  | 0 | 0 -  | 64471.68  | .00 | 64471.77  | .09  |
| 17 | 3 | 14 | 17 | 3 | 15 + | 65860.23  | .05 | 65860.20  | -.03 |
| 2  | 1 | 2  | 1  | 1 | 1 +  | 123593.12 | .03 | 123593.22 | .10  |
| 2  | 0 | 2  | 1  | 0 | 1 +  | 128812.77 | .03 | 128812.86 | .09  |
| 2  | 1 | 1  | 1  | 1 | 0 +  | 134284.89 | .03 | 134284.83 | -.06 |
| 2  | 1 | 1  | 2  | 0 | 2 +  | 174014.81 | .04 | 174014.90 | .09  |
| 3  | 1 | 2  | 3  | 0 | 3 +  | 182462.99 | .04 | 182462.95 | -.04 |
| 3  | 1 | 3  | 2  | 1 | 2 +  | 185307.10 | .03 | 185307.17 | .07  |
| 14 | 2 | 12 | 14 | 2 | 13 + | 187076.29 | .08 | 187076.30 | .01  |
| 8  | 1 | 7  | 8  | 1 | 8 +  | 191450.66 | .08 | 191450.68 | .02  |
| 21 | 3 | 18 | 21 | 3 | 19 + | 192051.19 | .08 | 192051.18 | -.01 |
| 3  | 0 | 3  | 2  | 0 | 2 +  | 192893.21 | .03 | 192893.27 | .06  |
| 3  | 2 | 2  | 2  | 2 | 1 +  | 193391.78 | .03 | 193391.64 | -.14 |
| 3  | 2 | 1  | 2  | 2 | 0 +  | 193907.60 | .03 | 193907.59 | -.01 |
| 4  | 1 | 3  | 4  | 0 | 4 +  | 194169.46 | .03 | 194169.49 | .03  |
| 3  | 1 | 2  | 2  | 1 | 1 +  | 201341.40 | .03 | 201341.35 | -.05 |
| 5  | 1 | 4  | 5  | 0 | 5 +  | 209496.44 | .04 | 209496.37 | -.07 |
| 4  | 1 | 4  | 3  | 1 | 3 +  | 246924.65 | .03 | 246924.60 | -.05 |
| 7  | 1 | 6  | 7  | 0 | 7 +  | 252726.11 | .07 | 252726.14 | .03  |
| 4  | 0 | 4  | 3  | 0 | 3 +  | 256585.54 | .03 | 256585.43 | -.11 |
| 4  | 2 | 3  | 3  | 2 | 2 +  | 257748.81 | .03 | 257748.76 | -.05 |
| 4  | 3 | 2  | 3  | 3 | 1 +  | 258070.97 | .06 | 258071.00 | .03  |
| 4  | 3 | 1  | 3  | 3 | 0 +  | 258082.64 | .06 | 258082.64 | -.00 |
| 4  | 2 | 2  | 3  | 2 | 1 +  | 259034.88 | .03 | 259034.91 | .03  |
| 4  | 1 | 3  | 3  | 1 | 2 +  | 268292.01 | .03 | 268292.02 | .01  |
| 5  | 1 | 5  | 4  | 1 | 4 +  | 308418.02 | .05 | 308418.20 | .18  |
| 5  | 0 | 5  | 4  | 0 | 4 +  | 319769.78 | .05 | 319769.68 | -.10 |



HDCO — transitions identifiées (suite)

|    |   |    |    |   |     |          |   |          |       |
|----|---|----|----|---|-----|----------|---|----------|-------|
| 23 | 5 | 18 | 23 | 5 | 19  | 3330.53  | * | 3330.66  | .12   |
| 1  | 1 | 0  | 1  | 1 | 1   | 5346.19  | * | 5246.64  | .44   |
| 25 | 5 | 20 | 25 | 5 | 21  | 7418.36  | * | 7418.30  | -.06  |
| 26 | 5 | 21 | 26 | 5 | 22  | 10770.83 | * | 10769.90 | -.93  |
| 28 | 5 | 23 | 28 | 5 | 24  | 21596.32 | * | 21595.65 | .67   |
| 21 | 4 | 17 | 21 | 4 | 18  | 23579.82 | * | 23578.92 | -.90  |
| 10 | 2 | 8  | 10 | 2 | 9 + | 59071.72 | * | 59070.18 | -1.54 |

\* transition exclue du calcul

TABLEAU T - 7

 $H_2 C^{13}O$  : Transitions identifiées

| Transitions |           | F. Calculées<br>(MHz) | Ecart<br>stat. | F. mesurées<br>(MHz) | $\Delta$<br>MHz |
|-------------|-----------|-----------------------|----------------|----------------------|-----------------|
| Niv. sup.   | Niv. inf. |                       |                |                      |                 |
| 1 1 0       | 1 1 1     | 4593.08               | .00            | 4593.08              | -.00            |
| 14 3 11     | 14 3 12   | 6752.35               | .02            | 6752.31              | -.04            |
| 24 4 20     | 24 4 21   | 11691.85              | .04            | 11691.80             | -.05            |
| 8 2 6       | 8 2 7     | 13287.33              | .02            | 13287.33             | .00             |
| 2 1 1       | 2 1 2     | 13778.79              | .01            | 13778.87             | .08             |
| 16 3 13     | 16 3 14   | 14592.46              | .03            | 14592.44             | -.02            |
| 25 4 21     | 25 4 22   | 15973.30              | .05            | 15973.37             | .07             |
| 17 3 14     | 17 3 15 - | 20649.28              | .03            | 20649.27             | -.01            |
| 9 2 7       | 9 2 8 -   | 20736.27              | .02            | 20736.33             | .06             |
| 3 1 2       | 3 1 3     | 27555.64              | .01            | 27555.73             | .09             |
| 18 3 15     | 18 3 16   | 28582.40              | .03            | 28582.38             | -.02            |
| 10 2 8      | 10 2 9 -  | 30819.25              | .03            | 30819.19             | -.06            |
| 11 2 9      | 11 2 10 + | 43992.75              | .04            | 43992.77             | .02             |
| 4 1 3       | 4 1 4     | 45920.02              | .02            | 45920.06             | .04             |
| 29 4 25     | 29 4 26 + | 48708.21              | .06            | 48708.20             | -.01            |
| 21 3 18     | 21 3 19 + | 67585.82              | .06            | 67585.83             | .01             |
| 5 1 4       | 5 1 5     | 68864.53              | .03            | 68864.55             | .02             |
| 1 0 1       | 0 0 0     | 71024.80              | .00            | 71024.79             | -.01            |
| 7 1 6       | 7 1 7     | 128431.45             | .05            | 128431.39            | -.06            |
| 2 1 2       | 1 1 1 -   | 137449.99             | .02            | 137449.96            | -.03            |
| 2 0 2       | 1 0 1 -   | 141983.78             | .03            | 141983.79            | .01             |
| 2 1 1       | 1 1 0 -   | 146635.70             | .02            | 146635.76            | .06             |
| 3 1 3       | 2 1 2 +   | 206131.64             | .02            | 206131.59            | -.05            |
| 3 0 3       | 2 0 2 -   | 212811.21             | .03            | 212811.16            | -.05            |

BUS  
VILLE

$H_2 C^{13}O$  : transitions identifiées (suite)

|    |   |    |    |   |    |   |           |     |           |      |
|----|---|----|----|---|----|---|-----------|-----|-----------|------|
| 3  | 2 | 2  | 2  | 2 | 1  | - | 213037.31 | .03 | 213037.32 | .01  |
| 3  | 2 | 1  | 2  | 2 | 0  | - | 213293.60 | .03 | 213293.65 | .05  |
| 3  | 1 | 2  | 2  | 1 | 1  | - | 219908.49 | .02 | 219908.49 | -.00 |
| 4  | 1 | 4  | 3  | 1 | 3  | - | 274762.06 | .03 | 274762.08 | .02  |
| 4  | 0 | 4  | 3  | 0 | 3  | + | 283441.82 | .04 | 283441.83 | .01  |
| 4  | 2 | 3  | 3  | 2 | 2  | + | 283992.43 | .04 | 283992.51 | .08  |
| 4  | 3 | 2  | 3  | 3 | 1  | + | 284117.36 | .04 | 284117.45 | .09  |
| 4  | 3 | 1  | 3  | 3 | 0  | + | 284120.71 | .04 | 284120.62 | -.09 |
| 4  | 2 | 2  | 3  | 2 | 1  | + | 284632.52 | .04 | 284632.42 | -.10 |
| 7  | 2 | 5  | 7  | 2 | 6  |   | 8012.20   | *   | 8012.56   | .36  |
| 15 | 3 | 12 | 15 | 3 | 13 |   | 10063.29  | *   | 10063.82  | .52  |
| 26 | 4 | 22 | 26 | 4 | 23 |   | 21518.22  | *   | 21518.47  | .24  |

\* transition exclue du calcul



TABLEAU T - 8

 $D_2 C^{13} O$  : transitions identifiées

| Transitions |   |    |           |   |      | F. calculées<br>(MHz) | Ecart<br>stat. | F. mesurées<br>(MHz) | $\Delta$<br>MHz |
|-------------|---|----|-----------|---|------|-----------------------|----------------|----------------------|-----------------|
| Niv. sup.   |   |    | Niv. inf. |   |      |                       |                |                      |                 |
| 3           | 1 | 3  | 2         | 1 | 2 +  | 163654.52             | .05            | 163654.52            | .00             |
| 2           | 1 | 2  | 1         | 1 | 1 +  | 109199.15             | .04            | 109199.14            | -.01            |
| 4           | 1 | 3  | 4         | 1 | 4 +  | 59039.38              | .12            | 59039.35             | -.03            |
| 9           | 2 | 7  | 9         | 2 | 8 +  | 67337.11              | .12            | 67337.18             | .07             |
| 11          | 3 | 8  | 11        | 3 | 9 +  | 16015.37              | .08            | 16015.43             | .06             |
| 5           | 3 | 2  | 4         | 3 | 1 +  | 288555.17             | .08            | 288555.10            | -.07            |
| 5           | 1 | 5  | 4         | 1 | 4 +  | 272027.43             | .08            | 272027.38            | -.05            |
| 4           | 2 | 2  | 3         | 2 | 1 +  | 232306.42             | .04            | 232306.41            | -.01            |
| 3           | 0 | 3  | 2         | 0 | 2 +  | 171737.67             | .05            | 171737.58            | -.09            |
| 3           | 2 | 2  | 2         | 2 | 1 +  | 172647.03             | .05            | 172647.11            | .08             |
| 3           | 2 | 1  | 2         | 2 | 0 +  | 173571.40             | .05            | 173571.43            | .03             |
| 4           | 2 | 2  | 3         | 2 | 1 +  | 232306.42             | .04            | 232306.41            | -.01            |
| 4           | 2 | 3  | 3         | 2 | 2 +  | 230011.14             | .04            | 230010.93            | -.21            |
| 2           | 1 | 1  | 1         | 1 | 0 +  | 121015.98             | .04            | 121016.04            | .06             |
| 3           | 1 | 2  | 2         | 1 | 1 +  | 181372.82             | .05            | 181372.77            | -.05            |
| 7           | 2 | 5  | 7         | 2 | 6 -  | 27641.22              | .08            | 27641.05             | -.17            |
| 6           | 2 | 4  | 6         | 2 | 5    | 15714.15              | .06            | 15714.25             | .10             |
| 1           | 0 | 1  | 0         | 0 | 0 -  | 57555.65              | .00            | 57555.62             | -.03            |
| 4           | 0 | 4  | 3         | 0 | 3 +  | 227914.91             | .05            | 227915.10            | .19             |
| 5           | 0 | 5  | 4         | 0 | 4 +  | 283225.20             | .08            | 283225.32            | .12             |
| 5           | 2 | 4  | 4         | 2 | 3 +  | 287217.07             | .06            | 287216.89            | -.18            |
| 5           | 3 | 3  | 4         | 3 | 2 +  | 288436.32             | .08            | 288436.52            | .20             |
| 17          | 4 | 13 | 17        | 4 | 14 + | 20827.77              | .12            | 20827.71             | -.06            |
| 22          | 5 | 17 | 22        | 5 | 18 + | 15356.55              | .13            | 15356.57             | .02             |



$D_2 C^{13}O$  — transitions identifiées (suite)

|    |   |    |    |   |      |           |     |           |       |
|----|---|----|----|---|------|-----------|-----|-----------|-------|
| 23 | 5 | 18 | 23 | 5 | 19 + | 23155.98  | .13 | 23155.98  | -.00  |
| 5  | 2 | 3  | 5  | 2 | 4    | 7978.89   | *   | 7979.24   | .34   |
| 16 | 4 | 12 | 16 | 4 | 13 + | 13239.91  | *   | 13238.21  | -1.70 |
| 2  | 1 | 1  | 2  | 1 | 2    | 17725.50  | *   | 17726.10  | .60   |
| 12 | 3 | 9  | 12 | 3 | 10 + | 25999.07  | *   | 25999.86  | .78   |
| 3  | 1 | 2  | 3  | 1 | 3    | 35443.80  | *   | 35444.20  | .40   |
| 13 | 3 | 10 | 13 | 3 | 11   | 40208.27  | *   | 40210.36  | 2.09  |
| 5  | 4 | 2  | 4  | 4 | 1 +  | 288166.04 | *   | 288167.16 | 1.11  |
| 5  | 4 | 1  | 4  | 4 | 0 +  | 288166.96 | *   | 288167.16 | .19   |

\* transition exclue du calcul



TABLEAU T - 9

HDC<sup>13</sup>O : Transitions identifiées

| Transitions |   |   |           |   |     | F. calculées<br>(MHz) | Ecart<br>stat. | F. mesurées<br>(MHz) | Δ<br>MHz |
|-------------|---|---|-----------|---|-----|-----------------------|----------------|----------------------|----------|
| Niv. sup.   |   |   | Niv. inf. |   |     |                       |                |                      |          |
| 7           | 2 | 5 | 7         | 2 | 6 + | 14800.91              | .17            | 14800.94             | .03      |
| 2           | 1 | 1 | 2         | 1 | 2 + | 15465.22              | .11            | 15465.30             | .08      |
| 3           | 1 | 2 | 3         | 1 | 3 + | 30927.23              | .15            | 30927.22             | -.01     |
| 1           | 0 | 1 | 0         | 0 | 0 + | 63226.83              | .00            | 63226.96             | .13      |
| 2           | 1 | 2 | 1         | 1 | 1 + | 121294.30             | .08            | 121294.32            | .02      |
| 2           | 0 | 2 | 1         | 0 | 1 + | 126332.26             | .07            | 126332.29            | .03      |
| 2           | 1 | 1 | 1         | 1 | 0 + | 131604.28             | .08            | 131604.29            | .01      |
| 3           | 0 | 3 | 2         | 0 | 2 + | 189195.35             | .07            | 189195.34            | -.01     |
| 3           | 2 | 2 | 2         | 2 | 1 + | 189657.21             | .07            | 189656.98            | -.23     |
| 3           | 2 | 1 | 2         | 2 | 0 + | 190136.44             | .07            | 190136.63            | .19      |
| 3           | 1 | 2 | 2         | 1 | 1 + | 197326.58             | .07            | 197326.56            | -.02     |
| 4           | 0 | 4 | 3         | 0 | 3 + | 251697.44             | .12            | 251697.72            | .28      |
| 4           | 2 | 3 | 3         | 2 | 2 + | 252777.12             | .08            | 252776.95            | -.17     |
| 4           | 3 | 2 | 3         | 3 | 1 + | 253074.12             | .12            | 253074.37            | .25      |
| 4           | 3 | 1 | 3         | 3 | 0 + | 253084.56             | .12            | 253084.50            | -.06     |
| 4           | 2 | 2 | 3         | 2 | 1 + | 253972.19             | .12            | 253971.99            | -.20     |
| 4           | 1 | 3 | 3         | 1 | 2 + | 262950.64             | .15            | 262950.56            | -.08     |

TABLEAU T - 10

 $H_2 C O^{18}$  : Transitions identifiées

| Transitions |   |    |           |   |      | F. calculées<br>(MHz) | Ecart<br>stat. | F. mesurées<br>(MHz) | $\Delta$<br>MHz |
|-------------|---|----|-----------|---|------|-----------------------|----------------|----------------------|-----------------|
| Niv. sup.   |   |    | Niv. inf. |   |      |                       |                |                      |                 |
| 2           | 1 | 1  | 2         | 1 | 2 -  | 13165.93              | .02            | 13166.04             | .11             |
| 3           | 1 | 2  | 3         | 1 | 3 -  | 26330.08              | .04            | 26330.16             | .08             |
| 4           | 1 | 3  | 4         | 1 | 4 +  | 43878.03              | .07            | 43878.07             | .04             |
| 5           | 1 | 4  | 5         | 1 | 5 +  | 65803.24              | .10            | 65803.15             | -.09            |
| 10          | 2 | 8  | 10        | 2 | 9 -  | 28120.11              | .11            | 28120.07             | -.04            |
| 18          | 3 | 15 | 18        | 3 | 16 - | 24901.64              | .07            | 24901.87             | .23             |
| 19          | 3 | 16 | 19        | 3 | 17 + | 33824.42              | .11            | 33824.28             | -.14            |
| 3           | 0 | 3  | 2         | 0 | 2 +  | 208006.40             | .06            | 208006.44            | .04             |
| 3           | 2 | 2  | 2         | 2 | 1 +  | 208211.44             | .06            | 208211.42            | -.02            |
| 3           | 2 | 1  | 2         | 2 | 0 +  | 208444.71             | .06            | 208444.63            | -.08            |
| 3           | 1 | 2  | 2         | 1 | 1 +  | 214778.40             | .06            | 214778.36            | -.04            |
| 4           | 0 | 4  | 3         | 0 | 3 +  | 277062.65             | .09            | 277062.58            | -.07            |
| 4           | 2 | 3  | 3         | 2 | 2 +  | 277562.86             | .05            | 277562.78            | -.08            |
| 4           | 3 | 2  | 3         | 3 | 1 +  | 277675.17             | .08            | 277675.36            | .19             |
| 4           | 3 | 1  | 3         | 3 | 0 +  | 277678.07             | .08            | 277677.99            | -.08            |
| 4           | 2 | 2  | 3         | 2 | 1 +  | 278145.50             | .05            | 278145.36            | -.14            |
| 4           | 1 | 3  | 3         | 1 | 2 +  | 286293.75             | .07            | 286293.96            | .21             |
| 2           | 0 | 2  | 1         | 0 | 1 +  | 138770.81             | .07            | 138770.90            | .09             |
| 1           | 1 | 0  | 1         | 1 | 1    | 4388.78               | .01            | 4388.85              | .07             |
| 8           | 2 | 6  | 8         | 2 | 7    | 12106.93              | .06            | 12106.88             | -.05            |
| 16          | 3 | 13 | 16        | 3 | 14   | 12688.63              | *              | 12689.72             | 1.08            |
| 17          | 3 | 14 | 17        | 3 | 15   | 17971.03              | *              | 17971.00             | -.03            |
| 9           | 2 | 7  | 9         | 2 | 8 -  | 18905.42              | *              | 18905.54             | .11             |
| 1           | 0 | 1  | 0         | 0 | 0    | 69415.39              | *              | 69416.80             | 1.40            |

\* Transition exclue du calcul.

TABLEAU T - 11

 $D_2 C O^{18}$  : Transitions identifiées

| Transitions |   |   |           |   |     | F. calculées<br>(MHz) | Ecart<br>stat. | F. mesurées<br>(MHz) | $\Delta$<br>MHz |
|-------------|---|---|-----------|---|-----|-----------------------|----------------|----------------------|-----------------|
| Niv. sup.   |   |   | Niv. inf. |   |     |                       |                |                      |                 |
| 2           | 1 | 1 | 2         | 1 | 2 - | 16591.24              | .04            | 16591.21             | -.03            |
| 3           | 1 | 2 | 3         | 1 | 3   | 33176.44              | .06            | 33176.46             | .02             |
| 3           | 0 | 3 | 2         | 0 | 2 + | 166168.27             | .05            | 166168.32            | .05             |
| 3           | 1 | 2 | 2         | 1 | 1 + | 175135.36             | .05            | 175135.34            | -.02            |
| 4           | 2 | 3 | 3         | 2 | 2 + | 222449.88             | .06            | 222449.92            | .04             |
| 4           | 2 | 2 | 3         | 2 | 1 + | 224446.90             | .04            | 224446.82            | -.08            |
| 5           | 0 | 5 | 4         | 0 | 4 + | 274323.91             | .07            | 274323.90            | -.01            |
| 5           | 2 | 3 | 4         | 2 | 2 + | 281750.01             | .06            | 281750.05            | .04             |
| 5           | 1 | 4 | 4         | 1 | 3 + | 291159.03             | .07            | 291159.01            | -.02            |
| 1           | 0 | 1 | 0         | 0 | 0   | 55658.80              | *              | 55660.80             | 2.00            |

\* transition exclue du calcul.



TABLEAU T - 12

 $H_2CO$  Etat excité  $\nu_s$  - transitions identifiées

| Transitions<br>Niv. sup.    Niv. inf. |      | F. mesurée | F. calculée (1) | F. corrigée | F. calculée (2) | $\Delta$ (2)<br>Coriolis |
|---------------------------------------|------|------------|-----------------|-------------|-----------------|--------------------------|
| 7255                                  | 7265 | 8061.76    | 8093.58         | 8094.30     | 8093.39         | -1088                    |
| 8265                                  | 8275 | 13350.90   | 13405.29        | 13407.36    | 13433.92        | -1785                    |
| 2115                                  | 2125 | 14906.29   | 14919.15        | 14918.95    | 14919.11        | +58                      |
| 9275                                  | 9285 | 20794.23   | 20880.80        | 20886.92    | * 20988.96      | -2746                    |
| 3125                                  | 3135 | 29811.20   | 29838.25        | 29838.02    | 29837.86        | +116                     |
| 4135                                  | 4145 | 49679.16   | 49728.31        | 49727.16    | 49727.27        | +194                     |
| 1015                                  | 5    | 72727.25   | 72725.13        | 72727.55    | 72727.46        | 0                        |
| 2125                                  | 1115 | 140463.45  | 140464.74       | 140466.72   | 140475.13       | -26                      |
| 2025                                  | 1015 | 145391.86  | 145387.37       | 145394.05   | 145390.64       | +10                      |
| 2115                                  | 1105 | 150400.84  | 150410.91       | 150412.72   | 150421.23       | +12                      |
| 3135                                  | 2125 | 210657.41  | 210664.56       | 210665.88   | 210673.06       | -33                      |
| 3035                                  | 2025 | 217922.76  | 217923.85       | 217930.00   | 217925.33       | +36                      |
| 3225                                  | 2215 | 218056.19  | 218104.65       | 218095.34   | * 218147.12     | -35                      |
| 3215                                  | 2205 | 218314.39  | 218363.79       | 218354.44   | * 218405.57     | -70                      |
| 3125                                  | 2115 | 225562.06  | 225583.66       | 225584.69   | 225591.82       | +25                      |
| 4145                                  | 3135 | 280806.77  | 280826.15       | 280824.71   | 280824.19       | -33                      |
| 4045                                  | 3035 | 290262.21  | 290272.00       | 290279.18   | 290267.64       | +92                      |
| 4135                                  | 3125 | 300675.33  | 300716.21       | 300714.45   | 300713.60       | +46                      |

\* transitions exclues du calcul

(1) micro onde

(2) micro onde et infra rouge ( Ga et  $\Delta$  bloqués) $\Delta$  Coriolis = F mesurée - F rotateur indépendant.

TABLEAU T - 13

 $H_2CO$  Etat excité  $\nu_6$  - transitions identifiées

| Transitions |           | F. mesurée | F. calculée (1) | F. corrigée | F. calculée (2) | $\Delta$ (2)<br>Coriolis |
|-------------|-----------|------------|-----------------|-------------|-----------------|--------------------------|
| Niv. sup.   | Niv. inf. |            |                 |             |                 |                          |
| 7256        | 7266      | 8519.30    | 8553.37         | 8551.74     | 8552.29         | 1450                     |
| 2116        | 2126      | 12707.83   | 12720.51        | 12720.49    | 12720.47        | 58                       |
| 8266        | 8276      | 14114.78   | 14172.69        | 14171.74    | 14164.35        | 2380                     |
| 9276        | 9286      | 21999.90   | 22092.58        | 22092.59    | * 22064.80      | 3662                     |
| 3126        | 3136      | 25414.56   | 25440.87        | 25441.38    | 25440.44        | 115                      |
| 4136        | 4146      | 42353.52   | 42398.82        | 42401.52    | 42397.51        | 193                      |
| 5146        | 5156      | 63503.40   | 63587.74        | 63581.55    | 63585.10        | 285                      |
| 1016        | 6         | 72492.56   | 72491.40        | 72492.86    | 72495.52        | 0                        |
| 2126        | 1116      | 140752.63  | 140755.05       | 140755.90   | 140757.62       | -12                      |
| 2026        | 1016      | 144916.70  | 144916.18       | 144918.89   | 144922.84       | -11                      |
| 2116        | 1106      | 149224.50  | 149235.45       | 149236.38   | 149237.95       | +26                      |
| 3136        | 2126      | 211081.28  | 211087.73       | 211089.75   | 211093.76       | -26                      |
| 3036        | 2026      | 217204.59  | 217207.83       | 217211.83   | 217213.88       | -46                      |
| 3226        | 2216      | 217491.47  | 217537.36       | 217530.62   | 217520.42       | 34                       |
| 3216        | 2206      | 217764.37  | 217811.33       | 217804.42   | 217794.51       | 81                       |
| 3126        | 2116      | 223788.25  | 223808.09       | 223810.88   | 223813.73       | 32                       |
| 4146        | 3136      | 281353.55  | 281367.65       | 281371.49   | 281379.65       | -48                      |
| 4046        | 3036      | 289288.76  | 289300.44       | 289305.73   | 289301.18       | -114                     |
| 4236        | 3226      | 289915.82  | 289981.56       | 289975.63   | 289972.39       | +34                      |
| 4226        | 3216      | 290597.49  | 290665.69       | 290659.63   | 290656.79       | 155                      |
| 4136        | 3126      | 298292.15  | 298325.60       | 298331.27   | 298336.71       | 28                       |

\* transitions exclues du calcul

(1) micro onde

(2) micro onde et infra rouge (Ga et  $\Delta$  bloqués) $\Delta$  Coriolis = F mesurée - F rotateur indépendant.

TABLEAU T - 14

D<sub>2</sub> CO Etat excité  $\nu_5$  - transitions identifiées

| Transitions |           | F mesurées<br>(MHz) | F corrigées<br>(MHz) | F calculées<br>(1) | F calculées<br>(2) | $\Delta$ coriolis<br>(2) |
|-------------|-----------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| Niv. sup.   | Niv. inf. |                     |                      |                    |                    |                          |
| 7255        | 7265      | 28120.39            | 28169.05             | 28164.81           | 28138.70           | 3585                     |
| 3125        | 3135      | 37749.35            | 37764.47             | 37764.98           | 37765.07           | -211                     |
| 1015        | 5         | 58379.65            | 58379.65             | 58377.38           | 58378.25           | 0                        |
| 4135        | 4145      | 62883.51            | 62912.32             | 62913.09           | 62913.03           | -343                     |
| 2125        | 1115      | 110448.15           | 110449.99            | 110452.62          | 110457.40          | +31                      |
| 2025        | 1015      | 116524.33           | 116525.74            | 116521.42          | 116522.91          | +34                      |
| 2115        | 1105      | 123033.37           | 123039.89            | 123042.68          | 123047.53          | -40                      |
| 3135        | 2125      | 165531.85           | 165535.68            | 165540.50          | 165545.09          | +70                      |
| 3035        | 2025      | 174202.77           | 174207.30            | 174200.78          | 174202.47          | +134                     |
| 3225        | 2215      | 175070.01           | 175090.59            | 175090.00          | *175110.80         | -44                      |
| 3215        | 2205      | 175969.23           | 175991.08            | *176027.46         | *176046.96         | -155                     |
| 3125        | 2115      | 184403.27           | 184416.49            | 184420.48          | 184425.04          | -35                      |
| 4145        | 3135      | 220454.79           | 220465.08            | 220469.84          | 220471.15          | +134                     |
| 4045        | 3035      | 231192.94           | 231203.31            | 231194.64          | 231195.81          | +329                     |
| 4235        | 3225      | 233208.13           | 233240.45            | *233288.64         | *233306.15         | +2                       |
| 4325        | 3315      | 233660.51           | 233720.09            | *233842.74         | *233899.47         | -128                     |
| 4315        | 3305      | 233693.42           | 233753.12            | *233875.62         | *233932.46         | -138                     |
| 4225        | 3215      | 235533.37           | 235569.06            | *235618.41         | *235632.65         | -318                     |
| 5155        | 4145      | 275175.59           | 275194.60            | 275200.19          | 275194.03          | +228                     |
| 5055        | 4045      | 287302.59           | 287322.20            | 287312.77          | 287312.00          | +632                     |
| 5245        | 4235      | 291236.50           | 291284.65            | *291346.01         | *291351.65         | +56                      |
| 5335        | 4325      | 292423.94           | 292507.19            | *292679.70         | *292578.05         | -161                     |
| 5235        | 4225      | 295830.38           | 295885.77            | *295947.99         | *295947.59         | -559                     |
| 5145        | 4135      | 306515.12           | 306555.14            | 306561.36          | 306555.19          | +84                      |

$D_2 CO$  Etat excité  $\nu_s$  - transitions identifiées (suite)

|      |      |          |          |          |          |       |
|------|------|----------|----------|----------|----------|-------|
| 5235 | 5245 | 8088.87  | 8104.09  | 8101.03  | 8093.15  | -1097 |
| 6245 | 6255 | 15955.40 | 15982.81 | 15981.10 | 15963.58 | -2097 |
| 2115 | 2125 | 18878.14 | 18884.99 | 18884.87 | 18885.13 | -107  |

\* transitions exclues du calcul

(1) micro onde

(2) micro onde et infra rouge ( $G_a$  et  $\Delta$  "bloqués")

$\Delta$  coriolis =  $F$  mesurée -  $F$  rotateur indépendant



TABLEAU T - 15

D<sub>2</sub> CO Etat excité  $\nu_6$  - transitions identifiées

| Transitions |          | F mesurées<br>(MHz) | F corrigées<br>(MHz) | F calculées<br>(1) | F calculées<br>(2) | $\Delta$ coriolis<br>(2) |
|-------------|----------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| Niv. sup.   | Niv. inf |                     |                      |                    |                    |                          |
| 5236        | 5246     | 8114.15             | 8126.31              | 8130.29            | 8127.61            | +965                     |
| 6246        | 6256     | 15950.29            | 15975.99             | 15978.17           | 15971.36           | +1842                    |
| 2116        | 2126     | 16660.01            | 16616.74             | 16618.47           | 16619.21           | -106                     |
| 3126        | 3136     | 33214.74            | 33229.86             | 33231.12           | 33232.45           | -214                     |
| 4136        | 4146     | 55324.43            | 55353.24             | 55352.33           | 55354.46           | -364                     |
| 1016        | 6        | 58111.94            | 58112.15             | 58112.87           | 58114.83           | 0                        |
| 2126        | 1116     | 110690.24           | 110692.08            | 110693.33          | 110693.94          | +39                      |
| 2026        | 1016     | 115987.12           | 115989.33            | 115990.59          | 115994.02          | -28                      |
| 2116        | 1106     | 121763.87           | 121770.39            | 121772.38          | 121773.45          | -32                      |
| 3136        | 2126     | 165886.56           | 165891.39            | 165892.58          | 165894.69          | +41                      |
| 3036        | 2026     | 173396.22           | 173400.75            | 173400.89          | 173404.80          | -114                     |
| 3226        | 2216     | 174352.37           | 174372.95            | 174374.65          | 174364.56          | +20                      |
| 3216        | 2206     | 175294.30           | 175316.15            | 175318.48          | 175308.12          | +135                     |
| 3126        | 2116     | 182490.75           | 182503.97            | 182505.22          | 182507.94          | -67                      |
| 4146        | 3136     | 220912.45           | 220922.74            | 220923.84          | 220928.79          | +21                      |
| 4046        | 3036     | 230117.75           | 230128.12            | 230125.42          | 230128.38          | -272                     |
| 4236        | 3226     | 232268.29           | 232300.60            | 232301.71          | 232294.30          | -4                       |
| 4326        | 3316     | 232954.80           | 233014.38            | 233015.62          | *232974.89         | +114                     |
| 4316        | 3306     | 232992.59           | 233052.29            | 233053.36          | *233012.60         | +123                     |
| 4226        | 3216     | 234605.00           | 234640.69            | 234642.86          | 234634.76          | +278                     |
| 5156        | 4146     | 275725.75           | 275744.76            | 275745.56          | 275754.86          | -22                      |
| 5056        | 4046     | 285972.44           | 285992.05            | 285984.91          | 285985.32          | -521                     |
| 5246        | 4236     | 290012.14           | 290060.29            | 290059.76          | 290060.11          | -53                      |
| 5426        | 4416     | 291173.80           | 291302.58            | 291300.72          | +291219.20         | +184                     |

BUS  
VILLE

D<sub>2</sub> CO Etat excité  $\nu_6$  - transitions identifiées (suite)

|      |      |           |           |           |            |       |
|------|------|-----------|-----------|-----------|------------|-------|
| 5416 | 4406 | 291174.80 | 291303.58 | 291301.18 | *291219.81 | +184  |
| 5336 | 4326 | 291347.69 | 291430.94 | 291430.54 | *291388.98 | +151  |
| 5326 | 4316 | 291479.53 | 291563.21 | 291562.27 | *291520.63 | +182  |
| 5236 | 4226 | 294612.37 | 294667.76 | 294668.39 | *294667.09 | +487  |
| 7256 | 7266 | 27978.38  | 28027.04  | 28022.96  | 28006.23   | +3100 |

\* transitions exclues du calcul

(1) micro onde

(2) micro onde et infra rouge (Ga et  $\Delta$  "bloqués")

$\Delta$  coriolis = F<sub>mesurée</sub> - F<sub>rotateur indépendant</sub>



TABLEAU T - 16

H D C 0 Etat excité 1 - transitions identifiées

| Transitions |           | F mesurée | F corrigée | F calculée (1) |
|-------------|-----------|-----------|------------|----------------|
| Niv. sup.   | Niv. inf. |           |            |                |
| 2 1 1       | 2 1 2     | 14641.10  | 14653.07   | 14654.24       |
| 3 1 2       | 3 1 3     | 29282.28  | 29307.87   | 29309.06       |
| 4 1 3       | 4 1 4     | 48793.15  | 48839.45   | 48838.69       |
| 1 0 1       | 0 0 0     | 64146.43  | 64146.67   | 64149.75       |
| 2 1 2       | 1 1 1     | 123431.42 | 123432.18  | 123431.90      |
| 2 0 2       | 1 0 1     | 128153.74 | 128155.37  | 128157.64      |
| 2 1 1       | 1 1 0     | 133192.50 | 133201.92  | 133201.86      |
| 3 1 3       | 2 1 2     | 185039.39 | 185043.01  | 185041.84      |
| 3 0 3       | 2 0 2     | 191884.17 | 191890.72  | 191882.24      |
| 3 2 2       | 2 2 1     | 192450.76 | 192474.62  | 192458.66      |
| 3 2 1       | 2 2 0     | 193098.19 | 193123.50  | 193109.67      |
| 3 1 2       | 2 1 1     | 199680.40 | 199697.65  | 199696.66      |
| 4 1 4       | 3 1 3     | 246523.29 | 246532.73  | 246529.67      |
| 4 0 4       | 3 0 3     | 255163.28 | 255175.34  | 255186.12      |
| 4 2 3       | 3 2 2     | 256341.27 | 256378.68  | 256377.60      |
| 4 2 2       | 3 2 1     | 257952.94 | 257994.13  | 257998.77      |
| 4 1 3       | 3 1 2     | 266034.30 | 266064.44  | 266059.30      |
| 4 3 2       | 3 3 1     | 257225.61 | 257294.74  | * 257261.42    |
| 4 3 1       | 3 3 0     | 257312.43 | 257381.64  | * 257347.10    |

\* Transitions exclues du calcul

(1) micro onde



TABLEAU T - 17

H D C 0 Etat excité 2 - transitions identifiées

| Transitions |           | F mesurée | F corrigée | F calculée (1) |
|-------------|-----------|-----------|------------|----------------|
| Niv. sup.   | Niv. inf. |           |            |                |
| 2 1 1       | 2 1 2     | 14562.31  | 14574.28   | 14581.76       |
| 3 1 2       | 3 1 3     | 29114.71  | 29140.30   | 29149.41       |
| 4 1 3       | 4 1 4     | 48453.26  | 48499.56   | 48491.20       |
| 1 0 1       | 0 0 0     | 64497.52  | 64497.76   | 64494.89       |
| 2 1 2       | 1 1 1     | 124112.35 | 124113.11  | 124111.54      |
| 2 0 2       | 1 0 1     | 128930.64 | 128932.27  | 128927.19      |
| 2 1 1       | 1 1 0     | 133821.44 | 133830.16  | 133833.17      |
| 3 1 3       | 2 1 2     | 186068.88 | 186072.50  | 186077.35      |
| 3 0 3       | 2 0 2     | 193233.55 | 193238.78  | 193234.33      |
| 3 2 1       | 2 2 0     | 193686.48 | 193711.79  | * 193725.26    |
| 4 0 4       | 3 0 3     | 257340.43 | 257352.49  | 257353.03      |
| 4 2 3       | 3 2 2     | 257755.55 | 257792.96  | 257791.31      |
| 4 2 2       | 3 2 1     | 258584.43 | 258626.02  | 258625.47      |
| 4 3 1       | 3 3 0     | 257952.94 | 258022.15  | * 257935.52    |
| 4 1 3       | 3 1 2     | 267262.32 | 267292.45  | 267296.35      |

\* Transitions exclues du calcul

(1) micro onde



\_\_\_\_\_

- (1) J. BELLET Cours de D.E.A. de physique moléculaire, Lille (1970)
- (2) C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW Microwave Spectroscopy  
Mc Graw Hill New York (1955)
- (3) D.J.E. INGRAM Spectroscopic at Radio and Microwave Frequency Butter Worths  
London (1955)
- (4) J.E. WOLLRAB Rotational Spectra and Molecular Structure Academic Press New York  
(1967)
- (5) E. HORWATH Custom microwave component, Box 75  
Longwood Florida
- (6) A. DELDALLE Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Faculté des Sciences de Lille (1969)
- (7) Y. WACHE Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Faculté des Sciences de Lille (1966)
- (8) D. DANGOISSE Rapport de D.E.A., Université des Sciences et Techniques de Lille  
(1970)
- (9) A. MOÏSES Rapport de D.E.A., Faculté des Sciences de Lille (1965)
- (10) C. SAMSON Thèse de docteur ingénieur - Faculté des Sciences de Lille (1965)
- (11) A. BAUER Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle - Faculté des Sciences de Lille (1965)
- (12) L.E. SNYDER, T.H. EDWARDS J. Mol. Spect. 31, 347, (1969)
- (13) E.B. WILSON J.R. J. Chem. Phys. 4, 313, (1936)

- (14) C. SAMSON Thèse de doctorat - Université  
des Sciences et Techniques de  
Lille (1971)
- (15) E. WILLEMOT Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle - Université  
des Sciences et Techniques de  
Lille (1972)
- (16) R. WERTHEIMER Cours de D.E.A. de physique molé-  
laire Lille (1971)
- (17) H.H. NIELSEN Rev. Mod. Phys. 23, 90, (1951)
- (18) T. OKA et Y. MORINO J. Phys. Soc. Japan 16, 1235, (1961)
- (19) L. HENRY Thèse de doctorat - Faculté des  
Sciences de Paris (1965)
- (20) J.K. BRAGG, A.H. STRANDBERG Phys. Rev. 75, 1775 L, (1949)
- (21) T. OKA, K. TAKAGI, Y. MORINO J. Mol. Spect. 14, 27, (1964)
- (22) T. YAJIMA, K. SHIMODA J. Phys. Soc. Japan 15, 1668, (1960)
- (23) M. TAKAMI J. Phys. Soc. Japan. 24, 372,  
(1968)
- (24) K. KONDO, T. OKA J. Phys. Soc. Japan 15, 307, (1960)
- (25) T. NAKAGAWA, Y. MORINO J. Mol. Spect. 38, 84-106, (1971)
- (26) T. OKA, Y. MORINO J. Phys. Soc. Japan 14, 1235, (1961)
- (27) V.A. JOB, V. SETHURAMAN, K.K. INNES  
J. Mol. Spect. 30, 365-425, (1969)
- (28) P. THADDENS, L.C. KOISCHER, J.H.N. COUBSER  
J. Chem. Phys. 40, 257, (1964)
- (29) J.K.G. WATSON J. Chem. Phys. 45, 1360, (1966),  
46, 1935, (1967)
- (30) T. OKA, H. HIRAKAWA, K. SHIMODA  
J. Phys. Soc. Japan 15, 2266, (1960)

- (31) W.H. KIRCHHOFF, F.J. LOVAS, D.R. JOHNSON  
Critical Review of Microwave  
Spectra National Bureau of Stan-  
dards
- (32) K. TAKAGI, T. OKA  
J. Phys. Soc. Japan 18, 1174, (1963)
- (33) C.H. TOWNES *et* A.L. SCHALOW  
Microwave Spectroscopy Mc Graw Hill  
New York (1965) p. 104
- (34) J.K.G. WATSON  
J. Mol. Phys. 15, 479, (1968).

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

|                                                                                                                           | page |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| INTRODUCTION                                                                                                              | 1    |
| CHAPITRE I : MESURE DU SPECTRE DE ROTATION                                                                                | 3    |
| A. - Les mesures en haute fréquence                                                                                       | 5    |
| I. - Spectromètre vidéo                                                                                                   | 5    |
| II. - Spectromètre à échantillonnage                                                                                      | 6    |
| III. - Spectromètre à double modulation                                                                                   | 7    |
| IV. - Spectromètre à effet Stark                                                                                          | 8    |
| B. - Les mesures en basse fréquence                                                                                       | 9    |
| C. - Mesures de fréquences                                                                                                | 9    |
| D. - Corps utilisés                                                                                                       | 10   |
| CHAPITRE II : ETUDE THEORIQUE                                                                                             | 17   |
| A. - Le hamiltonien                                                                                                       | 19   |
| B. - Etude de la résonance de Coriolis                                                                                    | 20   |
| I. - Hamiltonien d'ordre zéro                                                                                             | 20   |
| II. - Termes de perturbation                                                                                              | 20   |
| C. - Application aux molécules de symétrie $C_s$ et $C_{2v}$ , détermination des éléments des matrices de couplage        | 23   |
| D. - Calculs des éléments de matrice de couplage                                                                          | 25   |
| E. - Factorisation de la matrice du hamiltonien                                                                           | 31   |
| CHAPITRE III : ETUDE DES ETATS FONDAMENTAUX DU FORMALDEHYDE ET DE SES SUBSTITUTIONS ISOTOPIQUES EN D, $C^{13}$ , $O^{18}$ | 47   |
| A. - Etude des molécules $H_2CO$ , $D_2CO$ , $HDCO$ dans leur état fondamental                                            | 49   |

|                                                                                                                                  | page |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| B. - Etude des isotopes en $C^{13}$ et $O^{18}$ des molécules $H_2CO$ , $D_2CO$ et $HDCO$                                        | 58   |
| C. - Conclusion                                                                                                                  | 59   |
| CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE DES ETATS VIBRATIONNELS EXCITES EN RESONANCE DU FORMALDEHYDE ET DE SES SUBSTITUTIONS DEUTEREES | 60   |
| A. - Identification des spectres de $\nu_5$ et $\nu_6$                                                                           | 64   |
| B. - Etude des états excités $\nu_3$ des molécules $H_2CO$ et $D_2CO$                                                            | 84   |
| CHAPITRE V : ETUDE NUMERIQUE ET RESULTATS                                                                                        | 89   |
| A. - Traitement approché - méthode de perturbation                                                                               | 91   |
| B. - Méthode de diagonalisation directe                                                                                          | 92   |
| C. - Résultats numériques                                                                                                        | 97   |
| CONCLUSION                                                                                                                       | 108  |
| TABLEAUX                                                                                                                         |      |
| Tableau T - 1 $H_2CO$ , $H_2C^{13}O$ , $H_2CO^{18}$ paramètres                                                                   | 110  |
| Tableau T - 2 $D_2CO$ , $D_2C^{13}O$ , $D_2CO^{18}$ paramètres                                                                   | 111  |
| Tableau T - 3 $HDCO$ , $HDC^{13}O$ paramètres                                                                                    | 112  |
| Tableau T - 4 $H_2CO$ Transitions identifiées                                                                                    | 113  |
| Tableau T - 5 $D_2CO$ Transitions identifiées                                                                                    | 117  |
| Tableau T - 6 $HDCO$ Transitions identifiées                                                                                     | 120  |
| Tableau T - 7 $H_2C^{13}O$ Transitions identifiées                                                                               | 123  |
| Tableau T - 8 $D_2CO^{13}$ Transitions identifiées                                                                               | 125  |
| Tableau T - 9 $HDC^{13}O$ Transitions identifiées                                                                                | 127  |
| Tableau T - 10 $H_2CO^{18}$ Transitions identifiées                                                                              | 128  |
| Tableau T - 11 $D_2CO^{18}$ Transitions identifiées                                                                              | 129  |

|                                                                              | page |
|------------------------------------------------------------------------------|------|
| Tableau T - 12 $\text{H}_2\text{CO}$ Etat $\nu_5$<br>Transitions identifiées | 130  |
| Tableau T - 13 $\text{H}_2\text{CO}$ Etat $\nu_6$<br>Transitions identifiées | 131  |
| Tableau T - 14 $\text{D}_2\text{CO}$ Etat $\nu_5$<br>Transitions identifiées | 132  |
| Tableau T - 15 $\text{D}_2\text{CO}$ Etat $\nu_6$<br>Transitions identifiées | 134  |
| Tableau T - 16 $\text{HDCO}$ Etat 1<br>Transitions identifiées               | 136  |
| Tableau T - 17 $\text{HDCO}$ Etat 2<br>Transitions identifiées               | 137  |
| BIBLIOGRAPHIE                                                                | 138  |



## - R E M E R C I E M E N T S -

---

*Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille dans le laboratoire de spectroscopie hertzienne, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.*

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

*Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur FLEURY d'avoir accepté d'être membre du Jury.*

*Mes vifs remerciements vont également à Monsieur l'abbé STEENBECKELIERS qui a bien voulu se joindre au Jury.*

*Je remercie aussi tous les membres du laboratoire de calcul numérique et en particulier Madame REMY qui m'a fourni de précieux conseils dans la mise au point du programme de calculs.*

*Monsieur E. WILLEMOT m'a apporté une aide appréciable par sa collaboration. Qu'il soit assuré de ma sympathie.*

*Mes remerciements vont aussi à tout le personnel technique des ateliers de mécanique et d'électronique de l'U.E.R. de Physique.*

*J'adresse enfin mes remerciements à ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire, et en particulier à Mademoiselle SALLE et à Mademoiselle KACZMAREK qui se sont chargées avec compétence de la tâche ingrate de la frappe du manuscrit.*