

50376
1974
19

50376
1974
19

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

par

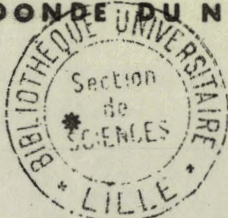
François ROHART

*

ROTATION INTERNE FAIBLEMENT GENEÉ

EN PRESENCE DE DISTORSION CENTRIFUGE

SPECTRE MICROONDE DU NITROMETHANE



Soutenue le 9 janvier 1974 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M. TILLIEU	<i>Président</i>
M. WERTHEIMER	<i>Rapporteur</i>
M. JOURNAL	<i>Examineur</i>
M. DEMAISON	<i>Membre invité</i>

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

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. PARREAU Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BEGART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
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. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

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. PARREAU Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BEBART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
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. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean&	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. CCULON Jean	I.E.E.A.
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
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. HECTOR Joseph	S.E.N. Orlais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEE Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
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
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
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 (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

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

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

Monsieur le Professeur TILLIEU m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, je l'en remercie vivement.

Monsieur le Professeur WERTHEIMER a été à l'origine de cette étude ; par ses nombreux conseils et critiques, il m'a permis de la mener à bien : je lui en suis très reconnaissant.

Tous mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur JOURNAL et Monsieur DEMAISON qui, après avoir suivi la progression de ce travail, ont accepté de faire partie du jury.

Madame REMY m'a aidé à mettre au point les programmes de calcul numérique : je lui adresse toute ma reconnaissance.

Je remercie tous les membres du laboratoire pour la sympathique ambiance de travail qu'ils ont créée, et en particulier D. BOUCHER, J. BURIE et A. DUBRULLE pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée lors des expériences.

Ma reconnaissance est acquise au personnel technique de l'U.E.R. de Physique qui a collaboré efficacement à ce travail.

Je remercie enfin ceux qui m'ont aidé dans la réalisation matérielle de ce mémoire, et plus particulièrement Madame FOULON qui s'est chargée de dactylographier le manuscrit.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	2
 <u>CHAPITRE I. :</u>	
<u>CALCUL DES TRANSITIONS DANS LE CAS D'UNE ROTATION INTERNE FAIBLEMENT GÊNEE</u>	
A) Calcul de l'énergie en mécanique classique	3
B) Passage en mécanique quantique	8
C) Calcul des niveaux d'énergie et des fréquences de transitions	17
D) Distorsion centrifuge, termes d'ordre supérieur du potentiel	26
 <u>CHAPITRE II. :</u>	
<u>ETUDE NUMERIQUE</u>	
A) La méthode des moindres carrés	29
B) Programmes de calcul	33
 <u>CHAPITRE III. :</u>	
<u>ETUDE EXPERIMENTALE DU SPECTRE HERTZIEN DU NITROMETHANE</u>	
A) Appareillage	37
B) Caractéristiques du spectre du nitrométhane	38
C) Identification de l'état fondamental de rotation interne	40
D) Identification des états excités de rotation interne	43
1°) Allure du spectre, méthodes d'identification	43
2°) Spectre identifié	47
3°) Etude numérique du spectre observé	52
E) Interprétation des résultats obtenus	55
 <u>CONCLUSION</u>	 57

APPENDICES

1 : Eléments de matrice du hamiltonien rigide. 58

2 : Corrections à apporter aux éléments de matrice de l'ap-
pendice 1 (méthode de WILSON) 59

3 : Eléments de matrice du hamiltonien de la molécule . . . 60

4 : Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de
 $\text{CH}_3 \text{NO}_2$ 62

5 : Spectre de $\text{CH}_3 \text{NO}_2$ utilisé pour la détermination des
paramètres 65

6 : Spectre de $\text{CH}_3 \text{NO}_2$ identifié, non utilisé pour la déter-
mination des paramètres 74

BIBLIOGRAPHIE. 77

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

Le spectre hertzien d'un grand nombre de molécules s'explique par le mouvement de rotation d'un solide autour de son centre de gravité. A cause des vibrations moléculaires, il est nécessaire de tenir compte des petits déplacements des atomes autour de leurs positions d'équilibre [1].

Dans le cas des molécules présentant un phénomène d'inversion ou de rotation interne [2], [3], les atomes passent spontanément d'une position d'équilibre à l'autre, et l'approximation des petits mouvements n'est plus légitime : un couplage se produit entre ce mouvement interne, les vibrations moléculaires et la rotation d'ensemble [4].

L'objet de ce travail est d'étudier ce type d'interaction lorsque la molécule possède un mouvement de rotation interne très faiblement gêné : la molécule du nitrométhane fournit un bon exemple de ce phénomène, la rotation interne y étant pratiquement libre.

Dans un premier temps, nous rétablirons le hamiltonien généralement utilisé pour résoudre ce problème lorsque les vibrations moléculaires sont négligées, et nous discuterons les différentes méthodes utilisées pour tenir compte des perturbations introduites par le potentiel qui gêne la rotation. Les termes permettant de tenir compte des vibrations moléculaires seront alors introduits par des considérations de symétrie.

Nous décrivons ensuite les méthodes de calcul utilisées pour déterminer les paramètres de la molécule à l'aide des mesures expérimentales, en insistant sur les critères qui permettent d'apprécier la validité des paramètres ainsi déterminés.

L'identification du spectre hertzien du nitrométhane permettra de tester la hamiltonien introduit précédemment ; nous montrerons qu'il est nécessaire de modifier le hamiltonien proposé habituellement pour rendre compte de façon précise du spectre.

CALCUL DES TRANSITIONS DANS LE CAS D'UNE

ROTATION INTERNE FAIBLEMENT GÊNÉE

Les fréquences des transitions d'absorption se déterminent à l'aide du spectre d'énergie de la molécule et des règles de sélection. Le spectre d'énergie est calculé à partir du hamiltonien quantique qui se déduit de l'expression classique de l'énergie ; les règles de sélection s'obtiennent par des considérations de symétrie [1].

Dans un premier temps, le problème peut-être simplifié en considérant un solide formé de deux parties rigides tournant l'une par rapport à l'autre, le tout étant affecté d'une rotation d'ensemble. Des termes de perturbation seront ensuite introduits pour tenir compte des vibrations moléculaires.

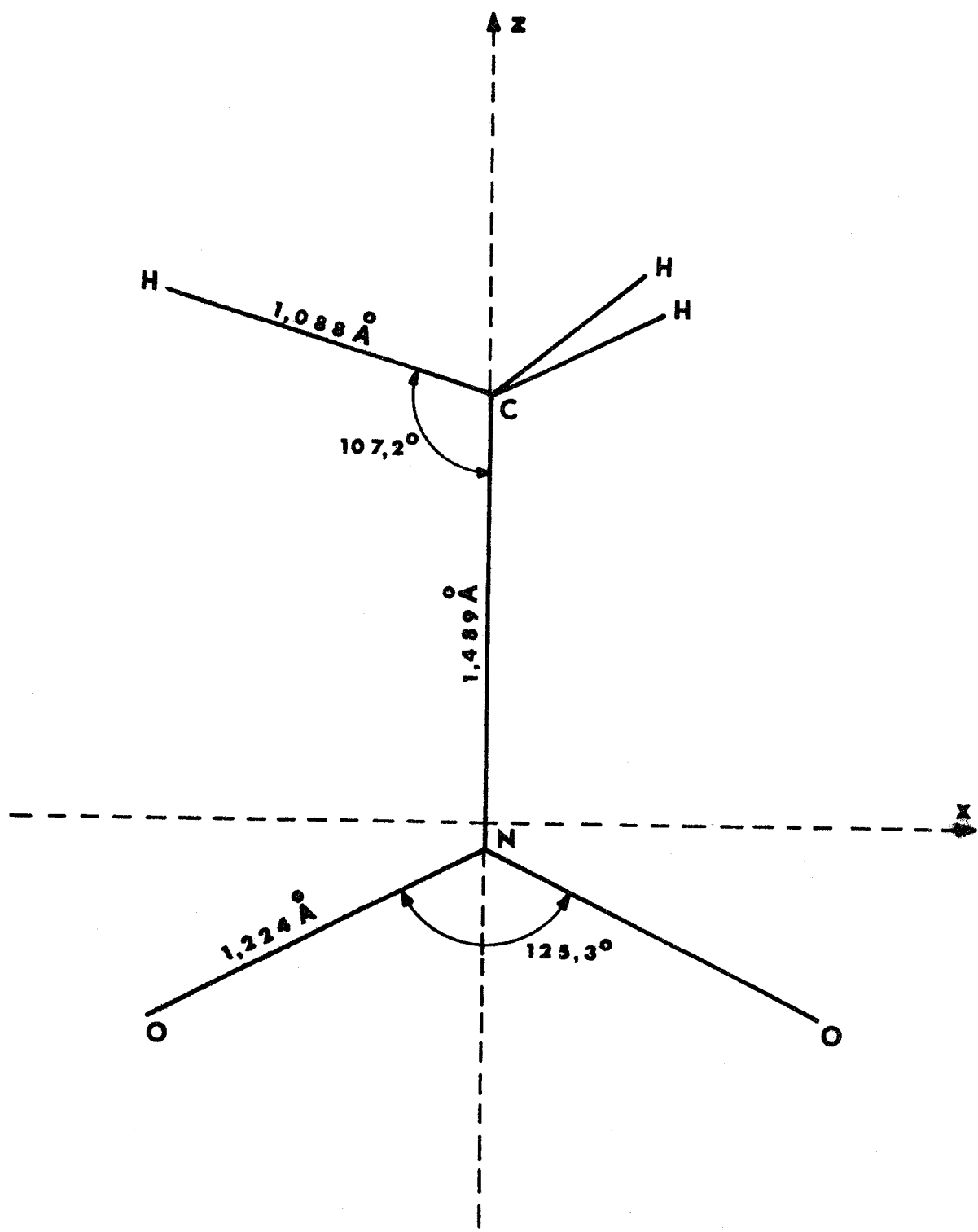
Pour éviter de rester sur un plan trop général, nous nous limiterons au cas des molécules ayant une structure analogue à celle du nitrométhane (figure 1) : l'axe de rotation interne est axe de symétrie de la toupie $-CH_3$ et du cadre $-NO_2$; de plus, la toupie a un ellipsoïde d'inertie symétrique par rapport à l'axe de rotation interne.

A) CALCUL DE L'ENERGIE EN MECANIQUE CLASSIQUE1°) Energie potentielle

Le cadre et la toupie étant tous deux rigides, seule la rotation interne intervient pour le calcul de l'énergie potentielle. Si α repère la position de la toupie par rapport au cadre, l'énergie potentielle s'écrit à l'aide d'un développement en série de Fourier, α étant nul à l'équilibre [2] :

$$V(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} V_n \left(\frac{1 - \cos n \alpha}{2} \right)$$

Dans le cas du nitrométhane, la toupie possède un axe de symétrie d'ordre 3, le cadre un axe de symétrie d'ordre 2 : le développement



Structure de CH₃ NO₂ (d'après [5])

FIGURE 1.



se réduit donc aux seuls termes où n est multiple de 6, soit :

$$V(\alpha) = \sum_{n=1}^{\infty} V_{6n} \left(\frac{1 - \cos 6n \alpha}{2} \right) \quad (1)$$

Comme dans la plupart des cas de rotation interne, il est possible de ne garder que le premier terme du développement ; les autres seront traités ultérieurement en tant que perturbations. Le potentiel s'écrira donc :

$$V(\alpha) = V_6 \left(\frac{1 - \cos 6\alpha}{2} \right) \quad (2)$$

2°) Energie cinétique

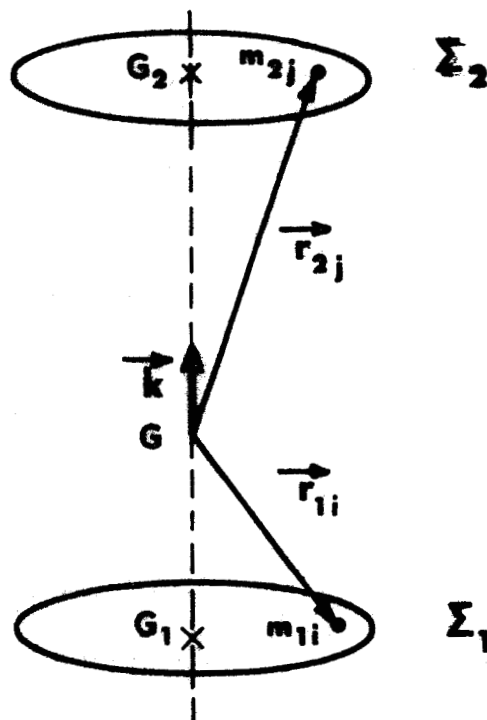


FIGURE 2.

Le modèle de la figure 2 est utilisé pour le calcul de l'énergie cinétique : G est le centre de gravité de la molécule, G_1 et G_2 les centres de gravité des deux parties Σ_1 et Σ_2 . L'axe $G_1 G_2$ est donc axe de rotation interne, orienté positivement dans le sens $G_1 G_2$.

Soit $G x_1 y_1 z$ et $G x_2 y_2 z$ deux repères mobiles liés à Σ_1 et Σ_2 , et définis par rapport au repère absolu par les angles d'Euler (χ, θ, ϕ_1) et (χ, θ, ϕ_2) . L'angle de rotation interne α est défini par : $\alpha = \phi_2 - \phi_1$.

Les rotations instantanées $\vec{\omega}_1$ et $\vec{\omega}_2$ satisfont donc la relation :

$$\vec{\omega}_2 - \vec{\omega}_1 = \dot{\alpha} \vec{k} \quad (3)$$

Si \vec{I}_1 et \vec{I}_2 désignent les tenseurs d'inertie de Σ_1 et Σ_2

par rapport au centre de gravité G, on en déduit [2] [6]

- l'énergie cinétique de la molécule :

$$2T = \vec{\omega}_1 \vec{I}_1 \vec{\omega}_1 + \vec{\omega}_2 \vec{I}_2 \vec{\omega}_2 \quad (4)$$

- le moment cinétique total de la molécule par rapport au repère absolu :

$$\vec{P} = \vec{I}_1 \vec{\omega}_1 + \vec{I}_2 \vec{\omega}_2 \quad (5)$$

Il n'est pas facile de poursuivre les calculs sous une forme aussi générale ; aussi est-il intéressant d'introduire un repère G xyz qui décrira le mouvement d'ensemble de la molécule, le mouvement de rotation interne étant décrit par rapport à ce repère mobile. Deux méthodes sont utilisées couramment [2] [3] [6].

- Méthode du repère lié au solide principal (Internal Axis Method - IAM) : l'énergie cinétique par rapport au repère G xyz est minimale, ou de façon équivalente, le moment cinétique par rapport au repère G xyz est nul [7].

- Méthode du repère lié aux axes principaux (Principal Axis Method - PAM) : le repère G xyz est choisi repère principal d'inertie de la totalité de la molécule.

La méthode IAM semble plus logique à utiliser, car le choix du repère G xyz s'appuie sur des considérations physiques analogues à celles utilisées pour définir les conditions d'Eckart dans la théorie des vibrations normales. Cependant, cette méthode est difficile à appliquer dans le cas des rotations internes faiblement gênées si le cadre et la toupie n'ont pas tous deux un ellipsoïde d'inertie de révolution, les moments d'inertie dépendant alors de l'angle de rotation interne α . Par contre, la méthode PAM est beaucoup plus simple à utiliser dans le cas envisagé, le repère G xyz étant alors attaché au cadre [2] [3].

3°) Energie cinétique par la méthode du repère lié aux axes principaux [6].

Le repère mobile G xyz qui décrit le mouvement d'ensemble de la molécule est attaché au cadre \sum_1 et le mouvement de la toupie \sum_2 est décrit par rapport à G xyz.

Soit (χ, θ, ϕ) les angles d'Euler du repère G xyz, on pose

donc :

$$\begin{cases} \phi_1 = \phi \\ \phi_2 = \phi + \alpha \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \vec{\omega}_1 = \vec{\omega} \\ \vec{\omega}_2 = \vec{\omega} + \vec{k} \dot{\alpha} \end{cases} \quad (6)$$

Soit $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$ le tenseur d'inertie de la molécule complète par rapport à G :

- L'énergie cinétique de la molécule est :

$$2T = \vec{\omega} \vec{I} \vec{\omega} + \dot{\alpha}^2 \vec{k} \vec{I}_2 \vec{k} + 2 \dot{\alpha} \vec{k} \vec{I}_2 \vec{\omega} \quad (7)$$

- Le moment cinétique total est :

$$\vec{P} = \vec{I} \vec{\omega} + \dot{\alpha} \vec{I}_2 \vec{k} \quad (8)$$

Soit p_α le moment canoniquement conjugué de α défini par :

$$p_\alpha = \frac{\partial T}{\partial \dot{\alpha}} = \left(\vec{\omega} + \dot{\alpha} \vec{k} \right) \vec{I}_2 \vec{k}$$

p_α est un moment cinétique associé à la rotation interne et représente le moment cinétique de \sum_2 par rapport à l'axe de rotation interne. Il faut cependant remarquer que si la rotation interne est gelée ($\dot{\alpha} = 0$), p_α n'est pas nul [2].

Il est alors possible de réécrire l'énergie cinétique sous la forme :

$$2T = \vec{P} \vec{\mu} \vec{P} + \frac{\left(p_\alpha - \vec{k} \vec{I}_2 \vec{\mu} \vec{P} \right)^2}{\vec{k} \vec{I}_1 \vec{\mu} \vec{I}_2 \vec{k}} \quad (9)$$

$\vec{\mu}$ est le tenseur inverse du tenseur d'inertie \vec{I} .

Cette expression peut être écrite de façon plus explicite en tenant compte des propriétés de symétrie de la molécule de nitrométhane :

Soit I_x, I_y, I_z les moments principaux d'inertie de la molécule par rapport au repère $G xyz$ et I_α le moment d'inertie de la toupie par rapport

à l'axe Gz , on obtient :

$$2T = \frac{P_x^2}{I_x} + \frac{P_y^2}{I_y} + \frac{P_z^2}{I_z - I_\alpha} + \frac{I_z p_\alpha^2}{I_\alpha (I_z - I_\alpha)} - 2 \frac{p_\alpha P_z}{I_z - I_\alpha} \quad (10)$$

Cette dernière expression ne faisant intervenir que des moments ou des combinaisons de moments canoniquement conjugués sera transposée directement en mécanique quantique.

L'expression (10) fait apparaître un couplage $-2 \frac{P_z p_\alpha}{I_z - I_\alpha}$ entre la rotation interne et la rotation d'ensemble : c'est le principal inconvénient de la méthode PAM ; ce terme de couplage n'existe pas dans la méthode IAM, mais le problème quantique se trouve alors fortement compliqué, surtout dans le cas des barrières faibles, par l'apparition de moments d'inertie dépendant de α . [2] [6]

B) PASSAGE EN MECANIQUE QUANTIQUE

En introduisant les constantes de rotation :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \frac{h}{8\pi^2 (I_z - I_\alpha)} \\ B = \frac{h}{8\pi^2 I_x} \\ C = \frac{h}{8\pi^2 I_y} \\ F = \frac{h I_z}{8\pi^2 I_\alpha (I_z - I_\alpha)} \end{array} \right. \quad (11)$$

Le hamiltonien quantique s'obtient en transposant l'expression (10). (Les énergies étant mesurées en unité de fréquence, les moments d'inertie P_x, P_y, P_z et p_α sont mesurés en unité \hbar).

$$H = B P_x^2 + C P_y^2 + A P_z^2 \quad (12a)$$

$$+ F P_\alpha^2 + V_6 \left(\frac{1 - \cos 6\alpha}{2} \right) \quad (12b)$$

$$- 2 A P_z P_\alpha \quad (12c)$$

Cette expression comprend trois termes :

- a) $H_R = B P_x^2 + C P_y^2 + A P_z^2$: hamiltonien de rotation d'une molécule rigide.
- b) $H_T = F P_\alpha^2 + V_6 \left(\frac{1 - \cos 6\alpha}{2} \right)$ hamiltonien d'un pendule quantique de torsion.
- c) $H_{RT} = -2A P_z P_\alpha$: ce terme couple les mouvements de rotation d'ensemble et de rotation interne.

Le système ayant quatre degrés de liberté sera décrit par l'ensemble complet d'observables compatibles :

$$\left\{ \begin{array}{l} P^2 \text{ carré du moment cinétique total.} \\ P_Z \text{ projection du moment cinétique total sur l'axe fixe } G Z \\ P_z \text{ projection du moment cinétique total sur l'axe } G z \\ p_\alpha \text{ moment cinétique associé à la rotation interne.} \end{array} \right.$$

Ces opérateurs satisfont aux règles de commutation déduites des crochets de Poisson [2] [3]

$$\left\{ \begin{array}{l} [P_i, P_j] = -i \epsilon_{ijk} P_k \quad (i, j, k) \in (x, y, z) \\ [p_\alpha, \alpha] = -i \\ [\vec{P}, p_\alpha] = 0 \\ [\vec{P}, \alpha] = 0 \end{array} \right. \quad (13)$$

1°) Rappels sur le rotateur rigide.

Il est défini par le hamiltonien :

$$H_R = B P_x^2 + C P_y^2 + A P_z^2 \quad (14)$$

L'axe de quantification utilisé est l'axe de moindre inertie de la molécule (représentation I^F de KING, HAINER et CROSS [8]) : il faut cependant remarquer qu'ici A est la constante de rotation associée au moment d'inertie du cadre seul par rapport à l'axe G_z , tandis que B et C sont associés aux moments d'inertie par rapport à G_x et G_y de la molécule complète.

A l'ensemble d'observables (P^2, P_z, P_z) , on peut associer la base $|J, K, M\rangle$ définie par :

$$\left\{ \begin{array}{l} P^2 |J, K, M\rangle = J(J+1) |J, K, M\rangle \\ P_z |J, K, M\rangle = K |J, K, M\rangle \\ P_z |J, K, M\rangle = M |J, K, M\rangle \end{array} \right.$$

Le hamiltonien de rotation est invariant pour les opérations du groupe V (rotations d'angle π autour des axes G_x, G_y, G_z). [9]

En introduisant la base de WANG définie par [10] :

$$|J, K, \epsilon, M\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|J, K, M\rangle + \epsilon |J, -K, M\rangle)$$

$$|J, 0, +, M\rangle = |J, 0, M\rangle$$

$$K = 1, 2, \dots, J$$

$$\epsilon = \pm 1$$

On obtient une décomposition selon les représentations irréductibles du groupe V de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} A \longrightarrow |2J, 2K, +, M\rangle, |2J+1, 2K, -, M\rangle \\ B_a \longrightarrow |2J, 2K, -, M\rangle, |2J+1, 2K, +, M\rangle \\ B_b \longrightarrow |2J, 2K+1, -, M\rangle, |2J+1, 2K+1, +, M\rangle \\ B_c \longrightarrow |2J, 2K+1, +, M\rangle, |2J+1, 2K+1, -, M\rangle \end{array} \right. \quad (15)$$

2°) Pendule quantique de torsion.

Il est défini par le hamiltonien :

$$H_T = F p_\alpha^2 + V_6 \left(\frac{1 - \cos 6\alpha}{2} \right) \quad (16)$$

L'observable α correspondant à une grandeur classique de période 2π , ZAK [11] a montré qu'il est préférable d'introduire les opérateurs périodiques:

$$\begin{cases} b^+ = e^{i\alpha} \\ b = e^{-i\alpha} \end{cases}$$

les relations de commutation devenant :

$$\begin{cases} [p_\alpha, b^+] = b^+ \\ [p_\alpha, b] = -b \end{cases} \quad (17)$$

Ce hamiltonien est invariant pour les opérations de symétrie du groupe \mathcal{G}_{6v} , c'est-à-dire [9] :

$$= R \left(\frac{2\pi}{6} \right) \begin{cases} p_\alpha \longrightarrow p_\alpha \\ b^+ \longrightarrow b^+ e^{\frac{2\pi i}{6}} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{rotation d'angle } \frac{2\pi}{6} \text{ autour de l'axe} \\ \text{de rotation interne.} \end{array}$$

$$- \sigma_v \begin{cases} p_\alpha \longrightarrow -p_\alpha \\ b^+ \longrightarrow b \end{cases}$$

symétrie par rapport à un plan vertical passant par les valeurs de α correspondant à un minimum de potentiel.

$$- \sigma'_v \begin{cases} p_\alpha \longrightarrow -p_\alpha \\ b^+ \longrightarrow b e^{\frac{2\pi i}{6}} \end{cases}$$

symétrie par rapport à un plan vertical passant par les valeurs de α correspondant à un maximum de potentiel.

Le calcul en mécanique ondulatoire des vecteurs propres et des valeurs propres du hamiltonien de torsion conduit, dans le cas général, à la résolution de l'équation de MATHIEU [2], [12]. Par contre, dans le cas d'une barrière faible, le terme $V_6 \left(\frac{1 - \cos 6\alpha}{2} \right)$ peut être traité comme une perturbation par rapport au terme $F p_\alpha^2$, les vecteurs propres de H_T étant décomposés selon les vecteurs propres de p_α .

D'après la théorie du moment cinétique, l'équation aux valeurs propres de p_α est [9] :

$$p_\alpha |m\rangle = m |m\rangle \quad \text{avec } m = 0, \pm 1, \dots$$

Si la barrière de potentiel est nulle, le hamiltonien de torsion devient $H_T = F p_\alpha^2$ et a pour valeurs propres $E_m = F m^2$.

L'énergie est deux fois dégénérée si $m \neq 0$

L'étude des règles de commutation et des propriétés des opérateurs de symétrie permet de décomposer la base $|m\rangle$ en représentations irréductibles du groupe \mathcal{C}_{6v} . En introduisant la base $|m, \eta\rangle$ définie de la façon suivante [2] [3] [6] :

$$|m, \eta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|m\rangle + \eta |-m\rangle)$$

$$|0, +\rangle = |0\rangle$$

$$m = 1, 2, \dots$$

$$\eta = \pm 1$$

on obtient une décomposition selon les représentations irréductibles de \mathcal{E}_{6v} :

A_1	$ 0, + \rangle, 6m, + \rangle$	(18)
A_2	$ 6m, - \rangle$	
B_2	$ 6m + 3, + \rangle$	
B_1	$ 6m + 3, - \rangle$	
E_2	$ 6m + 2, \pm \rangle, 6m - 2, \pm \rangle$	
E_1	$ 6m + 1, \pm \rangle, 6m - 1, \pm \rangle$	

La barrière de potentiel est donc susceptible de lever la dégénérescence si m est multiple de 3. Une étude plus générale pour les cas où V_6 tend vers l'infini permet de tracer un diagramme de corrélation mettant en évidence les levées de dégénérescence [2], [6]. (figure 3).

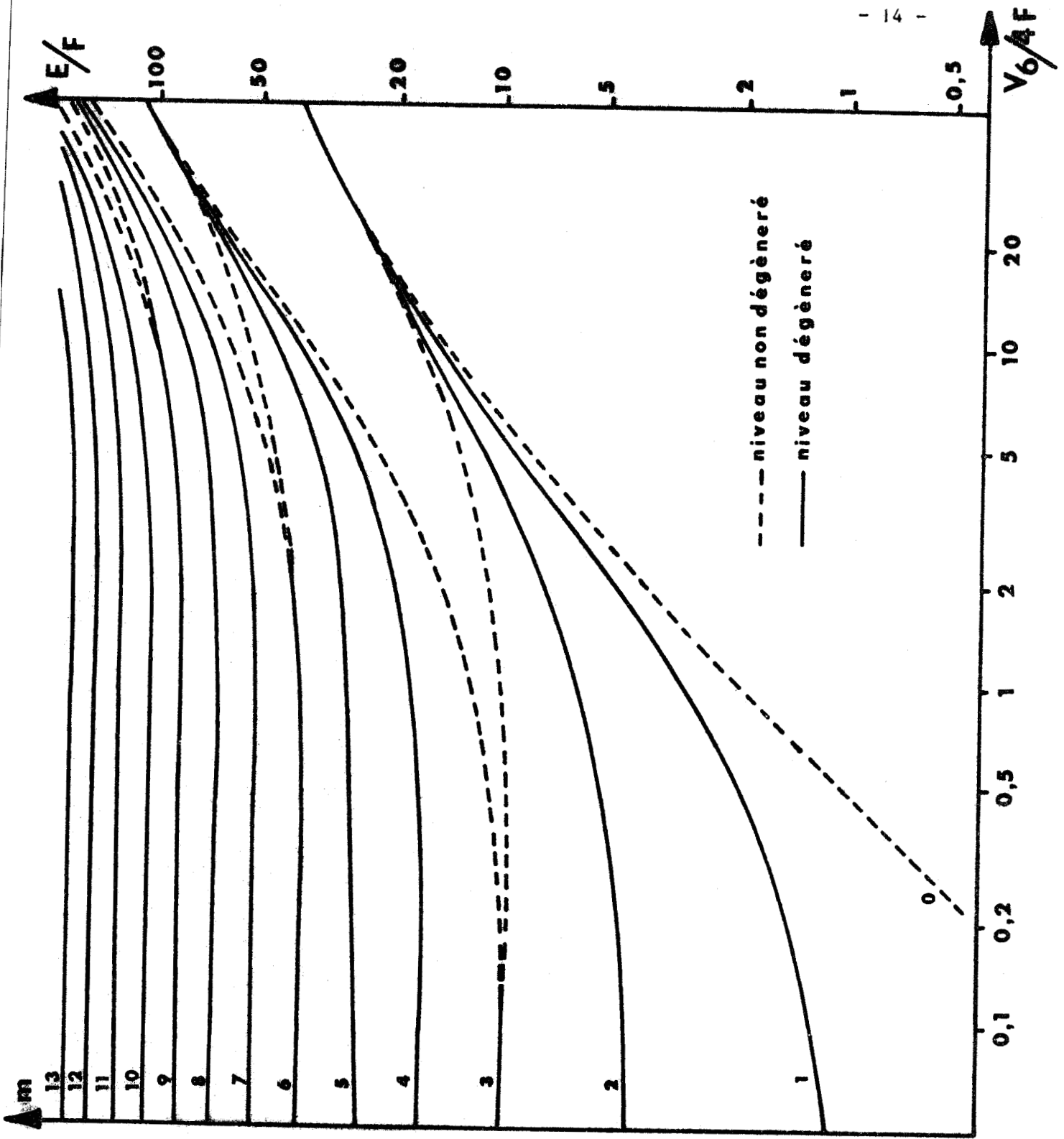
Les relations de commutation (17) permettent d'écrire :

$$\begin{cases} b^+ |m \rangle = |m+1 \rangle \\ b |m \rangle = |m-1 \rangle \end{cases}$$

ou

$$\begin{cases} \langle m | \cos \alpha |m+1 \rangle = \frac{1}{2} \\ \langle m | \sin \alpha |m+1 \rangle = \frac{i}{2} \end{cases}$$

On en déduit les éléments de matrice du hamiltonien de torsion dans la base $|m, \eta \rangle$:



Energie du pendule quantique de torsion

$$H = F P_{\alpha}^2 + V_6 \frac{1 - \cos 6 \alpha}{2}$$



FIGURE 3.

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle m, \eta | H_T | m, \eta \rangle = F m^2 + \frac{V_6}{2} \\ \langle m, \eta | H_T | m \pm 6, \eta \rangle = -\frac{V_6}{4} \\ \langle 3, \eta | H_T | 3, \eta \rangle = 9F + \frac{V_6}{2} - \eta \frac{V_6}{4} \\ \langle 0, + | H_T | 6, + \rangle = -\frac{V_6 \sqrt{2}}{4} \\ \langle 1, \eta | H_T | 5, \eta \rangle = -\eta \frac{V_6}{4} \\ \langle 2, \eta | H_T | 4, \eta \rangle = -\eta \frac{V_6}{4} \end{array} \right.$$

Le calcul des valeurs propres et des vecteurs propres de H_T s'effectue en diagonalisant les matrices correspondant à chaque représentation irréductible de \mathcal{C}_{6v} .

3°) Hamiltonien rigide de la molécule.

D'après la formule (12), le hamiltonien de la molécule s'écrit :

$$H = H_R + H_T + H_{RT}$$

H_R , hamiltonien du rotateur rigide, et H_T , hamiltonien du pendule quantique de torsion, possèdent respectivement les symétries des groupes V et \mathcal{C}_{6v} . Le terme $H_R + H_T$ possède donc la symétrie $V \otimes \mathcal{C}_{6v}$, et peut être décrit à l'aide de la base $|J, K, \epsilon, M \rangle \otimes |m, \eta \rangle$.

Le terme $H_{RT} = -2 A \cdot P_z p_\alpha$ couple la rotation interne et la rotation d'ensemble ; à cause de la relation :

$$P_z p_\alpha |J, K, \epsilon, M \rangle \otimes |m, \eta \rangle = Km |J, K, -\epsilon, M \rangle \otimes |m, -\eta \rangle$$

Ce terme de couplage réduit le groupe de symétrie du hamiltonien H à un groupe isomorphe à D_{6h} dont la table de caractères est reproduite au tableau 1.

Les vecteurs $|J, K, \epsilon, M \rangle \otimes |m, \eta \rangle$ se répartissent de la façon suivante selon les représentations irréductibles de ce groupe :

TABLE DE CARACTERES DU GROUPE D'INVARIANCE DU HAMILTONIEN.

	\mathbb{H}	C_3	$R_b \sigma_v$	R_a	$R_a C_3$	$R_c \sigma_v$	C_2	C_6	$R_b \sigma'_v$	$R_a C_2$	$R_a C_6$	$R_c \sigma'_v$
A_e	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{ae}	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1
E_{1e}	2	-1	0	2	-1	0	2	-1	0	2	-1	0
B_{be}	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
B_{ce}	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1
E_{2e}	2	-1	0	-2	1	0	2	-1	0	-2	1	0
A_o	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
B_{ao}	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1
E_{1o}	2	-1	0	2	-1	0	-2	1	0	-2	1	0
B_{bo}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
B_{co}	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1
E_{2o}	2	-1	0	-2	1	0	-2	1	0	2	-1	0

TABEAU 1.



	<u>J pair</u>		<u>J impair</u>		
	K pair	K impair	K pair	K impair	
$ 6m, + \rangle J, K, + \rangle$	A_e	⋮	B_{ce}	B_{ae}	B_{be}
$ 6m, - \rangle J, K, - \rangle$					
$ 6m, + \rangle J, K, - \rangle$	B_{ae}	⋮	B_{be}	A_e	B_{ce}
$ 6m, - \rangle J, K, + \rangle$					
$ 6m + 3, + \rangle J, K, + \rangle$	A_o	⋮	B_{co}	B_{ao}	B_{bo}
$ 6m + 3, - \rangle J, K, - \rangle$					
$ 6m + 3, + \rangle J, K, - \rangle$	B_{ao}	⋮	B_{bo}	A_o	B_{co}
$ 6m + 3, - \rangle J, K, + \rangle$					
$ 6m \pm 1, \pm \rangle J, K \pm \rangle$	E_{1o}	⋮	E_{2o}	E_{1o}	E_{2o}
$ 6m \pm 2 \pm \rangle J, K \pm \rangle$	E_{1e}	⋮	E_{2e}	E_{1e}	E_{2e}

(20)

(le nombre quantique M a été omis ; l'espace restant isotrope dans le problème envisagé).

Les éléments de matrice du hamiltonien de la molécule, reproduits à l'appendice 1, s'obtiennent à l'aide des résultats du rotateur rigide et des formules 19 [2], [3] et [6].

C) CALCUL DES NIVEAUX D'ENERGIE ET DES FREQUENCES DES TRANSITIONS.

L'étude précédente a permis de construire une base adaptée à la résolution du problème : pour chaque valeur de J, la matrice du hamiltonien se sépare en blocs correspondant à chaque type de symétrie. La diagonalisation de chaque sous-matrice donnera l'énergie et la symétrie de chaque niveau. Il sera facile d'en déduire les règles de sélection et les fréquences des transitions.

1°) Calcul des niveaux d'énergie.

Le calcul des niveaux d'énergie est difficile à faire rigoureusement : en effet, chaque sous-matrice est de dimension infinie, et il faudrait utiliser une méthode de fractions continues [2]. La figure 4 représente la matrice qui permet de calculer les états de symétrie A_e quand J et K sont tous deux pairs : seuls les pavés non hachurés sont différents de 0. $H_R + H_T$ représentent les termes de rotation pure du rotateur rigide et du pendule de torsion, H_{RT} les termes de couplage entre la rotation d'ensemble et la torsion, V les contributions non diagonales en m du potentiel $V(\alpha)$; les éléments de chacun des pavés sont repérés par la valeur de K .

Plusieurs types d'approximation ont été proposés dans le cas où la barrière de potentiel est faible.

a) TANNENBAUM, et al. [13], [14] ont considéré m comme un bon nombre quantique : le problème se ramène à diagonaliser les pavés diagonaux ; les niveaux d'énergie sont indépendants de la barrière de potentiel, sauf pour l'état $m = 3$. Cette méthode est d'autant plus précise que J est faible et m élevé, les termes d'asymétrie devenant faibles devant les termes de couplage H_{RT} ; elle ne permet cependant pas de prévoir les levées de dégénérescence dues au terme V_6 pour les états $m = 6, 9, \dots$

b) WILSON, et al. [15] ont amélioré la théorie en traitant le couplage dû à V_6 à l'aide d'une transformation de VAN-VLECK [16] : dans un premier temps, l'asymétrie de la molécule (termes diagonaux en m , de type $K, K \pm 2$) est négligée et il ne reste que des termes diagonaux en K . Les termes de couplage, non diagonaux en m , sont alors réduits par une transformation de VAN-VLECK au second ordre, ce qui conduit à de nouveaux éléments diagonaux en m et K (appendice 2) ; les termes d'asymétrie négligés précédemment sont réintroduits, et le problème se ramène à la diagonalisation de matrices finies différentes pour chaque valeur de m qui devient un pseudo nombre quantique.

Cette méthode permet de rendre compte des levées de dégénérescence de l'état $m = 6$; elle n'est cependant bien adaptée que dans le cas d'asymétrie faible (ce qui n'est pas le cas du nitrométhane où $\kappa \neq 0,25$). Pour être rigoureuse, cette méthode nécessiterait de diagonaliser d'abord chacun des pavés diagonaux en m , puis d'écrire dans la base ainsi obtenue

$ m, n\rangle$	$ 0, +\rangle$	$ 6, -\rangle$	$ 6, +\rangle$	$ 12, -\rangle$	$ 12, +\rangle$
$ 0, +\rangle$	$H_R + H_T$		v		
$ 6, -\rangle$		$H_R + H_T$	H_{RT}	v	
$ 6, +\rangle$	v	H_{RT}	$H_R + H_T$		v
$ 12, -\rangle$		v		$H_R + H_T$	H_{RT}
$ 12, +\rangle$			v	H_{RT}	$H_R + H_T$

Matrice énergie de l'état A_e pour J et K pairs.



FIGURE 4.

les pavés de couplage non diagonaux en m , et enfin d'effectuer la transformation de VAN-VLECK.

c) Pour l'étude du trifluoronitrométhane où la barrière de potentiel n'est plus très faible, TOLLES et al. [17] ont utilisé une méthode qui permet d'obtenir facilement toute la précision désirée : si on diagonalise une matrice d'ordre fini obtenue en négligeant tous les pavés où m est supérieur à une certaine valeur, la précision atteinte sur une valeur propre donnée est d'autant plus grande que la matrice utilisée fait intervenir des valeurs de m plus élevées (théorème de MAC DONALD [18]).

Cette méthode est donc très intéressante, puisqu'il suffit d'adapter la dimension de la matrice à diagonaliser à l'importance du couplage à traiter ; son principal inconvénient est d'exiger des calculs numériques très longs à cause de la dimension très élevée des matrices à diagonaliser ; c'est cependant la seule façon précise de traiter le problème des levées de dégénérescence dues à la barrière de potentiel.

Le tableau 2 compare ces différentes méthodes dans le cas du nitrométhane (la distorsion centrifuge est négligée). Les trois calculs sont particulièrement différents dans le cas de la transition $6\ 3\ 2\ e \longrightarrow 6\ 4\ 3\ e$ puisque la levée de dégénérescence due au terme $V_6 \left(\frac{1 - \cos 6\alpha}{2} \right)$ est respectivement de 0, 0,52 et 1,01 MHz.

Dans les autres cas, les méthodes de WILSON et de TOLLES donnent des résultats tout à fait analogues ; la durée et le coût des calculs numériques nous ont cependant incité à laisser de côté les comparaisons pour les valeurs de J supérieures à 20. Les différences importantes observées pour les transitions $m = 6$ sont dues au fait que les états $|6, + \rangle$ et $|6, - \rangle$ étant quasi-dégénérés, il n'est pas possible d'étudier la levée de dégénérescence sans tenir compte de l'asymétrie de la molécule.

2°) Spectre d'énergie, notation des niveaux.

A partir du calcul des niveaux d'énergie, il est possible de tracer le spectre d'énergie de la molécule.

Si les termes de rotation pure sont négligés, les différents

Transitions	<u>méthode a</u> TANNEBAUM et al.	<u>méthode b</u> WILSON et al.	<u>méthode c</u> TOLLES et al.
0 3 0 3 → 0 4 0 4	53008,80	53008,77	53008,77
0 17 10 7 → 0 17 10 8	40232,60	40234,39	40234,31
1 2 2 o → 1 3 3 o	51041,62	51041,75	51041,74
1 2 1 o → 1 3 2 o	52062,15	52062,80	52062,79
6 3 2 e → 6 4 3 e	65810,76	65810,50	65810,26
-6 3 2 e → -6 4 3 e	"	65811,02	65811,27
7 1 1 e → 8 2 2 e	32847,58	32847,57	32847,57

Comparaison des différentes méthodes de calcul dans le cas de $\text{CH}_3 \text{NO}_2$



TABLEAU 2.

états excités de rotation interne possèdent une énergie de l'ordre de Fm^2 (figure 5). Dans le cas du nitrométhane F est de l'ordre de $5,6 \text{ cm}^{-1}$; les premiers niveaux excités ayant une énergie basse seront donc fortement peuplés, et il sera possible d'observer des états très excités de rotation interne.

L'aspect des niveaux de rotation pure pour chaque état excité de torsion est complexe (figure 6). Le spectre de l'état $m = 0$ reste tout à fait semblable à celui d'une toupie asymétrique : en effet, si le couplage dû à la barrière de potentiel est négligé, le hamiltonien se réduit à celui du rotateur rigide :

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

Les niveaux de l'état fondamental de rotation interne peuvent être repérés à l'aide de la notation de MULLIKEN, $m = 0$ étant presque un bon nombre quantique. Les vecteurs propres seront notés :

$$|0, J_{K-1} K_1, M \rangle$$

Par contre, pour les états excités, le terme $P_z p_\alpha$ n'est plus nul et le spectre d'énergie est profondément perturbé : les niveaux sont repérés à l'aide de leur type de symétrie par ordre d'énergie croissante. Les vecteurs propres seront donc notés :

$$|m, J, \tau, s, M \rangle$$

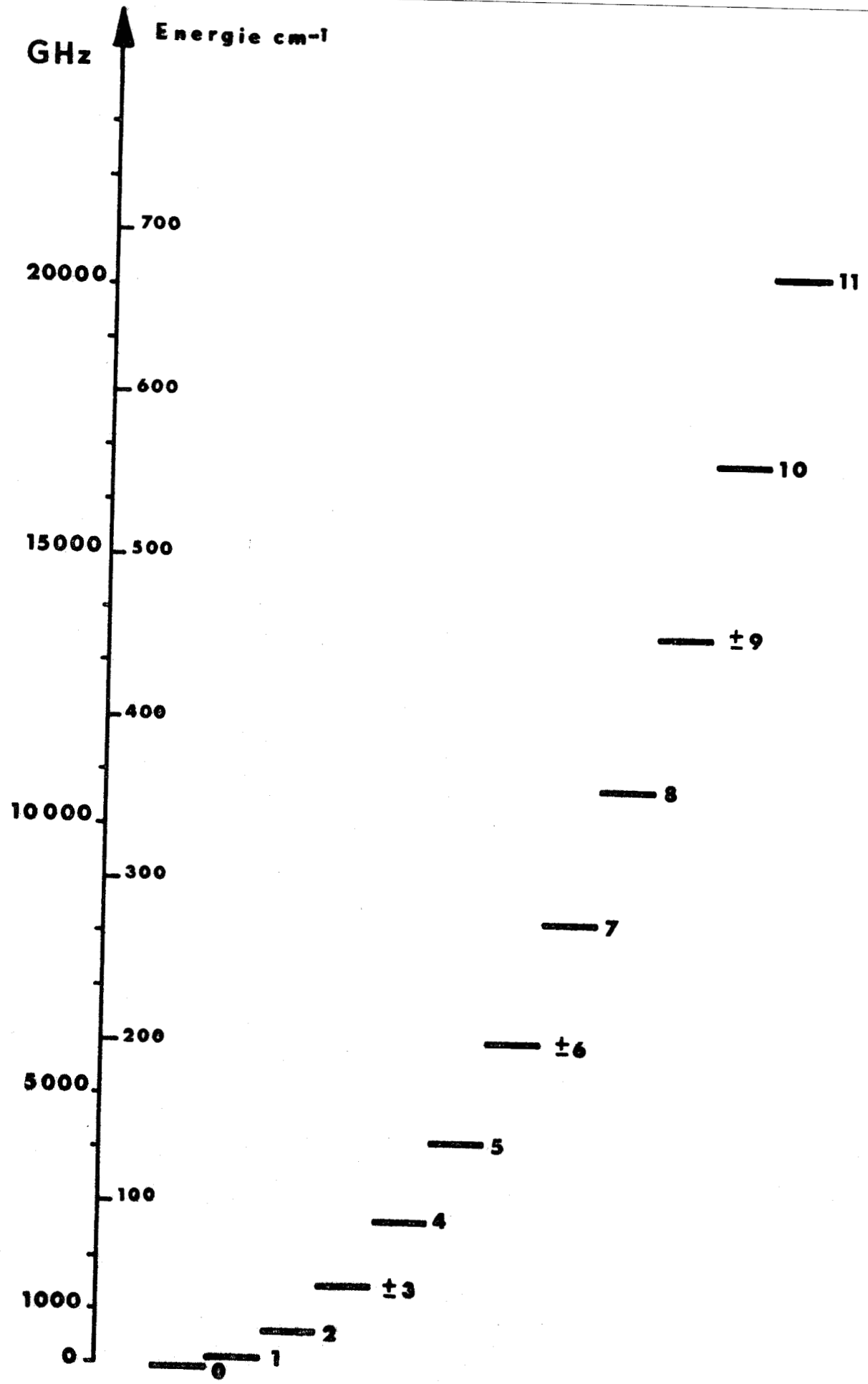
τ varie de 1 à $\begin{cases} J & \text{si } J \text{ et } K \text{ sont de parité différente} \\ J+1 & \text{si } J \text{ et } K \text{ sont de même parité.} \end{cases}$

s s'écrit e si K est pair
 o si K est impair.

$m = 1, 2, \pm 3, 4 \dots$

Dans le cas des niveaux non dégénérés, on note :

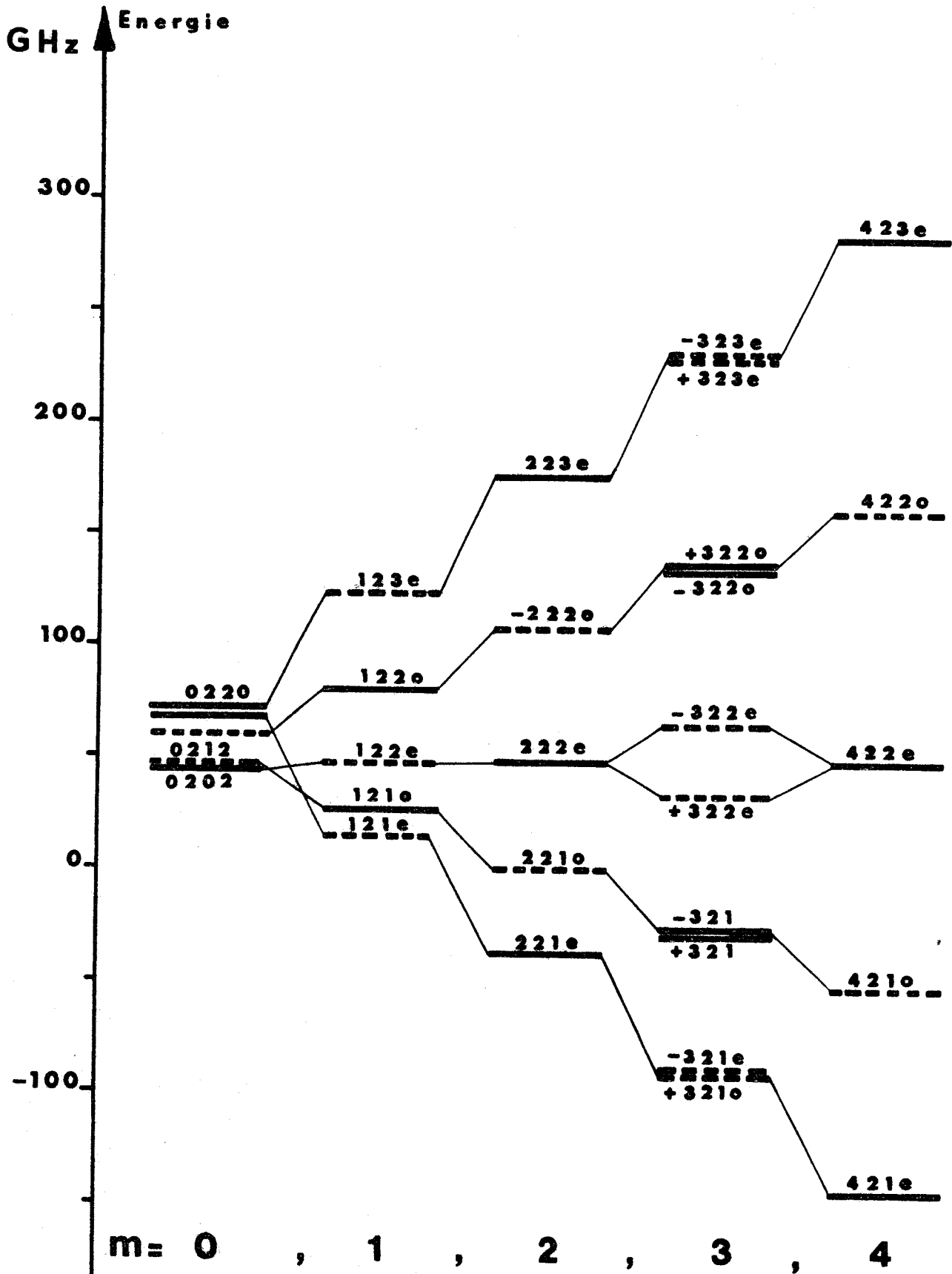
+ m les vecteurs construits à partir de $|m, \epsilon \rangle |J, K, \epsilon, M \rangle$
 - m ceux construits à partir de $|m, \epsilon \rangle |J, K, -\epsilon, M \rangle$



Energie des états de rotation interne.

FIGURE 5.





Spectre d'énergie de l'état $J = 2$ de CH_3NO_2
(les niveaux ... ne sont pas peuplés).



FIGURE 6.

3°) Règles de sélection.

L'axe de rotation interne étant axe de symétrie de la molécule, le moment dipolaire de la molécule ne possède qu'une seule composante μ_z dirigée selon cet axe et appartient à la représentation B_{ae} du groupe de symétrie de la molécule. Une transition sera possible entre deux niveaux de symétrie Γ_1 et Γ_2 si le produit direct $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$ contient la représentation B_{ae} [9].

Les règles de sélection générales sont donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} A_e \longleftrightarrow B_{ae} \\ B_{be} \longleftrightarrow B_{ce} \\ E_{1e} \longleftrightarrow E_{1e} \\ E_{2e} \longleftrightarrow E_{2e} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} A_o \longleftrightarrow B_{ao} \\ B_{bo} \longleftrightarrow B_{co} \\ E_{1o} \longleftrightarrow E_{1o} \\ E_{2o} \longleftrightarrow E_{2o} \end{array} \right. \quad (21-a)$$

Pour que les éléments de matrice de λ_{zZ} ne soient pas tous nuls, il faut ajouter les règles :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta m = 0 \end{array} \right. \quad (21-b)$$

En fait, la règle $\Delta m = 0$ n'est rigoureuse que si m est un bon nombre quantique ; m étant presque un bon nombre quantique, les transitions de type $\Delta m \neq 0$ sont très peu intenses. De plus, elles sont situées dans l'infrarouge.

En tenant compte des notations utilisées pour les vecteurs d'état, les règles de sélection s'écrivent :

$$\begin{array}{l} \text{état } m = 0 \left\{ \begin{array}{l} \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta K_{-1} = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \\ \Delta K_1 = \pm 1, \pm 3, \dots \end{array} \right. \\ \\ \text{état } m \neq 0 \left\{ \begin{array}{l} \Delta m = 0 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \\ s \text{ conserve la même parité.} \end{array} \right. \end{array} \quad (22)$$

D) DISTORSION CENTRIFUGE, TERMES D'ORDRE SUPERIEUR DU POTENTIEL

Jusqu'ici, la molécule a été considérée comme constituée de deux solides rigides dont la rotation de l'un relativement à l'autre est gênée par une barrière de potentiel sinusoïdale. En fait, la molécule est déformée par les vibrations moléculaires. De plus, la barrière de potentiel n'est pas rigoureusement sinusoïdale.

1°) Distorsion centrifuge

KIRTMANN [4] a développé une théorie de la distorsion centrifuge dans le cas des rotations internes en se basant sur les propriétés des vibrations normales. L'expression ainsi obtenue peut cependant être trouvée de façon plus directe en utilisant les propriétés du groupe de symétrie de la molécule.

Le hamiltonien peut s'écrire sous la forme standard :

$$H = \sum_{p,q,r,s} h_{pqrs} \left[p_x^p p_y^q p_z^r + p_z^r p_y^q p_x^p \right] p_\alpha^s + V(\alpha) \quad (23)$$

avec : $p + q + r + s = 2t$ et $t = 1, 2, \dots$

La valeur $t = 1$ correspond à la molécule rigide. Dans ce travail, nous nous sommes limités aux termes correspondant à $t = 2$.

L'expression proposée par KIRTMANN s'obtient en prenant tous les termes de la forme standard (23) qui sont invariants par renversement du temps et qui respectent la symétrie de la molécule. On peut cependant s'attendre à introduire de cette façon un trop grand nombre de constantes arbitraires. Ce fait a été remarqué par LEES et BACKER dans l'étude de CH_3OH , une corrélation apparaissant entre plusieurs constantes de distorsion centrifuge [19]. Il sera donc nécessaire d'être très prudent sur la signification des constantes déterminées par l'expérience.

Une simplification peut être essayée pour les termes du 2^{ème} ordre indépendants de p_α (termes en puissance 4 des moments cinétiques). Dans le cas d'une barrière faible, l'état fondamental est analogue à celui d'une toupie asymétrique (§ C-1°), ce qui conduit à essayer d'utiliser les résultats de WATSON concernant les effets de distorsion centrifuge dans les

toupies asymétriques [20] : il y a $2m + 1$ termes indépendants de puissance $2m$ par rapport aux composantes des moments cinétiques.

Le hamiltonien de distorsion centrifuge essayé est donc :

$$\begin{aligned}
 H_C = & -\Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P_z^2 P_z^2 - \Delta_K P_z^4 \\
 & -2 \delta_J P^2 (P_x^2 - P_y^2) - \delta_K \left[P_z^2 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^2 \right] \\
 & -\Delta_m P_\alpha^4 - \Delta_{Jm} P_z^2 P_\alpha^2 - \Delta_{Km} P_z^2 P_\alpha^2 \\
 & -2 \delta_m (P_x^2 - P_y^2) P_\alpha^2 \qquad \qquad \qquad (24) \\
 & +2 L_J P^2 P_z P_\alpha + 2 L_K P_z^3 P_\alpha + 2 L_m P_z P_\alpha^3 \\
 & +2\ell \left[P_z P_\alpha (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z P_\alpha \right]
 \end{aligned}$$

Les deux premières lignes sont les cinq termes proposés par WATSON pour la toupie asymétrique.

2°) Termes d'ordre supérieur du potentiel

Les corrections à apporter à l'expression du potentiel sont de 2 types : il convient d'abord de tenir compte des autres termes du développement en série de Fourier de $V(\alpha)$; d'autre part, KIRTMANN [4] a montré que le potentiel est affecté par la distorsion centrifuge, ce qui conduit à ajouter les termes suivants :

$$\begin{aligned}
 V_{12} & \left(\frac{1 - \cos 12\alpha}{2} \right) \\
 & - \left[F_{6J} P^2 + F_{6K} P_K^2 + 2f_6 (P_x^2 - P_y^2) \right] \left(\frac{1 - \cos 6\alpha}{2} \right) \qquad (25)
 \end{aligned}$$

3°) Hamiltonien de la molécule

Le hamiltonien utilisé peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{B+C}{2} P^2 + F P_\alpha^2 - \Delta_J P^4 - \Delta_{Jm} P^2 P_\alpha^2 - \Delta_m P_\alpha^4 \\
 & + \left(A - \frac{B+C}{2} - \Delta_{JK} P^2 - \Delta_K P_z^2 - \Delta_{Km} P_\alpha^2 \right) P_z^2 \\
 & + \left(\frac{B-C}{4} - \delta_J P^2 - \delta_K P_z^2 - \delta_m P_\alpha^2 \right) (P_x^2 - P_y^2) \\
 & + (P_x^2 - P_y^2) \left(\frac{B-C}{4} - \delta_J P^2 - \delta_K P_z^2 - \delta_m P_\alpha^2 \right) \\
 & - 2 \left(A - L_J P^2 - L_K P_K^2 - L_m P_\alpha^2 \right) P_z P_\alpha \\
 & + 2l \left[P_z P_\alpha (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z P_\alpha \right] \\
 & + \left[V_6 - F_{6J} P^2 - F_{6K} P_z^2 - 2f_6 (P_x^2 - P_y^2) \right] \left(\frac{1 - \cos 6\alpha}{2} \right) \\
 & + V_{12} \left(\frac{1 - \cos 12\alpha}{2} \right)
 \end{aligned} \tag{26}$$

Les éléments de matrice du hamiltonien sont reportés à l'appendice 3.

CHAPITRE II.

ETUDE NUMERIQUE

Les phénomènes de rotation interne n'ayant pas encore été étudiés au laboratoire, des programmes de calcul numérique ont été mis au point pour essayer de rendre compte des résultats expérimentaux. En particulier, des corrélations étant possibles entre les constantes du hamiltonien (26), une grande attention a été accordée à la méthode des moindres carrés.

Ces programmes, écrits en langage ALGOL-60, ont été exploités sur l'ordinateur HONEYWELL-BULL GAMMA M-40 de l'Université de LILLE I, donnant 12 chiffres significatifs en simple précision.

A) LA METHODE DES MOINDRES CARRÉS

1°) Rappel de la méthode [21].

Soit un ensemble de n mesures (y_1, \dots, y_n) non corrélées dont il faut rendre compte à l'aide de n relations dépendant de p paramètres (x_1, \dots, x_p) :

$$y_i = f_i(x_1, \dots, x_p) \tag{27}$$

Ce système de n équations à p inconnues n'a pas, en général, de solution exacte ; il reste donc n résidus (r_1, \dots, r_n) :

$$r_i = y_i - f_i(x_1, \dots, x_p) \tag{28}$$

La méthode des moindres carrés consiste à trouver l'ensemble

(x_1, \dots, x_p) tel que la quantité $V = \sum_{i=1}^n r_i^2$ soit minimale.

Soit (x_1^0, \dots, x_p^0) une solution approchée, l'équation (28) peut être écrite à l'aide d'un développement de Taylor :

$$r_i = y_i - f_i(x_1^0, \dots, x_p^0) - \sum_{j=1}^p \left[\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right]_0 (x_j - x_j^0)$$

ou encore $r = a - A d$ (29)

en ayant introduit les vecteurs :

$$\begin{cases} \tilde{r} = (r_1, \dots, r_n) \\ \tilde{a} = (y_1 - f_1, \dots, y_n - f_n) \\ \tilde{d} = (x_1 - x_1^0, \dots, x_p - x_p^0) \end{cases}$$

A est une matrice $(n \times p)$ dont les éléments sont $\left[\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right]_0$

La quantité $V = \tilde{r} \tilde{r} = (\tilde{a} - \tilde{d} \tilde{A}) (\tilde{a} - \tilde{d} \tilde{A})$ doit être minimale ; on montre que ceci revient à résoudre le système matriciel [22] :

$$B d = \tilde{A} \tilde{A} d = \tilde{A} \tilde{a} \quad (30)$$

$B = \tilde{A} \tilde{A}$ est la matrice normale du problème ; cette matrice est symétrique, définie positive, c'est-à-dire que ses valeurs propres ne peuvent être négatives.

Le système (27) admet une solution unique si le déterminant de B est non nul : à partir des nouvelles valeurs obtenues pour (x_1, \dots, x_p) , il est possible de recommencer le processus jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit satisfait.

Si le déterminant de B est nul, le système est impossible, et il existe une infinité de solutions équivalentes : en effet, soit v_j le vecteur propre associé à la valeur propre $\lambda_j = 0$, donc :

$$\lambda_j = v_j \tilde{A} \tilde{A} v_j = 0 \quad \text{ou} \quad \tilde{A} v_j = 0$$

Si d est solution, $d + K v_j$ est alors une aussi bonne solution quel que soit K : il existe une dépendance linéaire entre les para-

mètres du problème. En fait, il est très rare de trouver une valeur propre rigoureusement nulle, et les corrélations se manifestent par des valeurs propres très petites qui rendent le système instable, certaines constantes prenant des valeurs très différentes d'une itération à l'autre [23] :

2°) Interprétation géométrique

LEES a donné une interprétation géométrique de la méthode des moindres carrés [23].

Soit l'espace à n dimensions ("espace d'erreur") construit à l'aide des n vecteurs $(0, \dots, a_i, \dots, 0)$: les mesures n'étant pas corrélées, ces n vecteurs constituent une base orthogonale.

Si le paramètre x_j varie de δx_j , le vecteur a est modifié dans l'"espace d'erreur" d'une quantité δa . Ce vecteur δa est colinéaire au vecteur X_j dont les n composantes sont $\left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right)_0$: les p vecteurs X_j peuvent donc servir de base à un espace à p dimensions ("espace d'ajustement"), inclu dans l'"espace d'erreur".

Le vecteur a se décompose en deux : une projection F dans l'"espace d'ajustement" et une projection S dans le sous-espace orthogonal à l'"espace d'ajustement" ; la méthode des moindres carrés consiste à trouver le vecteur δa tel que F soit nul.

En général, la base X_j n'est pas orthogonale, et la projection de X_j sur X_k caractérisera la dépendance entre les paramètres x_j et

x_k ; la quantité $\frac{\tilde{X}_j \cdot X_k}{\sqrt{\tilde{X}_j \cdot X_j \cdot \tilde{X}_k \cdot X_k}}$ est le coefficient de corrélation

entre les paramètres x_j et x_k . La matrice de corrélation C se déduit de la matrice normale B en posant :

$$C_{jk} = \frac{B_{jk}}{\sqrt{B_{jj} B_{kk}}}$$

Les éléments diagonaux C_{jj} sont égaux à 1 ; les éléments non diagonaux sont compris entre -1 et +1 ; si $C_{jk} = \pm 1$, les deux paramètres x_j et x_k sont complètement corrélés, les vecteurs X_j et X_k étant alors colinéaires : le problème est indéterminé et une des valeurs propres de la matrice normale est nulle.

LEES a montré que les corrélations ainsi mises en évidence peuvent avoir deux origines : l'échantillon de mesures est mal choisi, ou bien la théorie est mal adaptée [19] [23].

3°) Qualité des résultats obtenus

L'écart type σ est défini par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum r^2}{n-p}}$$

Le critère de convergence généralement utilisé est que l'écart type σ soit de l'ordre de grandeur de la précision expérimentale de mesures [22].

On montre qu'il est possible de déduire de l'inverse de la matrice normale une estimation de la précision sur les paramètres obtenus [22] :

$$\Delta x_j = \sigma \sqrt{B_{jj}^{-1}}$$

De la même façon, on estime la précision sur les valeurs théoriques des mesures par :

$$\Delta y_i = \sigma \sqrt{\sum_{k\ell} \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_k} \right) B_{k\ell}^{-1} \cdot \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_\ell} \right)}$$

La procédure LEASTSQUARES a été écrite pour résoudre le système $\tilde{A} A d = \tilde{A} a$. Pour détecter avec précision les corrélations éventuelles, la matrice de corrélation est calculée, puis diagonalisée par la méthode de JACOBI [24]. L'inverse de la matrice normale est calculée à partir des

valeurs propres et des vecteurs propres de la matrice de corrélation. On en déduit les nouvelles valeurs des paramètres, les précisions sur ces paramètres et sur les valeurs théoriques des mesures.

L'efficacité de cette procédure a été vérifiée lors de l'étude du radical OH par C. MARLIERE, puisqu'elle a montré que 3 constantes de distorsion centrifuge suffisent pour rendre compte du spectre hertzien [25].

B) PROGRAMMES DE CALCUL

1°) Calcul des fréquences

Ce programme utilise la méthode de TOLLES, et al. décrite précédemment pour tenir compte de façon précise du couplage introduit par V_6 [17]. La distorsion centrifuge est négligée dans ce calcul.

Pour chaque transition, il faut préciser le nombre de pavés de couplage à faire intervenir : dans le cas de CH_3NO_2 , les transitions d'un état m sont correctement calculés si interviennent les pavés directement couplés avec cet état.

Les matrices sont écrites dans la base $|m, \eta\rangle |J, K, \epsilon\rangle$, ce qui permet d'obtenir directement la symétrie des niveaux et les règles de sélection. Les diagonalisations étant effectuées par la méthode de JACOBI, l'identification des niveaux est obtenue en classant les valeurs propres par ordre d'énergie croissante.

2°) Optimisation des constantes

Le programme de calcul des fréquences conduit à des temps de calcul très longs dans le cas de valeurs de J élevées (de l'ordre de 15 mn pour la transition $m = 0, J = 20 \rightarrow 20$). Or la méthode d'approximation proposée par WILSON et al. [16] est très bonne pour les états excités de rotation interne, et donne un écart de 80 KHz seulement par rapport au calcul précis pour la transition $m = 0, J = 17 \rightarrow 17$: nous avons donc utilisé systématiquement cette méthode même pour les valeurs de J plus élevées (il faudrait une heure de calcul pour apprécier l'approximation dans le cas de la transition $m = 0, J = 29 \rightarrow 29$).

Le programme d'optimisation des constantes a été écrit en utilisant le hamiltonien de distorsion centrifuge de la formule (26) : les éléments de matrice se réduisent à ceux de l'appendice 3, diagonaux en m , corrigés par ceux de l'appendice 2. Il faut cependant remarquer que l'utilisation de la méthode de WILSON ne permettra pas l'étude précise des levées de dégénérescence de l'état $m = 6$ qui devra être faite à part.

Comme précédemment, les matrices sont construites dans la base $|m, \eta\rangle |J, K, \epsilon\rangle$: dans les cas $m = 3$ et 6 , elles sont diagonalisées par la méthode de JACOBI ; dans tous les autres cas, il est possible de les réécrire sous forme tridiagonale par arrangement des lignes et des colonnes et d'utiliser la méthode de RUTISHAUSER à convergence accélérée. [24] (des erreurs d'arrondis nous ont conduit à n'accélérer la convergence qu'au bout de n itérations, n étant l'ordre de la matrice à diagonaliser).

L'optimisation des constantes se faisant par une méthode de moindres carrés, il est nécessaire de calculer les dérivées partielles des fréquences des transitions par rapport à chacun des paramètres. Ce calcul a été fait à l'aide de la formule approchée :

$$\frac{\partial v}{\partial p_K} = \frac{v(p_K + \delta p_K) - v(p_K)}{\delta p_K}$$

Une étude systématique de l'influence de δp_K permet d'en trouver une valeur optimale ; les dérivées partielles ont alors au moins 3 chiffres significatifs exacts ; une comparaison faite pour des transitions de type $m = 0$ avec un programme déjà existant au laboratoire [26] dans lequel les dérivées partielles sont calculées de façon rigoureuse, montre que l'écart-type est augmenté de 2 à 3 %. La rapidité du calcul est améliorée en tenant compte de certaines relations simples existant entre les différentes dérivées partielles d'un même niveau d'énergie.

$$\left(\text{par exemple } \frac{\partial}{\partial (\delta_J)} = -4J(J+1) \frac{\partial}{\partial (B - C)} \right)$$

Lors de l'utilisation du programme d'optimisation des constantes, il est possible de bloquer n'importe quel paramètre ; un test d'éjection permet de ne faire intervenir dans le calcul des moindres carrés que les transitions dont l'écart par rapport à la théorie est inférieur à une certaine valeur fixée à l'avance. A chaque itération, sont imprimés les nou-

veaux paramètres et leur précision, le spectre théorique et la précision des valeurs théoriques des transitions. Un test arrête le calcul si le processus diverge ou si la procédure LEASTSQUARES est impossible.

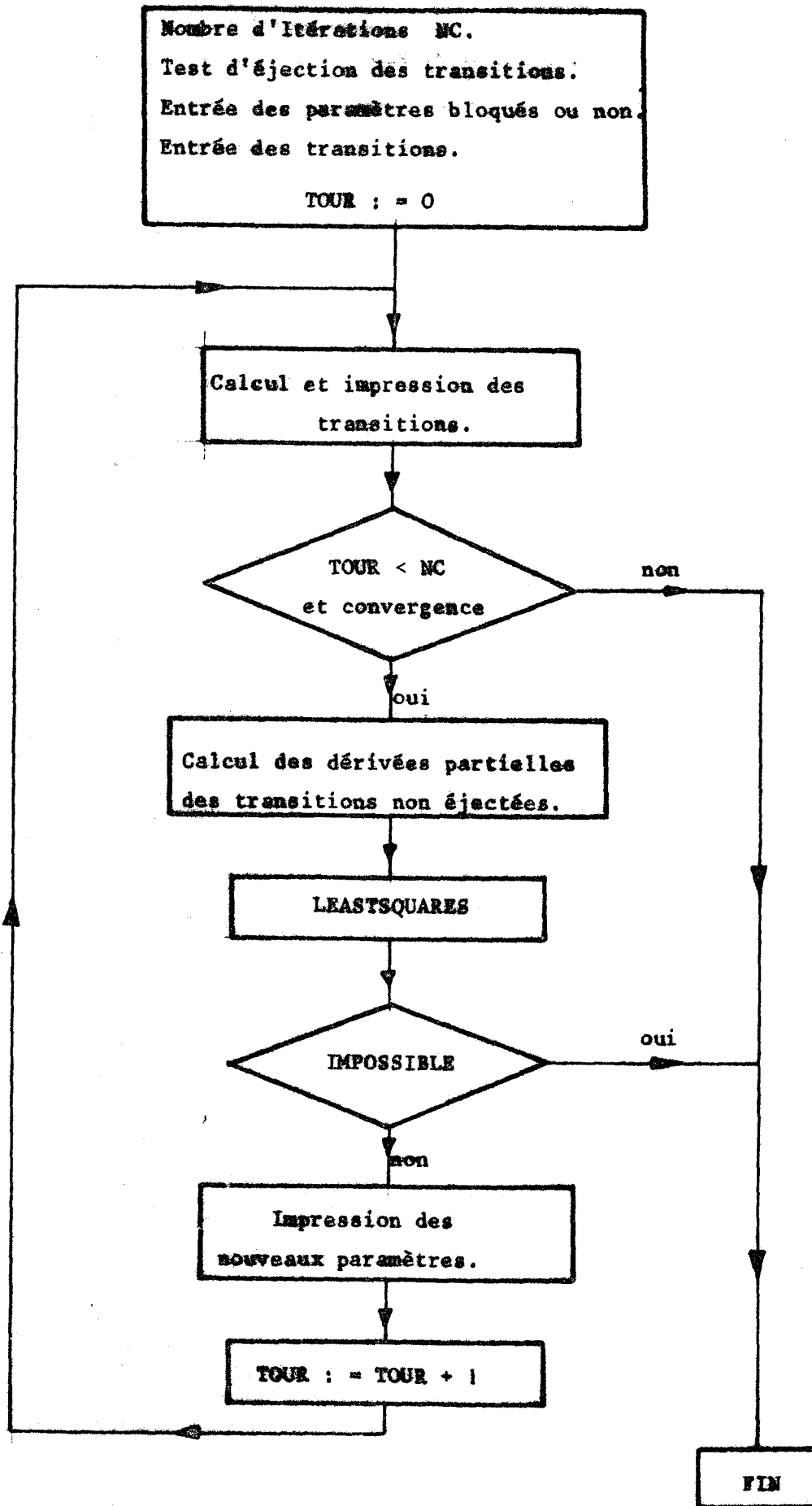


FIGURE 7.

Organigramme du programme d'optimisation des constantes.



CHAPITRE III.

ETUDE EXPERIMENTALE DU SPECTRE HERTZIEN DU NITROMETHANE

A partir de résultats déjà obtenus par TANNENBAUM et al. [13], [14] et par COX et al. [5], [27], l'étude systématique du spectre du nitrométhane a été entreprise entre 8 et 80 GHz afin de mettre en évidence les effets de distorsion centrifuge sur les différents états de rotation interne.

A) APPAREILLAGE

Le spectromètre utilisé, du type "HUGUES et WILSON", est celui décrit par DUBRULLE [26].

- Les sources hyperfréquences, constituées de klystrons reflex, permettent une exploration pratiquement systématique de la gamme 8 - 80 GHz. Un battement réalisé entre le signal issu de la source hyperfréquence et celui issu d'un klystron 8 - 12 GHz stabilisé à 10^{-9} près, permet de verrouiller en phase la source H.F. ; dans ces conditions, il est possible d'obtenir une précision de mesure de l'ordre de 30 à 50 KHz. Pour les mesures ne nécessitant pas une grande résolution, le battement entre la source hyperfréquence et la source étalon est visualisé sur l'écran de l'oscilloscope sur lequel apparaît la raie d'absorption : la précision de mesure est alors de l'ordre de 250 à 300 KHz.

- La cellule d'absorption est un guide rectangulaire de la bande X dans lequel est placée une électrode centrale, parallèle au grand côté du guide. Le modulateur Stark permet l'application d'un champ électrique carré, l'amplitude réglable entre 0 et 6000 V/cm, et de fréquence comprise entre 5 et 50 KHz. Les champs électriques de 6000 V/cm ainsi réalisables se sont révélés nécessaires pour moduler suffisamment les transitions de J élevés des branches Q de l'état $m = 0$.

- Après détection, le signal est traité par détection synchrone.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un échantillon de nitrométhane d'une pureté supérieure à 99,7 %. La pression de vapeur saturante étant de l'ordre de 35 Torr à la température ambiante, un robinet à fuite

permet de maintenir un écoulement permanent dans la cellule et de garantir la pureté du gaz étudié. La pression de travail est généralement de l'ordre de 10 à 20 m Torr.

B) CARACTERISTIQUES DU SPECTRE DU NITROMETHANE

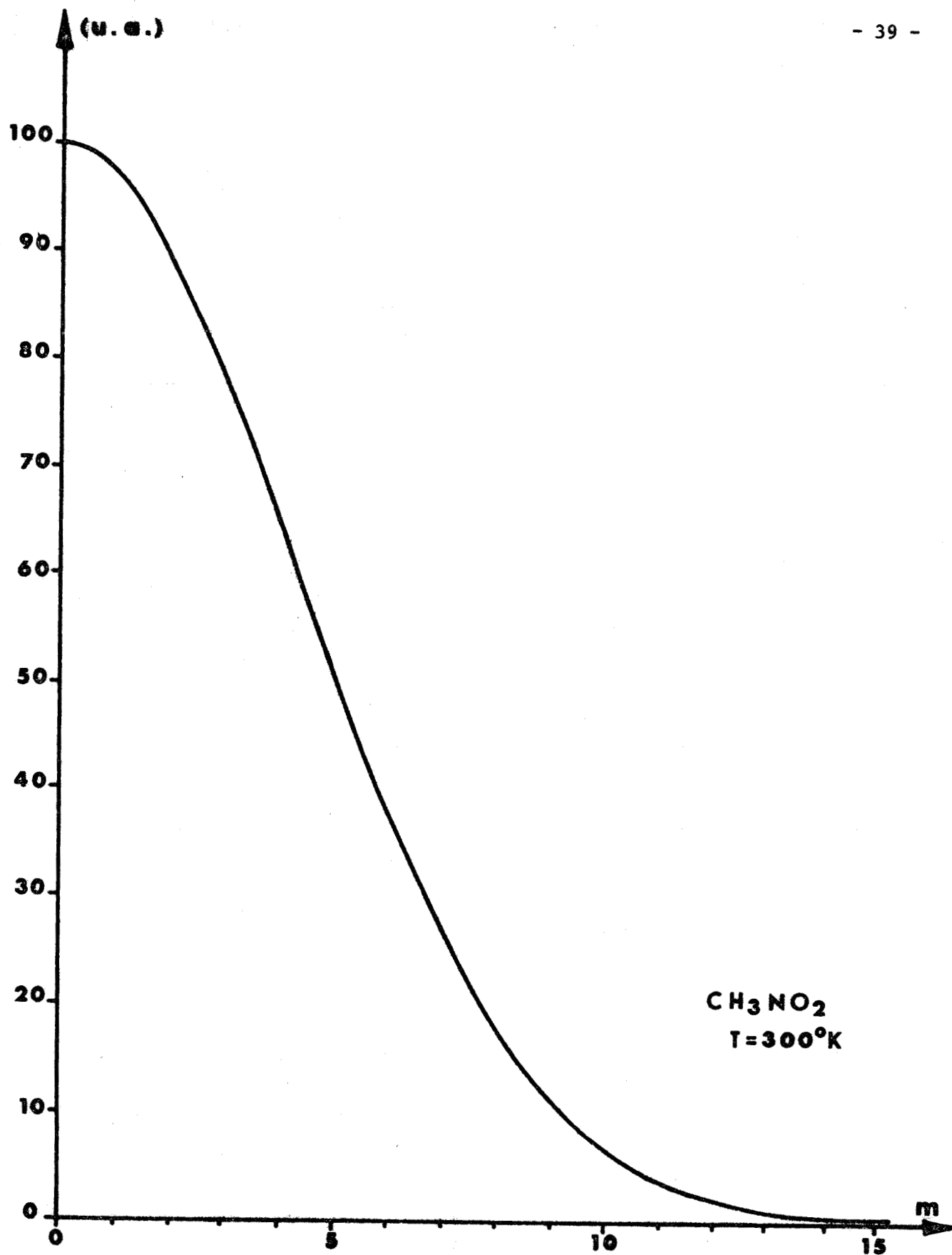
L'étude du spectre hertzien du nitrométhane a déjà été abordée par plusieurs auteurs [28] à [31]. TANNENBAUM et al. [13], [14] ont réalisé les premières identifications, et en ont déduit les paramètres de rotation ainsi que la hauteur de la barrière de potentiel qui gêne la rotation interne. COX et al. [5] ont étudié l'influence du quadripôle de l'atome d'azote sur l'état fondamental ; en mesurant le spectre de diverses substitutions isotopiques dans l'état fondamental entre 10 et 40 GHz [27], ils ont déterminé la structure de la molécule (figure 1. page 4).

La mesure du spectre a été reprise de façon systématique jusque 80 GHz pour mettre en évidence les phénomènes de distorsion centrifuge ; l'influence de la structure quadripolaire due à l'atome d'azote a été négligée (sauf pour l'étude de la transition $J : 0 \rightarrow 1$) : cette simplification est justifiée, car cette structure décroît rapidement dès que J augmente et parce qu'elle n'est large que de 900 KHz dans le cas de la transition $J : 0 \rightarrow 1$.

De façon approchée, la population relative de chaque état de rotation interne est déterminée par le terme $\exp(-Fm^2/kT)$, Fm^2 étant l'énergie de l'état considéré. La figure 8 montre que ce terme décroît lentement et qu'il sera possible de voir des états excités correspondant à des valeurs élevées de m . En comparaison, les états excités des vibrations normales sont beaucoup moins peuplés ; le premier état excité de vibration possède une énergie de 476 cm^{-1} (déformation du cadre NO_2) [32], ce qui correspond à une énergie plus importante que celle de l'état $m = 9$.

Il y a cependant lieu de tenir compte de l'influence de la statistique de spin sur la population des niveaux ; en se basant sur les résultats de LONGUET-HIGGINS concernant la symétrie des molécules non rigides [33], les poids statistiques suivants peuvent être attribués à chacun des types de symétrie :

$$\left\{ \begin{array}{ll} A_e, B_{ae}, E_{1e}, B_{b0}, B_{c0}, E_{20} & \text{poids 4} \\ A_o, B_{ao}, E_{1o}, B_{be}, B_{ce}, E_{2e} & \text{poids 0} \end{array} \right.$$



Population relative des états de rotation interne
dans l'état fondamental de vibration.



FIGURE 8.

Les niveaux peuplés sont donc tels que K et m aient même parité ; leurs poids statistiques sont tous identiques. Les transitions des états $m = 6, 9, \dots$ pour lesquels la levée de dégénérescence n'est pas visible ont une intensité doublée

Le moment dipolaire du nitrométhane, mesuré par TANNENBAUM et al. [14] est de $3,46 \pm 0,02$ debyes ; cette grande valeur du moment dipolaire permet l'observation d'effets Stark très importants ; elle est probablement à l'origine des raies très larges généralement observées, même lorsque la structure quadripolaire devient négligeable.

C) IDENTIFICATION DE L'ETAT FONDAMENTAL DE ROTATION INTERNE.

Si le couplage entre états de rotation interne dû à la barrière de potentiel est négligé, la hamiltonien de rotation pure de l'état fondamental est celui d'une toupie asymétrique ; une première étude de cet état a donc été faite en négligeant ce couplage.

En utilisant les constantes de rotation pure donnée par COX et al. [5], il est possible de tracer un spectre théorique de l'état $m = 0$ et de prévoir les régions spectrales intéressantes à étudier. Trois types de transitions ont ainsi été mis en évidence.

a) Transitions de type R, caractérisées par $\Delta J = +1, \Delta K_{-1} = 0$: ces transitions, assez peu nombreuses, ne sont jamais très intenses, le nombre quantique J restant faible.

b) Transitions de type Q, caractérisées par $\Delta J = 0, \Delta K_{-1} = 0$ (figure 9) : ces transitions, très nombreuses, permettent d'atteindre des valeurs de J élevées, et sont très intenses.

c) Transitions de type Q, caractérisées par $\Delta J = 0, \Delta K_{-1} = +2$ (figure 10) : ces transitions sont visibles grâce à la structure particulière du nitrométhane : la molécule, de type toupie aplatie ($\kappa = +0,25$), possède un très grand moment dipolaire dirigé selon l'axe G_a . Ces transitions, très intenses dès que J augmente, permettent de bien préciser la valeur de la constante de rotation A .

L'identification a été facilitée par le fait que, le long d'une

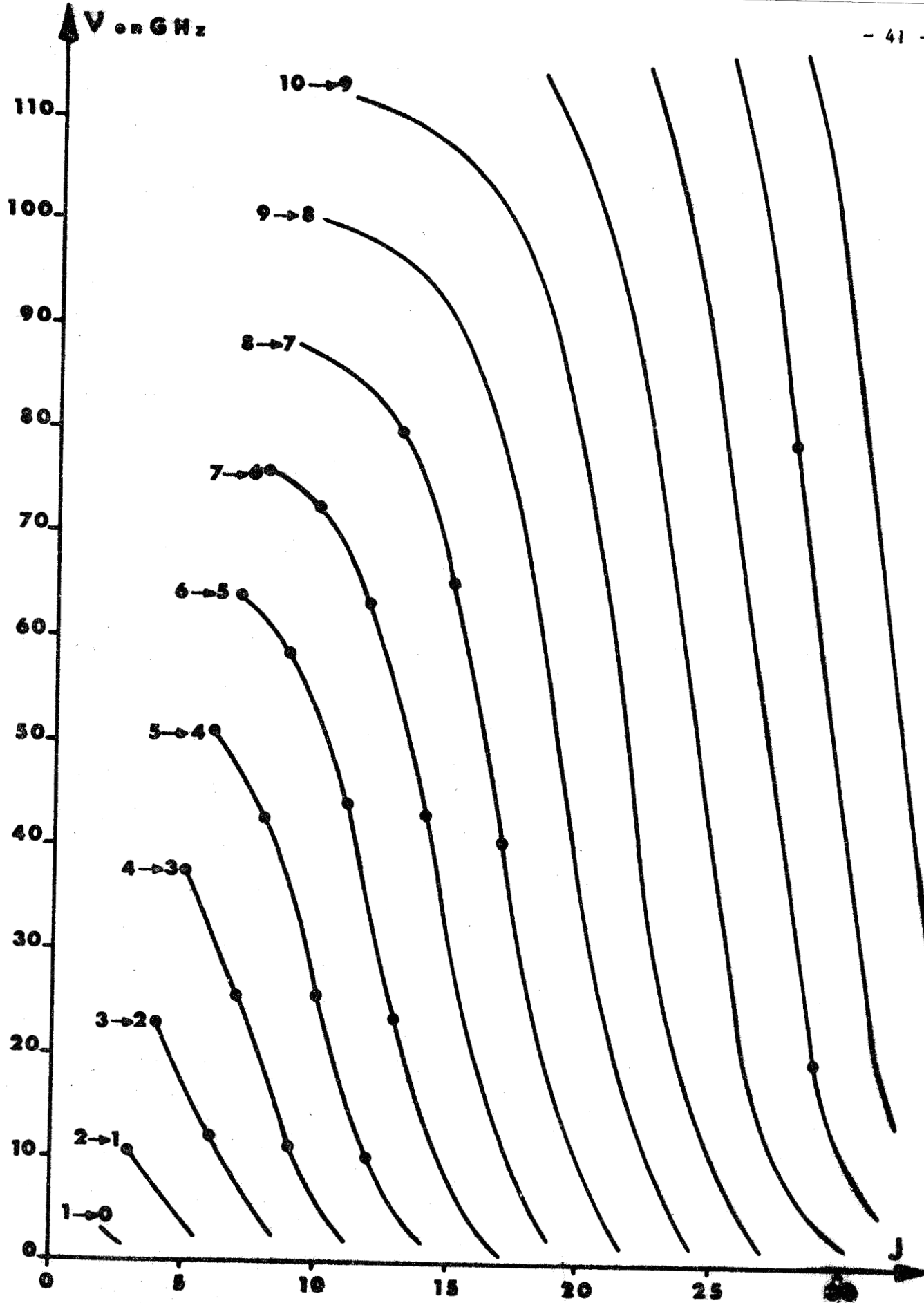


FIGURE 9. - CH_3NO_2 : état $n = 0$, branches $J_{J-K_1, K_1+1} \rightarrow J_{J-K_1, K_1}$

les \bullet correspondent aux mesures prévues théoriquement.



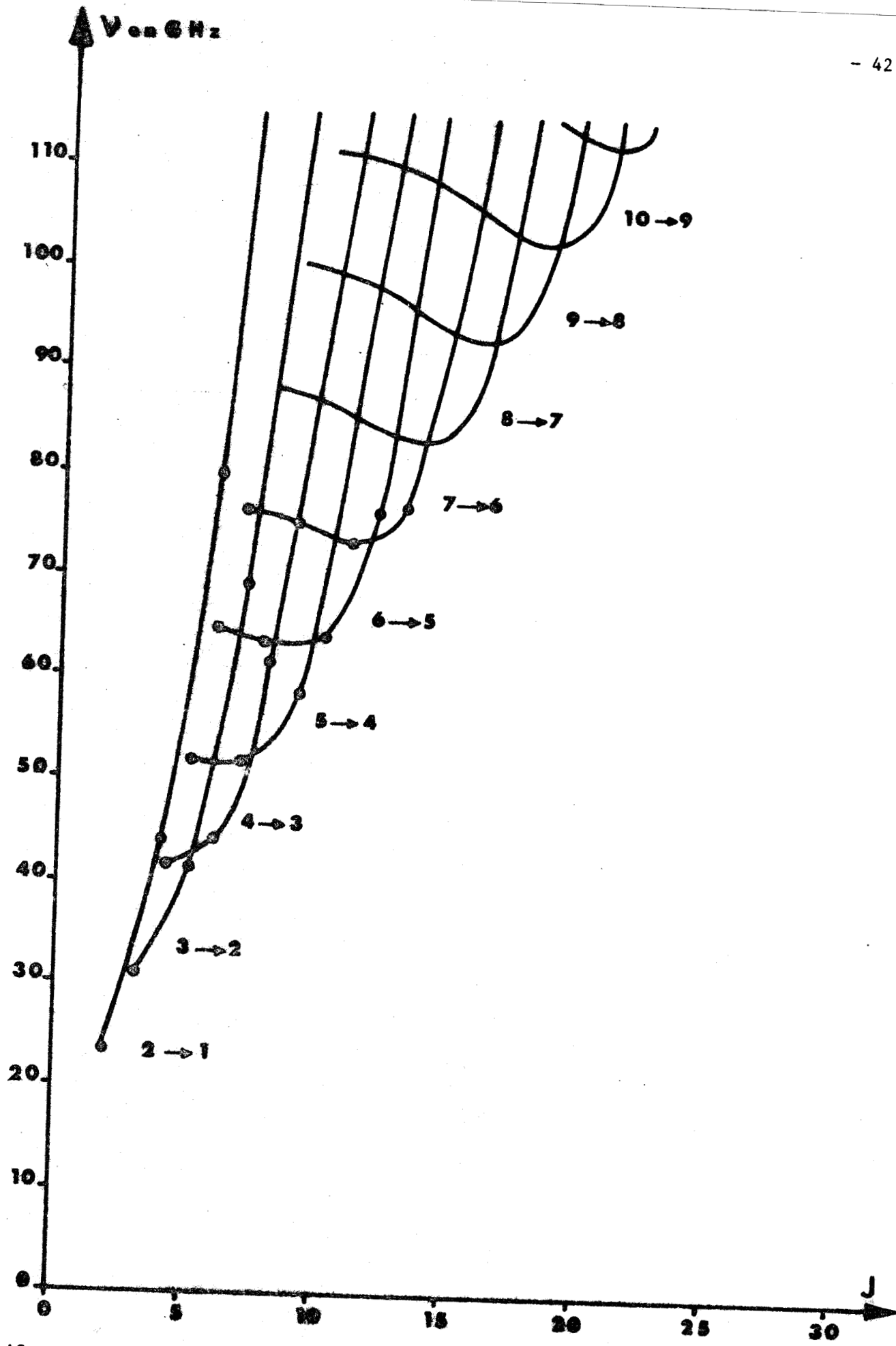


FIGURE 10. - CH_3NO_2 - état $m = 0$, branches $J_{J-K_1, K_1} \rightarrow J_{J-K_1+2, K_1}$ - les \circ correspondent aux mesures prévues théoriquement.



branche, les diverses propriétés des transitions (intensité, effet Stark) évoluent lentement. Connaissant le début d'une branche, il est donc possible d'extrapoler de proche en proche [26].

Nous avons essayé d'utiliser la théorie de WATSON [20] pour rendre compte de ce spectre, ce qui conduit aux huit constantes de l'appendice 4 (colonne 1) : 54 transitions sont ainsi prévues, l'accord avec l'expérience est satisfaisant, l'écart-type obtenu (326 KHz) étant de l'ordre de grandeur de la précision expérimentale. Ces transitions sont reportées à l'appendice 5.

Plusieurs transitions correspondant à des valeurs de J comprises entre 16 et 34 se trouvent à plusieurs MHz de la valeur théorique prévue (appendice 6) ; le calcul a donc été repris en tenant compte du couplage entre états excités par la méthode de WILSON ; les constantes F et V_6 étant fixées, un nouveau jeu de huit paramètres a été déterminé, l'écart-type étant de 321 KHz (appendice 4, colonne 2) : aucune amélioration n'a été constatée pour rendre compte des transitions relatives à des valeurs de J élevées. Les nouvelles constantes ainsi déterminées n'ont pas varié de façon significative, ce qui est normal, la perturbation introduite par la barrière de potentiel étant généralement 10 fois plus faible que les effets de distorsion centrifuge.

L'allure de l'effet Stark et l'intensité des transitions de J élevé étant compatibles avec les observations faites pour les autres transitions appartenant aux mêmes branches, ce qui garantit l'identification, il ne nous a pas paru raisonnable d'utiliser la théorie de la distorsion centrifuge à un ordre supérieur au second en raison du faible nombre de transitions pour lesquelles ces termes semblent devoir intervenir.

D) IDENTIFICATION DES ETATS EXCITES DE ROTATION INTERNE.

1°) Allure du spectre, méthodes d'identification.

De la même façon que pour l'état fondamental, une allure a priori du spectre des états excités de rotation interne peut être tracée.

Les transitions de type R ($\Delta J = +1$) présentent une structure de bande ; les bandes sont séparées les unes des autres de la quantité

(B + C). A l'intérieur de chaque bande, la distorsion centrifuge étant négligée, les transitions se rapprochent de la fréquence limite $\nu_l = (B + C)(J + 1)$ au fur et à mesure que m croît ; ce phénomène, très net sur la figure 11, s'explique facilement: pour les grandes valeurs de m , le terme d'asymétrie $(B - C) (P_x^2 - P_y^2)$ devient petit devant le terme $- 2 A P_z p_\alpha$ qui couple la rotation d'ensemble et la rotation interne ; la molécule tend alors vers une molécule symétrique dont le spectre n'est pas affecté par la rotation interne [2], [17]. La distorsion centrifuge ne modifie pas cette structure de bande, mais rend la fréquence limite dépendante de m .

L'état $m = 3$ présentant une levée de dégénérescence de plusieurs GHz, cette structure de bande est vérifiée pour les centres des doublets. La figure 12 montre l'évolution de la levée de dégénérescence de l'état $m = 3$ quand J augmente : sa grande importance permet de bien préciser la valeur de la barrière de potentiel avec un nombre réduit de mesures.

La figure 6 (page 24) montre clairement que les transitions de branches Q ($\Delta J = 0$) sont situées en haute fréquence, au-delà de la gamme explorée dans ce travail. Cependant, il doit être possible d'observer des transitions de branches Q dans l'état $m = 3$ entre deux niveaux quasi-dégénérés. N'ayant actuellement aucune information sur l'intensité de ces transitions, nous n'avons pas cherché à les observer : la barrière de potentiel n'est pas encore connue avec une précision suffisante pour les identifier avec certitude.

L'allure de l'effet Stark observé joue un très grand rôle pour l'identification des transitions des premiers états excités de rotation interne ; cependant, dès que m devient supérieur à 5 ou 6, les transitions deviennent faibles, et l'identification doit être confirmée par le calcul numérique.

Les transitions correspondant à des états dégénérés (m non multiple de 3) donnent lieu à un effet Stark linéaire d'autant plus important que m est plus faible. Les transitions entre les niveaux des états non dégénérés présentent un effet Stark quadratique, très important dans le cas de l'état $m = 3$: les composantes relatives aux différentes

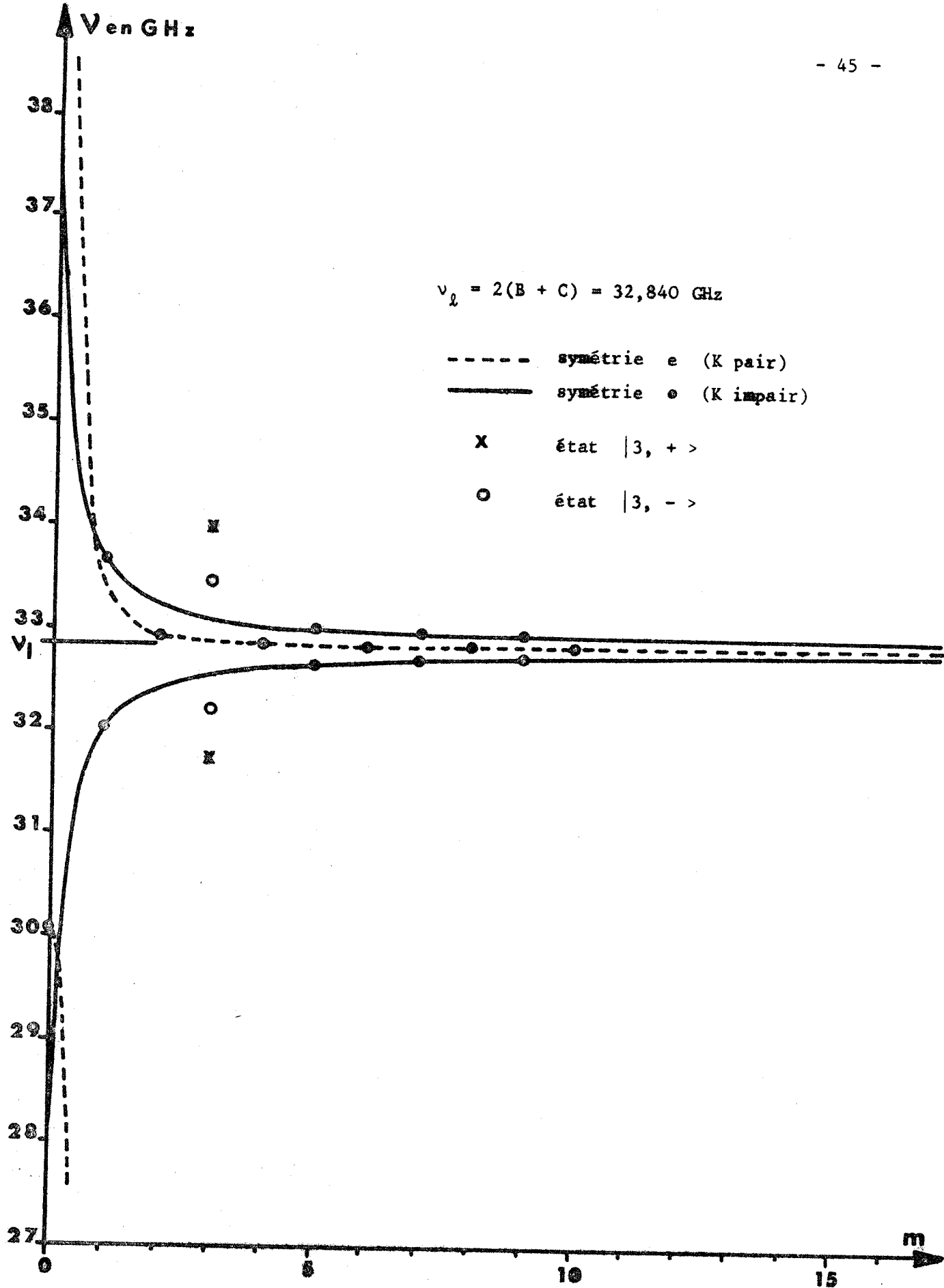
(B + C). A l'intérieur de chaque bande, la distorsion centrifuge étant négligée, les transitions se rapprochent de la fréquence limite $\nu_{\ell} = (B + C)(J + 1)$ au fur et à mesure que m croît ; ce phénomène, très net sur la figure 11, s'explique facilement : pour les grandes valeurs de m , le terme d'asymétrie $(B - C) (P_x^2 - P_y^2)$ devient petit devant le terme $- 2 A P_z p_{\alpha}$ qui couple la rotation d'ensemble et la rotation interne ; la molécule tend alors vers une molécule symétrique dont le spectre n'est pas affecté par la rotation interne [2], [17]. La distorsion centrifuge ne modifie pas cette structure de bande, mais rend la fréquence limite dépendante de m .

L'état $m = 3$ présentant une levée de dégénérescence de plusieurs GHz, cette structure de bande est vérifiée pour les centres des doublets. La figure 12 montre l'évolution de la levée de dégénérescence de l'état $m = 3$ quand J augmente : sa grande importance permet de bien préciser la valeur de la barrière de potentiel avec un nombre réduit de mesures.

La figure 6 (page 24) montre clairement que les transitions de branches Q ($\Delta J = 0$) sont situées en haute fréquence, au-delà de la gamme explorée dans ce travail. Cependant, il doit être possible d'observer des transitions de branches Q dans l'état $m = 3$ entre deux niveaux quasi-dégénérés. N'ayant actuellement aucune information sur l'intensité de ces transitions, nous n'avons pas cherché à les observer : la barrière de potentiel n'est pas encore connue avec une précision suffisante pour les identifier avec certitude.

L'allure de l'effet Stark observé joue un très grand rôle pour l'identification des transitions des premiers états excités de rotation interne ; cependant, dès que m devient supérieur à 5 ou 6, les transitions deviennent faibles, et l'identification doit être confirmée par le calcul numérique.

Les transitions correspondant à des états dégénérés (m non multiple de 3) donnent lieu à un effet Stark linéaire d'autant plus important que m est plus faible. Les transitions entre les niveaux des états non dégénérés présentent un effet Stark quadratique, très important dans le cas de l'état $m = 3$: les composantes relatives aux différentes

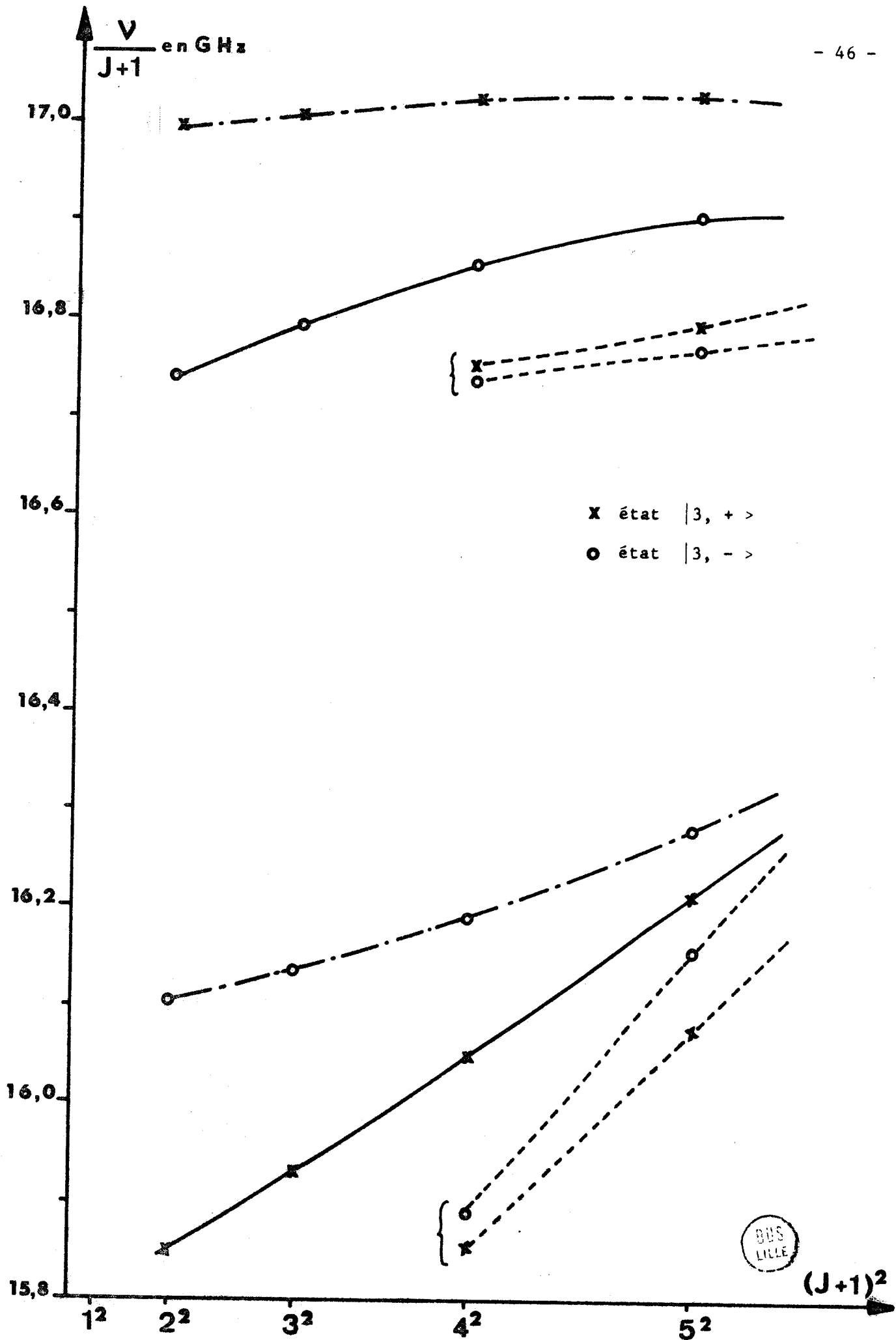


CH₃ NO₂ : transition J : 1 → 2



Les o, x, o, correspondent aux mesures prévues théoriquement.

FIGURE 11.



CH₃ NO₂ : levées de dégénérescences de l'état $m = 3$ pour les transition $J \rightarrow J+1$

FIGURE 12.

valeurs de M sont nettement séparées, et leurs fréquences peuvent différer de plusieurs dizaines de MHz de celle de la transition en l'absence de champ [14], [17].

L'attribution des transitions reste cependant difficile, le spectre comportant un grand nombre de raies non identifiées, parfois très intenses ; il se produit alors un mélange des composantes Stark qui rend toute interprétation pratiquement impossible.

2°) Spectre identifié.

Les transitions identifiées des états excités de rotation interne correspondent à $J : 0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4, \text{ et } 4 \rightarrow 5$. (Appendices 5 et 6).

Nous avons complété les mesures de la transitions $J : 0 \rightarrow 1$ faites par COX et al. [5], [27], et remesuré la transition $J : 1 \rightarrow 2$ partiellement identifiée par TANNENBAUM et al. [13], [14]. Les autres transitions n'avaient pas été observées précédemment.

Deux transitions ont été étudiées en détail.

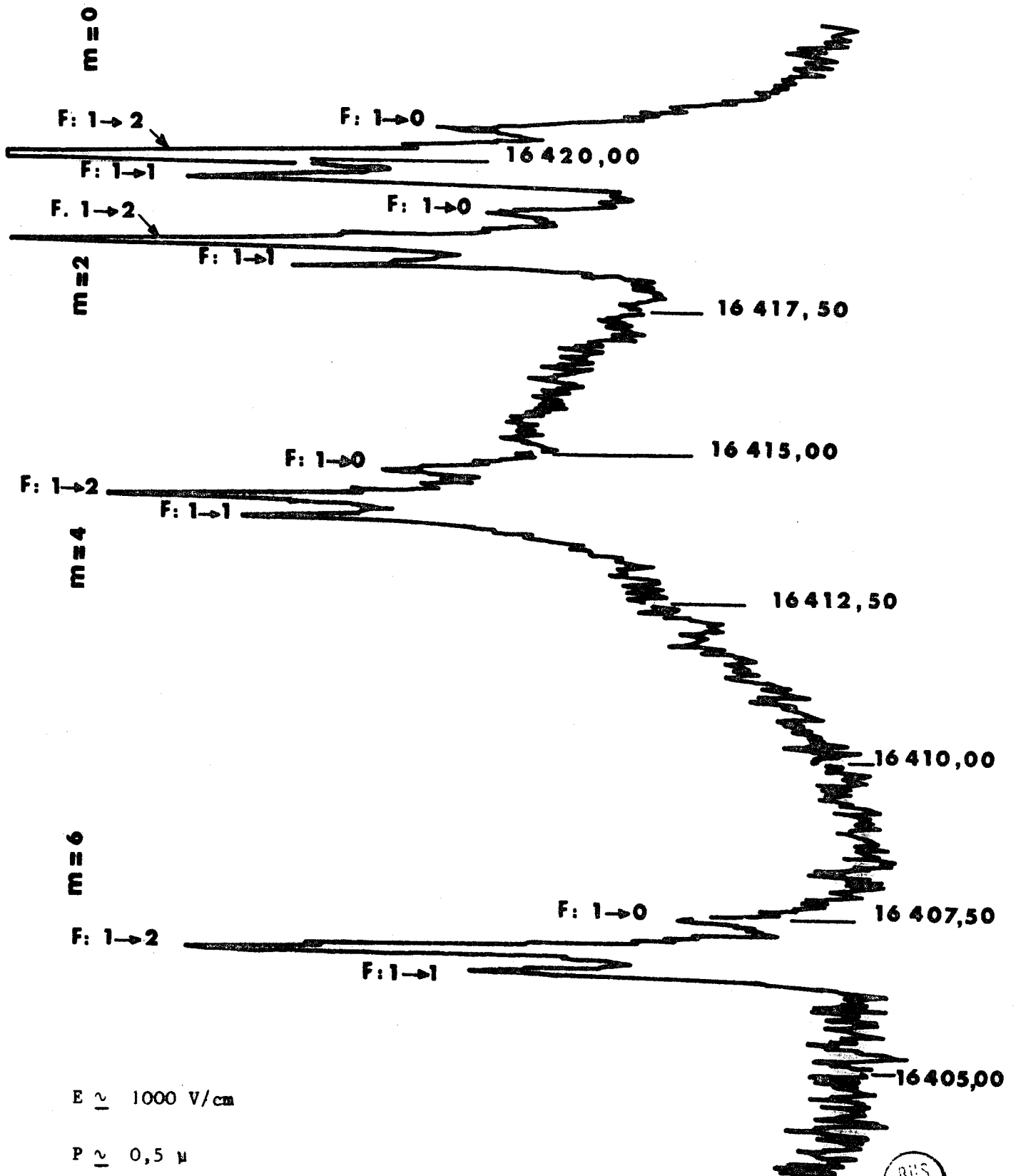
a) La transition $J : 0 \rightarrow 1$ (figure 13 et tableau 3) dont la fréquence est donnée par (la structure quadripolaire étant négligée) :

$$\nu = B + C - 4 \Delta_J - 2 \Delta_{Jm} m^2$$

Les raies des différents états excités sont séparées à cause du terme de distorsion centrifuge $- 2 \Delta_{Jm} m^2$, ce qui donne une bonne évaluation de la constante Δ_{Jm} et facilite ensuite l'identification des transitions correspondant à d'autres valeurs de J

$$\Delta_{Jm} = 0,1805 \pm 0,0005 \text{ MHz}$$

A cause des règles de statistique de spin, seules les raies correspondant à des valeurs paires de m sont observées ; la levée de dégénérescence de l'état $m = 6$ n'ayant pas d'influence sur cette transition, l'intensité est doublée : l'enregistrement de la figure 13 confirme ces prévisions, donc la structure de la molécule : l'axe de rotation interne est bien axe de symétrie du cadre NO_2 .



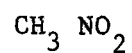
$E \sim 1000 \text{ V/cm}$

$P \sim 0,5 \mu$

CH_3NO_2 : transition $J: 0 \rightarrow 1$



FIGURE 13.



STRUCTURE FINE DE LA TRANSITION J : 0 → 1

	Fréquence expérimentale	Ecart expérimental	Ecart théorique	Fréquence centrale	Fréquence théorique
m = 0 F : 1 → 0	16420,66				
	16420,11	0,55	0,53	16420,05	16419,96
	16419,75	0,36	0,36		
m = 2 F : 1 → 0	16419,19				
	16418,64	0,55	0,53	16418,58	16418,52
	16418,31	0,33	0,36		
m = 4 F : 1 → 0	16414,69				
	16414,19	0,50	0,53	16414,13	16414,19
	16413,85	0,34	0,36		
m = 6 F : 1 → 0	16407,46				
	16406,95	0,51	0,53	16406,89	16406,97
	16406,59	0,36	0,36		
m = 8 F : 1 → 0	16397,50*				
	16396,90	0,60	0,53	16396,84	16396,86
	16396,55	0,35	0,36		
m = 10 non résolue	16383,94*			16383,94	16383,87

Les mesures sont faites avec une précision de $\pm 0,05$ MHz (sauf * : $\pm 0,10$ MHz)



TABLEAU 3.

La figure 13 met en évidence la structure fine due au quadripole de l'atome d'azote ; cette structure ne dépend pas en première approximation de l'état de rotation interne considéré, l'écart par rapport à la fréquence centrale étant [34] :

$$\begin{array}{lll}
 F : 1 \rightarrow 0 & \Delta\nu = -\frac{1}{2} \text{ eq}_{aa} Q & \text{intensité } 4 \\
 F : 1 \rightarrow 1 & \Delta\nu = \frac{1}{4} \text{ eq}_{aa} Q & \text{intensité } 12 \\
 F : 1 \rightarrow 2 & \Delta\nu = -\frac{1}{20} \text{ eq}_{aa} Q & \text{intensité } 20
 \end{array}$$

Le tableau 3 résume les résultats des mesures ; la structure quadripolaire théorique est calculée avec la valeur proposée par COX et al. [27].

$$\text{eq}_{aa} Q = -1,184 \pm 0,007 \text{ MHz.}$$

b) Une étude systématique des transitions de l'état $m = 6$ a permis de mettre en évidence la levée de dégénérescence due au terme V_{12} de la barrière de potentiel. La transition $6\ 3\ 2\ e \rightarrow 6\ 4\ 3\ e$ à la fréquence de 65758,78 MHz (figure 14) présente en effet une structure de doublet, les fréquences des deux transitions étant séparées de $0,82 \pm 0,06$ MHz. Aucune structure n'a été observée pour les autres transitions de l'état $m = 6$.

Le programme de calcul des fréquences (méthode de TOLLES [17]) permet d'exprimer l'écartement de ces deux transitions en fonction de V_{12} , soit :

$$\nu_{6+} - \nu_{6-} = -1,01 + 6,36 \cdot 10^{-3} V_{12}$$

- 1,01 MHz étant la levée de dégénérescence due au terme V_6 de la barrière de potentiel.

Le doublet étant peu résolu, il n'est pas possible d'en étudier l'effet Stark, et donc de préciser la symétrie de chacune des transitions.

Deux valeurs sont donc possibles pour V_{12} :

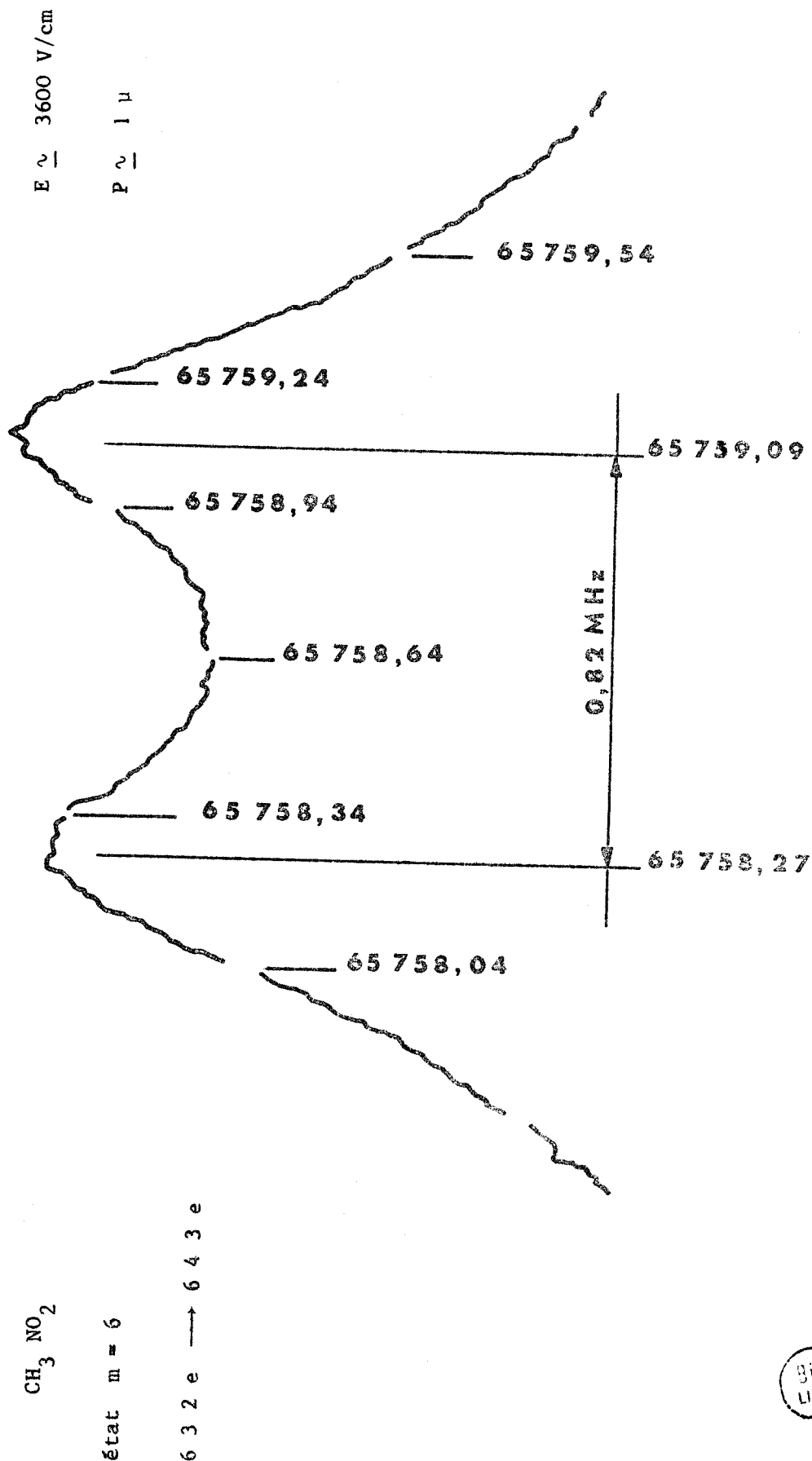


FIGURE 14.



$$\begin{cases} \nu_{6+} > \nu_{6-} & V_{12} = 287 \pm 15 \text{ MHz} \\ \nu_{6+} < \nu_{6-} & V_{12} = 30 \pm 10 \text{ MHz} \end{cases}$$

Ces deux valeurs possibles sont en accord avec la limite supérieure de 520 MHz proposée par TANNENBAUM [14].

Puisque la levée de dégénérescence de l'état $m = 6$ croît avec J selon le facteur $J(J+1)$, il doit être possible d'obtenir vers 150 GHz des doublets de 6 à 7 MHz permettant une étude de l'effet Stark et de lever le doute sur les deux valeurs possibles pour V_{12} .

3°) Etude numérique du spectre observé.

Après avoir identifié 150 transitions environ de l'état fondamental et des états excités, nous avons essayé de rendre compte du spectre à l'aide du hamiltonien (26), le couplage dû à V_6 étant traité par la méthode de WILSON. La constante F a été bloquée à la valeur proposée par COX et al. [5] ; F_{6K} est fortement corrélée avec V_6 , et f_6 a une influence très faible : ces deux constantes ont donc été fixées à 0. La procédure de moindres carrés conduit aux constantes de l'appendice 4 (colonne 3) et le spectre ainsi prévu est reporté aux appendices 5 et 6 (colonne 2).

Les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants : l'écart-type de 580 KHz est obtenu après éjection d'une quarantaine de mesures d'états excités présentant un écart entre l'expérience et la prévision théorique supérieur à 1,5 MHz.

En particulier l'état $m = 1$ est éjecté de façon systématique ; les autres états excités n'interviennent pratiquement pas pour les transitions $J : 3 \rightarrow 4$ et $J : 4 \rightarrow 5$; de plus, la constante Δ_{Jm} prend une valeur incompatible avec les résultats obtenus pour la transition $J : 0 \rightarrow 1$; les autres constantes de distorsion centrifuge sont assez mal définies.

Les vérifications reportées aux tableaux 2 (page 21) et 4 (page 53) montrent que la théorie de perturbation de WILSON n'est pas en cause : la différence avec la théorie correcte est au moins 100 fois plus fai-

Transition	111 o → 121 o	112 o → 122 o	211 e → 222 e
Fréquence mesurée	32034,38	33643,98	32959,75
Fréquence calculée (appendice 4, colonne 3)	32037,45	33640,90	32959,34
Correction centrifuge (appendice 4, colonne 3)	0,37	- 0,37	0,24
Fréquence calculée (appendice 4, colonne 4)	32034,57	33643,94	32960,05
Correction due à A' ≠ A	- 3,27	3,28	1,07
Ecart entre les méthodes de WILSON et de TOLLES	0,000	- 0,000	-0,001

CH₃ NO₂ : transition J : 1 → 2 des états m = 1 et 2

TABLEAU 4.



ble que les écarts obtenus entre les valeurs expérimentales et les prévisions théoriques.

Ces écarts ne peuvent être attribués à une erreur dans la structure de la molécule, l'aspect de la transition $J : 0 \rightarrow 1$, le calcul de la structure fait par COX et al. [5] à partir de diverses substitutions isotopiques, et les études infrarouges de DAKHIS et al. [32] montrant sans ambiguïté que l'axe de rotation interne est axe de symétrie du cadre NO_2 .

Nous avons donc pensé qu'il était nécessaire de modifier le hamiltonien (26) afin de prévoir avec précision le spectre observé.

La figure 11 (page 45) montre que pour les faibles valeurs de m (sauf $m = 0$), la fréquence des transitions est très sensible aux variations du terme $- 2 A P_z p_\alpha$ qui couple la rotation d'ensemble et la rotation interne. Or ce terme fait intervenir la même constante de rotation A que le terme $\left[A - \frac{B+C}{2} \right] P_z^2$ utilisé pour décrire le mouvement de rotation d'ensemble de la molécule. La répétition de cette constante est obtenue lors du calcul de l'énergie en mécanique classique, mais n'est pas imposée par les considérations de symétrie utilisées pour introduire les termes de distorsions centrifuges.

Nous avons donc essayé d'écrire le terme de couplage sous la forme $- 2 A' P_z p_\alpha$, A' étant une constante de rotation indépendante de A ; la hamiltonien s'écrit maintenant :

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{B+C}{2} P^2 + \left[A - \frac{B+C}{2} \right] P_z^2 \\
 & + \frac{B-C}{2} (P_x^2 - P_y^2) \\
 & + F P_\alpha^2 + V_6 \left[\frac{1 - \cos 6\alpha}{2} \right] \\
 & - 2 A' P_z p_\alpha \\
 & + \text{termes de distorsion centrifuge} \\
 & + \text{termes d'ordre supérieur du potentiel.}
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

Un calcul d'optimisation des constantes effectué à l'aide du hamiltonien (31) conduit aux constantes de l'appendice 4 (colonne 4). Il permet de rendre compte du spectre de façon satisfaisante, avec un écart-type de 388 KHz (appendices 5 et 6, colonnes 3 et sq.) : l'état fondamental, l'état $m = 1$ (tableau 4) et de façon générale tous les états excités jusque $m = 6$ sont expliqués avec une précision dont l'ordre de grandeur est celui de l'erreur expérimentale. Un écart notable subsiste cependant dans le cas de l'état $m = 3$. Pour les mêmes raisons que précédemment, les constantes F_{6K} et f_6 ont été fixées à 0.

E) INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

Si le spectre du nitrométhane est expliqué de façon assez satisfaisante, il semble difficile d'attribuer une signification précise aux diverses constantes obtenues, la plupart d'entre elles étant introduites uniquement par des considérations de symétrie et n'étant pas interprétées au niveau de la structure moléculaire.

En particulier, nous avons été amenés à introduire la constante A' qui n'a pas de signification en mécanique classique, le calcul conduisant à $A = A'$. Ce fait semble devoir être rapproché de l'existence d'un défaut d'inertie dans la molécule de nitrométhane [5] [14] : le cadre étant plan, et la constante A étant associée au moment d'inertie par rapport à l'axe G_a du cadre seul, les trois moments d'inertie satisfont la relation :

$$I_c = I_a + I_b$$

ce qui conduit à :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{A} + \frac{1}{B}$$

En fait, il est nécessaire d'introduire un défaut d'inertie $\Delta = I_c - I_a - I_b$, les vibrations moléculaires ne permettant pas à la relation de planéité d'être vérifiée [16].

Dans le cas de CH_3NO_2 , on obtient les résultats suivants :

$$A = 13341,927 \pm 0,022 \text{ MHz}$$

$$A' = 13283,38 \pm 0,62 \text{ MHz}$$

$$\frac{BC}{B-C} = 13270,79 \pm 0,31 \text{ MHz}$$

$$\Delta = 0,203 \text{ a.m.u. } \text{\AA}^2$$

A' prend donc une valeur intermédiaire entre celle qu'aurait A en l'absence de défaut d'inertie, et la valeur prise effectivement par A. La nécessité d'introduire cette nouvelle constante dans le hamiltonien de rotation explique les difficultés d'interprétation de la transition $J : 1 \rightarrow 2$ du nitrométhane par TANNENBAUM et al. [14] puisqu'ils avaient dû proposer plusieurs jeux de paramètres pour rendre compte du spectre de l'état fondamental ou des états excités.

A notre connaissance, un seul cas de rotation interne gênée par une barrière faible a été étudié en tenant compte de la distorsion centrifuge par COHEN et BAUDET [35] à propos du spectre de $\text{CH}_3 \text{B}_5 \text{H}_8$: la molécule étant symétrique, l'existence d'une constante A' différente de A ne peut cependant être mise en évidence, A et A' n'ayant pas d'influence sur le spectre.

Les paramètres de distorsion centrifuge relatifs aux états excités de rotation interne sont déterminés avec une précision assez faible, l'échantillon des mesures étant trop restreint actuellement ; il n'est donc pas possible de se prononcer sur l'existence d'une relation linéaire entre les paramètres comme c'est le cas de $\text{CH}_3 \text{OH}$ étudié par LEES et BACKER [19] ; il semble néanmoins exister deux corrélations entre V_6 et F_{6K} d'une part, entre Δ_{Km} et L_m d'autre part ; un échantillon plus varié de mesures sera nécessaire pour confirmer ces corrélations et leur attribuer une signification physique.

Contrairement à ce qui se passe dans le cas d'une barrière élevée, la présence d'une barrière faible est favorable à la détermination des termes d'ordre supérieur du potentiel, puisqu'ils sont mis en évidence par des levées de dégénérescence. V_{12} n'est effectivement pas corrélé avec V_6 .

C O N C L U S I O N

L'identification du spectre de nitrométhane nous a conduit à modifier le hamiltonien de rotation pure habituellement utilisé dans le cas de rotation interne faiblement gênée ; il est ainsi possible de prévoir de façon satisfaisante le spectre observé :

Ce travail est à poursuivre à deux niveaux :

- du point de vue théorique, le défaut d'inertie et la constante A' différente de A doivent être interprétés en fonction des vibrations moléculaires ; puisqu'il existe une analogie entre le repère lié aux conditions d'ECKART et celui lié au solide principal, l'utilisation de ce dernier devrait faciliter l'interprétation des couplages avec les vibrations moléculaires [4].

- au plan expérimental, l'étude de l'effet Stark et de l'intensité des transitions d'états excités de rotation interne permettra d'achever l'identification du spectre observé ; l'interprétation des constantes de distorsion centrifuge nécessitera une plus grande précision sur les paramètres obtenus, donc d'étendre le spectre observé vers les hautes fréquences pour mesurer des transitions correspondant à des valeurs de J élevées.

APPENDICE 1.

Eléments de matrice du hamiltonien rigide (formule 12).

En posant $H = \mathcal{H} + V(\alpha)$, $V(\alpha)$ étant la contribution du potentiel à l'énergie, on obtient :

$$\langle K, \epsilon | \langle m, \eta | \mathcal{H} | m, \eta \rangle | K, \epsilon \rangle = Fm^2 + \frac{B+C}{2} J(J+1) + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) K^2$$

$$\langle K, \epsilon | \langle m, \eta | \mathcal{H} | m, \eta \rangle | K \pm 2, \epsilon \rangle = \frac{B-C}{2} g(J, K \pm 1)$$

$$\langle K, \epsilon | \langle m, \eta | \mathcal{H} | m, -\eta \rangle | K, -\epsilon \rangle = -2 A m K$$

$$\langle 0, + | \langle m, \eta | \mathcal{H} | m, \eta \rangle | 2, + \rangle = \frac{B-C}{2} \sqrt{2} g(J, 1)$$

$$\langle 1, \epsilon | \langle m, \eta | \mathcal{H} | m, \eta \rangle | 1, \epsilon \rangle = Fm^2 + \frac{B+C}{2} J(J+1) + \left(A - \frac{B+C}{2} \right)$$

$$+ \epsilon \frac{B-C}{2} g(J, 0)$$

avec $g(J, K) = -\frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - (K-1)K} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)}$

$$\langle K, \epsilon | \langle m, \eta | V(\alpha) | m, \eta \rangle | K, \epsilon \rangle = \frac{V_6}{2}$$

$$\langle K, \epsilon | \langle m, \eta | V(\alpha) | m \pm 6, \eta \rangle | K, \epsilon \rangle = -\frac{V_6}{4}$$

$$\langle K, \epsilon | \langle 0, + | V(\alpha) | 6, + \rangle | K, \epsilon \rangle = -\frac{V_6}{4} \sqrt{2}$$

$$\langle K, \epsilon | \langle 1, \eta | V(\alpha) | 5, \eta \rangle | K, \epsilon \rangle = -\eta \frac{V_6}{4}$$

$$\langle K, \epsilon | \langle 2, \eta | V(\alpha) | 4, \eta \rangle | K, \epsilon \rangle = -\eta \frac{V_6}{4}$$

$$\langle K, \epsilon | \langle 3, \eta | V(\alpha) | 3, \eta \rangle | K, \epsilon \rangle = \frac{V_6}{2} - \eta \frac{V_6}{4}$$

APPENDICE 2.

Corrections à apporter aux éléments de matrice de l'appendice 1.

(méthode de WILSON et al. [15]).

Le traitement proposé par WILSON et al. revient à négliger les éléments de matrice non diagonaux en m de l'appendice 1, et à ajouter l'opérateur \mathcal{U} dont les éléments de matrice sont :

$$\langle K, \varepsilon | \langle m, \eta | \mathcal{U} | m, \eta \rangle | K, \varepsilon \rangle = \frac{V_6^2 F}{32} \frac{(m^2 - 9) F^2 + A^2 K^2}{[(m^2 - 9) F^2 + A^2 K^2] - 4 A^2 F^2 m^2 K^2}$$

$$\langle K, \varepsilon | \langle m, \eta | \mathcal{U} | m, -\eta \rangle | K, -\varepsilon \rangle = \frac{V_6^2 F}{32} \frac{2 AF m K}{[(m^2 - 9) F^2 + A^2 K^2] - 4 A^2 F^2 m^2 K^2}$$

$$\langle K, \varepsilon | \langle 3, \eta | \mathcal{U} | 3, \eta \rangle | K, \varepsilon \rangle = \frac{-V_6^2 F}{32} \frac{1}{36 F^2 - A^2 K^2}$$

$$\langle K, \varepsilon | \langle 3, \eta | \mathcal{U} | 3, -\eta \rangle | K, -\varepsilon \rangle = \frac{-V_6^2}{32} \frac{AK}{6(36 F^2 - A^2 K^2)}$$

$$\langle 0, + | \langle 0, + | \mathcal{U} | 0, + \rangle | 0, + \rangle = \frac{-V_6^2}{32} \frac{1}{9 F}$$

$$\langle 0, + | \langle 6, + | \mathcal{U} | 6, + \rangle | 0, + \rangle = \frac{V_6^2}{32} \frac{5}{54 F}$$

$$\langle 0, + | \langle 6, - | \mathcal{U} | 6, - \rangle | 0, + \rangle = \frac{-V_6^2}{32} \frac{1}{54 F}$$

Les trois derniers éléments de matrice de \mathcal{U} sont différents de ceux proposés par WILSON ; en travaillant dans une base adaptée aux représentations irréductibles du groupe de symétrie du problème, on remarque que les éléments de matrice $\langle 0, + | \langle 6, + | H | 6, + \rangle | 0, + \rangle$ et $\langle 0, + | \langle 6, - | H | 6, - \rangle | 0, + \rangle$ sont égaux, mais que seul le premier est couplé à l'état $m = 0$: la levée de dégénérescence de l'état $m = 6$ apparaît donc dès le 2ème ordre ; le tableau 2 montre que la levée de dégénérescence obtenue par une méthode rigoureuse est encore plus importante que celle obtenue par cette méthode : les états $|6, + \rangle$ et $|6, - \rangle$ étant quasi-dégénérés, l'asymétrie influe beaucoup sur le couplage.

APPENDICE 3.

Eléments de matrice du hamiltonien de la molécule (formule 26).

Des simplifications ont été introduites dans le calcul des termes dépendant du potentiel : la contribution du potentiel aux termes diagonaux en m est négligée, ce qui revient à prendre un potentiel de la forme $\frac{-\cos n \alpha}{2}$; d'autre part, les termes d'ordre supérieur du potentiel ne sont pris en compte que dans le cas de levée de dégénérescence. En écrivant le hamiltonien sous la forme :

$$H = \mathcal{H} + \mathcal{C} + V(\alpha)$$

\mathcal{H} comporte les termes de puissance paire en p_α , \mathcal{C} les termes de couplage de puissance impaire en p_α , $V(\alpha)$ les termes de potentiel ; les éléments de matrice de H s'expriment par l'intermédiaire des relations suivantes :

$$\langle K, \epsilon | \langle m, \eta | \mathcal{H} | m, \eta \rangle | K, \epsilon \rangle = \mathcal{H}(m, K)$$

$$\langle K, \epsilon | \langle m, \eta | \mathcal{H} | m, \eta \rangle | K+2, \epsilon \rangle = \mathcal{H}'(m, K+2)$$

$$\langle K, \epsilon | \langle m, \eta | \mathcal{C} | m, -\eta \rangle | K, -\epsilon \rangle = \mathcal{C}(m, K)$$

$$\langle K, \epsilon | \langle m, \eta | \mathcal{C} | m, -\eta \rangle | K+2, -\epsilon \rangle = \mathcal{C}'(m, K+2)$$

$$\langle 1, \epsilon | \langle m, \eta | \mathcal{H} | m, \eta \rangle | 1, \epsilon \rangle = \mathcal{H}(m, 1) + \epsilon \mathcal{H}'(m, 1)$$

$$\langle 0, + | \langle m, \eta | \mathcal{H} | m, \eta \rangle | 2, + \rangle = \mathcal{H}'(m, 2) \sqrt{2}$$

$$\langle 1, \epsilon | \langle m, \eta | \mathcal{C} | m, -\eta \rangle | 1, -\epsilon \rangle = \mathcal{C}(m, 1)$$

$$\langle 0, + | \langle m, \eta | \mathcal{C} | m, -\eta \rangle | 2, - \rangle = \mathcal{C}'(m, 2) \sqrt{2}$$

$$\langle K, \epsilon | \langle m, \eta | V(\alpha) | m+6, \eta \rangle | K, \epsilon \rangle = -\frac{V_6}{4} + \text{termes négligés}$$

$$\langle K, \epsilon | \langle 0, + | V(\alpha) | 2, + \rangle | K, \epsilon \rangle = -\frac{V_6}{4} \sqrt{2} + \text{ " "}$$

$$\langle K, \epsilon | \langle 1, \eta | V(\alpha) | 5, \eta \rangle | K, \epsilon \rangle = - \eta \frac{V_6}{4} + \text{termes négligés}$$

$$\langle K, \epsilon | \langle 2, \eta | V(\alpha) | 4, \eta \rangle | K, \epsilon \rangle = - \eta \frac{V_6}{4} + \quad " \quad "$$

$$\langle K, \epsilon | \langle 3, \eta | V(\alpha) | 3, \eta \rangle | K, \epsilon \rangle = - \frac{\eta}{4} \left[V_6 - F_{6J} J(J+1) - F_{6K} K^2 \right]$$

$$\langle K, \epsilon | \langle 3, \eta | V(\alpha) | 3, \eta \rangle | K+2, \epsilon \rangle = \frac{\eta}{2} f_6 g(J, K+1)$$

$$\langle 1, \epsilon | \langle 3, \eta | V(\alpha) | 3, \eta \rangle | 1, \epsilon \rangle = - \frac{\eta}{4} \left[V_6 - F_{6J} J(J+1) - F_{6K} K^2 - 2 \epsilon f_6 g(J, 0) \right]$$

$$\langle 0, + | \langle 3, \eta | V(\alpha) | 3, \eta \rangle | 2, + \rangle = \frac{\eta}{2} f_6 g(J, 1) \sqrt{2}$$

$$\langle K, \epsilon | \langle 6, \eta | V(\alpha) | 6, \eta \rangle | K, \epsilon \rangle = - \frac{\eta}{4} V_{12}$$

Les fonctions \mathcal{H} , \mathcal{H}' , \mathcal{C} , \mathcal{C}' , et g sont définies par :

$$\mathcal{H}(m, K) = F m^2 + \frac{B+C}{2} J(J+1) + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) K^2$$

$$- \Delta_J J^2(J+1)^2 - \Delta_{Jm} J(J+1) m^2 - \Delta_m m^4$$

$$- \Delta_{JK} J(J+1) K^2 - \Delta_K K^4 - \Delta_{Km} K^2 m^2$$

$$\mathcal{H}'(m, K+2) = \left\{ \frac{B-C}{2} - 2 \delta_J J(J+1) - \delta_K \left[K^2 + (K+2)^2 \right] - 2 \delta_m m^2 \right\} g(J, K+1)$$

$$\mathcal{C}(m, K) = - 2 \left[A - L_J J(J+1) - L_K K^2 - L_m m^2 \right] Km$$

$$\mathcal{C}'(m, K+2) = 4l (K+1) m g(J, K+1)$$

$$g(J, K) = - \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - (K-1)K} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)}$$

APPENDICE 4.

Constantes de rotation et de distorsion centrifuge de CH_3NO_2

4 types de constantes ont été déterminées :

- colonne 1 : 54 transitions d'état $m = 0$; un écart-type de 326 KHz est obtenu à l'aide du hamiltonien de WATSON (page 43).
- colonne 2 : 54 transitions d'état $m = 0$; un écart-type de 321 KHz est obtenu en tenant compte de la perturbation introduite par la barrière de potentiel (page 43).
- colonne 3 : 102 transitions d'états fondamental et excités ; un écart-type de 580 KHz est obtenu à l'aide du hamiltonien 26 : $A' = A$ (page 52).
- colonne 4 : 126 transitions d'états fondamental et excités ; un écart-type de 388 KHz est obtenu à l'aide du hamiltonien 31 : A' est indépendant de A (page 54).

Les constantes de la colonne 4 sont celles qui permettent de rendre compte de façon satisfaisante du spectre identifié.

Les marges d'incertitude correspondent à une fois l'erreur standard fournie par la procédure de moindres carrés.

Les constantes repérées par * ont été fixées à la valeur indiquée.

	colonne 1	colonne 2
A	13 341,881 ± 0,030 MHz	13 341,940 ± 0,029 MHz
B	10 544,375 ± 0,030 MHz	10 544,380 ± 0,028 MHz
C	5 875,760 ± 0,029 MHz	5 875,765 ± 0,028 MHz
F	non utilisée	168 200 * MHz
κ	0,250 613 2 ± 0,000 001 3	0,250 604 2 ± 0,000 001 2
Δ_J	6,14 ± 0,62 KHz	6,24 ± 0,61 KHz
Δ_{JK}	17,75 ± 0,37 KHz	17,76 ± 0,37 KHz
Δ_K	-7,54 ± 0,40 KHz	-7,61 ± 0,39 KHz
δ_J	2,467 ± 0,044 KHz	2,468 ± 0,044 KHz
δ_K	15,75 ± 0,19 KHz	15,74 ± 0,20 KHz
V_6	non utilisée	61 841 * MHz



	colonne 3	colonne 4
A	13 341,919 ± 0,034 MHz	13 341,927 ± 0,022 MHz
A'	est contrainte : A' = A	13 283,38 ± 0,61 MHz
B	10 544,357 ± 0,034 MHz	10 544,367 ± 0,020 MHz
C	5 875,744 ± 0,034 MHz	5 875,758 ± 0,020 MHz
F	168 200 * MHz	168 200 * MHz
κ	0,250 603 7 ± 0,000 002 3	0,250 603 7 ± 0,000 001 6
Δ _J	5,95 ± 0,78 KHz	6,05 ± 0,50 KHz
Δ _{JK}	17,63 ± 0,61 KHz	17,49 ± 0,43 KHz
Δ _K	-7,49 ± 0,63 KHz	-7,33 ± 0,46 KHz
δ _J	2,451 ± 0,074 KHz	2,438 ± 0,051 KHz
δ _K	15,82 ± 0,32 KHz	15,83 ± 0,22 KHz
Δ _m	sans influence	sans influence
Δ _{Jm}	185,47 ± 0,76 KHz	182,19 ± 0,34 KHz
Δ _{Km}	22,1 ± 6,1 MHz	28,4 ± 2,4 MHz
δ _m	-1,62 ± 0,53 MHz	0,31 ± 0,21 MHz
L _J	0,315 ± 0,048 MHz	0,236 ± 0,020 MHz
L _K	3,43 ± 0,62 MHz	2,00 ± 0,22 MHz
L _m	-0,1 ± 5,9 MHz	28,4 ± 2,3 MHz
ℓ	0,31 ± 0,13 MHz	0,244 ± 0,056 MHz
V ₆	62 362 ± 25 MHz	61 841 ± 14 MHz
F _{6J}	-1,52 ± 0,71 MHz	-4,13 ± 0,44 MHz
F _{6K}	0 *	0 *
f ₆	0 *	0 *
V ₁₂	287 ± 15 MHz	ou 30 ± 10 MHz (voir page 50)



APPENDICE 5.

Spectre de CH_3NO_2 utilisé pour la détermination des paramètres.

Les niveaux d'énergie sont repérés à l'aide de la notation introduite page 22, c'est-à-dire :

état fondamental 0, J, K_{-1} , K_1

états excités m, J, τ , s

Pour chaque transition sont indiquées successivement :

- la fréquence mesurée
- la fréquence calculée (I) avec les constantes de l'appendice 4, colonne 3 ($A' = A$)
- la fréquence calculée (II) avec les constantes de l'appendice 4, colonne 4 (A' est indépendant de A).
- l'écart entre la fréquence mesurée et la fréquence calculée (II)
- l'écart entre la fréquence calculée (II) et la fréquence en l'absence de distorsion centrifuge.

La comparaison des fréquences calculées (I) et calculées (II) montrent clairement (particulièrement dans le cas des états $m = 1$ et $m = 2$) que l'introduction de la constante A' est nécessaire pour prévoir le spectre avec précision.

Niveau inférieur				Niveau supérieur				F mesurée	F calculée I A = A'	F calculée II A ≠ A'	ΔF	ΔF _C
Etat m = 0 branches R.												
0	0	0	0	0	1	0	1	16420.05	16420.08	16420.10	-.05	-.02
0	1	0	1	0	2	0	2	30037.32	30037.44	30037.49	-.16	-.03
0	2	0	2	0	3	0	3	41535.18	41535.12	41535.19	-.01	-.18
0	2	2	1	0	3	2	2	49259.21	49259.24	49259.30	-.09	-1.07
0	2	2	0	0	3	2	1	56983.75	56983.78	56983.83	-.08	-1.55
0	3	0	3	0	4	0	4	53008.70	53008.40	53008.48	.22	-.42
0	3	2	2	0	4	2	3	63294.00	63293.88	63293.96	.04	-1.38
0	3	2	1	0	4	2	2	75466.83	75466.87	75466.94	-.11	-2.34
0	4	0	4	0	5	0	5	64683.73	64683.75	64683.83	-.10	-.76
0	4	2	3	0	5	2	4	76075.59	76075.54	76075.62	-.03	-1.96
0	5	0	5	0	6	0	6	76418.72	76418.63	76418.69	.03	-1.25
Etat m = 0 branches Q, ΔK ₋₁ = 0												
0	3	2	2	0	3	2	1	10527.00	10527.11	10527.10	-.10	-.64
0	4	2	3	0	4	2	2	22699.99	22700.10	22700.08	-.09	-1.60
0	5	2	4	0	5	2	3	37061.85	37061.90	37061.88	-.03	-3.24
0	6	2	5	0	6	2	4	50840.88	50840.83	50840.81	.07	-5.89
0	6	4	3	0	6	4	2	11812.87	11812.87	11812.86	.01	-2.06
0	7	2	6	0	7	2	5	63467.38	63467.56	63467.55	-.17	-9.37
0	7	4	4	0	7	4	3	25394.06	25394.15	25394.13	-.07	-4.55



Niveau inférieur				Niveau supérieur				F mesurée	F calculée I A = A'	F calculée II A ≠ A'	ΔF	ΔF _C
0	8	2	7	0	8	2	6	75562.18	75562.29	75562.29	-.11	-13.39
0	8	4	5	0	8	4	4	41981.94	41981.61	41981.58	.36	-9.02
0	9	4	6	0	9	4	5	58228.13	58227.73	58227.98	.15	-15.87
0	9	6	4	0	9	6	3	11217.23	11217.42	11217.41	-.18	-3.24
0	10	4	7	0	10	4	6	72439.71	72439.13	72439.13	.58	-25.66
0	10	6	5	0	10	6	4	25403.76	25404.04	25404.02	-.26	-6.89
0	11	6	6	0	11	6	5	43907.26	43907.46	43907.44	-.18	-14.74
0	12	6	7	0	12	6	6	63002.92	63002.78	63002.76	.16	-28.69
0	12	8	5	0	12	8	4	9648.45	9648.86	9648.86	-.41	-3.29
0	13	6	8	0	13	6	7	79666.20	79665.75	79665.77	.43	-47.92
0	13	8	6	0	13	8	5	23458.71	23459.00	23458.99	-.28	-6.18
0	14	8	7	0	14	8	6	43165.91	43165.85	43165.82	.09	-16.03
0	15	8	8	0	15	8	7	64985.51	64985.58	64985.57	-.06	-37.46
0	17	10	8	0	17	10	7	40224.64	40224.11	40224.09	.55	-8.60
0	28	16	13	0	28	16	12	78980.09	78980.43	78980.41	-.32	37.12
0	29	18	12	0	29	18	11	19030.04	19029.63	19029.64	.40	94.19

Etat m = 0 branches Q, ΔK₋₁ = 2



0	2	0	2	0	2	2	1	23328.75	23329.52	23329.50	-.75	-.47
0	3	0	3	0	3	2	2	31053.17	31053.63	31053.62	-.44	-1.36
0	4	0	4	0	4	2	3	41338.55	41339.11	41339.09	-.54	-2.32

Niveau inférieur				Niveau supérieur				F mesurée	F calculée I A = A'	F calculée II A ≠ A'	ΔF	ΔF_C
0	4	2	2	0	4	4	1	43647.29	43648.08	43648.05	-.76	-2.30
0	5	0	5	0	5	2	4	52730.63	52730.90	52730.88	-.25	-3.52
0	5	2	3	0	5	4	2	41326.62	41326.73	41326.72	-.10	-6.28
0	6	0	6	0	6	2	5	64469.16	64469.20	64469.19	-.03	-5.14
0	6	2	4	0	6	4	3	44576.94	44577.36	44577.35	-.41	-9.58
0	6	4	2	0	6	6	1	79420.02	79419.48	79419.38	.64	-5.28
0	7	0	7	0	7	2	6	76284.28	76284.62	76284.63	-.35	-7.21
0	7	2	5	0	7	4	4	52615.66	52615.68	52615.67	-.01	-12.58
0	7	4	3	0	7	6	2	69348.48	69348.19	69348.15	.33	-16.42
0	8	2	6	0	8	4	5	63210.87	63210.74	63210.73	.14	-16.24
0	8	4	4	0	8	6	3	61384.63	61384.63	61384.63	.00	-25.78
0	9	2	7	0	9	4	6	74804.12	74804.19	74804.19	-.07	-21.09
0	9	4	5	0	9	6	4	59371.94	59371.94	59371.69	.25	-32.34
0	10	4	6	0	10	6	5	64093.36	64093.01	64093.04	.32	-36.21
0	11	4	7	0	11	6	6	73247.96	73247.76	73247.79	.17	-41.56
0	12	6	6	0	12	8	5	76359.95	76360.20	76360.28	-.33	-79.49
0	13	6	7	0	13	8	6	76538.20	76538.27	76538.37	-.17	-82.33



Niveau inférieur				Niveau supérieur				F mesurée	F calculée I A = A'	F calculée II A ≠ A'	ΔF	ΔF _C
Etat m = 1												
1	1	1	0	1	2	1	0	32034.38	32037.50	32034.57	-.19	-.51
1	1	2	0	1	2	2	0	33643.98	33640.90	33643.94	.04	-1.48
1	2	1	0	1	3	2	0	52120.64	52081.44	52120.55	.09	1.27
1	2	2	0	1	3	3	0	51048.45	51040.70	51048.46	-.01	-2.13
1	3	1	0	1	4	1	0	55093.00	55117.10	55093.49	-.49	-2.66
1	3	2	0	1	4	2	0	70074.36	70071.49	70074.60	-.24	-1.43
1	3	3	0	1	4	3	0	69093.33	69078.19	69093.65	-.32	-2.29
1	3	4	0	1	4	4	0	68444.98	68439.99	68445.45	-.47	-8.44
Etat m = 2												
2	0	1	E	2	1	1	E	16418.58	16418.59	16418.64	-.06	-1.48
2	1	1	E	2	2	2	E	32959.75	32959.34	32960.05	-.30	-2.90
2	2	1	E	2	3	1	E	47756.00	47760.11	47755.87	.13	-2.55
2	2	2	E	2	3	2	E	49731.40	49729.22	49731.47	-.07	-4.34
2	2	3	E	2	3	3	E	50278.75	50275.45	50277.86	.89	-9.03
2	3	1	E	2	4	2	E	65417.88	65415.38	65417.38	.50	-2.31
2	3	2	E	2	4	3	E	66819.36	66814.92	66819.48	-.12	-5.92
2	4	1	E	2	5	1	E	73406.43	73417.70	73405.85	.58	-3.85



Niveau inférieur				Niveau supérieur				F mesurée	F calculée I A = A'	F calculée II A ≠ A'	Δ_F	ΔF_C
Etat m = 3												
3	1	1	0	3	2	1	0	31677.48	31677.46	31677.09	.39	-20.40
-3	1	1	0	-3	2	1	0	33476.83	33476.21	33476.16	.67	9.74
3	1	2	0	3	2	2	0	33989.13	33989.07	33989.77	-.64	6.76
-3	1	2	0	-3	2	2	0	32190.27	32190.31	32190.69	-.42	-23.39
3	2	1	0	3	3	2	0	47760.14	47759.94	47760.01	.13	-28.52
-3	2	1	0	-3	3	2	0	50394.00	50393.57	50393.88	.12	15.91
-3	2	2	0	-3	3	3	0	48384.50	48384.23	48384.24	.26	-36.37
-3	3	2	0	-3	4	2	0	67447.55	67447.66	67447.25	.30	20.56
3	3	3	0	3	4	3	0	68101.11	68100.84	68100.61	.50	6.31
-3	3	3	0	-3	4	3	0	64735.77	64735.94	64735.49	.28	-48.65
3	3	4	0	3	4	4	0	66982.97	66982.00	66983.63	-.66	-24.38
Etat m = 4												
4	0	1	E	4	1	1	E	16414.13	16414.14	16414.27	-.14	-5.85
4	1	1	E	4	2	2	E	32858.43	32858.41	32858.51	-.08	-11.71
4	2	1	E	4	3	1	E	48568.00	48566.83	48568.57	-.57	-12.61
4	2	2	E	4	3	2	E	49361.50	49362.03	49361.75	-.25	-17.58
4	2	3	E	4	3	3	E	49796.00	49795.86	49795.54	.46	-25.08



Niveau inférieur				Niveau supérieur				F mesurée	F calculée I	F calculée II	ΔF	ΔF_C
								A = A'	A \neq A'			
4	3	1	E	4	4	2	E	64985.51	64985.76	64985.40	.11	-16.40
4	3	2	E	4	4	3	E	65950.98	65952.60	65951.35	-.37	-23.57
4	3	3	E	4	4	4	E	66487.98	66487.87	66487.40	.58	-33.66
4	4	1	E	4	5	1	E	79211.81	79198.55	79212.59	-.78	-16.99
Etat m = 5												
5	1	1	0	5	2	1	0	32660.96	32659.22	32660.27	.69	-16.02
5	1	2	0	5	2	2	0	32983.32	32983.57	32983.26	.06	-20.95
5	2	1	0	5	3	2	0	49047.25	49046.98	49047.58	-.33	-24.02
5	2	2	0	5	3	3	0	49515.00	49515.83	49515.00	-.00	-31.56
5	3	1	0	5	4	1	0	64493.38	64485.36	64493.54	-.16	-25.36
5	3	2	0	5	4	2	0	65501.79	65502.95	65501.86	-.07	-32.12
5	3	3	0	5	4	3	0	66094.09	66096.02	66094.19	-.10	-42.37
5	3	4	0	5	4	4	0	66478.63	66480.00	66477.66	.97	-54.90
Etat m = 6												
6	0	1	E	6	1	1	E	16406.89	16406.72	16406.98	-.09	-13.14
-6	0	1	E	-6	1	1	E	16406.89	16406.72	16406.98	-.09	-13.14
6	1	1	E	6	2	2	E	32826.97	32826.89	32827.12	-.15	-26.35
-6	1	1	E	-6	2	2	E	32826.97	32826.97	32827.20	-.23	-26.34
6	2	1	E	6	3	1	E	48790.40	48785.83	48790.21	.19	-32.32
-6	2	1	E	-6	3	1	E	48790.40	48785.66	48790.02	.38	-32.34



Niveau inférieur				Niveau supérieur				F mesurée	F calculée I A = A'	F calculée II A ≠ A'	ΔF	ΔF _C
6	2	2	E	6	3	2	E	49273.50	49273.77	49273.36	.14	-39.72
-6	2	2	E	-6	3	2	E	49273.50	49274.08	49273.69	-.19	-39.67
6	2	3	E	6	3	3	E	49596.22	49598.35	49596.70	-.48	-48.83
-6	2	3	E	-6	3	3	E	49596.22	49598.21	49596.56	-.34	-48.85
6	3	1	E	6	4	2	E	65137.85	65135.06	65138.07	-.22	-43.11
-6	3	1	E	-6	4	2	E	65137.85	65134.62	65137.62	.23	-43.17
6	3	2	E	6	4	3	E	65758.27	65760.28	65758.31	-.04	-53.35
-6	3	2	E	-6	4	3	E	65759.09	65761.07	65759.13	-.04	-53.24
6	4	1	E	6	5	1	E	80363.09	80341.13	80362.98	.11	-45.60
-6	4	1	E	-6	5	1	E	80363.09	80341.12	80362.98	.11	-45.61

Etat m = 7

7	1	1	0	7	2	1	0	32689.69	32688.21	32690.02	-.33	-33.08
7	1	2	0	7	2	2	0	32918.07	32918.97	32918.54	-.47	-38.87
7	2	1	0	7	3	2	0	49063.26	49060.82	49062.41	.85	-49.84
7	2	2	0	7	3	3	0	49398.75	49400.21	49398.97	-.22	-58.64
7	3	3	0	7	4	3	0	65903.97	65907.35	65904.60	-.63	-78.84



Niveau inférieur		Niveau supérieur		F mesurée	F calculée I A = A'	F calculée II A ≠ A'	ΔF	ΔF _C			
Etat m = 8											
8	0	1	E	8	1	E	16396.84	16396.34	16396.78	.06	-23.34
8	1	1	E	8	2	E	32800.74	32800.30	32800.83	-.09	-46.86
8	2	2	E	8	3	E	49220.25	49219.46	49219.36	.89	-70.74
8	2	3	E	8	3	E	49474.61	49475.70	49474.14	.47	-79.58
Etat m = 9											
9	2	2	0	9	3	3	0	49317.51	49316.87	-.62	-93.56
9	3	3	0	9	4	3	0	65781.66	65779.35	-.14	-126.07
Etat m = 10											
10	0	1	E	10	1	1	E	16382.98	16383.66	.28	-36.46



APPENDICE 6.

Spectre de CH₃ NO₂ identifié, non utilisé pour la détermination des paramètres.

Les notations sont identiques à celles de l'appendice 5.

Niveau inférieur				Niveau supérieur				F mesurée	F calculée I A = A'	F calculée II A ≠ A'	ΔF	ΔF _C
Etat m = 0 branches Q, ΔK ₋₁ = 0												
0	16	10	7	0	16	10	6	20296.54	20294.17	20294.16	2.38	-1.13
0	18	10	9	0	18	10	8	64197.00	64201.57	64201.56	-4.56	-35.10
0	22	14	9	0	22	14	8	12984.50	12974.93	12974.96	9.54	17.02
0	24	14	11	0	24	14	10	55525.98	55518.34	55518.37	7.61	27.45
0	26	16	11	0	26	16	10	24437.69	24447.69	24447.69	-10.00	67.48
0	27	16	12	0	27	16	11	48639.37	48652.58	48652.52	-13.15	89.99
0	30	18	13	0	30	18	12	41007.17	40987.60	40987.53	19.64	164.16
0	34	20	15	0	34	20	14	62520.05	62513.26	62513.08	6.97	300.20
Etat m = 1												
1	4	1	0	1	5	1	0	65393.01	65376.17	65389.91	3.10	-4.53
Etat m = 2												
2	3	3	F	2	4	4	E	67309.22	67303.29	67307.84	1.38	-12.12
Etat m = 3												
3	2	2	0	3	3	3	0	51032.89	51033.53	51034.24	-1.35	8.47
3	3	1	0	3	4	1	0	63404.72	63405.20	63403.23	1.49	-11.26
-3	3	1	0	-3	4	1	0	63536.51	63537.11	63538.10	-1.59	-6.13
3	3	2	0	3	4	2	0	64171.29	64171.24	64173.07	-1.78	-32.14
-3	3	4	0	-3	4	4	0	66941.84	66938.58	66939.70	2.14	-27.25



Niveau inférieur				Niveau supérieur				F mesurée	F calculée I A = A'	F calculée II A ≠ A'	ΔF	ΔF _C
Etat m = 6												
6	3	3	E	6	4	4	E	66179.00	66178.28	66175.53	3.47	-65.58
-6	3	3	E	-6	4	4	E	66179.00	66177.93	66175.16	3.84	-65.63
Etat m = 7												
7	3	1	0	7	4	1	0	64835.78	64821.95	64833.75	2.03	-57.13
7	3	2	0	7	4	2	0	65468.59	65467.26	65467.28	1.31	-66.90
Etat m = 8												
8	2	1	E	8	3	1	E	48877.39	48869.32	48874.94	2.45	-62.37
8	3	1	E	8	4	2	E	65213.74	65204.99	65209.69	4.05	-83.73
8	3	2	E	8	4	3	E	65661.28	65661.26	65659.45	1.83	-95.16
8	3	3	E	8	4	4	E	65997.13	65995.68	65992.71	4.42	-107.11
Etat m = 9												
9	1	1	0	9	2	1	0	32691.24	32690.30	32692.44	-1.20	-56.68
9	1	2	0	9	2	2	0	32873.81	32869.40	32869.48	4.33	-61.91
9	2	1	0	9	3	2	0	49058.08	49052.32	49054.29	3.79	-85.59
Etat m = 10												
10	1	1	E	10	2	2	E	32773.26	32770.80	32771.72	1.54	-73.29



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

- [1] C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW
Microwave Spectroscopy, Mac Graw-Hill, New-York (1955)
- [2] C.C. LIN et J.D. SWALEN
Rev. Mod. Phys. 31, 841 (1959)
- [3] H. DREIZLER
F. Chemischenforsch, 10, 59 (1968)
- [4] B. KIRTMAN
J. Chem. Phys., 37, 2516 (1962)
- [5] A.P. COX et S. WARING
Far. Trans. II, 68, 1060 (1972)
- [6] F. ROHART
D.E.A. Lille (1971)
- [7] G. BOULIGAND
Précis de Mécanique Rationnelle, § 40, Vuibert, Paris (1945)
- [8] G.KING, R. HAINER et P. CROSS
J. Chem. Phys. 11, 27 (1943)
- [9] L. LANDAU et E. LIFCHITZ
Mécanique Quantique, Mir, Moscou (1966)
- [10] S.C. WANG
Phys. Rev. 34, 243 (1929)
- [11] J. ZAK
Phys. Rev. 187, 1803 (1969)
- [12] N.B.S., Tables relating to Mathieu Functions, Columbia
University Press, New York (1951)

- [13] *E. TANNENBAUM, R.D. JOHNSON, R.J. MYERS, et W.D. GWINN*
J. Chem. Phys. 22, 949 (1954)
- [14] *E. TANNENBAUM, R. J. MYERS et W.D. GWINN*
J. Chem. Phys. 25, 42 (1956)
- [15] *E.B. WILSON, C.C. LIN et D.R. LIDE*
J. Chem. Phys. 23, 136 (1955)
- [16] *J.E. WOLLRAB*
Rotational Spectra and Molecular Structure, Académic Press,
New York (1967)
- [17] *W.M. TOLLES, E. TANNENBAUM et W.D. GWINN*
J. Chem. Phys. 43, 3019 (1965)
- [18] *J.K.L. MAC DONALD*
Phys. Rev. 43, 830 (1933)
- [19] *R.M. LEES et J.G. BAKER*
J. Chem. Phys. 48, 5299 (1968)
- [20] *J.K.G. WATSON*
J. Chem. Phys. 46, 1935 (1967)
- [21] *R.F. CURL*
J. Computational Phys. 6, 367 (1970)
- [22] *M. ZEELEN dans J. TODD*
Survey of Numerical Analysis, § 17, Mac Graw-Hill, New-York (1962)
- [23] *R.M. LEES*
J. Mol. Spect. 33, 124 (1970)
- [24] *E. DURAND*
Solutions numériques des équations algébriques T.II,
Masson, Paris (1961)
- [25] *C. MARLIERE*
Thèse de Spécialité, Lille (1973)

- [26] A. DUBRULLE
Thèse de Doctorat, Lille (1972)
- [27] A.P. COX, S. WARING et K. MORGENSTERN
Nature, 229, 22 (1971)
- [28] B.P. DAILEY et E.B. WILSON
Phys. Rev. 72, 522 A (1947)
- [29] B. BAK, E.S. KNUDSEN et E. MADSEN
Phys. Rev. 75, 1622 L (1949)
- [30] P. KISLINK et C.H. TOWNES
J. Res. Nat. Bur. Stand, 44, 611 (1950)
- [31] P. KISLINK et C.H. TOWNES
Nat. Bur. Stand. Circ. 518 (1952)
- [32] M.I. DAKHIS, V.G. DASHEVSKY et V.G. AVAKYAN
J. Mol. Struct. 13, 339 (1972)
- [33] H.C. LONGUET-HIGGINS
Mol. Phys. 6, 445 (1963)
- [34] M.W.P. STRANDBERG
Microwave Spectroscopy, John Wiley, New York (1954)
- [35] E.A. COHEN et R.A. BEAUDET
J. Chem. Phys. 48, 1220 (1968)

