

50376
1974
N° d'ordre : 437
59

50376
1974
59

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

par

Marc GODON

*

INTERACTION ROTATION-VIBRATION
DANS LE SPECTRE DE ROTATION
DES MOLECULES DE METHYLE CARBYLAMINE



Soutenue le 30 janvier 1974 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M. WERTHEIMER	Président
M. MAES	Rapporteur
M. DELHAYE	Examineur
Mle BAUER	Examineur
Mme TARRAGO	Membre invité

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. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, 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. BECART 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
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénédi	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSQ 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. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

Mle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
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. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'Guyen Van Chi Régine	Géographie et Aménagement Spatial
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
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislav	Physique
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés de Fonctions) suite

M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{le} 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 effectué à l'U.E.R. de Physique Fondamentale de Lille, dans le laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Equipe associée au C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury.

Monsieur le Professeur MAES a suivi les différentes phases de ce travail et n'a cessé de me prodiguer conseils et encouragements. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude.

Monsieur le Professeur DELHAYE a bien voulu juger mon travail, je lui en suis reconnaissant.

Je remercie particulièrement Mademoiselle BAUER, Chargée de Recherches au C.N.R.S., qui a dirigé ce travail avec compétence et une minutieuse patience.

Nous avons établi au cours de notre étude sur la molécule CH_3NC une collaboration étroite avec Madame TARRAGO, Chargée de Recherches au C.N.R.S., qui a bien voulu se joindre au Jury. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie aussi tous les membres du Centre Interuniversitaire du Traitement de l'Information et en particulier Madame REMY et Madame WERTHEIMER qui m'ont aidé dans la mise au point des programmes de calcul.

Enfin, j'adresse tous mes remerciements à ceux qui ont contribué à l'élaboration matérielle de ce mémoire, en particulier Madame LECROART et Messieurs, CAREY, RAFFAUD et VILAIN.

E R R A T A

Dans tout le texte, remplacer méthyle carbylamine par méthyl carbylamine.

p. 8 ligne 13 lire : le hamiltonien s'est trouvé réduit à ses seuls éléments diagonaux.

p. 13 et 23 : remplacer D_J et D_{JK} par D_e^J et D_e^{JK}

p. 22 et 23 : remplacer B^{*xx} par B^{xx*}

p. 24 : en bas de page lire : nous avons ainsi effectué

p. 30 ligne 14 : remplacer en une somme de matrices par : en une somme directe de matrices.

p. 45 : en bas de page remplacer en une somme de sous-matrices par : en une somme directe de sous-matrices.

p. 69 et 70 : $F = 2 B_{v_t}^{xx} = 3 (J + 1) - 4 D_e^J (J + 1)^3 \dots\dots$
 $l_t = 1$

p. 90, 92, 97, 104, 108 et 112 : ajouter en bas de page :

Les raies notées * ne sont pas utilisées pour la détermination des constantes par la méthode de moindres carrés.

p. 82 et 86 : remplacer $|K|$ par $|K l_t - 1|$

p. 30 : remplacer les termes diagonaux en (q_{12}^8)
par : les éléments non diagonaux en (q_{12}^8) .

p. 10 : dernière ligne lire : l'étude de l'état excité de deux isotopes ...

p. 18 : dernière ligne lire : $\frac{\Delta F |K l_t - 1|}{4 (J + 1)}$

p. 29 ligne 6 : remplacer $|K = \pm 3, l_t = \pm 2 >$ par $|K = \mp 3, l_t = \mp 2 >$

p. 29 ligne 7 : remplacer $|K = \pm 4, l_t = \pm 2 >$ par $|K = \mp 4, l_t = \mp 4 >$

p. 67 ligne 10 lire : $B_{v_t}^{xx} = B_{v_t}^{xx} = 1 - D_e^{JK} + \eta_t^J - \frac{12 (q_{12}^t)^2}{\rho}$

p. 108 : remplacer 162 161,097 par 162 171,411 et 47,427 par 57,742.

- S O M M A I R E -

	<u>Page</u>
- <u>INTRODUCTION</u> -	1
- <u>CHAPITRE I</u> -	2
I - 1 - DEVELOPPEMENT DU HAMILTONIEN- ENERGIE DE ROTATION	
I - 2 - CALCUL DES FREQUENCES DES TRANSITIONS DE ROTATION PURE D'UNE MOLECULE DE SYMETRIE C_{3v} DANS UN ETAT EXCITE $\nu_t = 4$	3
- <u>CHAPITRE II</u> - : <u>ETUDE DE LA METHYLE CARBYLAMINE ET APPAREILLAGE</u>	5
- <u>CHAPITRE III</u> - : <u>ETAT FONDAMENTAL</u>	8
- Spectre de $CH_3^{14}NC$	8
- Spectre de $CH_3^{15}NC$	8
- <u>CHAPITRE IV</u> - : <u>ETAT EXCITE $\nu_g = 1$</u>	10
- Spectre de $CH_3^{14}NC$	18
- Spectre de $CH_3^{15}NC$	21
- <u>CHAPITRE V-1</u> : <u>ETAT EXCITE $\nu_g = 2$</u>	24
- Spectre de $CH_3^{14}NC$	24
- Spectre de $CH_3^{15}NC$	29
- <u>CHAPITRE V-2</u> - : <u>CALCUL DIRECT DES FREQUENCES DES RAIES DE RESONANCE DE L'ETAT $\nu_g = 1$ DE $CH_3^{14}NC$</u>	29
- <u>CHAPITRE VI</u> - : <u>ETAT EXCITE $\nu_g = 3$</u>	32
- Spectre de $CH_3^{14}NC$	37
- Spectre de $CH_3^{15}NC$	44
Mise en évidence du dédoublement ($K=\pm 3, l_t=\pm 3$)	44
- <u>CHAPITRE VII</u> - : <u>ETAT EXCITE $\nu_g = 4$</u>	52
- Spectre de $CH_3^{14}NC$	52
- Spectre de $CH_3^{15}NC$	61
- <u>CHAPITRE VIII</u> - : <u>SPECTRES SECONDAIRES</u>	62
- <u>CONCLUSION</u> -	65

- A P P E N D I C E S -

1. Fréquences de Rotation - Etat Fondamental	66
2. Fréquences de Rotation - Etat Excité $\nu_0 = 1$	67
3. Fréquences de Rotation - Etat Excité $\nu_t = 2$	68
4. Fréquences de Rotation - Etat Excité $\nu_t = 3$	69
5. Fréquences de Rotation - Etat Excité $\nu_t = 4$	71
6. Notations	74
7. T A B L E A U X.	75
$\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ TABLEAU GENERAL GI	76
$\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ TABLEAU GENERAL GII	77
Raies $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ $\nu=0$	78
Raies $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ $\nu=0$	80
$\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ Fréquences F_0 de $\nu=1$	82
$\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ Fréquences F_0 de $\nu=1$	86
Raies $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ $\nu = 1$	89
Raies $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ $\nu = 1$	91
Raies $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ $\nu = 2$	93
Raies $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ $\nu = 2$	98
Raies $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ $\nu = 3$	100
Raies $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ $\nu = 3$	105
Raies $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ $\nu = 4$	109
Raies $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ $\nu = 4$	113
Raies $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ Spectres secondaires	115
Raies $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ $\nu_4=1$	117
Raies $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ Spectres secondaires	118
Raies $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ $\nu_4 = 1$	120
Raies non identifiées	121
- <u>B I B L I O G R A P H I E</u> -	122

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

L'étude de l'interaction rotation-vibration de molécules symétriques est surtout intéressante dans le cas de vibration dégénérée par plusieurs quanta, car dans ce cas de nombreux couplages entre niveaux d'énergie interviennent. Cependant, l'observation des transitions en Spectroscopie Hertzienne n'est accessible que si la population de ces niveaux est suffisante, c'est-à-dire si l'énergie de ces états de vibration est relativement basse. C'est précisément le cas de l'acétonitrile (où $\nu_g = 361 \text{ cm}^{-1}$) et du trioxane, molécules déjà étudiées au laboratoire respectivement par A. BAUER et J.M. COLMONT pour des états de vibration dégénérée excités par deux quanta.

La méthyle carbylamine est à ce point de vue une molécule encore plus favorable, car elle présente une vibration dégénérée dont l'énergie ne se situe qu'à 263 cm^{-1} de celle du niveau fondamental.

Dans une première partie nous avons rappelé les principes théoriques et décrit l'appareillage utilisé pour l'étude du spectre de cette molécule. La deuxième partie a été consacrée à l'étude de la résonance dans l'état excité de vibration $\nu_g = 1$; pour cela il a été nécessaire de procéder à une étude préliminaire de l'état fondamental. De plus, le calcul exact des raies quasi-dégénérées de l'état $\nu_g = 1$ a exigé la connaissance de certaines constantes qui n'ont pu être déterminées que grâce à l'analyse de l'état $\nu_g = 2$.

La dernière partie a été consacrée d'une part à l'étude de l'état $\nu_g = 3$ où on a mis en évidence et interprété le dédoublement des raies ($K = \pm 3$, $l_x = \pm 3$), phénomène jusqu'alors non observé et d'autre part celle de l'état $\nu_g = 4$.

=====

- I - 1 - DEVELOPPEMENT DU HAMILTONIEN

ENERGIE DE ROTATION

La spectroscopie moléculaire à haute résolution connaît actuellement des développements importants. L'interprétation des spectres de grande précision nécessite l'élaboration d'une théorie très complexe qui tienne compte notamment de l'interaction rotation-vibration. A notre connaissance, les calculs de correction d'énergie de rotation-vibration d'une molécule polyatomique portés à l'ordre de perturbation le plus élevé sont ceux obtenus par H.H. NIELSEN et G. AMAT {1} poursuivis par S. MAES {2} et S.K. KURTZ {3}, puis par G. TARRAGO {4}. Le hamiltonien utilisé est celui que proposent B.T. DARLING et D.M. DENNISON {5}

$$H = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\alpha, \beta} \mu^{\frac{1}{4}} (P_{\alpha} - p_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-\frac{1}{2}} (P_{\beta} - p_{\beta}) \mu^{\frac{1}{4}} + \sum_{s, \sigma} \mu^{\frac{1}{4}} p_{s\sigma}^* \mu^{-\frac{1}{2}} p_{s\sigma}^* \mu^{\frac{1}{4}} \right\} + V \quad (1)$$

Dans cette équation, α et β caractérisent les composantes du moment cinétique total $\vec{P}$ ou du moment cinétique interne $\vec{p}$ suivant l'un des axes x, y, z du trièdre principal d'inertie de la molécule; $p_{s\sigma}^*$ est le moment conjugué de la coordonnée normale $Q_{s\sigma}$; $\mu_{\alpha\beta}$ est un des éléments de la matrice de transformation permettant de passer des composantes du vecteur $(\vec{P} - \vec{p})$ aux composantes du vecteur vitesse angulaire $\vec{\Omega}$: $\Omega_{\alpha} = \sum_{\beta} \mu_{\alpha\beta} (P_{\beta} - p_{\beta})$; μ est le déterminant de la matrice $\mu_{\alpha\beta}$; V représente la fonction potentielle.

Ces auteurs développent le hamiltonien en série en fonction des coordonnées normales $(H)_S$ {1}

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

Ensuite ils opèrent une double transformation de contact

$$(H' = T H T^{-1}; H^+ = \mathcal{C} H' \mathcal{C}^{-1}) \text{ et obtiennent alors}$$

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

(1) Ce hamiltonien est actuellement controversé par R. WERTHEIMER {6}, cependant il ne semble pas que les termes qui diffèrent dans les deux hamiltoniens interviennent dans le calcul des transitions de rotation pure en l'absence de résonance vibrationnelle à l'ordre d'approximation adopté.

Dans le hamiltonien transformé H^+ , $H_0 + H_1 + H_2$ est diagonal par rapport aux nombres quantiques v_s dans la base $|J, K, v_s, \ell\rangle$ en l'absence de résonances vibrationnelles(2).

Par contre H_3 admet des termes non diagonaux en v_s , mais ceux-ci ne contribuent à l'énergie qu'au sixième ordre (3). Sur la matrice H^+ diagonale en v_s et J mais non diagonale en K et ℓ , les auteurs précédents ont effectué un calcul de perturbation de façon à obtenir des expressions de l'énergie pour chaque valeur de v_s et ℓ .

Pour cela il a fallu déterminer la forme des éléments de la matrice H^+ susceptibles d'être différents de zéro en fonction du type de symétrie de la molécule G. AMAT {8} a établi à partir de considérations de théorie des groupes une règle donnant la condition pour qu'un élément matriciel $\langle J, K, \ell_t | H^+ | J, K + \Delta K, \ell_t + \Delta \ell_t \rangle$ soit différent de zéro.

Pour une molécule de symétrie C_{3v} , cette règle devient:

$$\Delta K - \sum_t \Delta \ell_t = 3p \text{ avec } p \text{ entier. Il a fallu également faire un tri des}$$

différents termes de façon à éliminer ceux qui ne sont pas susceptibles de donner lieu à une observation expérimentale. Les auteurs précédents n'ont conservé que les termes contribuant à l'énergie au quatrième ordre en vibration et sixième ordre en rotation.

L'expression de l'énergie obtenue pour l'état fondamental de vibration ainsi que celle des états de vibration dégénérée $v_E \equiv v_t = 1, 2$ et 3 sont rassemblées dans la monographie de G. AMAT, H.H. NIELSEN et G. TARRAGO {7}

A partir des règles de sélection pour des transitions de rotation pure de molécules C_{3v} ($\Delta J=1, \Delta K=0, \Delta \ell_t=0, A_1 \leftrightarrow A_2, E \leftrightarrow E$), on obtient les expressions des fréquences de rotation qui sont données en appendice.

- 1 - 2 - CALCUL DES FREQUENCES DES TRANSITIONS DE ROTATION PURE D'UNE MOLECULE DE SYMETRIE C_{3v} DANS UN ETAT EXCITE $v_t = 4$.

La sensibilité de notre appareillage a permis l'observation de raies appartenant au spectre de rotation d'un état excité de vibration $v_t = 4$.

(2) Ce calcul exclut le cas de molécules contenant des vibrations triplement dégénérées.

(3) L'ordre de contribution à l'énergie utilisé est celui que définissent G. AMAT, H.H. NIELSEN et G. TARRAGO dans la monographie "rotation-vibration of Polyatomic molecules" {7}; cet ordre de grandeur est différent de celui qui est habituellement défini dans les calculs de perturbation.

Or, à notre connaissance, aucune publication sur ce sujet n'est encore parue. Nous avons donc calculé les expressions des fréquences de rotation pure à partir des expressions de l'énergie données par G. TARRAGO {9}. Les règles de sélection utilisées sont les mêmes que celles que nous avons rappelées précédemment. L'expression générale des fréquences est décomposée en plusieurs formules correspondant aux différentes valeurs du nombre quantique ℓ_t ($\ell_t = 0; \pm 2, \pm 4$). Ces expressions sont rapportées dans l'appendice n°5.

C H A P I T R E - II -

ETUDE DE LA METHYLE CARBYLAMINE ET APPAREILLAGE

=====

II - 1 - ETUDE DE LA METHYLE CARBYLAMINE

La méthyle carbylamine CH_3NC est une molécule de symétrie C_{3v} qui se prête particulièrement bien à l'étude de spectres d'états excités par plusieurs quanta. En effet, d'une part elle possède un moment dipolaire électrique permanent élevé ($\mu = 3,83 \pm 0,06$ Debyes, {10}), d'autre part la fréquence de son mode de vibration ν_8 de type E est basse ($\nu_8 = 263 \text{ cm}^{-1}$) {11}

Compte tenu de la sensibilité du spectromètre utilisé, il nous a donc été possible d'observer de nombreux spectres de rotation correspondant aux états excités ν_8 , $2\nu_8$, $3\nu_8$ et même $4\nu_8$.

Le coefficient de couplage quadripolaire de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ étant faible (eq $Q = 0,483$ MHz, {12}), le pouvoir de résolution de notre spectromètre étant insuffisant, la structure hyperfine quadripolaire n'a jamais pu être mise en évidence et a donc été négligée. Une première étude des spectres de rotation de la carbylamine $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ a été effectuée par M. BOGEY {13}, {14}. Nous l'avons développée pour des valeurs de J et de ν_8 plus élevées. En même temps nous avons relevé les spectres de rotation de la carbylamine $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$. Le produit utilisé pour ce dernier type d'expériences n'est enrichi qu'à 73,5% de ^{15}N et comporte encore 26,5 % de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$. Il est donc nécessaire de connaître le spectre de la méthyle carbylamine $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ avant de commencer l'interprétation du spectre de l'isotope $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$.

II - 2 - APPAREILLAGE UTILISE

Les mesures ont été effectuées en spectrométrie vidéo classique. La cellule utilisée est constituée d'un guide standard RG 53/U de 8 m de long et comportant 3 coudes à 180° dans le plan E.

Les sources hyperfréquences utilisées sont des klystrons reflex balayés à la fréquence de 50 Hz par une tension en dent de scie appliquée sur le réflecteur. Nous utilisons ces sources soit dans leur gamme fondamentale soit dans leur harmonique de rang 2 ou 3. La multiplication de fréquence est produite à l'aide d'appareils commerciaux (Philips, Custom Microwave) ou grâce à un multiplieur mis au point au laboratoire {15}. Les signaux de sortie sont captés par

des détecteurs à cartouche Philips ou à " moustache " (Philips, Custom Microwave).

Les types d'appareils utilisés dans les différentes gammes de fréquence de travail sont donnés dans le tableau {II - 1}. La mesure précise de la fréquence F d'une raie est effectuée de la façon suivante:

On fait battre sur un cristal mélangeur une fréquence F' fixe et de valeur connue, à la précision d'un étalon de fréquence (la stabilité relative à court terme est de 10^{-11}), avec l'hyperfréquence de la gamme fondamentale du klystron et l'on mesure la fréquence intermédiaire F_i . Dans ce montage la fréquence F' prend des valeurs discrètes et il est donc nécessaire d'utiliser un amplificateur à fréquence variable (récepteur de trafic Hammarlund) afin d'obtenir la fréquence F_i qui est alors mesurée avec précision {15}.

L'erreur de mesure est de l'ordre de 0,030 MHz pour la gamme fondamentale de la source. Il faut multiplier cette erreur par un facteur égal au rang de l'harmonique utilisé pour la fréquence de travail. Ainsi pour obtenir une fréquence de 180 000 MHz, nous utilisons l'harmonique 3 d'un klystron (voir tableau {II - 1 }) et de ce fait l'erreur de mesure est de l'ordre de $3 \times 0,030 \text{ MHz} = 0,090 \text{ MHz}$.

Les valeurs des fréquences des raies et des constantes sont indiquées dans les tableaux en MHz.

FREQUENCE EN GHz	KLYSTRON	Rang d'harmonique	MULTIPLICATEUR	DETECTEUR
40	OKI 40-V-10	1		C. Philips
60	BTC 60 BT/A	1		C. Philips
79-81	OKI 40-V-10	2	M {1}	C. Philips
99-101	VARIAN BRE2103B1	2	M Philips	M. Philips
119-122	BTC 60 BT/A	2	M.Philips	M Custom Microwave
135-143	Philips	2	{ M.Philips M.Custom Microwave	M Custom Microwave
160-163	BTC 55 BT/A	3	M Custom Microwave	M Custom Microwave
175-183	VARIAN 2000 B12	3	M Custom Microwave	M Custom Microwave
200-202	BTC 65 BT/A	3	M Custom Microwave	M Custom Microwave

TABLEAU {II - 1}

- {1} Multiplicateur 6 - 4 mm fabriqué au laboratoire
- C Multiplicateur ou détecteur à cartouche
- M " ou " à " moustache".



CHAPITRE - III -

ETAT FONDAMENTAL

L'étude du spectre de rotation pure dans l'état fondamental de vibration n'a été entreprise que dans la mesure où elle permettait une comparaison avec les états excités de vibration. En effet, ce genre de travail est devenu classique et a été de plus facilité dans notre cas par l'intensité des raies observées. Dans cet état fondamental de vibration on a $v = 0$ et $\ell_t = 0$, et les seuls éléments de matrice non diagonaux de H^+ dans la base $|J, K, 0\rangle$ qui peuvent être différents de zéro d'après G. AMAT {8} sont des éléments du type $\langle J, K, 0 | H^+ | J, K \pm 3, 0 \rangle$ et $\langle J, K, 0 | H^+ | J, K \pm 6, 0 \rangle$. Or d'après G. TARRAGO {4}, ces termes ne contribuent à l'énergie à un ordre suffisant que pour des valeurs de $J \approx 30$. N'ayant jamais observé de transitions si élevées, nous avons négligé ces termes et de ce fait le hamiltonien s'est trouvé séduit à ses seuls éléments diagonaux. Pour la même raison, nous avons aussi négligé les éléments de matrice diagonaux qui donnent naissance à des termes de distorsion centrifuge en H_J , H_{JK} , H_{JKK} et H_K .

Compte tenu des règles de sélection indiquées précédemment, la formule exprimant la fréquence F des raies de rotation pure, rapportée dans l'appendice n° 1, s'écrit:

$$F = 2(J+1) B_{V=0}^{xx} - 2(J+1) K^2 D_e^{JK} - 4(J+1)^3 D_e^J.$$

SPECTRE DE $CH_3^{14}NC$

Nous avons poursuivi l'étude entreprise par M. BOGEY {13} en ce qui concerne les transitions $J = 1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 6$ et $6 \rightarrow 7$ par la mesure des raies correspondant aux transitions $J = 7 \rightarrow 8$, $8 \rightarrow 9$, et $9 \rightarrow 10$.

L'ensemble des mesures est reportée dans le tableau A1. Par un calcul de moindres carrés effectué sur ces mesures nous avons déterminé les valeurs des constantes de rotation et de distorsion centrifuge que nous avons relevées dans le tableau général GI.

SPECTRE DE $CH_3^{15}NC$

Dans cet état fondamental de vibration nous avons mesuré toutes les raies correspondant aux transitions $J = 1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 6$, $6 \rightarrow 7$, $7 \rightarrow 8$ et $8 \rightarrow 9$.

Les résultats sont donnés dans le tableau B1. Les valeurs des constantes $B_{V=0}^{xx}$, D_e^J et D_e^{JK} obtenues par un calcul de moindres carrés effectué sur l'ensemble des mesures sont reportées dans le tableau général G.II.

Aussi bien pour $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ que pour $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$, les écarts entre fréquences mesurées et fréquences calculées sont contenus dans le domaine d'erreur expérimentale.

CHAPITRE - I V -

ETAT EXCITE $v_8=1$

Nous avons observé à des fréquences proches de celles du spectre de rotation correspondant à toutes les transitions $J \rightarrow J + 1$ de l'état fondamental de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ ou de $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ un ensemble de raies que nous avons attribué au spectre de rotation de l'état excité de vibration dégénérée $v_8 = 1$ de chacun de ces isotopes (4).

Dans cet état excité, le nombre quantique ℓ_t correspondant à la vibration dégénérée $v_t = 1$ peut prendre les valeurs $\ell_t = +1, -1$, ce qui introduit une interaction rotation-vibration. De ce fait, il existe des éléments de matrice non diagonaux du hamiltonien H^+ écrit dans la base $|J, K, \ell_t\rangle$ qui peuvent être différents de zéro.

A partir de cette hypothèse, M.L. GRENIER-BESSON et G. AMAT {16} ont calculé l'expression de la fréquence F d'une transition de rotation d'un état excité de vibration dégénérée $v_t = 1$ que nous avons rappelée dans l'appendice n°2. Nous avons identifié le spectre par la méthode mise au point par A. BAUER {17} qui peut être utilisée pour tous les états excités à condition que l'expression de la fréquence de chaque raie puisse se mettre sous la forme:

$$F = A(K, \ell_t)(J + 1) + B(K, \ell_t)(J + 1)^3$$

où $A(K, \ell_t)$ et $B(K, \ell_t)$ sont des fonction compliquées de K et de ℓ_t .

On a alors : $\frac{F}{J+1} = A(K, \ell_t) + B(K, \ell_t)(J + 1)^2$.

Le report des points $\frac{F}{(J+1)}$ en fonction de $(J + 1)^2$ doit alors donner des droites correspondant chacune à un couple (K, ℓ_t) et permettant l'identification des transitions. Les figures (IV, 1) et (IV, 2) reproduisent ces tracés respectivement pour $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ et $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$.

On observe sur ces deux schémas que les courbes correspondant aux couples (K, ℓ_t) de valeurs $(\pm 2, \pm 1)$ et $(0, \pm 1)$ ne sont pas rectilignes. D'autre part un calcul de moindres carrés effectué sur l'ensemble des mesures correspondant à chacun des spectres montre que les écarts entre fréquence calculée et fréquence mesurée deviennent importants lorsque $|K \ell_t - 1|$ prend des valeurs faibles et en particulier $|K \ell_t - 1| = 1$, ce qui correspond aux couples de valeurs $(K = 0, \ell_t = \pm 1)$ et $(K = \pm 2, \ell_t = \pm 1)$.

(4) Dans l'étude du composé en ^{15}N , qui n'est pas pur, les spectres de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ et de $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ se chevauchent parfois, de sorte que nous avons dû mener de front l'étude excitée des deux isotopes afin de pouvoir identifier le spectre de $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$.

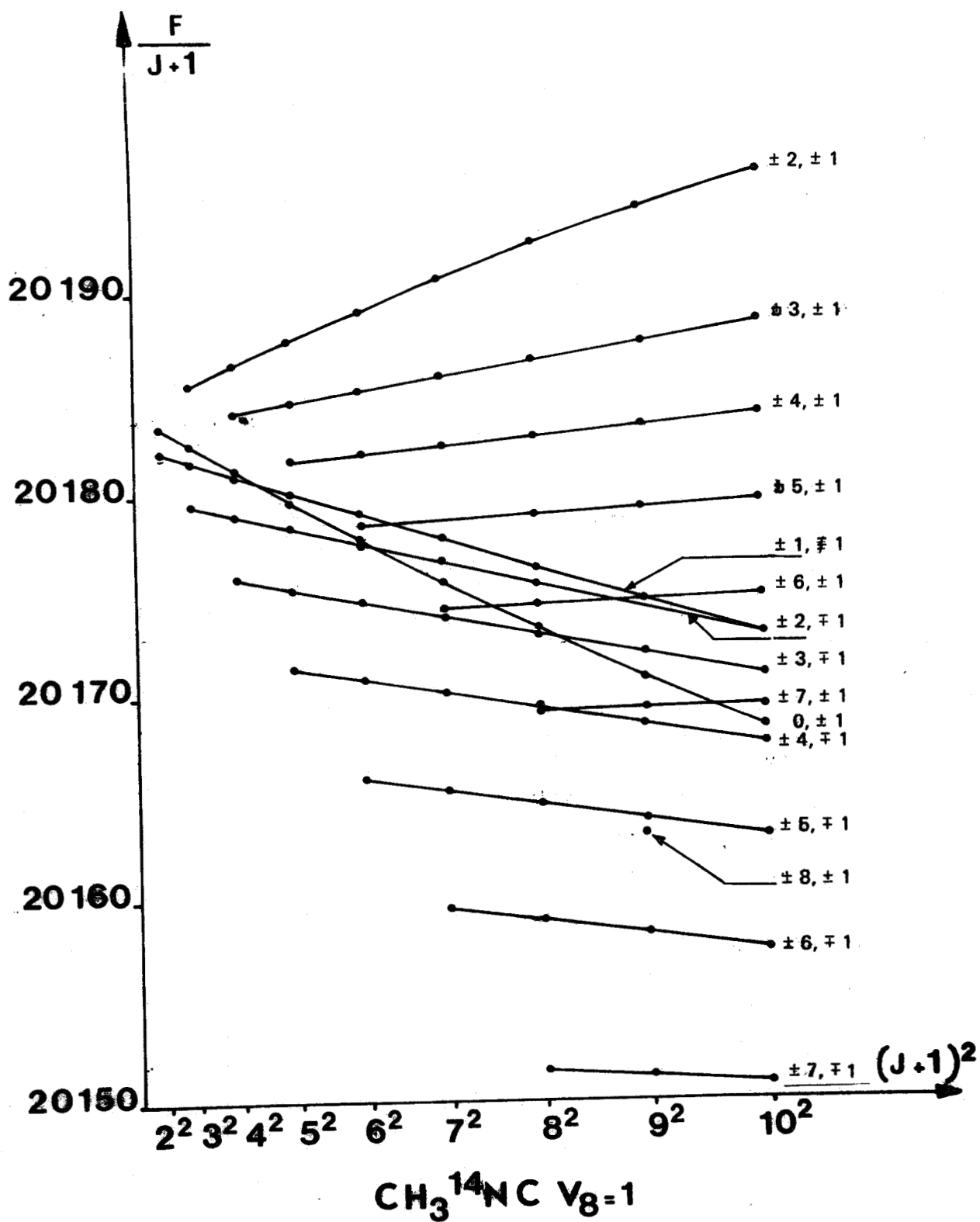


FIGURE - IV - 1 -



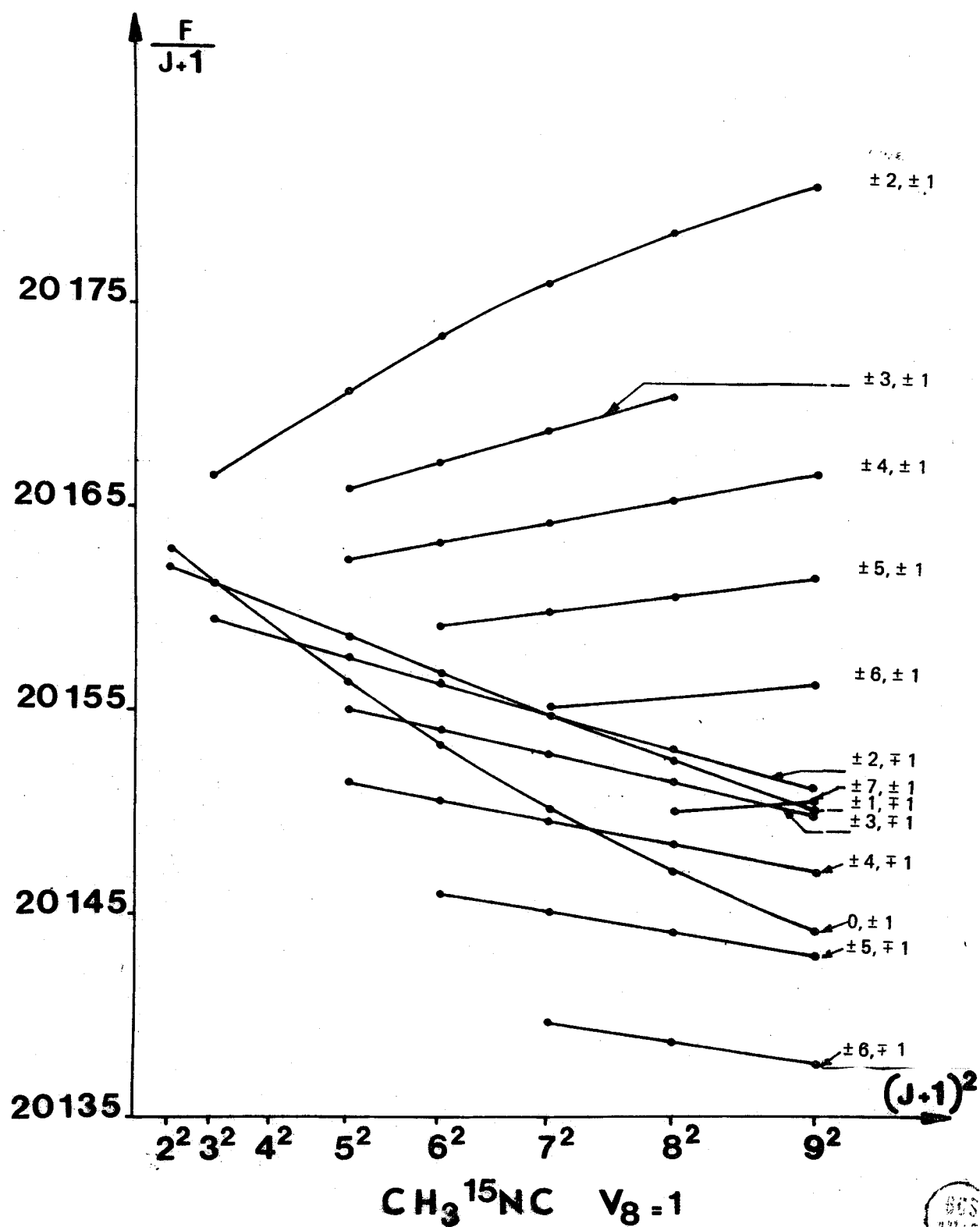


FIGURE - IV - 2 -

Pour un J donné, ces écarts sont du même ordre de grandeur et de signe contraire pour des raies correspondant à des valeurs de $(K, \ell_t - 1)$ opposées.

Nous retrouvons ce phénomène en traçant les courbes $\frac{\Delta F_x |K\ell_t - 1|}{4(J+1)}$ en fonction de $|K\ell_t - 1|^2$ où ΔF représente la différence entre les fréquences de deux raies de même $|K\ell_t - 1|$ pour un J donné (cf. figure IV 3 et 4 pour la transition $J = 8 \rightarrow 9$ respectivement de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ et de $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$).

Un calcul à partir de la formule exprimant les fréquences des transitions nous donne l'équation de cette courbe sous la forme:

$$\frac{\Delta F_x |K\ell_t - 1|}{4(J+1)} = \frac{2(q_v^t)^2 (J+1)^2}{\mu} + \rho^* |K\ell_t - 1|^2 \text{ avec } \Delta F = F_+ - F_- \text{ et } K\ell_t - 1 \neq 0$$

$$(\mu = B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz} \zeta_t^z \text{ d'après G. TARRAGO \{18\}})$$

Nous constatons aussi bien pour $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ que pour $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ que ces courbes ne sont pas rectilignes et qu'elles s'incurvent fortement pour les faibles valeurs de $|K\ell_t - 1|$. Ce résultat est dû à une quasi-dégénérescence des niveaux d'énergie correspondant à une valeur de $|K\ell_t - 1|$ faible.

L'interprétation de ces raies ne peut se faire qu'à partir d'un calcul direct des fréquences. Pour cela il est nécessaire de connaître la valeur des constantes notamment celle de η_8^J qui ne peut être déterminée pour cet état excité $v_8 = 1$. L'étude du spectre de rotation de la méthyle carbylamine dans l'état excité $v_8 = 2$ nous permet d'obtenir une valeur de η_8^J qui, si l'on néglige la variation de ce coefficient avec v , doit être égale à celle de l'état $v_8 = 1$. Pour cette raison, ce travail a été effectué après l'étude de l'état excité $v_8 = 2$ (cf. page 29).

Une identification de ces raies a pu être proposée provisoirement en formant les demi-sommes des fréquences correspondant à une même valeur de $|K\ell_t - 1|$ pour une même valeur de J. Ainsi nous éliminons les termes provenant d'éléments non diagonaux qui sont à l'origine de ce phénomène.

La fréquence obtenue s'exprime sous la forme:

$$F_o = \frac{F_+ + F_-}{2} = 2B^{xx*} (J+1) - 2D_{JK} (J+1) (K\ell_t - 1)^2 - 4D_J (J+1)^3.$$

Cette formule est très comparable à celle de l'état fondamental. Pour un J donné, la courbe représentant F_o en fonction de $(K\ell_t - 1)^2$ est théoriquement une droite. Nous constatons aussi bien pour $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ (cf. figure IV, 5) que pour $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ (cf. figure IV, 6) que la courbe est rectiligne. Nous obtenons ainsi confirmation de notre identification précédente.

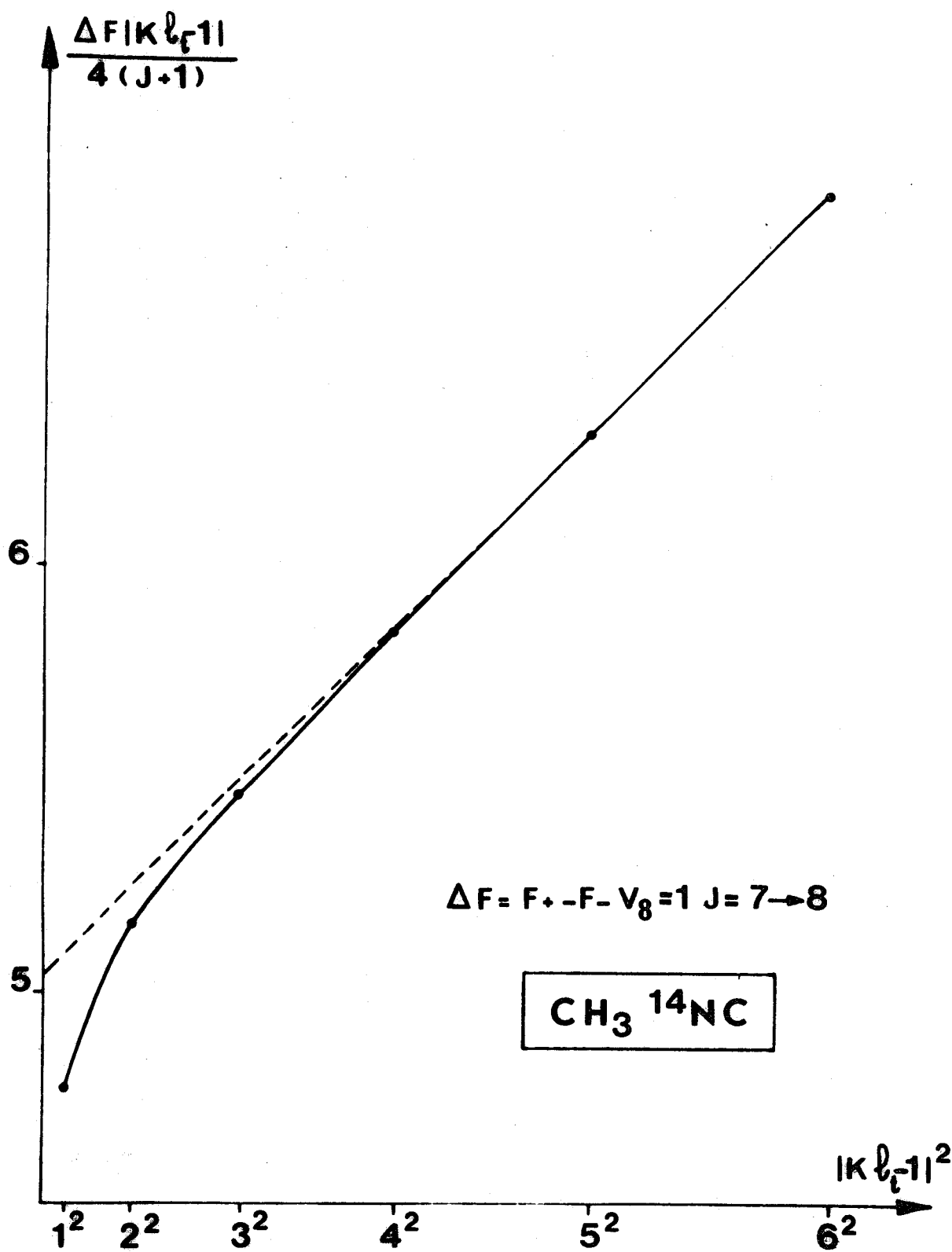


FIGURE - IV - 3 -

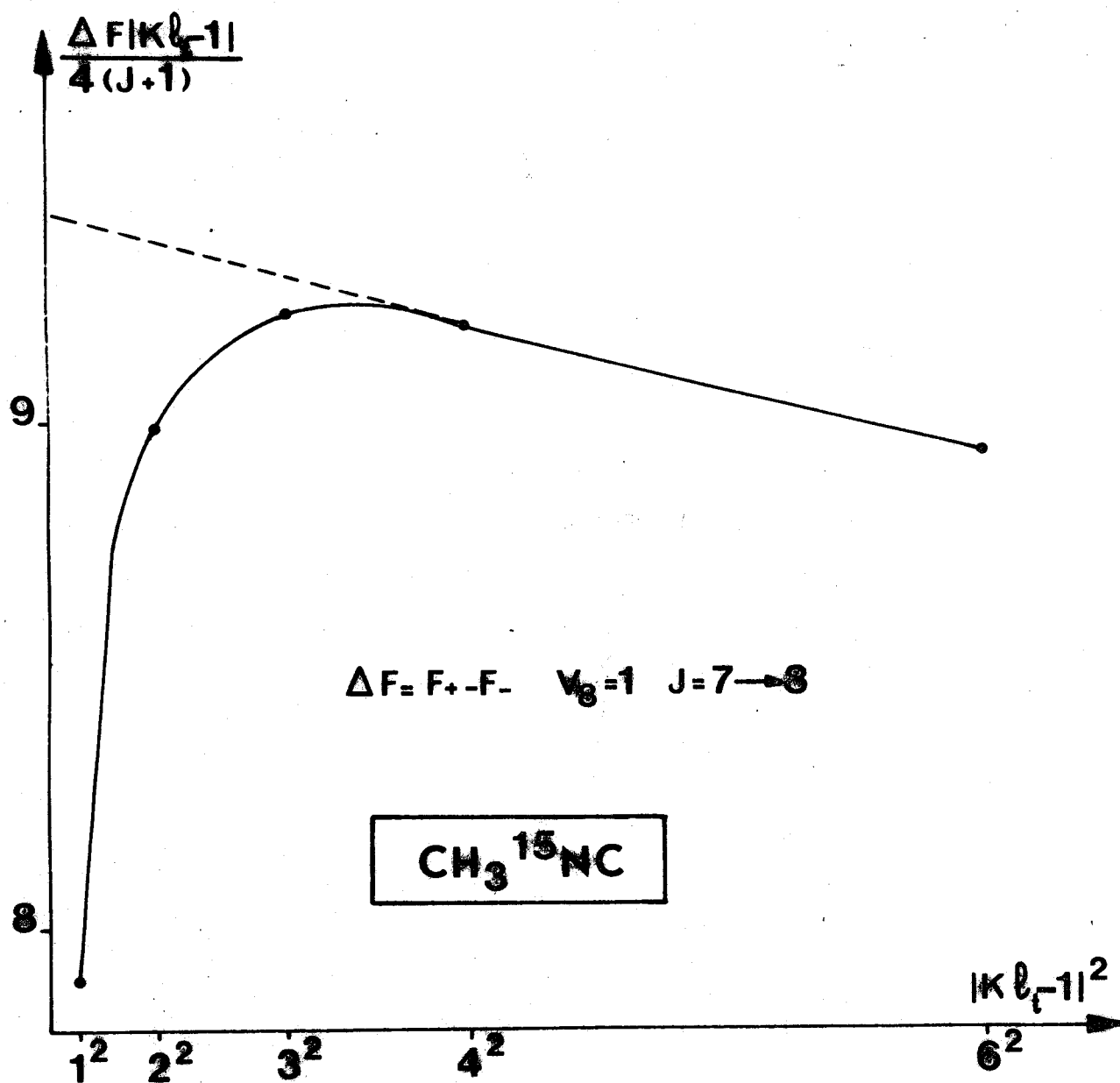


FIGURE - IV - 4 -



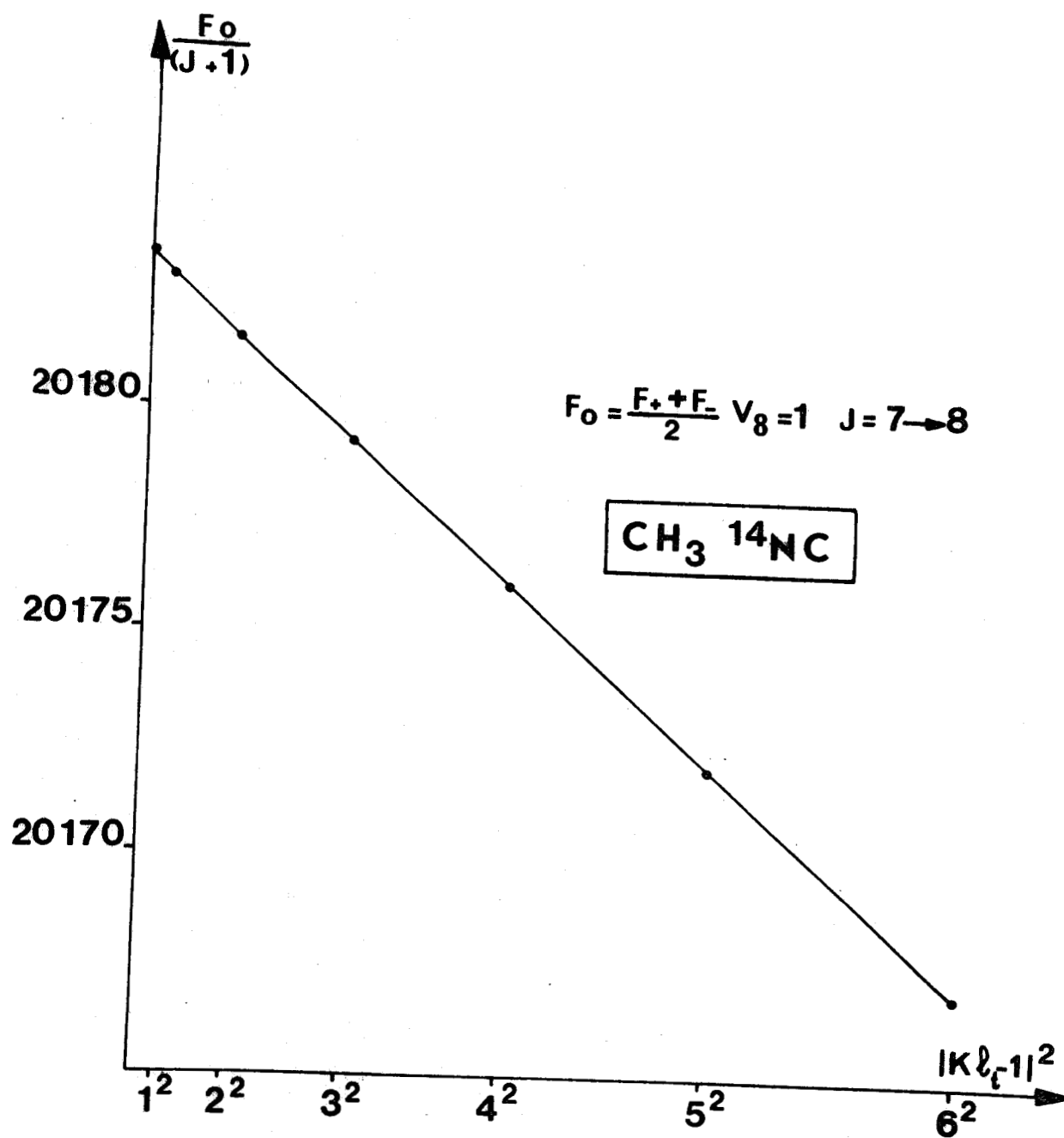


FIGURE - IV - 5 -



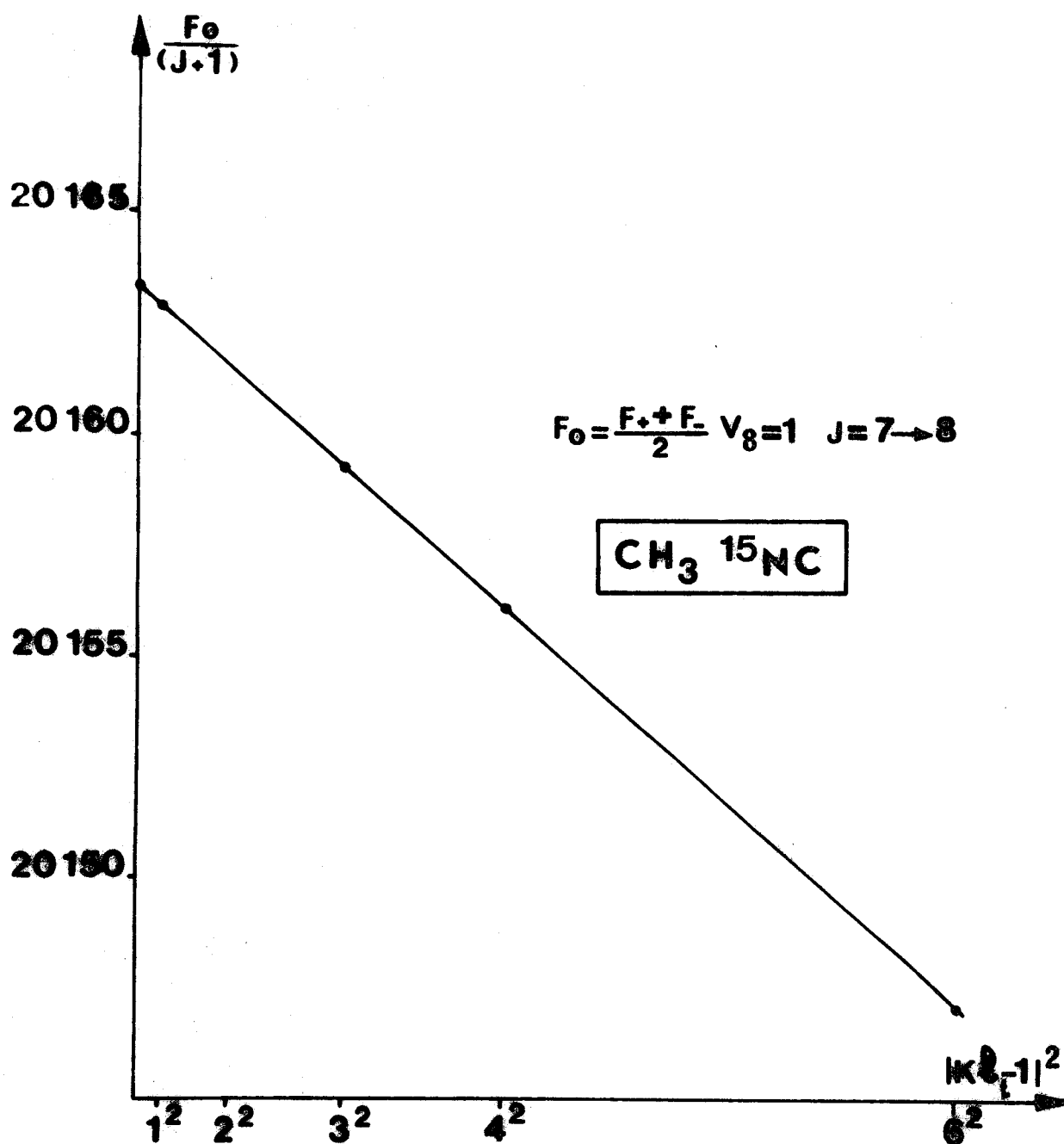


FIGURE - IV - 6 -



D'autre part, cet état excité de vibration dégénérée $v_8=1$ est caractérisée par un dédoublement des niveaux d'énergie ($K = \pm 1$, $\ell_t = \pm 1$), entraînant l'apparition de raies de dédoublement de "type ℓ " séparées par un écart de fréquence $\Delta F = 8 |q_V^{t,J}| (J+1)$.

La variation avec J du coefficient $q_V^{t,J}$ de l'élément matriciel

$\langle K = \pm 1, \ell_t = +1 | H^+ | K = -1, \ell_t = -1 \rangle$ est donné par :

$$q_V^{t,J} = q_V^t + f_{2,2}^{t,J} J(J+1) \quad \{19\},$$

ce qui pour une transition $J \rightarrow J+1$ correspond à une variation de la forme:

$$q_V^{t,J} = q_V^t + 2 f_{2,2}^{t,J} (J+1)^2$$

Nous avons essayé de mettre en évidence cette variation signalée expérimentalement par M. BOGEY {14} en étudiant des transitions de valeur de J plus élevée.

$$\text{On a } \frac{\Delta F}{8(J+1)} = |q_V^t + 2 f_{2,2}^{t,J} (J+1)^2|$$

Le report des points représentant $\frac{\Delta F}{8(J+1)}$ en fonction de $(J+1)^2$ (figures IV 7 et 8) ne nous a cependant pas permis de préciser la droite attendue qui aurait pour pente $\pm 2f_{2,2}^{t,J}$ car les domaines d'erreur expérimentale sont trop importants. Cependant de ces figures il nous est possible de déterminer le signe et l'ordre de grandeur de ces différents coefficients:

- q_V^t et $q_V^{t,J}$ sont de même signe (ordonnée à l'origine positive)
- q_V^t et $f_{2,2}^{t,J}$ sont de signe contraire (pente négative)
- $|f_{2,2}^{t,J}|$ est inférieur à 0,00012 MHz.

Spectre de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$

Pour le premier état de vibration dégénérée $v_8=1$ nous avons observé les transitions $J=7 \rightarrow 8$, $8 \rightarrow 9$ et $9 \rightarrow 10$, poursuivant ainsi les travaux de M. BOGEY {14} sur cet état, les fréquences des raies des transitions $J \rightarrow J+1$ (avec $J=1 \rightarrow 9$) sont rapportées dans le tableau A2. Comme nous l'avons montré dans un mémoire antérieur {20}, nous pouvons calculer les constantes de deux manières différentes:

- Soit par un calcul de moindres carrés sur les fréquences de toutes les raies, sauf celles affectées par la quasi-dégénérescence;
- Soit par une méthode mixte utilisant d'une part les courbes représentant $\frac{\Delta F + |K\ell_t - 1|}{4(J+1)}$ en fonction de $|K\ell_t - 1|^2$ pour déterminer ρ^* et

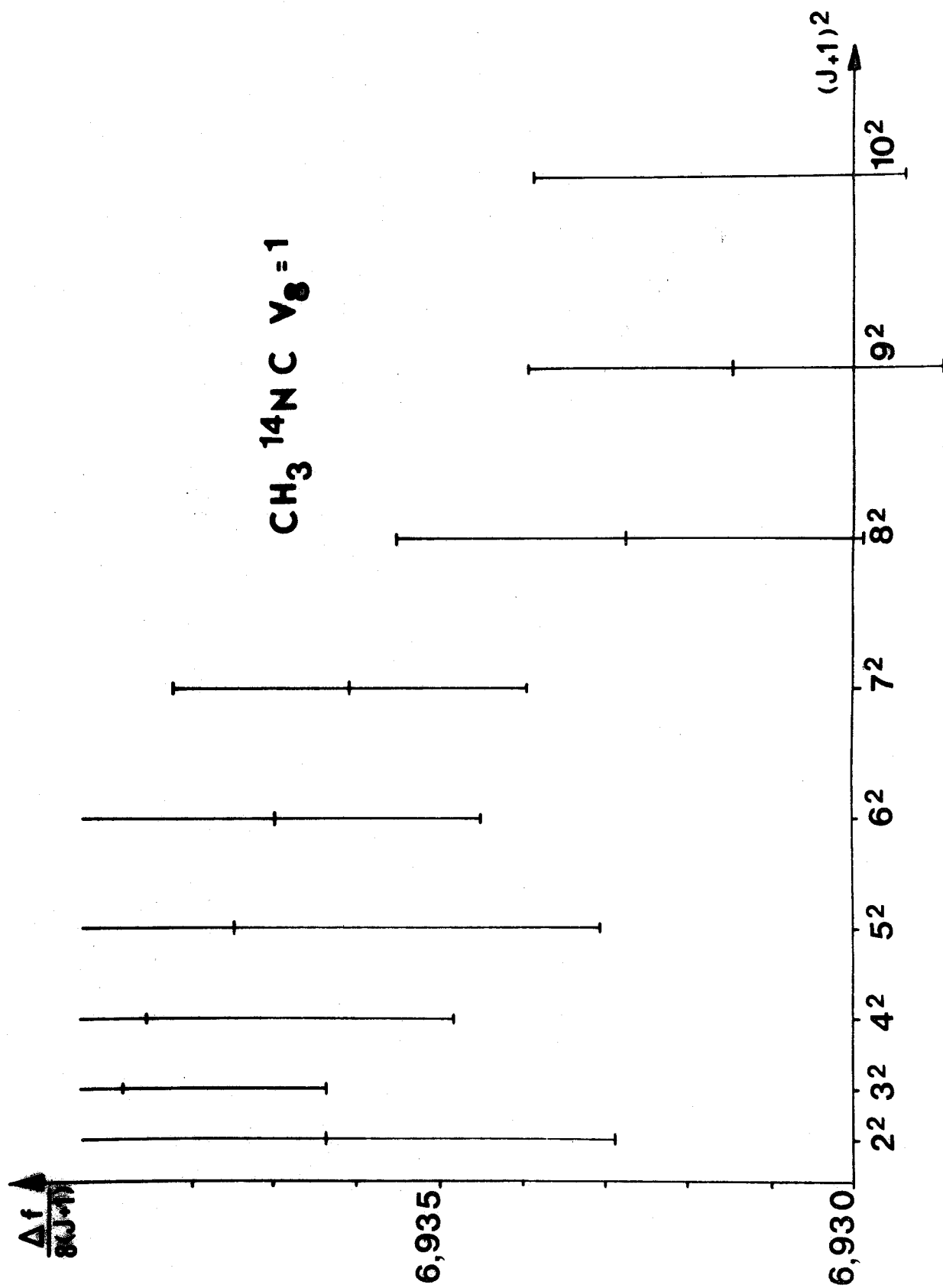


FIGURE - IV - 7 -



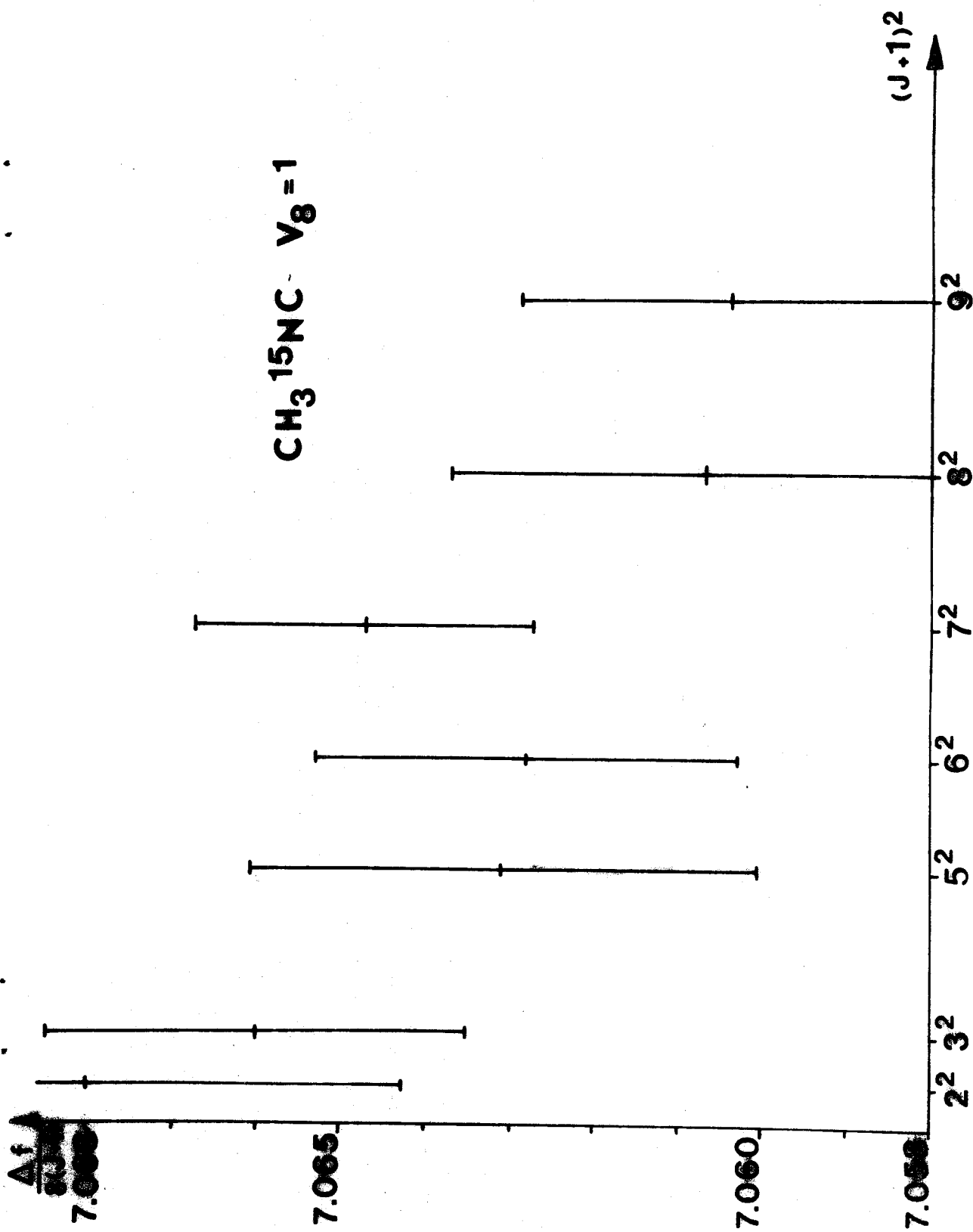


FIGURE - IV - 8 -



$\frac{|q_V^8|^2}{\mu}$, d'autre part un calcul de moindres carrés effectué sur les fréquences F_0 rapportées dans le tableau A3 pour déterminer B^{xx*} , D_e^J et D_e^{JK} . La comparaison des valeurs des constantes obtenues par les deux méthodes et relevées dans le tableau C1 montre que les deux séries de valeurs sont très proches. Par ailleurs nous avons reproduit dans le tableau général GI les valeurs des constantes obtenues par le calcul de moindres carrés qui sont très proches de celles calculées par M. BOGEY [14]. Ainsi, la valeur de la constante de couplage de Coriolis ζ_8^Z calculées à partir des deux séries de constantes reste la même et vaut 0,927.

Spectre de $CH_3^{15}NC$

Nous avons observé pour $v_8 = 1$, les mêmes transitions que dans l'état fondamental. Les fréquences F des raies de même que les fréquences F_0 définies précédemment sont rappelées dans les tableaux B2 et B3. Nous avons utilisé les deux méthodes de calcul décrites précédemment pour déterminer la valeur des constantes relevées dans le tableau C2. Leur comparaison montre que les deux séries de valeurs sont semblables. Les résultats obtenus par le calcul de moindres carrés sont également reproduits dans le tableau général GII.

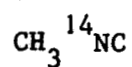
Le rapport $\frac{|q_V^8|^2}{\mu} = \frac{q_V^8{}^2}{B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz} \zeta_8^Z}$ permet d'autre part d'obtenir la constante ζ_8^Z .

La valeur de B_e^{zz} est très probablement égale à celle de l'isotope en ^{14}N , car l'atome substitué est sur l'axe de la molécule,; nous adoptons donc $B_e^{zz} \approx 154300\text{MHz}$, valeur calculée à partir des données de COSTAIN pour $CH_3^{14}NC$ [21]. En prenant pour $|q_V^8|$ la valeur obtenue par moindres carrés sur l'ensemble des raies et en admettant que $B_e^{xx} \approx B^{xx*}$, nous obtenons à partir des deux séries de constantes du tableau C2 une valeur identique ζ_8^Z .

$$\zeta_8^Z = 0,930.$$

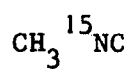
	Calcul de moindres carrés sans les raies de valeur de $ Kl_t - 1 $ faibles	Méthode Mixte	
B^{*xx}	10092,310	10092,314	moindres carrés sur F_o
D_e^J	0,00487	0,00488	
D_e^{JK}	0,2269	0,2270	
ρ^*	0,05401	0,053	Méthode graphique
$\frac{ q_v^8 }{\mu}$	+ 0,0388	0,0392	
$ q_v^8 $	6,939		
$ f_{22}^{8J} $	0,00004		

TABLEAU C1



	Calcul de moindres carrés sans les raies de valeur de $ K\ell_t - 1 $ faible	Méthode Mixte
B ^{*xx}	10 082,297	10 082,306
D _J	0,00487	0,00490
D _{JK}	0,2253	0,2254
} Moindres carrés sur F _o		
ρ^*	-0,0153	- 0,014
} Méthode graphique		
$\frac{ q_v^8 ^2}{\mu}$	0,073	0,073
$ q_v^8 $	7,065	
$ f_{22}^{8J} $	0,00003	

TABLEAU C2



CHAPITRE - V -

V - 1 - ETAT EXCITE $v_8 = 2$

La sensibilité de notre spectromètre nous a permis d'observer au voisinage des spectres des états fondamentaux et $v_8 = 1$ des deux isotopes, des raies de faible intensité que nous avons attribuées au spectre de rotation de l'état excité de vibration dégénéré $v_8 = 2$, caractérisé par des valeurs de nombre quantique ℓ_t égales à zéro et plus ou moins deux. Les expressions des fréquences sont déduites de celles de G. TARRAGO {18}, dans lesquelles nous avons dû introduire la variation de la constante $q_v^{t,J}$ avec J, afin de pouvoir interpréter les transitions de valeurs de J élevées. Ces formules sont rapportées dans l'appendice N°3(5).

Compte tenu de notre pouvoir de résolution, nous n'avons jamais pu observer le dédoublement des raies $K = \pm 1, \ell_t = \pm 2$ prévu par la théorie. Cependant nous avons mesuré des raies se situant à une fréquence égale à la demi-somme des fréquences des doublets et que nous avons attribuées à $K = \pm 1$, et $\ell_t = \pm 2$.

L'expression de la fréquence s'écrit sous la forme :

$F = A(K, \ell_t)(J+1) + B(K, \ell_t)(J+1)^2$ où $A(K, \ell_t)$ et $B(K, \ell_t)$ sont des fonctions compliquées de K et de ℓ_t . Nous pouvons donc appliquer la méthode graphique d'identification mise au point par A. BAUER {17} aux spectres de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ et $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ (cf: fig. V 1 et 2). L'identification a pu être précisée grâce au tracé des courbes $F/(J+1)$ en fonction de $|K|$ si $\ell_t = 0$ et de $\frac{K\ell_t}{|\ell_t|}$ si $\ell_t = \pm 2$. La continuité de ces courbes montre qu'il n'existe pas de résonance forte. Nous en donnons un exemple pour la transition $J = 8 \rightarrow 9$, figure (V,3) et (V, 4) pour $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ et figure (V,5) et (V,6) pour $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$.

Spectre de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$

Nous avons poursuivi les travaux de M. BOGEY {14} sur le spectre de $v_8 = 2$ en mesurant les transitions $J = 7 \rightarrow 8$ et $8 \rightarrow 9$. Les valeurs des constantes rapportées dans le tableau général GI ont été déterminées par un calcul de moindres carrés effectué sur les fréquences des transitions $J \rightarrow J+1$ (avec $J=1$ à 8) relevées dans le tableau A4. Nous avons ainsi effectué plusieurs calculs avec différentes valeurs

(5) Nous avons négligé les termes en $(f_{2,2}^{t,J})^2$ obtenus dans le calcul des fréquences des transitions $J \rightarrow J+1$.

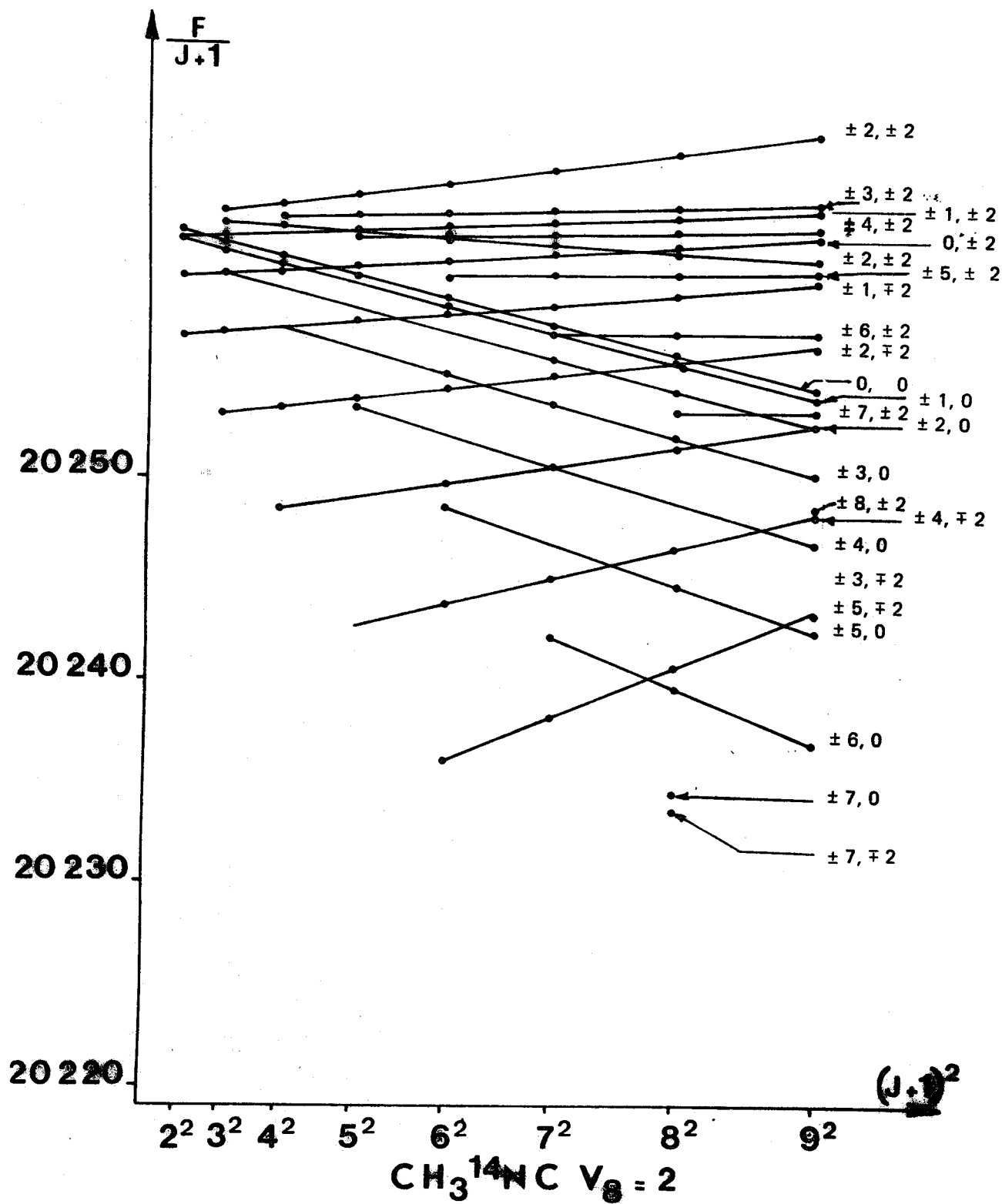


FIGURE - V - 1 -



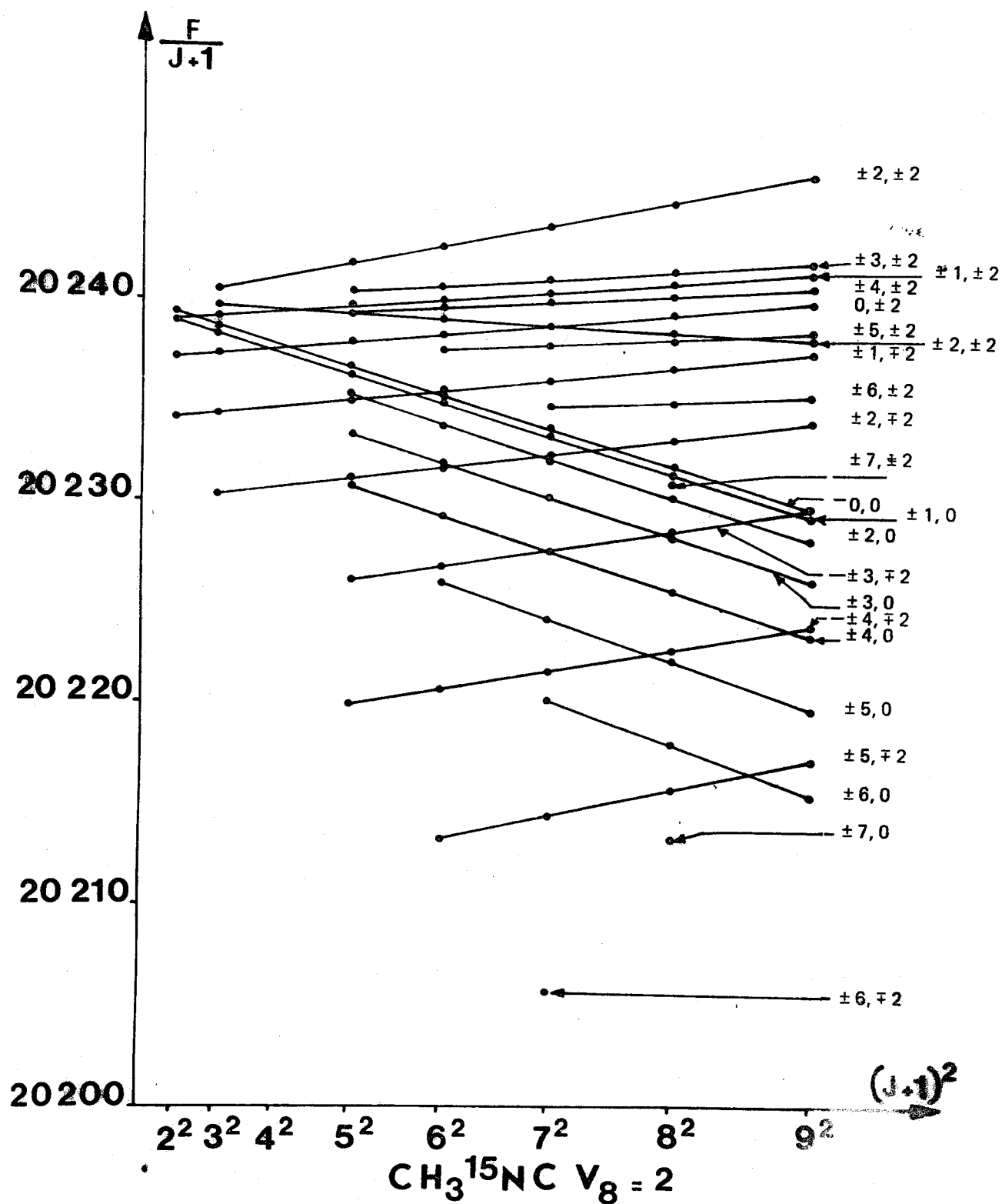


FIGURE - V - 2 -

FIGURE - V - 3 -

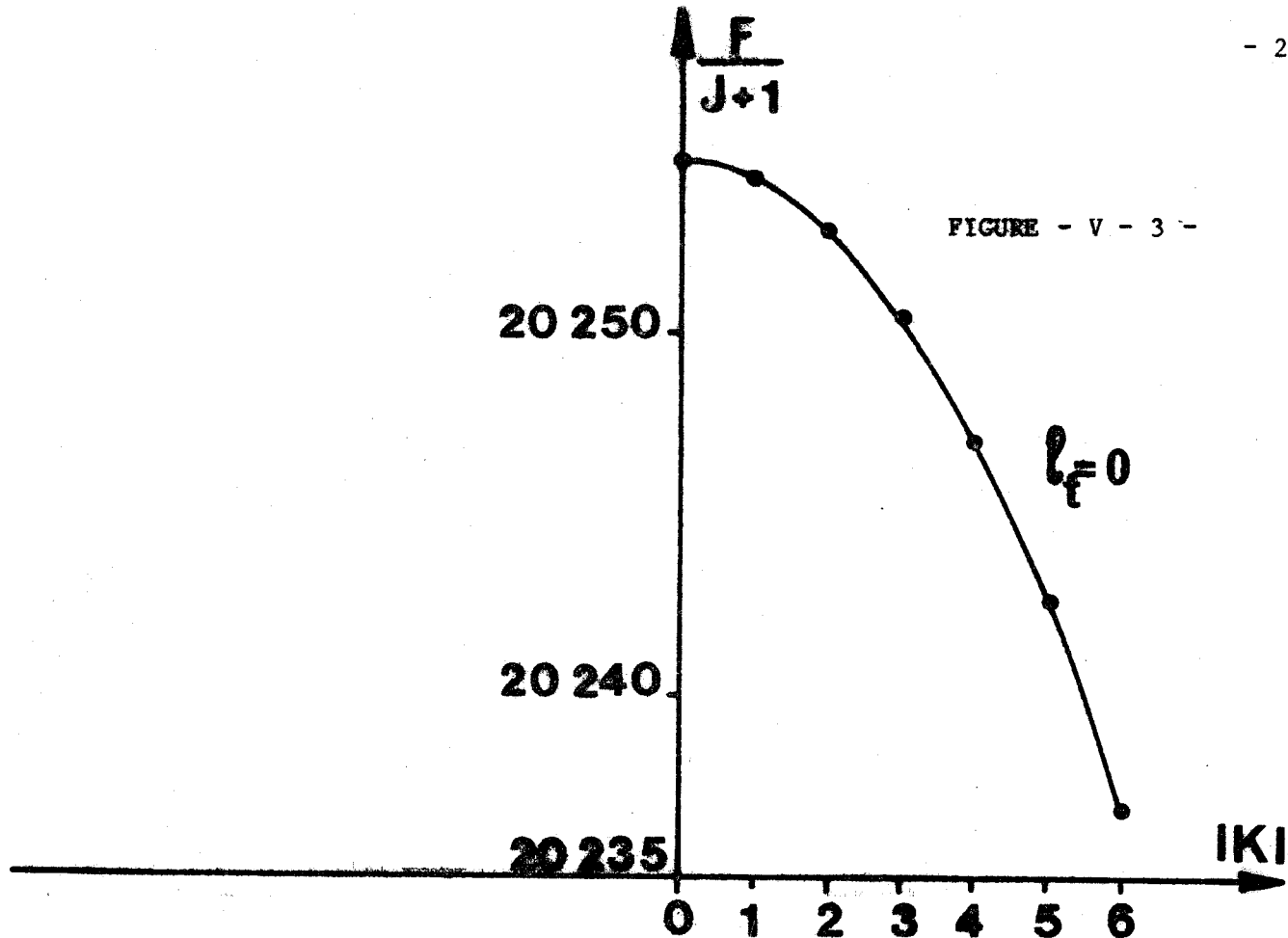
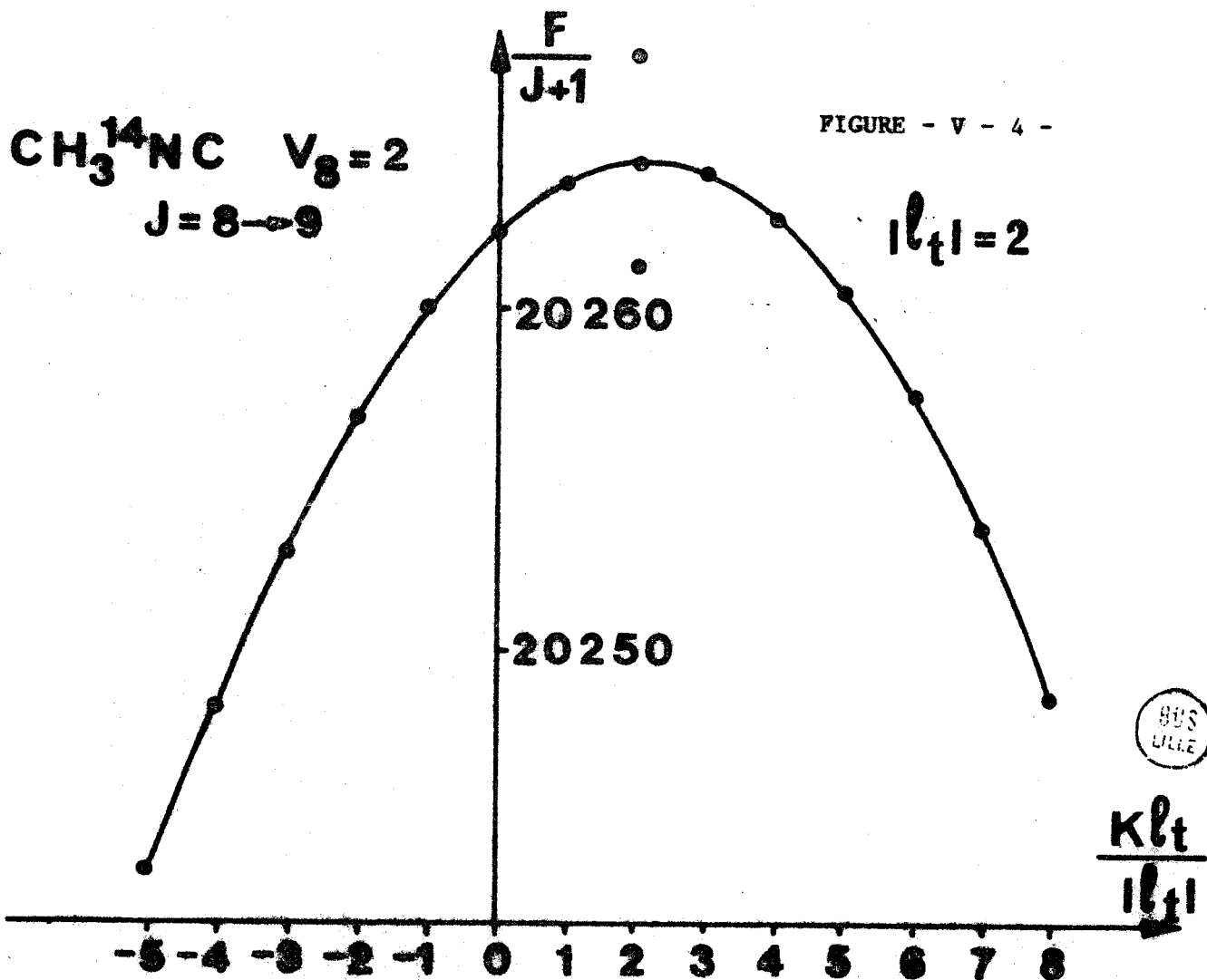


FIGURE - V - 4 -



BUS
LILLE

FIGURE - V - 5 -

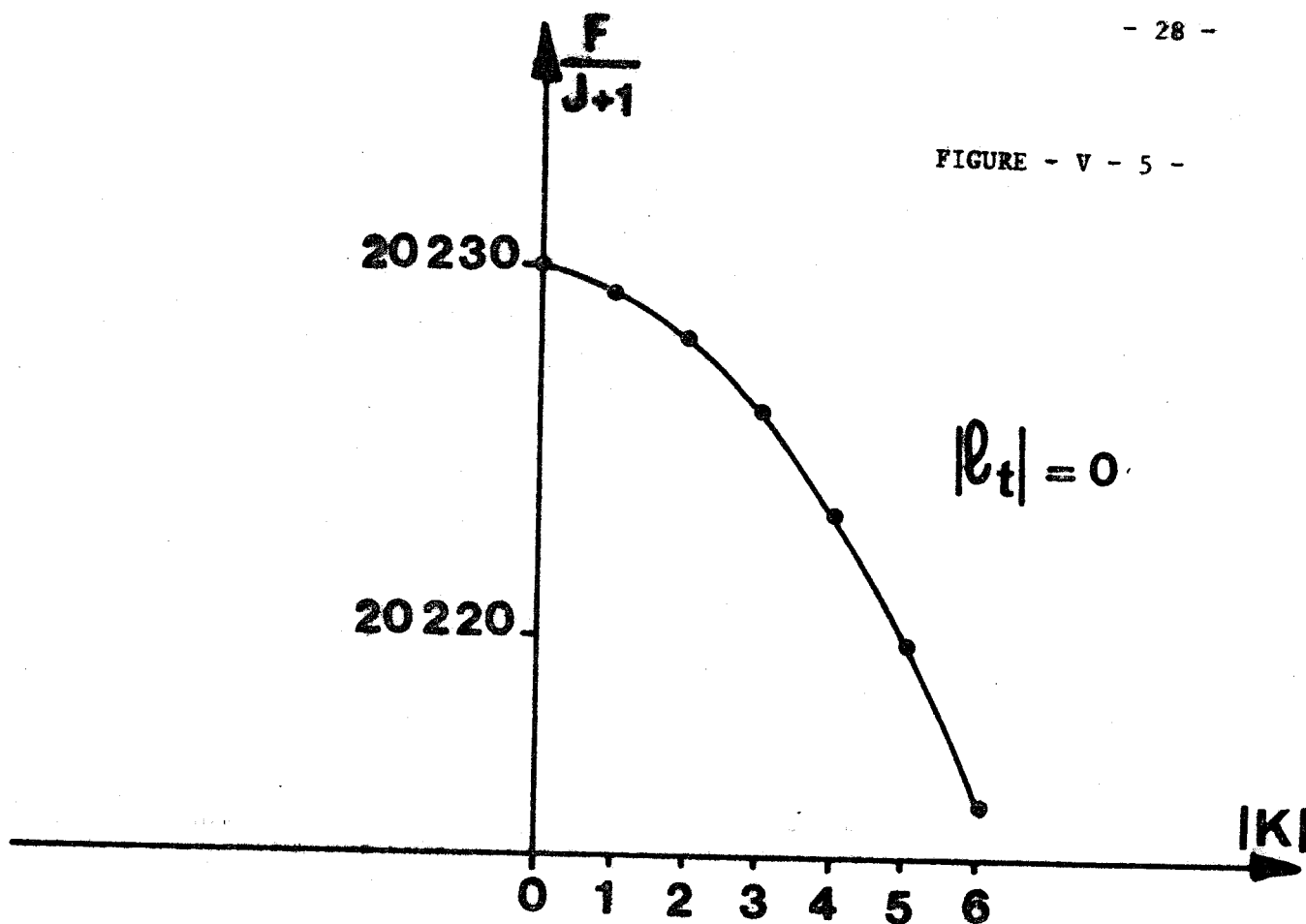
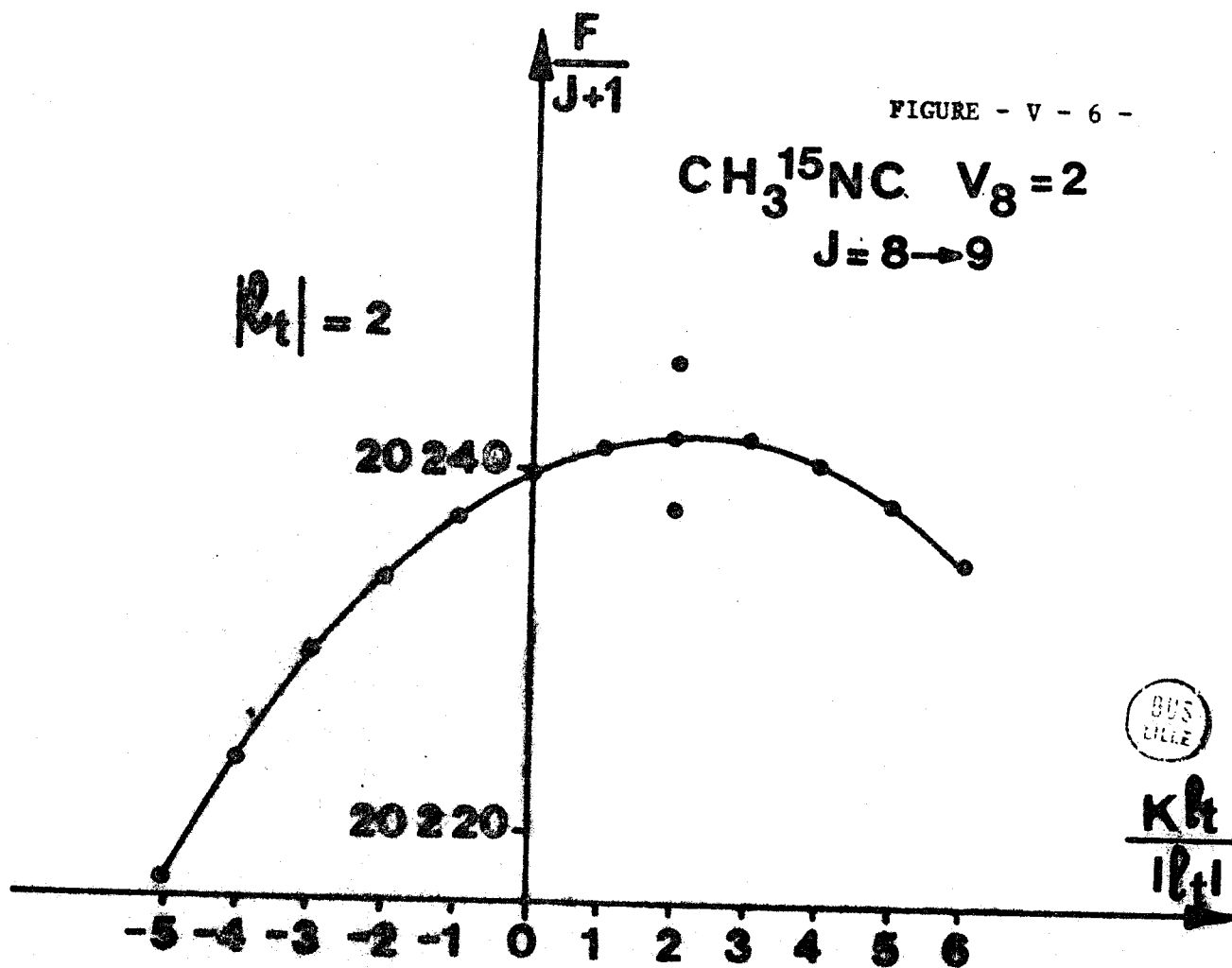


FIGURE - V - 6 -



BUS
LILLE

de B_e^{zz} et ζ_8^z . L'écart type le plus faible a été obtenu pour une valeur de B_e^{zz} égale à 154300 MHz et ζ_8^z égale à 0,927 (6).

Dans ce calcul nous avons éliminé pour la transition $J = 8 \rightarrow 9$, les raies correspondant aux couples de valeurs : $(K = \pm 1, \ell_t = \pm 2)$ $(K = \pm 3, \ell_t = \pm 2)$, $(K = 0, \ell_t = \pm 2)$ $(K = 4, \ell_t = \pm 2)$. En effet un examen de ces raies a fait apparaître un fort couplage entre les niveaux $|K = \pm 1, \ell_t = \pm 2\rangle$ et $|K = \pm 3, \ell_t = \pm 2\rangle$ (pour lesquels $|K - \ell_t| = 1$) d'une part, $|K = 0, \ell_t = \pm 2\rangle$ et $|K = \pm 4, \ell_t = \pm 2\rangle$ ($|K - \ell_t| = 2$) d'autre part, ceci par l'intermédiaire des niveaux $|K = \pm 1, \ell_t = 0\rangle$ et $|K = \pm 2, \ell_t = 0\rangle$ respectivement. Ce phénomène entraînait dans un calcul préliminaire des écarts importants de l'ordre de 400 kHz entre fréquences mesurées et fréquences calculées, du même ordre de grandeur mais de signe contraire pour des raies de valeur de $(K - \ell_t)$ opposées.

Spectre de $CH_3^{15}NC$

Les mesures des raies des transitions observées $J = 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 6, 6 \rightarrow 7, 7 \rightarrow 8$ et $8 \rightarrow 9$ sont rapportées dans le tableau B4. Un calcul de moindres carrés effectué sur les 5 premières transitions nous montre un écart type de 90 kHz, et nous donne la valeur des constantes reproduites dans le tableau général GII. Cet écart devient de l'ordre de 200 kHz lorsqu'on ajoute les transitions $J = 7 \rightarrow 8$ et $8 \rightarrow 9$. Un fort couplage des niveaux de valeur de $|K - \ell_t|$ faible tel que nous l'avons déjà signalé pour $CH_3^{14}NC$ apparaît. Il semble qu'il serait donc nécessaire d'effectuer pour ces niveaux une diagonalisation de la matrice énergie.

V - 2 - CALCUL DIRECT DES FREQUENCES DES RAIES DE RESONANCE DE L'ETAT $v_8 = 1$ DE $CH_3^{14}NC$

Transitions $J = 1$ à 9 pour $|K - \ell_t - 1| = 1$ et $J = 2$ à 9 pour $|K - \ell_t - 1| = 2$

La connaissance du coefficient n_8^J grâce à l'étude de l'état $v_8 = 2$ permet d'obtenir pour l'état $v_8 = 1$ les valeurs des constantes $B_{v_8=1}^{xx}$ et $|q_{1,2}^{88}|$ qui n'avaient pu être déterminées lors de l'interprétation de $\ell_8 = 1$ cet état excité.

(6) Ces valeurs sont égales à celles que déduit BOGEV{14} des données de COSTAIN {21} et de ce fait les valeurs des constantes notées dans le tableau GI sont proches de celles qu'obtient BOGEV{14} en utilisant une formulation où n'intervient pas la variation de $q_v^{t,J}$ avec J.

Ces constantes sont obtenues à l'aide des relations suivantes:

$$B^{xx*} = B_{v=1, \ell_t=1}^{xx} - D_e^{JK} + \eta_t^J - \frac{12(q_{1,2}^t)^2}{\rho}$$

$$\rho^* = -2 D_e^{JK} + \eta_t^J - \frac{2(q_v^t)^2}{\mu} - \frac{8(q_{1,2}^t)^2}{\rho}$$

avec $\rho = B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2B_e^{zz} \zeta_t^z$

$\mu = B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz} \zeta_t^z$

dans lesquelles on prend $B_e^{xx} \approx B^{xx*}$ dans les dénominateurs.

Un simple calcul montre que $\frac{(q_{1,2}^8)^2}{\rho}$ est égal à 0,0015 MHz: les termes diagonaux en $(q_{1,2}^8)$ n'interviennent donc que comme termes correctifs très faibles que l'on peut traiter en perturbation. Par suite, on peut d'abord effectuer une diagonalisation partielle de la matrice énergie en ne tenant compte que des éléments de matrice diagonaux et des seuls éléments non diagonaux en q_v^t qui sont à l'origine de cette résonance.

Par un réarrangement des lignes et des colonnes on peut transformer la matrice réduite à ces seuls éléments non nuls en une somme de matrices de rang inférieur ou égal à deux faciles à diagonaliser (7).

M. BOGEY{14} a utilisé cette méthode pour le calcul des fréquences des raies quasi-dégénérées d'un état de vibration $v_t = 1$ et obtenu après avoir utilisé les règles de sélection habituelles une formulation indiquée dans le tableau V - 1.

Nous avons effectué deux calculs successifs de moindres carrés sur les raies de valeur $|K\ell_t - 1|$ égale à 1 (pour les transitions $J \rightarrow J+1$ avec $J=1$ à 9) puis 2 (avec $J= 2$ à 9). Dans ces calculs, les seules inconnues restent η_t^K et D_e^K qui n'ont pu être déterminées précédemment et qui interviennent sous la forme des combinaisons linéaires $8\eta_t^K - 16D_e^K$ ou $28\eta_t^K - 80D_e^K$.

Nous avons ainsi obtenu les écart types les plus faibles avec des valeurs de $8\eta_t^K - 16D_e^K$ (pour $|K\ell_t - 1|=1$) de l'ordre de 215 MHz et de $28\eta_t^K - 80D_e^K$ (pour $|K\ell_t - 1|=2$) de l'ordre de 451 MHz. Ces constantes sont proches de celles qu'a déterminées M. BOGEY {14}: $8\eta_t^K - 16D_e^K \approx 216$ MHz; $28\eta_t^K - 80D_e^K \approx 468$ MHz.

Cependant il est difficile d'en déduire η_t^K et D_e^K , car ces valeurs dépendent très fortement de B_v^{zz} et de ζ_t^z .

(7) On tient compte ensuite de la contribution des termes en $q_{1,2}^8$ en effectuant un calcul de perturbation sur les niveaux d'énergie ainsi obtenus.

T A B L E A U - V - 1 -

I - $|K\ell_t - 1| = 1$

1) $K = 0, \ell_t = \pm 1$

$$F = F_0 - \frac{1}{2} \left[\sqrt{\Delta_{J+1}} - \sqrt{\Delta_J} \right] - 8 (J+1) \frac{(q_{1,2}^t)^2}{\rho}$$

2) $K = \pm 2, \ell_t = \pm 1$

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \left[\sqrt{\Delta_{J+1}} - \sqrt{\Delta_J} \right] - 40 (J+1) \frac{(q_{1,2}^t)^2}{\rho}$$

avec

$$F_0 = 2 B_{V=1}^{xx} (J+1) - 4 D_e^J (J+1)^3 - 4 D_e^{JK} (J+1) + 2 \eta_8^J (J+1)$$

$\ell_t = 1$

et

$$\Delta_J = \left[4(B_V^{zz} - B_V^{xx}) - 4 B_e^{zz} \zeta_8^z + 8 \eta_8^K - 16 D_e^K + 2J(J+1)(\eta_8^J - 2 D_e^{JK}) \right]^2$$

$$+ 16 (q_V^t)^2 J(J+1) [J(J+1) - 2]$$

II - $|K\ell_t - 1| = 2$

1) $K = \pm 1, \ell_t = \pm 1$

$$D = F'_0 - \frac{1}{2} \left[\sqrt{\Delta'_{J+1}} - \sqrt{\Delta'_J} \right] + 8 (J+1) \frac{(q_{1,2}^t)^2}{\rho}$$

2) $K = \pm 3, \ell_t = \pm 1$

$$F = F'_0 + \frac{1}{2} \left[\sqrt{\Delta'_{J+1}} - \sqrt{\Delta'_J} \right] - 56 (J+1) \frac{(q_{1,2}^t)^2}{\rho}$$

avec

$$F'_0 = 2 B_{V=1}^{xx} (J+1) - 4 D_e^J (J+1)^3 - 10 D_e^{JK} (J+1) + 2 \eta_8^J (J+1)$$

$\ell_t = 1$

et

$$\Delta'_J = \left[8(B_V^{zz} - B_V^{xx}) - 8 B_E^{zz} \zeta_8^z + 28 \eta_8^K - 80 D_e^K + 4J(J+1)(\eta_8^J - 2 D_e^{JK}) \right]^2$$

$$+ 16 (q_V^t)^2 [J(J+1) - 6]$$

CHAPITRE - V I -

ETAT EXCITE $v_8 = 3$

=====

Nous avons observé à des fréquences voisines de celles du spectre de l'état excité $v_8 = 2$ des deux isotopes ^{14}N et ^{15}N de la carbylamine, un ensemble de raies que nous avons attribuées à l'état $v_8 = 3$.

Dans cet état le nombre quantique ℓ_t prend les valeurs $\ell_t = \pm 1, \pm 3$; l'expression générale de la fréquence F correspondant à ces valeurs de ℓ_t est déduite de la formulation de l'énergie que propose G. TARRAGO{4 }.

De même que pour les états $v_8 = 1$ et $v_8 = 2$, nous avons pu mettre l'expression de la fréquence reportée dans l'appendice n°4 sous la forme :

$F = A(K, \ell_t)(J+1) + B(K, \ell_t)(J+1)^3$, ce qui nous a permis d'identifier les spectres grâce aux courbes $\frac{F}{J+1}$ en fonction de $(J+1)^2$. Le tracé de ces courbes, représenté figures VI 1 et 2 pour $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ et figures VI 3 et 4 pour $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$, nous permet de faire l'observation suivante:

la forme rectiligne des courbes $\frac{F}{J+1}$ fonction de $(J+1)^2$ prévue par la théorie, n'est pas obtenue pour certaines valeurs de $K\ell_t$ lorsque $|\ell_t| = 1$: en fait, les courbes correspondant à des valeurs de $(K\ell_t - 1)$ opposées sont infléchies dans des sens contraires. Nous sommes en présence d'un phénomène de quasi dégénérescence dû au fait que les termes non diagonaux de H^+ de la forme $\langle K, -1 | H^+ | K+2, 1 \rangle = W_{-1,1}$ deviennent plus importants en valeur absolue comparés à la différence

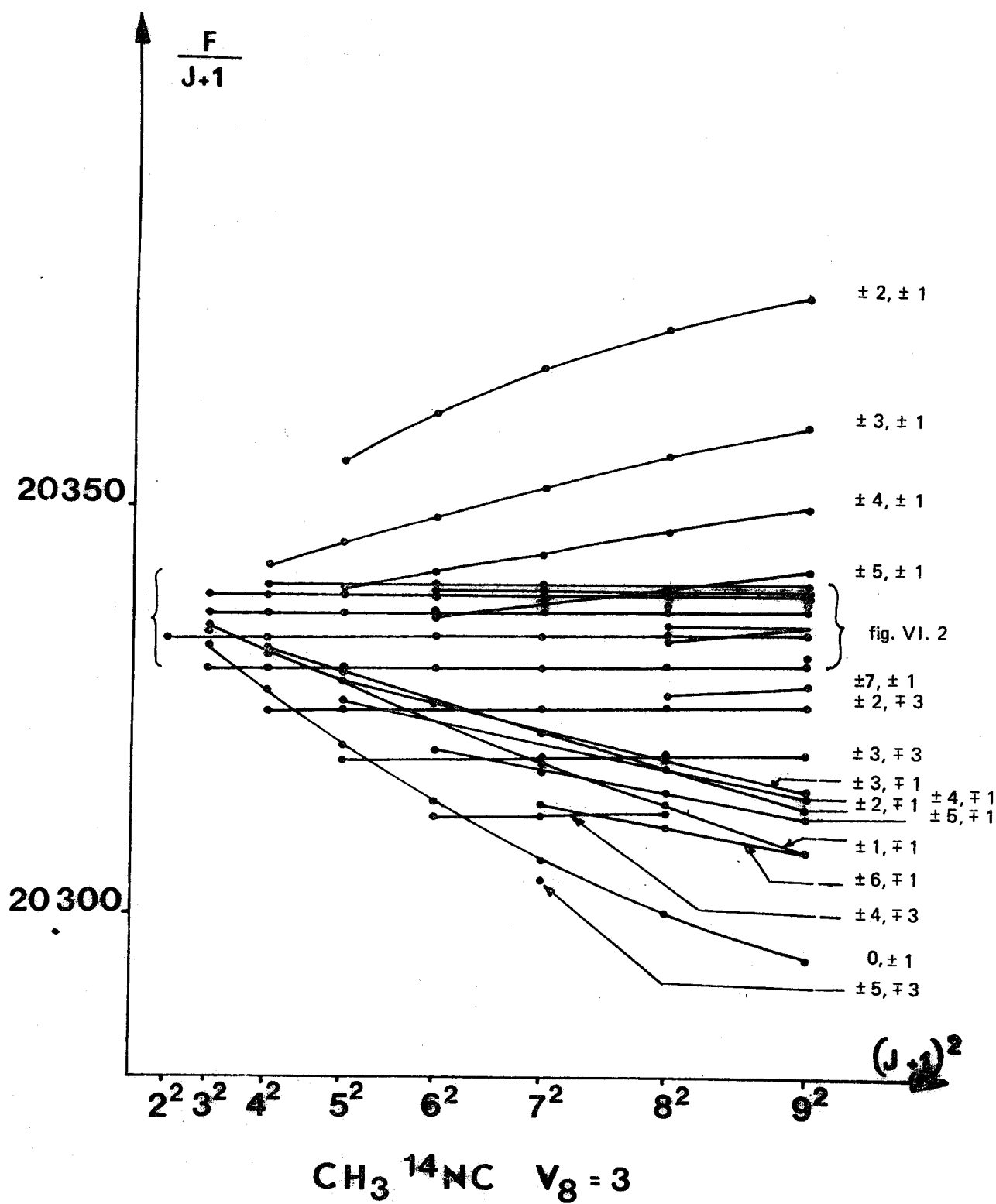
$\Delta E_{-1,1} = |\langle K+2, 1 | H^+ | K+2, 1 \rangle - \langle K, -1 | H^+ | K, -1 \rangle|$ des niveaux d'énergie qu'ils couplent. Le calcul de perturbation utilisé n'est alors plus porté à un ordre suffisant pour être valable et un phénomène de résonance apparaît.

Un calcul systématique des termes de la forme:

$$\left| \frac{W}{\Delta E} \right|_{\ell_t, \ell_{t+2}} = \left| \frac{\langle K, \ell_t | H^+ | K+2, \ell_{t+2} \rangle}{\langle K+2, \ell_{t+2} | H^+ | K+2, \ell_{t+2} \rangle - \langle K, \ell_t | H^+ | K, \ell_t \rangle} \right|$$

pour les valeurs de ℓ_t égales à -3, -1, 1 à partir des constantes obtenues par un calcul de moindres carrés effectué sur les raies non résonantes nous donne en effet les résultats suivants:

les rapports $\left| \frac{W}{\Delta E} \right|_{-3, -1}$ et $\left| \frac{W}{\Delta E} \right|_{1, 3}$ sont égaux et leur valeur est seulement de l'ordre de 10^{-3} ; par contre, le rapport $\left| \frac{W}{\Delta E} \right|_{-1, 1}$ est supérieur à 10^{-1} et prend même les valeurs respectives de 0,5 et 0,7 pour $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ et $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ lorsque $|K\ell_t - 1|$ est égal à 1 ce qui correspond au couplage entre les niveaux $|\pm 2, \pm 1\rangle$ et $|0, \pm 1\rangle$.



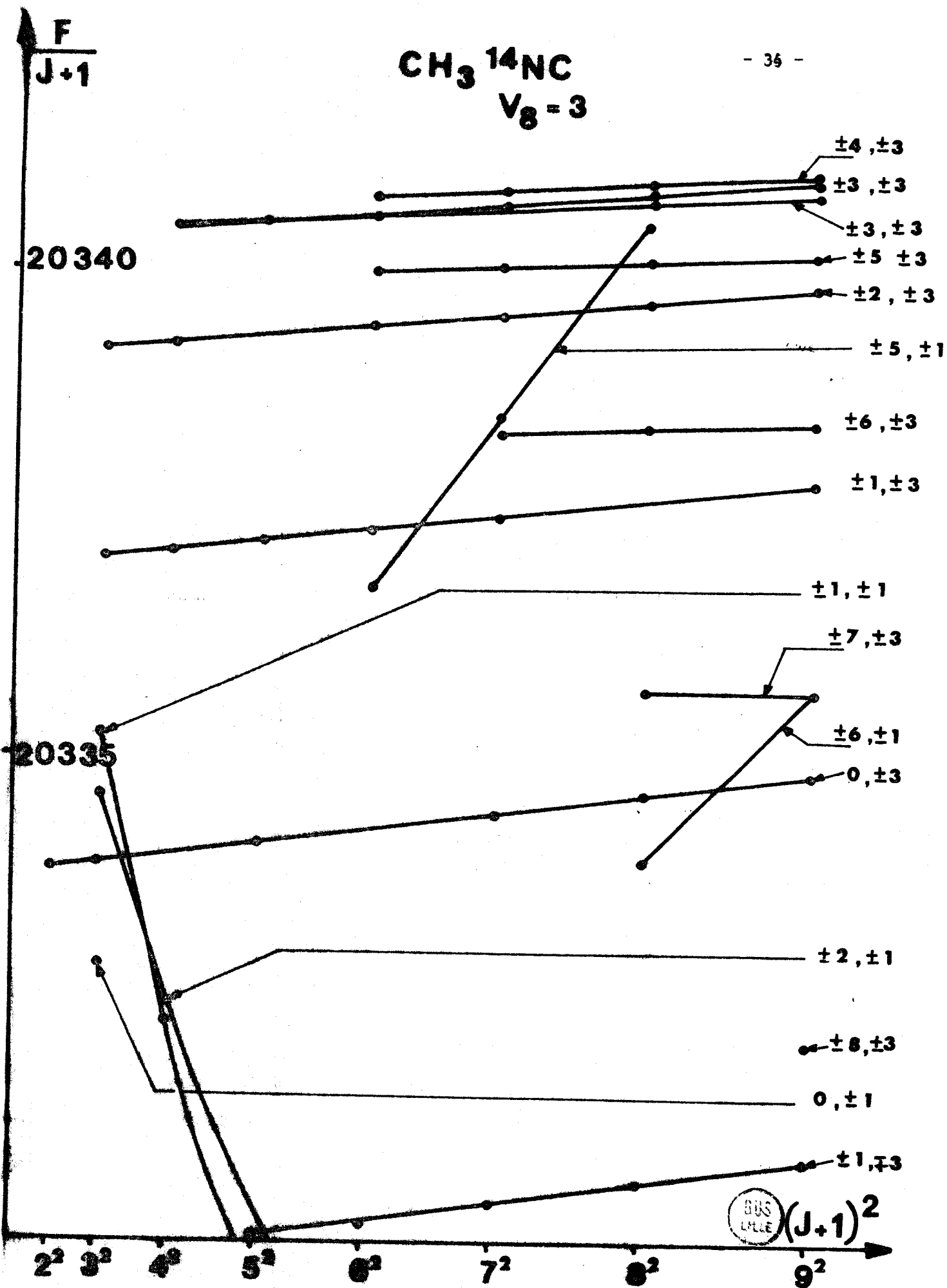


FIGURE - VI - 2 -

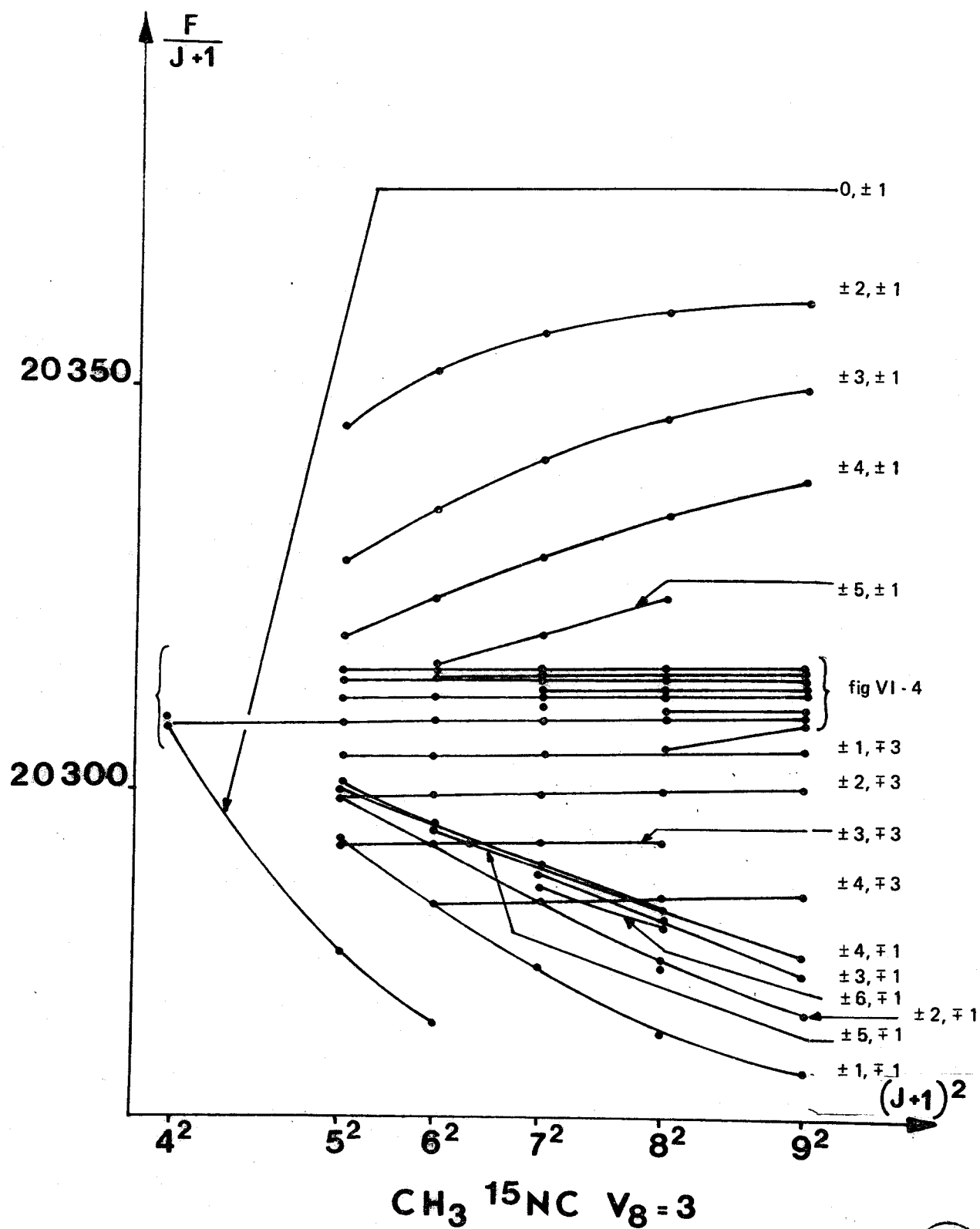
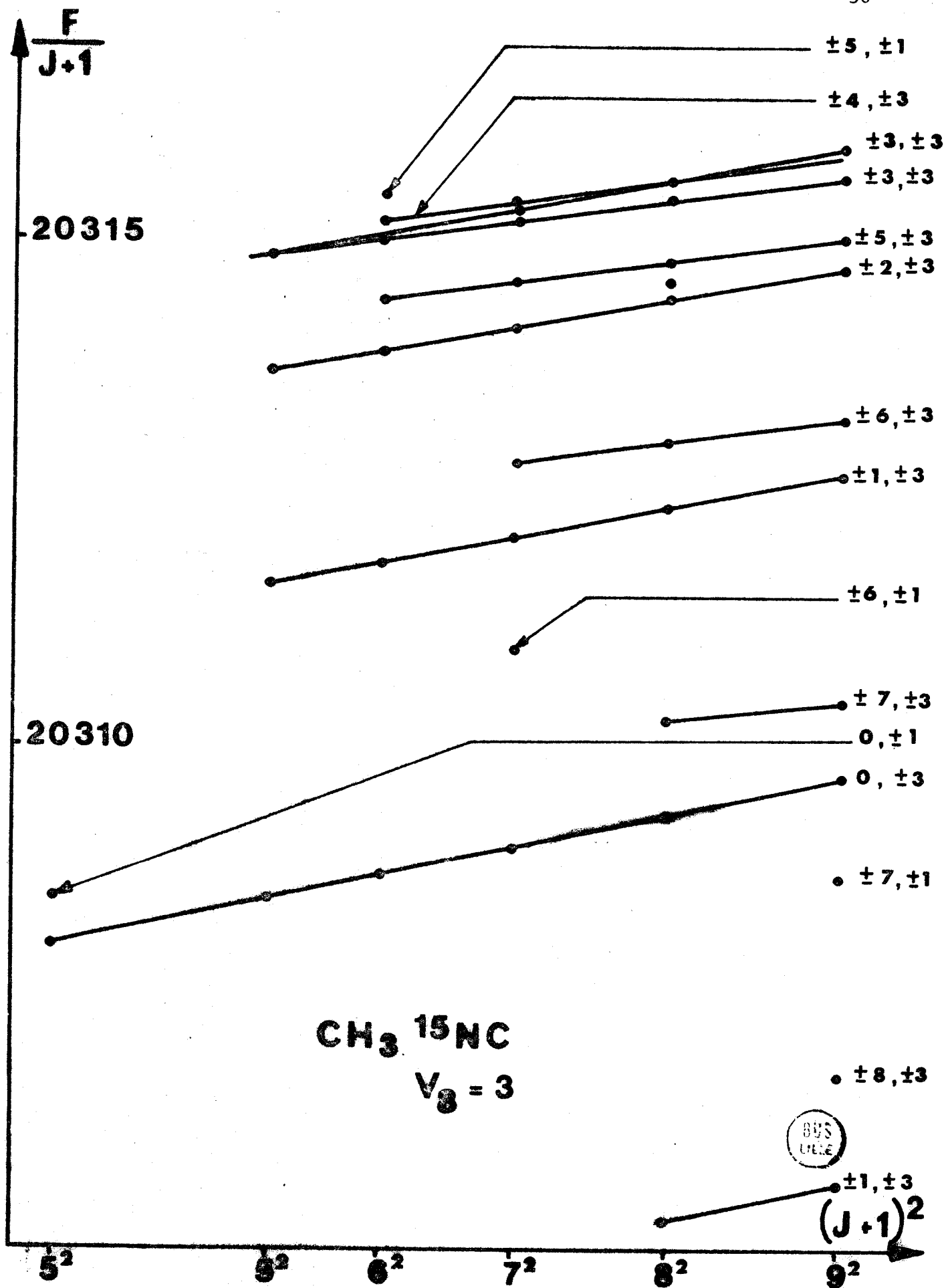


FIGURE - VI - 3 -



L'identification du spectre est confirmée par le tracé des courbes F en fonction de $\frac{K \ell_t}{|\ell_t|}$ pour une transition donnée: ainsi pour la valeur de $|\ell_t|$ égale à 3 leur forme est parabolique (cf figure VI -7 pour $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ et figure VI-9 pour $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$) alors que leur allure devient asymptotique pour la valeur de $|\ell_t|$ égale à 1 par suite du dédoublement de type ℓ .
(cf figures VI - 8 et 10 respectivement pour $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ et $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$).

Par ailleurs, cet état excité $v_8 = 3$, pour lequel le nombre quantique ℓ_t peut prendre la valeur $\ell_t = \pm 1$ est caractérisé comme l'état excité $v_t = 1$ par un dédoublement des niveaux d'énergie ($K = \pm 1$, $\ell_t = \pm 1$) qui se traduit dans le spectre sous la forme d'un dédoublement de raies séparées par un écart de fréquence $\Delta F = 16 |q_V^{t,J}| (J+1)$. Cet écart est double de celui qui intervient dans l'état $v_t = 1$, ce qui permet d'obtenir une meilleure précision pour la détermination de la constante $|q_V^{t,J}|$ de cet état excité et en particulier de mettre en évidence la contribution en fréquence de sa variation avec J . L'étude des courbes $\frac{\Delta F}{16(J+1)} = |q_V^{t,J}| = |q_V^t + 2f_{2,2}^{t,J} (J+1)^2|$ en fonction de $(J+1)^2$ montre effectivement une variation significative de $|q_V^{t,J}|$ avec J , mais avec une anomalie bien visible pour $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ (cf figure VI-5). Le tracé de la courbe n'est pas rectiligne comme le prévoit la théorie, mais a une allure parabolique. Il semblerait que les raies du doublet " type ℓ " soient en résonance avec les raies ($K=\pm 3$, $\ell_t=\pm 3$), ce qui entraîne à la fois un phénomène de dédoublement des raies ($K=\pm 3$, $\ell_t=\pm 3$) - que nous analyserons à la fin de ce chapitre-et un déplacement des raies ($K=\pm 1$, $\ell_t=\pm 1$). Un nombre insuffisant de doublets ayant été observé pour $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ la variation de $q_V^{t,J}$ avec J a été mise en évidence, mais il a été impossible de tracer exactement la courbe de variation (cf figure VI-6,).(8).

Spectre de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$

Nous avons mesuré les fréquences des mêmes transitions que celles observées pour l'état excité $v_8 = 2$ continuant ainsi les travaux de BOGEV {22}. Les valeurs des constantes $B_e^{2,2}$ et ζ_t^2 utilisées dans le calcul de moindres carrés sont égales respectivement à 154300 MHz et 0,927; nous les avons donc choisies égales à celles de l'état excité $v_8=2$. Lors de ce calcul nous avons dû éliminer les raies pour lesquelles un phénomène de résonance a été mis en évidence par le calcul des termes $|\frac{W}{\Delta E}|_{\ell_t, \ell_{t+2}}$, ainsi que les raies ($K= \pm 3$, $\ell_t = \pm 3$) qui présentent un dédoublement observable pour les transitions $J = 7 \rightarrow 8$ et $8 \rightarrow 9$ et les raies de doublet " type ℓ " des transitions $J = 6 \rightarrow 7$, $7 \rightarrow 8$ et $8 \rightarrow 9$ en résonance avec

(8) Nous avons tenu compte de la variation de $q_V^{t,J}$ avec J dans l'expression générale de la fréquence des transitions lors du calcul par la méthode de moindres carrés des constantes de rotation.

FIGURE - VI - 5 -

$\text{CH}_3^{14}\text{NC}$
 $V_8 = 3$

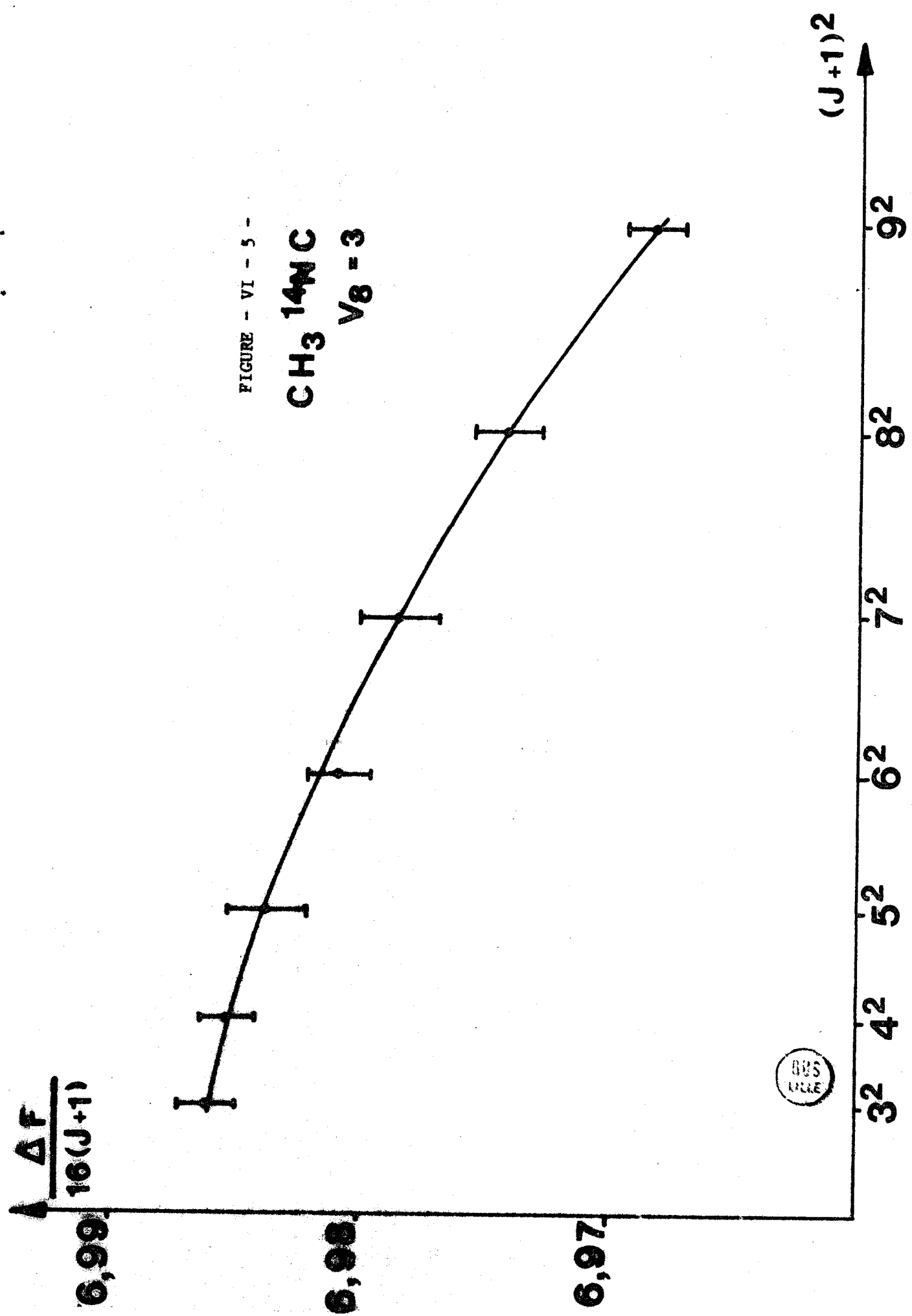
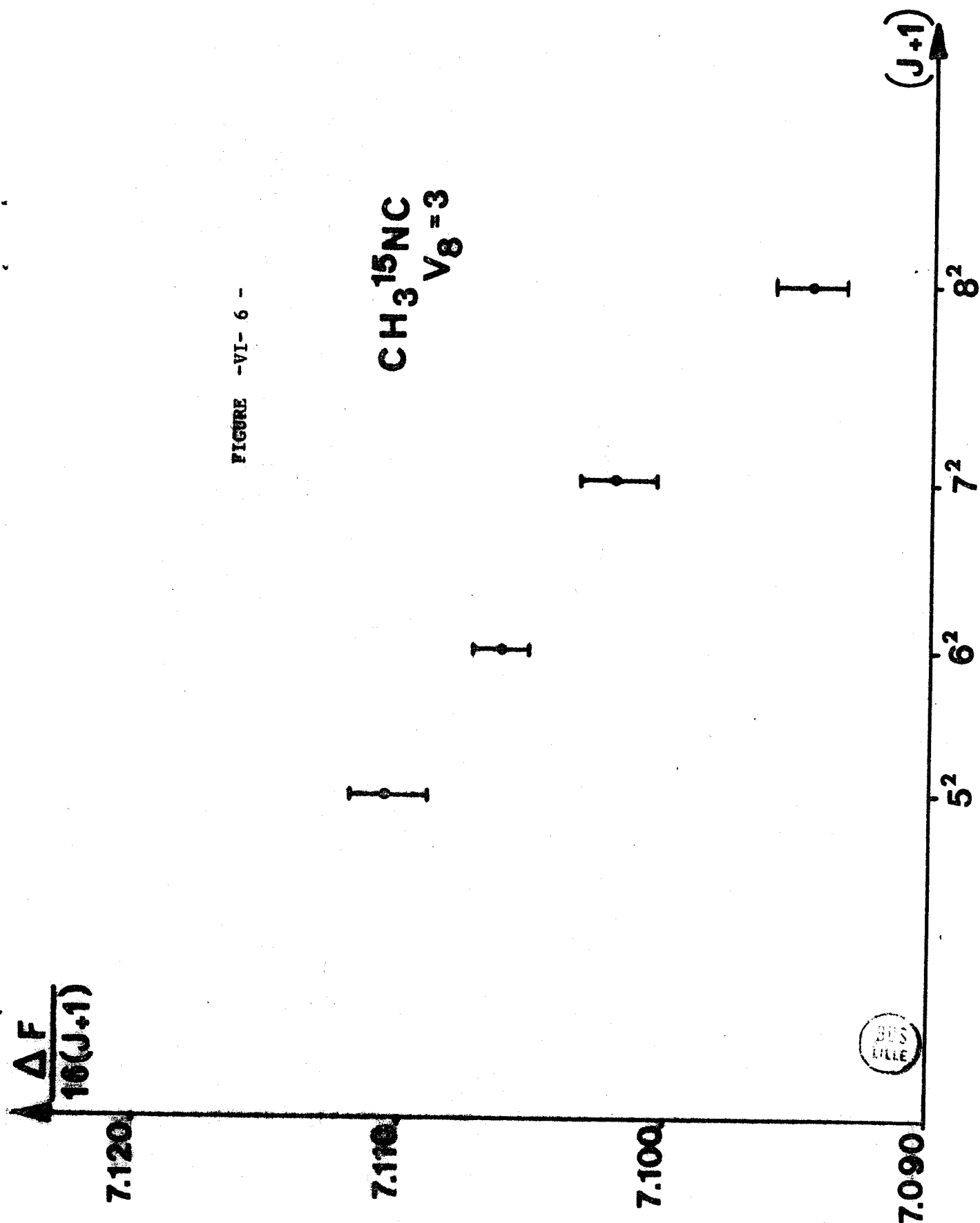
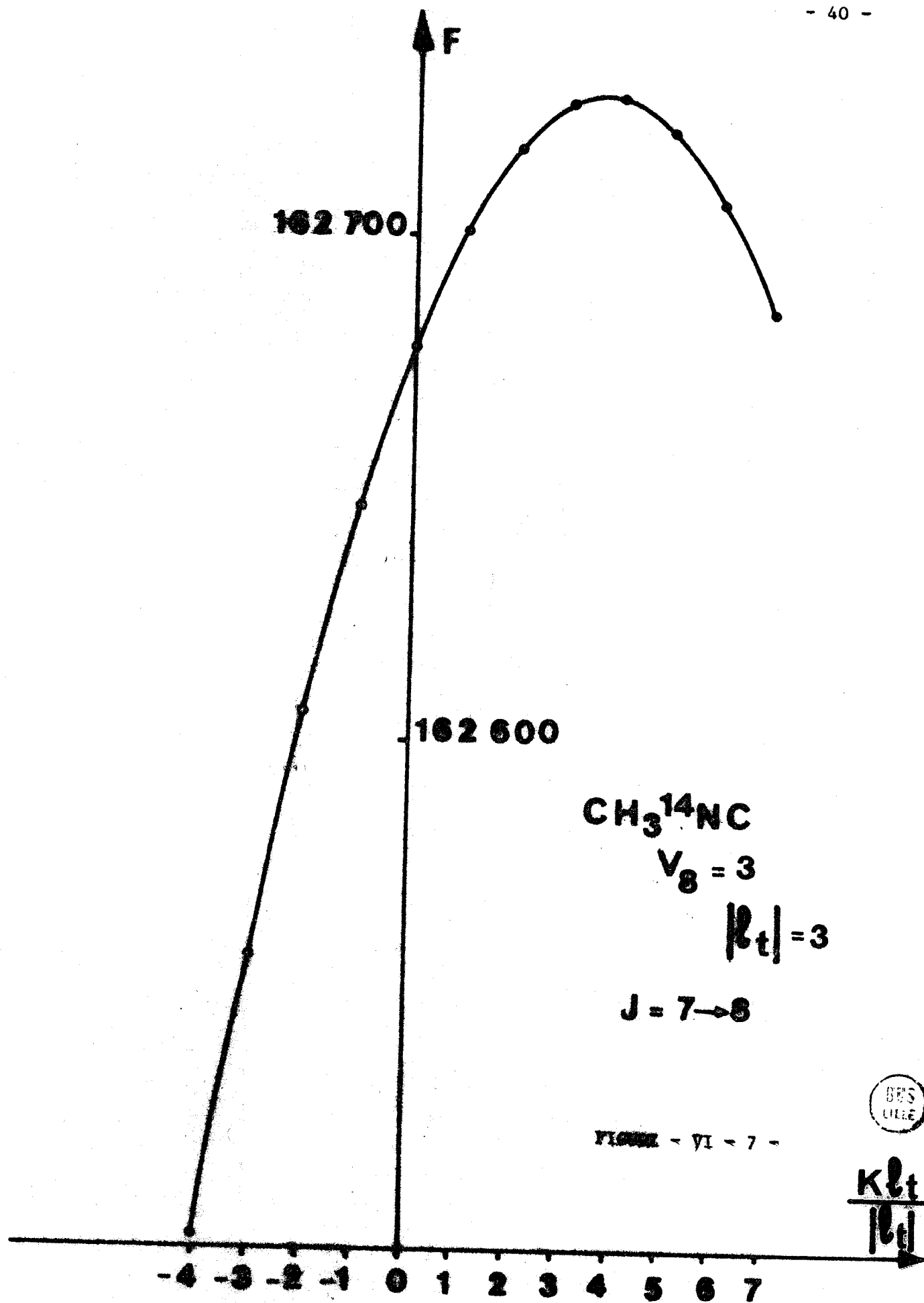


FIGURE -VI- 6 -





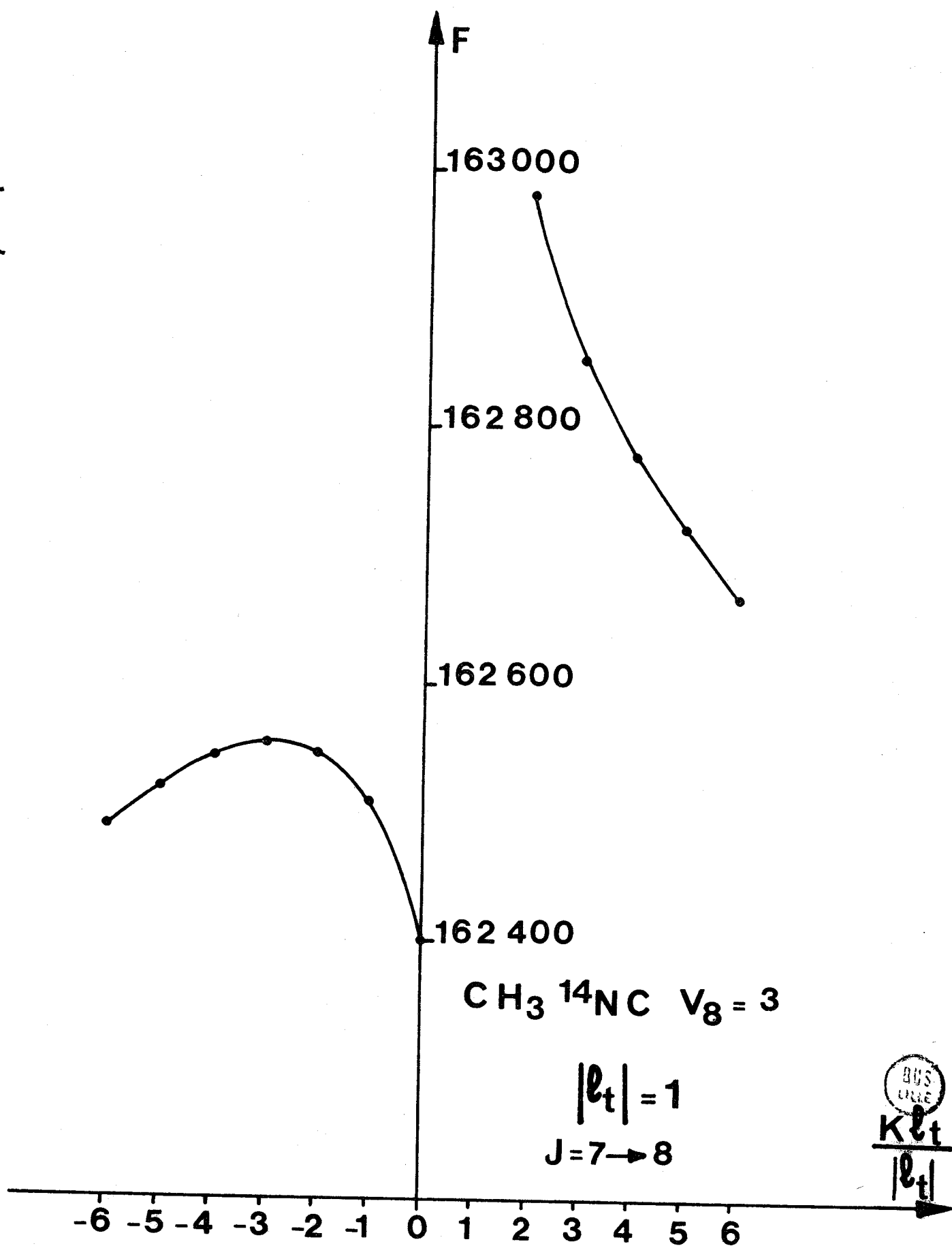
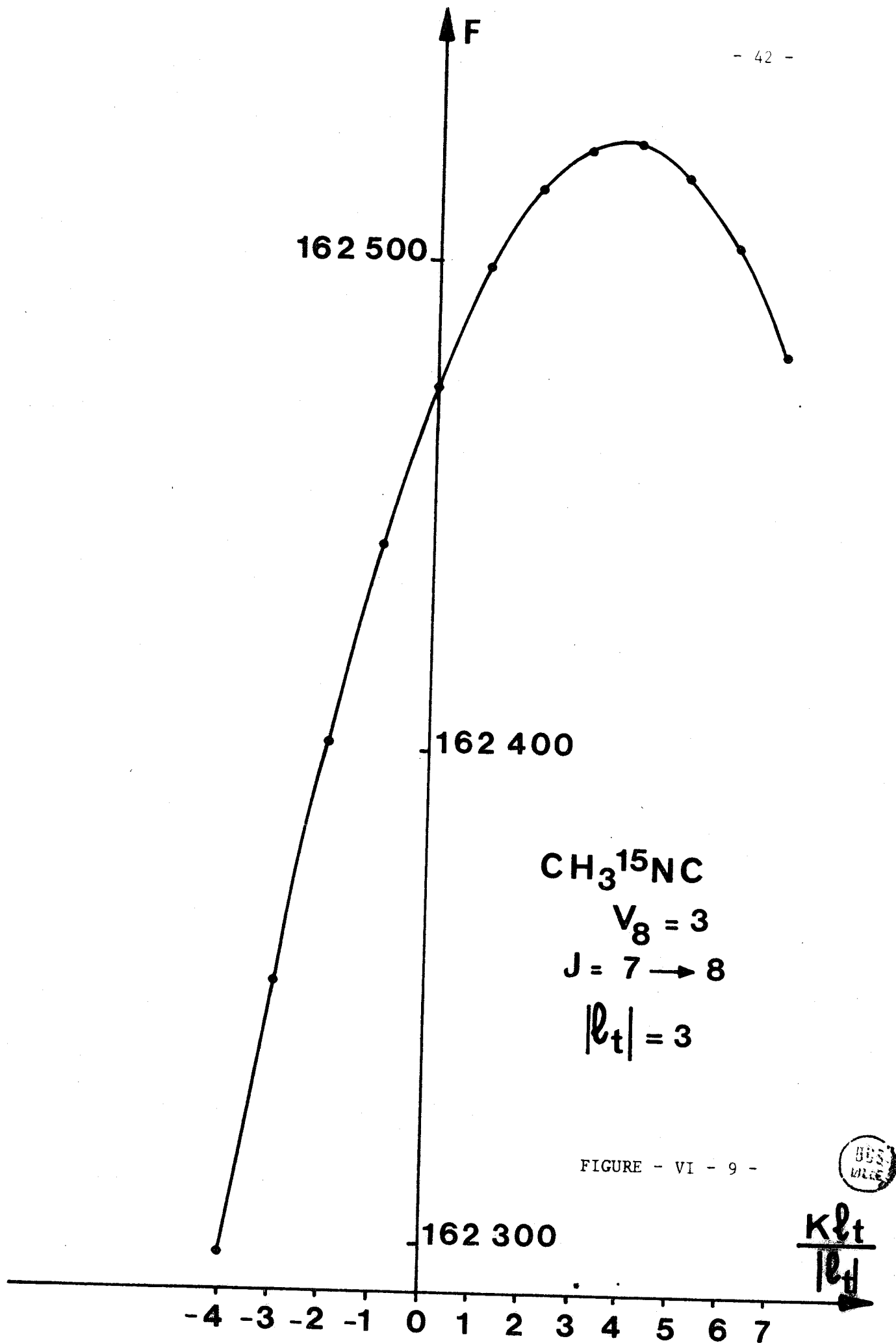


FIGURE - VI- 8 -



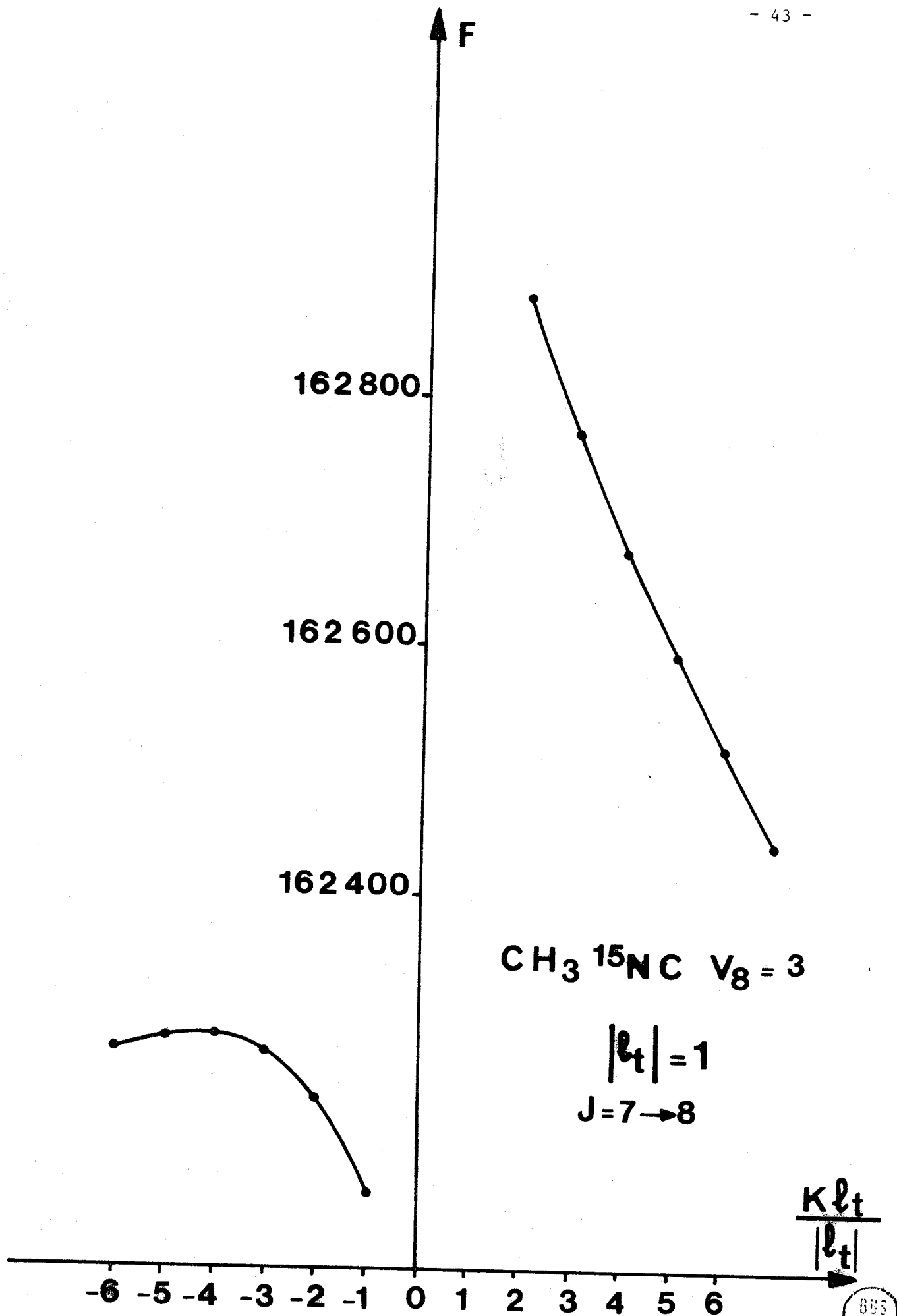


FIGURE - VI - 10 -

les raies ($K = \pm 3$, $\ell_t = \pm 3$) correspondantes.

Nous avons différencié ces raies de l'ensemble des mesures reportées dans le tableau A5 en les affectant dans ce tableau d'un astérisque. Les valeurs des constantes obtenues par le calcul de moindres carrés sont notées dans le tableau général GI. Le dédoublement observé pour les raies ($K = \pm 3$, $\ell_t = \pm 3$) est effectivement prévu par la théorie des groupes pour des valeurs de $|K - \ell_t|$ multiples de 3, mais à notre connaissance, c'est la première fois qu'il a été mis en évidence expérimentalement et aucune formulation n'en a été donnée. L'écart expérimental entre les raies de ce doublet est de 0,8 MHz pour $J = 7 \rightarrow 8$ et de 1,8 MHz pour $J = 8 \rightarrow 9$ et on constate que les fréquences centrales coïncident à l'erreur expérimentale près avec les fréquences obtenues à la suite du calcul de perturbation qui ne tient pas compte du dédoublement

Spectre de $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$

Nous avons reporté dans le tableau B5 l'ensemble des raies des transitions observées $J = 1 \rightarrow 2$, $4 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 6$, $6 \rightarrow 7$, $7 \rightarrow 8$ et $8 \rightarrow 9$. Les valeurs des constantes notées dans le tableau général GII ont été obtenues à la suite d'un calcul de moindres carrés effectué sur l'ensemble des raies sauf sur celles qui sont soit affectées par la résonance, soit dédoublées, et qui sont relevées dans le tableau B5 avec un astérisque (9). Le phénomène de dédoublement observé pour les raies ($K = \pm 3$, $\ell_t = \pm 3$) de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ apparaît également pour $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ lors des transitions $J = 6 \rightarrow 7$, $7 \rightarrow 8$ et $8 \rightarrow 9$; les dédoublements sont dans ce cas plus importants et atteignent les valeurs respectives de 0,8 MHz, 1,7 MHz et 2,6 MHz.

Mise en évidence du dédoublement ($K = \pm 3$, $\ell_t = \pm 3$)

Ainsi que nous l'avons indiqué dans le chapitre I les seuls éléments de matrice non nuls de la matrice énergie H^+ sont, pour une toupie de symétrie C_{3v} , de la forme: $\langle K, \ell_t | H^+ | K + \Delta K, \ell_t + \Delta \ell_t \rangle$ avec $|\Delta K - \sum_t \Delta \ell_t| = 3p$ (p entier).

Dans notre cas particulier, nous nous sommes limités aux éléments définis par G. TARRAGO {4}:

(9) La convergence du calcul n'a été obtenue qu'après avoir fait varier la constante B_e^{zz} et en lui donnant la valeur de 153000 MHz.

- pour les éléments diagonaux

$$\begin{aligned} \langle K, \ell_t | H^+ | K, \ell_t \rangle &= E_V + B_V^{xx} J(J+1) + (B_V^{zz} - B_V^{xx}) K^2 \\ - D_e^J J^2 (J+1)^2 - D_e^{JK} J(J+1) K^2 - D_e^K K^4 - 2 \varepsilon_t (\zeta_t^z B_V^{zz})_V K \ell_t + \sum_t \eta_t^J J(J+1) K \ell_t + \sum_t \eta_t^K K^3 \ell_t \end{aligned}$$

- pour les éléments non diagonaux

$$\begin{aligned} 1) \langle K, \ell_t | H^+ | K \pm 2, \ell_t \pm 2 \rangle &= q_V^{t,J} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2} (v_t + \ell_t + 1 \pm 1)^{1/2} \\ (v_t - \ell_t + 1 \mp 1)^{1/2}. \end{aligned}$$

Ces derniers éléments deviennent dans le cas particulier du dédoublement de type ℓ :

$$\langle \pm 1, \pm 1 | H^+ | \mp 1, \mp 1 \rangle = q_V^{t,J} J(J+1) (v_t + 1).$$

Comme la contribution à l'énergie de ces éléments est beaucoup plus importante, il y a lieu de tenir compte de la variation de $q_V^{t,J}$ avec J , qui est de la forme:

$$q_V^{t,J} = q_V^t + f_{2,2}^{t,J} J(J+1).$$

$$\begin{aligned} 2) \langle K, \ell_t | H^+ | K \pm 1, \ell_t \mp 2 \rangle &= [q_{1,2}^t (2K \pm 1) + d_{1,2}^{t,t} (\ell_t \mp 1)] [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{1/2} (v_t + \ell_t + 1 \mp 1)^{1/2} \\ (v_t + \ell_t + 1 \pm 1)^{1/2}. \end{aligned}$$

Comme dans l'état $v_t = 1$, on montre que les termes en $q_{1,2}^t$ et $d_{1,2}^{t,t}$ correspondant aux éléments de matrice non diagonaux $\langle K, \ell_t | H^+ | K \pm 1, \ell_t \mp 2 \rangle$ n'interviennent que comme termes correctifs très faibles que l'on peut donc traiter en perturbation. On peut donc effectuer une diagonalisation partielle de la matrice énergie réduite aux seuls éléments de matrice non nuls de la forme $\langle K, \ell_t | H^+ | K, \ell_t \rangle$ et $\langle K, \ell_t | H^+ | K \pm 2, \ell_t \pm 2 \rangle$.

D'après G. TARRAGO{4} une matrice énergie H^+ correspondant à une molécule de symétrie ternaire peut être décomposée en deux sous-matrices correspondant aux types de symétrie A et E. Ainsi les vecteurs $|K, \ell_t\rangle$ tels que $|K - \ell_t| = 3p$ forment une base de représentation de la matrice A et en particulier les vecteurs $|3, 3\rangle, |1, 1\rangle, |-1, -1\rangle$ et $|-3, -3\rangle$ appartiennent à cette base. Un arrangement des lignes et des colonnes permet alors de décomposer la matrice A en une somme de sous-matrices de rang inférieur ou égal à 4. La figure VI-11 reproduit une de ces matrices A décomposées, dans le cas particulier

$J = 3$ avec

$$\begin{aligned} E_{K, \ell_t} &= \langle K, \ell_t | H^+ | K, \ell_t \rangle \\ a &= \langle \mp 1, \mp 1 | H^+ | \pm 1, \pm 1 \rangle \end{aligned}$$

et b et $b' = \langle K, \ell_t | H^+ | K \pm 2, \ell_t \pm 2 \rangle$ pour $K \ell_t \neq \pm 1$, et où il a été tenu compte

Matrice A

$$J=3 \quad V_t=3$$

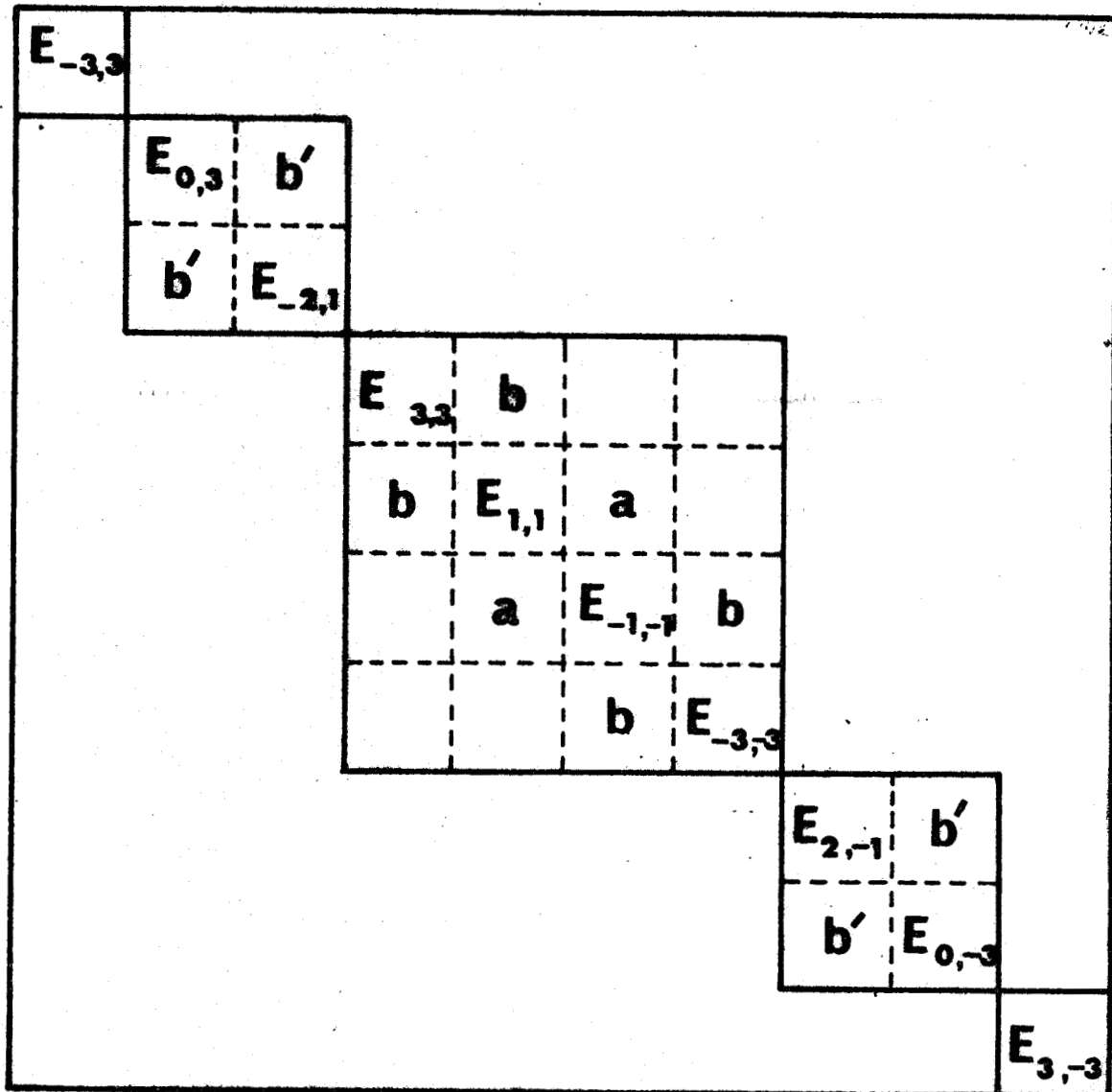


FIGURE - VI - 11



pour ces éléments de la relation $\langle K, \ell_t | H^+ | K', \ell'_t \rangle = \langle -K, -\ell_t | H^+ | -K', -\ell'_t \rangle$, relation facile à vérifier.

La factorisation de la matrice A permet de mettre en évidence un bloc A' comportant uniquement les éléments $\langle K, \ell_t | H^+ | K', \ell'_t \rangle$ où K et K' = ±1, ±3; ℓ_t et $\ell'_t = \pm 1, \pm 3$ et dans laquelle on a de plus $E_{3,3} = E_{-3,-3}$ et $E_{1,1} = E_{-1,-1}$

	$ 3,3\rangle$	$ 1,1\rangle$	$ -1,-1\rangle$	$ -3,-3\rangle$
$\langle 3,3 $	$E_{3,3}$	b	0	0
$\langle 1,1 $	b	$E_{1,1}$	a	0
$\langle -1,-1 $	0	a	$E_{1,1}$	b
$\langle -3,-3 $	0	0	b	$E_{3,3}$

On effectue le changement de base suivant:

$$|3, 3, \pm \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|3, 3\rangle \pm |-3, -3\rangle)$$

$$|1, 1, \pm \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, 1\rangle \pm |-1, -1\rangle)$$

On obtient alors la matrice A'' sous la forme:

	$ 3,3,+\rangle$	$ 1,1,+\rangle$	$ 1,1,-\rangle$	$ 3,3,-\rangle$
$\langle 3,3,+ $	$E_{3,3}$	b	0	
$\langle 1,1,+ $	b	$E_{1,1} + a$		
$\langle 1,1,- $	0		$E_{1,1} - a$	b
$\langle 3,3,- $			b	$E_{3,3}$

La matrice A'' est donc la somme directe de 2 matrices de rang 2 faciles à diagonaliser A''₊ et A''₋ dont les bases respectives sont ($|3,3,+\rangle, |1,1,+\rangle$) et ($|3,3,-\rangle, |1,1,-\rangle$).

Les valeurs propres de la matrice A''_+ sont:

$$\mathcal{E}_3^+ = \frac{E_{3,3} + E_{1,1} + a}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(E_{3,3} - E_{1,1} - a)^2 + 4b^2}$$

$$\mathcal{E}_1^+ = \frac{E_{3,3} + E_{1,1} + a}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(E_{3,3} - E_{1,1} - a)^2 + 4b^2}$$

Dans le cas particulier de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$, les valeurs de $E_{3,3}$ obtenues à partir des valeurs des constantes déduites du calcul de perturbation, sont pour les valeurs de $J = 7, 8$ et 9 supérieures aux valeurs de $E_{1,1} + |a|$ obtenues par la même méthode et de ce fait $E_{3,3} - E_{1,1} - a$ est certainement, quelque soit le signe de a qui est inconnu, positif (10). Donc, si on fait tendre b vers 0, $\mathcal{E}_3^+$ tend vers $(\mathcal{E}_3^+)_0 = E_{3,3}$ et $\mathcal{E}_1^+$ tend vers $(\mathcal{E}_1^+)_0 = E_{1,1} + a$. Mais dans ce cas A''_+ est diagonal et admet comme valeurs propres $E_{3,3}$ et $E_{1,1} + a$ correspondant aux vecteurs propres

$$|3,3,+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|3,3\rangle + |-3,-3\rangle) \text{ et } |1,1,+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1,1\rangle + |-1,-1\rangle)$$

caractérisés par les couples respectifs $(K, l_t) = (\pm 3, \pm 3)$ et $(\pm 1, \pm 1)$.

On peut donc associer à $\mathcal{E}_3^+$ les valeurs $K = \pm 3, l_t = \pm 3$ et à $\mathcal{E}_1^+$ les valeurs $K = \pm 1, l_t = \pm 1$.

On raisonne de même pour les valeurs propres de A''_- $\mathcal{E}_3^-$ et $\mathcal{E}_1^-$ que l'on peut donc associer respectivement aux couples de valeurs $(K = \pm 3, l_t = \pm 3)$ et $(K = \pm 1, l_t = \pm 1)$. Après avoir utilisé cette méthode pour des valeurs de J successives et avoir appliqué les règles de sélection habituelles ainsi que la règle $A''_+ \leftrightarrow A''_+, A''_- \leftrightarrow A''_-$, nous avons obtenu la valeur des fréquences des transitions $J \rightarrow J+1$ en ajoutant au résultat la contribution due aux termes en $q_{1,2}^t$ et $d_{1,2}^{tt}$ calculée par perturbation (11) soit:

(10) En effet le signe de a dépend de celui de $q_v^{t,J}$ qui ne peut être déterminé.

(11) Dans ce calcul, on a posé $B_v^{xx} \approx B_e^{xx}$

pour $K = \pm 1, \ell_t = \pm 1$

$$+ \frac{24 (q_{1,2}^t + 2 d_{1,2}^{tt})^2 (J+1)}{3\rho - 2\Pi} - \frac{96 (q_{1,2}^t)^2 (J+1)}{\rho} = W_1$$

pour $K = \pm 3, \ell_t = \pm 3$

$$- \frac{24 (7q_{1,2}^t + 2d_{1,2}^{tt})^2 (J+1)}{9\rho - 2\Pi} = W_3$$

avec

$$\rho = B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2B_e^{zz} \zeta_t^z$$

$$\Pi = B_e^{zz} - B_e^{xx} + 4B_e^{zz} \zeta_t^z + 4x_{\ell_t \ell_t}$$

On obtient finalement:

1) pour F_3^+ et F_1^+ :

$$F_3^+ = (\mathcal{E}_3^+)_{J+1} - (\mathcal{E}_3^+)_J + W_3$$

$$= F_0 + \frac{1}{2} (\sqrt{\Delta_{J+1}} - \sqrt{\Delta_J}) + W_3 ;$$

$$F_1^+ = (\mathcal{E}_1^+)_{J+1} - (\mathcal{E}_1^+)_J + W_1$$

$$= F_0 - \frac{1}{2} (\sqrt{\Delta_{J+1}} - \sqrt{\Delta_J}) + W_1 ;$$

avec

$$F_0 = \left[B_{V=3}^{xx} \Big|_{\ell_t=3} + B_{V=3}^{xx} \Big|_{\ell_t=1} \right] (J+1) - 4 D_e^J (J+1)^3$$

$$- 10 D_e^{JK} (J+1) + 10 \eta_t^J (J+1) + 4 q_V^t (J+1) + 8 f_{2,2}^{t,J} (J+1)^3$$

$$\text{et } \Delta_J = \left[(E_V)_{\ell_t=3} - (E_V)_{\ell_t=1} + (B_{V=3}^{xx} \Big|_{\ell_t=3} - B_{V=3}^{xx} \Big|_{\ell_t=1}) J(J+1) \right.$$

$$+ 8 (B_V^{zz} - B_V^{xx}) - 8 D_e^{JK} J(J+1) - 80 D_e^K - 16 \zeta_t^z B_V^{zz} + 8 \eta_t^J J(J+1) + 80 \eta_t^K - 4 q_V^t J(J+1) - 4 f_{2,2}^{t,J} J^2 (J+1)^2 \Big]^2$$

$$+ 48 (q_V^t)^2 [J(J+1)-2] [J(J+1)-6].$$

2) Pour F_3^- et F_1^-

$$F_3^- = (\mathcal{E}_3^-)_{J+1} - (\mathcal{E}_3^-)_J + W_3$$

$$= F'_0 + \frac{1}{2} (\sqrt{\Delta'_J} - \sqrt{\Delta'_{J+1}}) + W_3;$$

$$F_1^- = (\mathcal{E}_1^-)_{J+1} - (\mathcal{E}_1^-)_J + W_1$$

$$F'_0 = \frac{1}{2} (\sqrt{\Delta'_J} - \sqrt{\Delta'_{J+1}}) + W_1 ;$$

avec

$$F'_0 = \left[B_{V=3}^{J=3} + B_{V=3}^{J=1} \right] (J+1) - 4D_e^J (J+1)^3$$

$$- 10 D_e^{JK} (J+1) + 10 \eta_t^J (J+1) - 4 q_V^t (J+1) - 8 f_{2,2}^{t,J} (J+1)^3$$

et

$$\Delta'_J = [(E_V)_{J=3} - (E_V)_{J=1}] + [B_{V=3}^{xx} - B_{V=3}^{xx}] J(J+1)$$

$$+ 8(B_V^{zz} - B_V^{xx}) - 8D_e^{JK} J(J+1) - 80 D_e^K - 16 \zeta_t^z B_V^{zz} + 8 \eta_t^J J(J+1)$$

$$+ 80 \eta_t^K + 4 q_V^t J(J+1) + 4 f_{2,2}^{t,J} J^2 (J+1)^2]^2$$

$$+ 48 (q_V^t)^2 [J(J+1) - 2] [J(J+1) - 6],$$

Cette méthode a été utilisée lors du calcul des fréquences des doublets de la transition $J = 7 \rightarrow 8$ de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$. Il est à noter que dans ce calcul, on ne peut pas déterminer quelles raies correspondent à F_3^+ et F_3^- . En effet, le signe de q_V^t n'étant pas connu, on ne peut calculer que deux fréquences $\nu_3(|q_V^t|)$ et $\nu'_3(-|q_V^t|)$ qui peuvent correspondre soit à F_3^+ , soit à F_3^- suivant le signe de q_V^t . Ce sont donc ces fréquences ν_3 et ν'_3 qui sont rapportées ci après.

	Fréquence mesurée	Fréquence calculée	Ecart $F_c - F_M$
ν_3	162 726,720	162 726,188	-0,532
ν'_3	162 725,871	162 725,387	-0,484
$\nu_3 - \nu'_3$	0,849	0,801	-0,048

Le décalage observé entre fréquence calculée et fréquence mesurée provient du fait que les termes en D_e^K et η_t^K qui sont indépendants de J sont mal connus; en effet ils ne sont déterminés que par le calcul effectué sur les raies en résonance de l'état $v_8 = 1$. Cependant un calcul analogue avec les paramètres obtenus par A. BAUER {23} nous donne un écart $(F_c - F_M)$ qui se situe dans le domaine d'erreur expérimentale.

D'autre part les formules donnant F_1^+ et F_1^- sont profondément modifiées par la résonance entre les niveaux $(K=\pm 3, \ell_t=\pm 3)$ et $(K=\pm 1, \ell_t=\pm 1)$, ce qui permet d'expliquer la différence entre fréquences calculées par perturbation et fréquences mesurées déjà signalée par les doublets de type ℓ des transitions de J élevé. Par ailleurs, le rapport $\frac{\Delta F}{16(J+1)}$ où ΔF représente $|F_1^+ - F_1^-|$, peut se mettre sous la forme:

$$\frac{\Delta F}{16(J+1)} = \left| \frac{q_v^t}{2} + f_{2,2}^{t,J} (J+1)^2 + \frac{1}{32(J+1)} \left[\sqrt{\Delta_J} + \sqrt{\Delta'_{J+1}} - \sqrt{\Delta_{J+1}} - \sqrt{\Delta'_J} \right] \right|$$

Le dernier terme est une fonction compliquée de J et de (J+1); $\frac{\Delta F}{16(J+1)}$ n'est donc pas une fonction linéaire de $(J+1)^2$ ce qui explique la forme non rectiligne de la courbe VI - 5.

En ce qui concerne $CH_3^{15}NC$, nous n'avons pas pu calculer les fréquences des doublets $(K = \pm 3, \ell_t = \pm 3)$, car les constantes η_t^K et D_e^K n'ont pu être déterminées.

CHAPITRE - VII -

ETAT EXCITE $v_8 = 4$

=====

Comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre, nous avons observé dans les spectres de la méthyle carbylamine ($\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ et $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$) un ensemble de raies que nous avons attribuées à l'état $v_8 = 4$.

Cette observation a été réalisée pour des transitions élevées correspondant à des fréquences pour lesquelles la puissance hyperfréquence était trop faible pour obtenir un rapport signal sur bruit suffisant: Pour la plupart des raies observées, ce rapport n'est que faiblement supérieur à 1 et de ce fait le critère d'intensité n'a pas pu être en général retenu pour leur identification. De plus l'identification graphique s'est révélée difficile, surtout par suite du réseau très serré des courbes $\frac{F}{J+1}$ en fonction de $(J+1)^2$ (cf. figures VII 1 et 2 pour $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$) qui de plus se croisent souvent. Cependant le tracé des courbes représentant F en fonction de $\frac{K\ell_t}{|\ell_t|}$ (pour $|\ell_t| = 2$ ou 4) ou de $|K|$ (pour $\ell_t = 0$) pour une transition donnée permet l'identification complète du spectre. (cf. figures VII 3, 4 et 5 pour $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$).

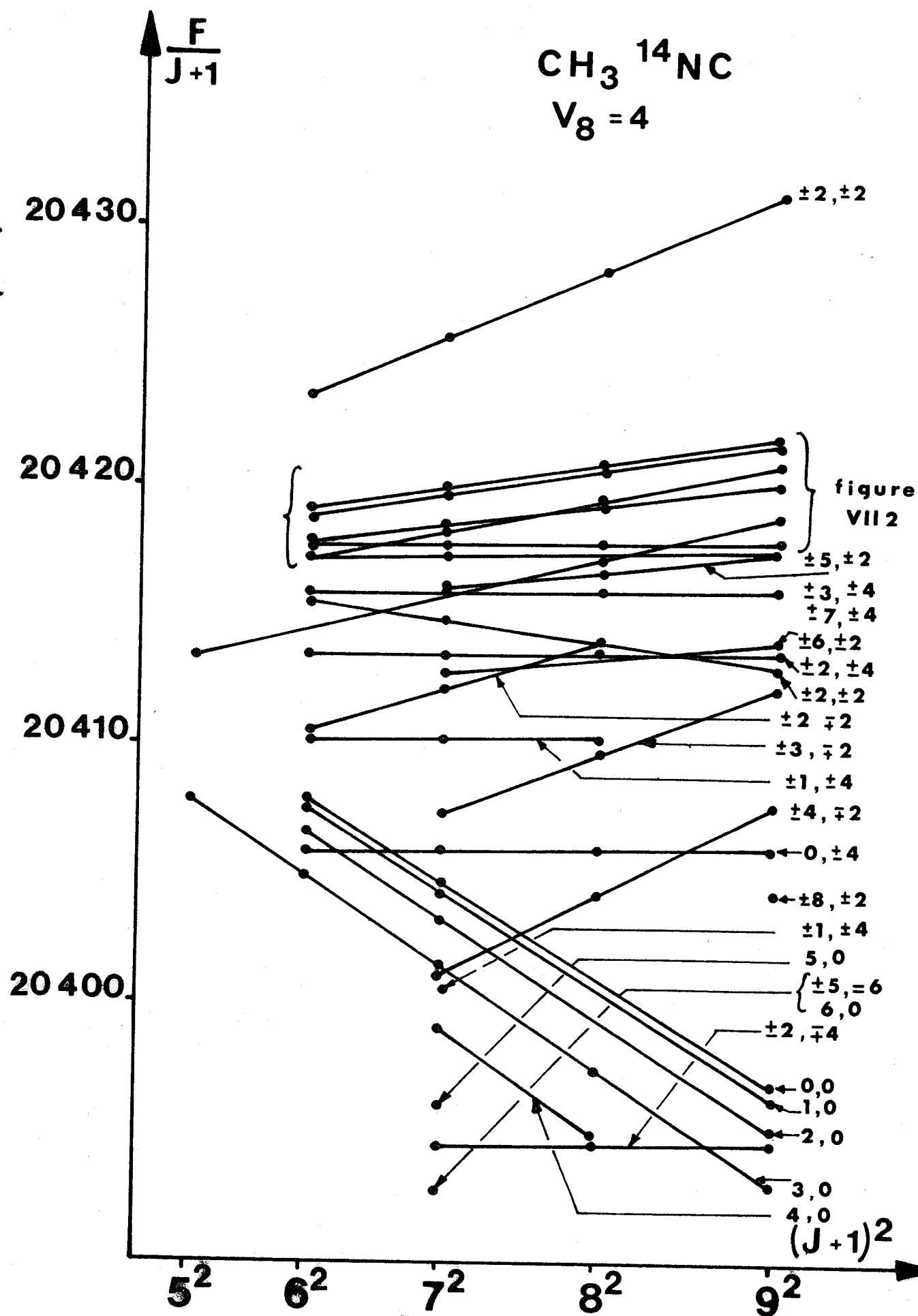
En effet ces trois courbes ont une allure parabolique.

Spectre de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$

Dans le tableau A6 sont reportées les mesures des transitions $J = 4$ à 9 observées. Les figures (VII 1 et 2) représentant la variation de $\frac{F}{J+1}$ en fonction de $(J+1)^2$ pour des raies de même valeur de (K, ℓ_t) montrent une résonance entre les raies $(\pm 3, \pm 2)$ et $(\pm 1, \pm 2)$ et une seconde entre les raies $(\pm 4, \pm 2)$ et $(0, \pm 2)$. Cette résonance est la même que celle observée dans l'état $v_8 = 2$ pour les mêmes raies; elle provient d'un couplage des deux niveaux correspondants avec un troisième par l'intermédiaire des éléments de la forme

$$\langle K, \ell_t | H^+ | K \pm 2, \ell_t \pm 2 \rangle .$$

A partir de l'identification obtenue, nous avons effectué un calcul de moindres carrés sur l'ensemble des raies observées (sauf les raies qui résonnent). Les valeurs des constantes de départ du calcul sont, sauf pour $B_{v_8=4, \ell_8=0}^{xx}$, celles obtenues pour l'état $v_8 = 3$.



$\text{CH}_3 \text{ } ^{14}\text{NC}$
 $V_8 = 4$

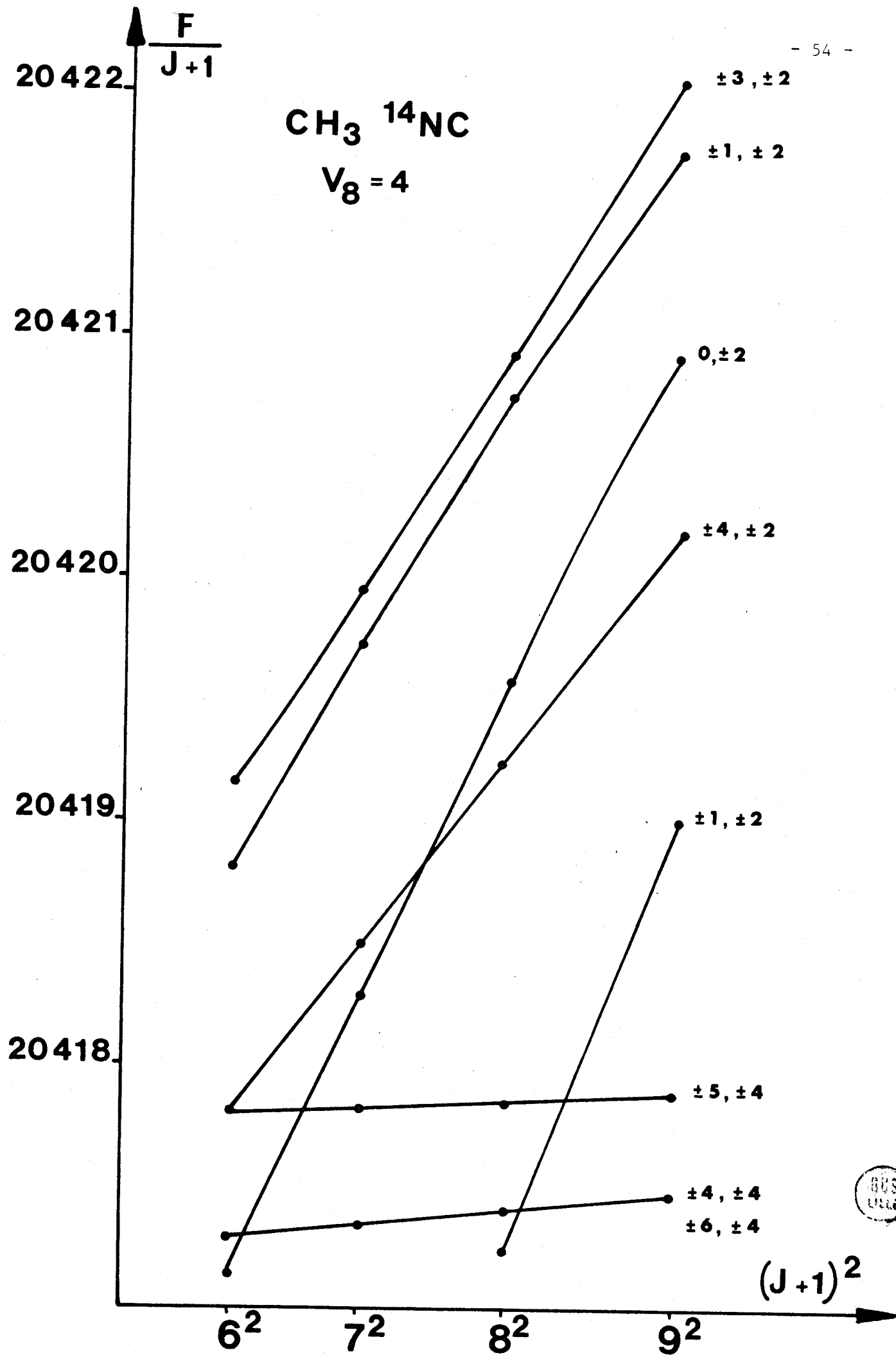


FIGURE -VII-2 -

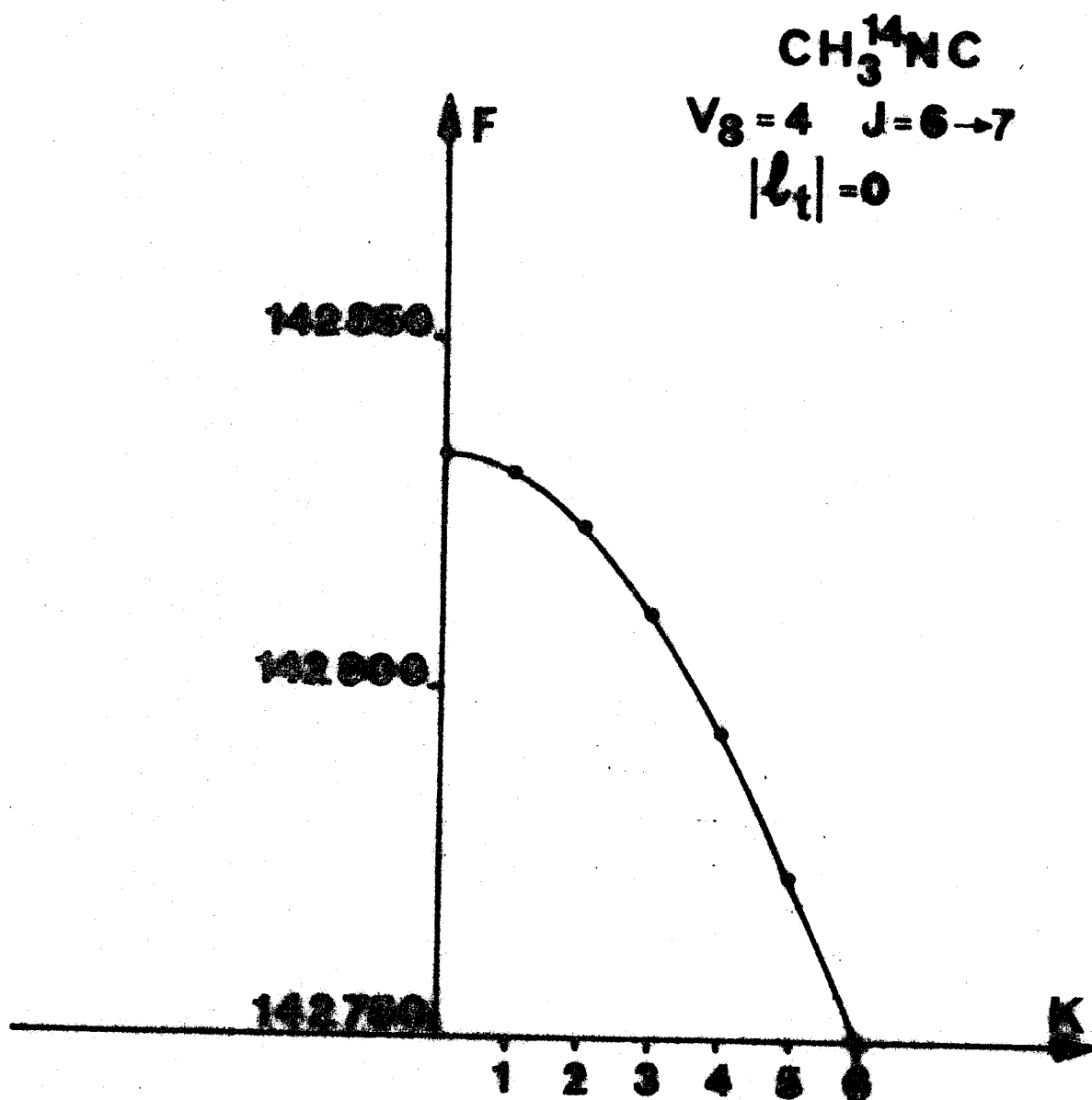


FIGURE - VII - 3 -



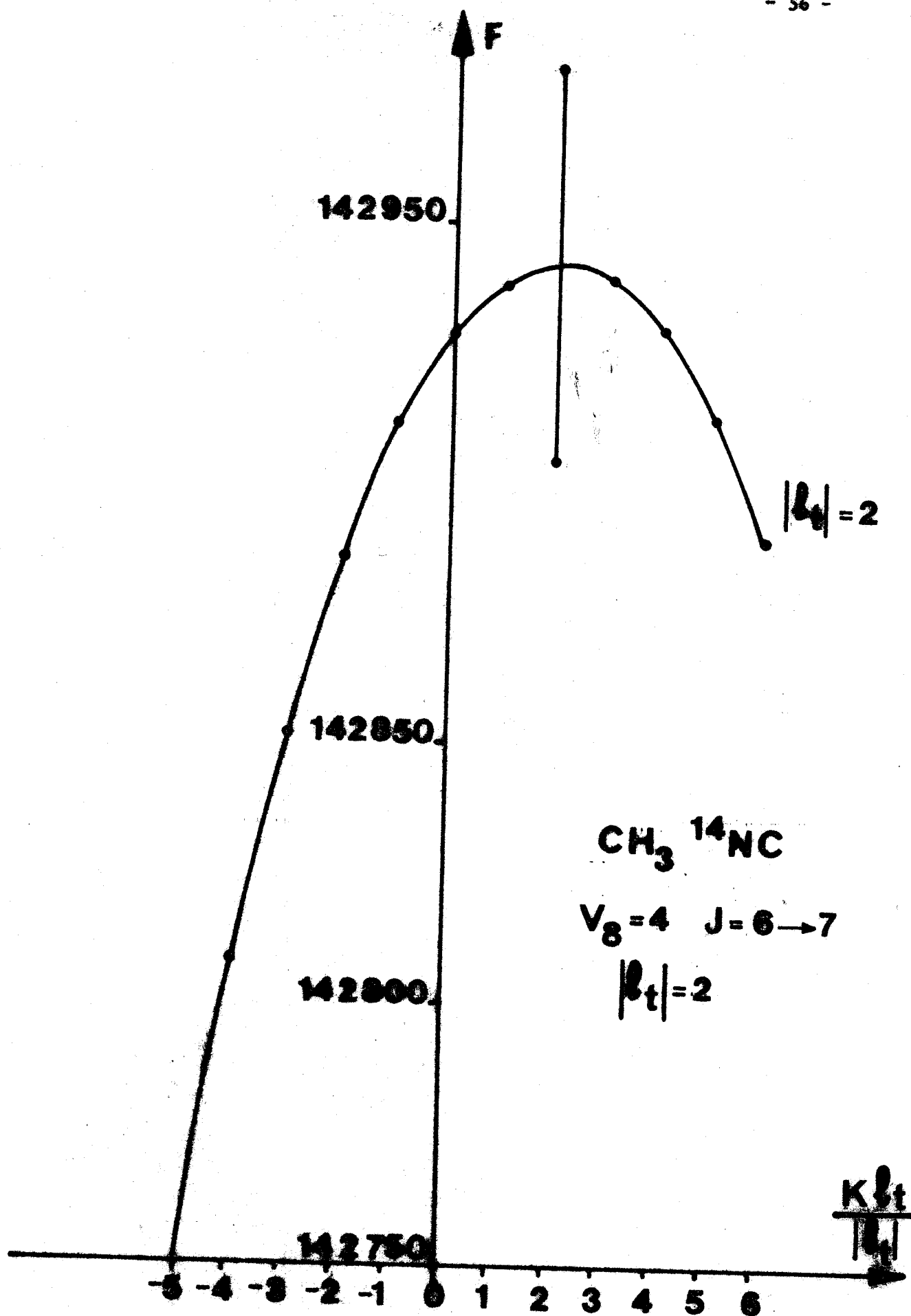


FIGURE - VII - 4 - 7



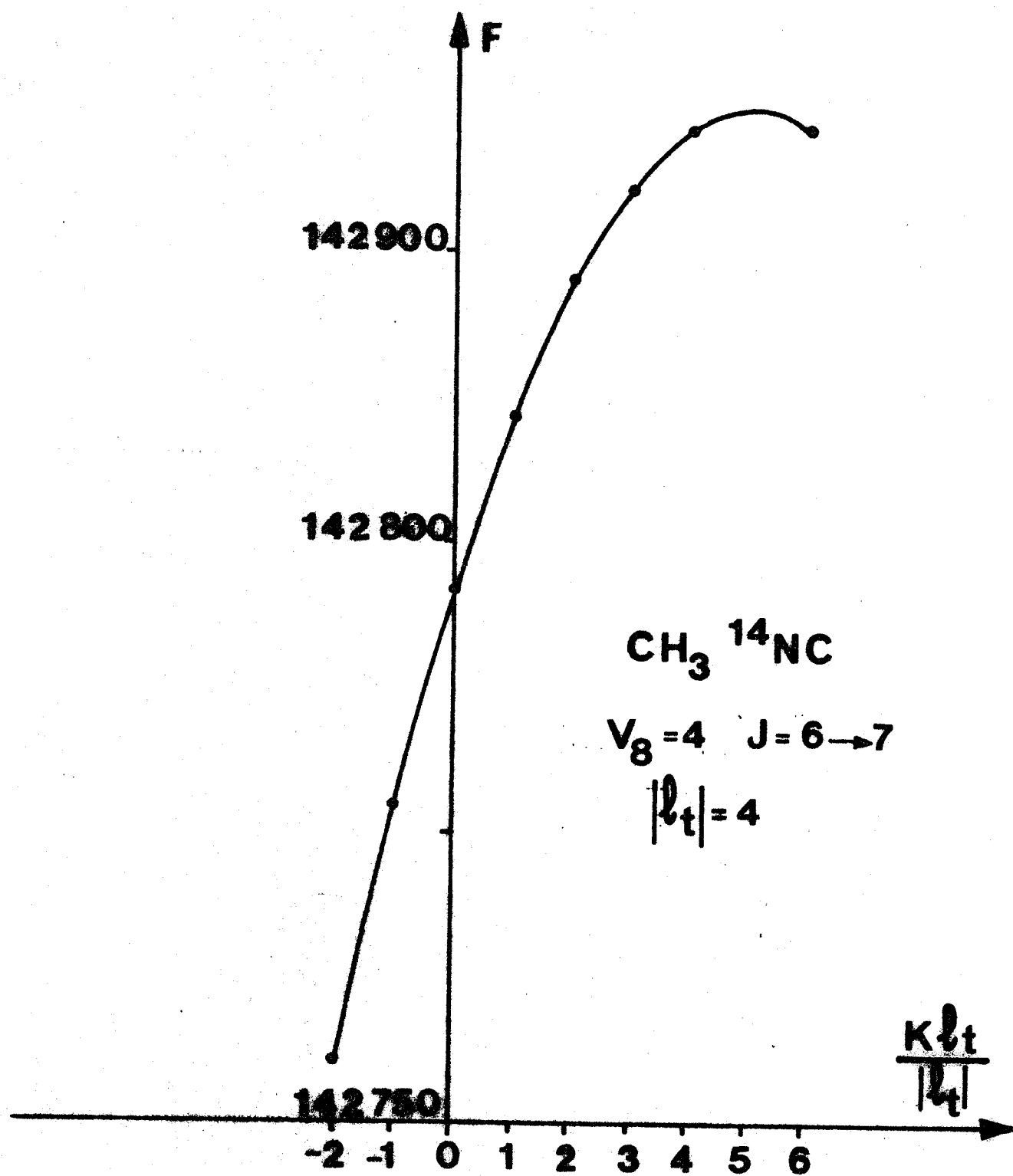


FIGURE - VII - 5 -



En effet, mis à part $B_{v_8}^{xx}$ qui varie de façon notable avec v_8 , la contribution en fréquence de la variation en v_8 des autres paramètres est inférieure au mégahertz. Pour $B_{v_8=4}^{xx}$ nous avons calculé sa valeur à partir de celle des autres états excités en calculant sa variation.

D'après G. TARRAGO [4], la variation de B_v^{xx} avec v s'écrit de la façon suivante:

$$B_v^{xx} = B_e^{xx} - \sum_s \alpha_s^x \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right) + \sum_{\substack{s,s' \\ s \leq s'}} \gamma_{s,s'}^x \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2} \right) + \sum_{\substack{t,t' \\ t \leq t'}} \gamma_{t,t'}^x l_t l_{t'} + \Delta B_e^{xx}$$

si tous les v et l sont nuls sauf v_8 et l_8 , on a :

$$\begin{aligned} B_{v_8, l_8}^{xx} &= B_e^{xx} - \alpha_8^x (v_8 + 1) - \sum_{s \neq 8} \alpha_s^x \frac{g_s}{2} \\ &+ \gamma_{8,8}^x (v_8 + 1)^2 + \sum_{s \neq 8} \gamma_{s,s}^x \left(\frac{g_s}{2} \right)^2 \\ &+ \sum_{s \neq 8} \gamma_{8,s}^x (v_8 + 1) \frac{g_s}{2} + \sum_{\substack{s \leq s' \\ s \text{ et } s' \neq 8}} \gamma_{s,s'}^x \left(\frac{g_s}{2} \right) \left(\frac{g_{s'}}{2} \right) \\ &+ \gamma_{l_8, l_8}^x l_8^2 + \Delta B_e^{xx} \end{aligned}$$

Si tous les v et l sont nuls, (ce qui correspond à l'état fondamental) la formule s'écrit de la façon suivante:

$$\begin{aligned} B_0^{xx} &= B_e^{xx} - \alpha_8^x - \sum_{s \neq 8} \alpha_s^x \frac{g_s}{2} \\ &+ \gamma_{8,8}^x + \sum_{s \neq 8} \gamma_{s,s}^x \left(\frac{g_s}{2} \right)^2 \\ &+ \sum_{\substack{s \\ s \neq 8}} \gamma_{8,s}^x \frac{g_s}{2} + \sum_{\substack{s \leq s' \\ s \text{ et } s' \neq 8}} \gamma_{s,s'}^x \frac{g_s}{2} \frac{g_{s'}}{2} + \Delta B_e^{xx}. \end{aligned}$$

$$D'où \quad B_{v_8, l_8}^{xx} = B_o^{xx} - \alpha_8^x v_8 + \gamma_{8,8}^x v_8(v_8+2) + v_8 \sum_{s \neq 8} \gamma_{8,s}^x \frac{g_s}{2} + \gamma_{l_8 l_8}^x \frac{l_8^2}{8}$$

$$= B_o^{xx} - \alpha_8^x v_8 + \gamma_{8,8}^x v_8(v_8+2) + \gamma_{l_8 l_8}^x \frac{l_8^2}{8}$$

avec

$$\alpha_8^x = \alpha_8^x - \sum_{s \neq 8} \gamma_{8,s}^x \frac{g_s}{2}$$

Si v_8 est impair, l_8 ne peut physiquement être nul; on peut cependant introduire pour le calcul un $B_{v_8, l_8=0}^{xx}$ impair calculé à partir par exemple

de $B_{v_8, l_8=1}^{xx}$ impair par la relation:

$$B_{v_8, l_8=0}^{xx} = B_{v_8, l_8=1}^{xx} - \gamma_{l_8 l_8}^x$$

Dans ces conditions, on aura quelque soit v_8 ,

$$B_{v_8, l_8=0}^{xx} = B_o^{xx} - \alpha_8^x v_8 + \gamma_{8,8}^x v_8(v_8+2)$$

Si on pose $\delta B_v^{xx} = B_{v, l_8=0}^{xx} - B_{v-1, l_8=0}^{xx}$

on aura $\delta B_v^{xx} = -\alpha_8^x + \gamma_{8,8}^x (2v+1)$.

La courbe de variation de δB_v^{xx} avec $2v+1$ semble rectiligne, ce qui confirme l'hypothèse de cette loi de variation*. Il est alors facile d'obtenir graphiquement δB_4^{xx} (et donc $B_{v=4, l_8=0}^{xx}$) et aussi les valeurs de α_8^x (par l'ordonnée

à l'origine) et $\gamma_{8,8}^x$ (par la pente). (voir figure VII - 6 -)

Note : * La valeur de $B_{v=1, l_8=0}^{xx}$ a été calculée à partir de la relation suivante:

$$B_{v=1, l_8=0}^{xx*} = B_{v=1, l_8=0}^{xx} + \gamma_{l_8 l_8}^x - D_e^{JK} + \eta_t^J + \frac{12(q_{1,2}^8)}{\rho}$$

avec $B_{v=1, l_8=0}^{xx*}$ et D_e^{JK} déterminés dans l'étude de $v_8=1$ et $\gamma_{l_8 l_8}^x$, η_t^J et $\frac{(q_{1,2}^8)^2}{\rho}$

dans celle de l'état $v_8 = 2$.

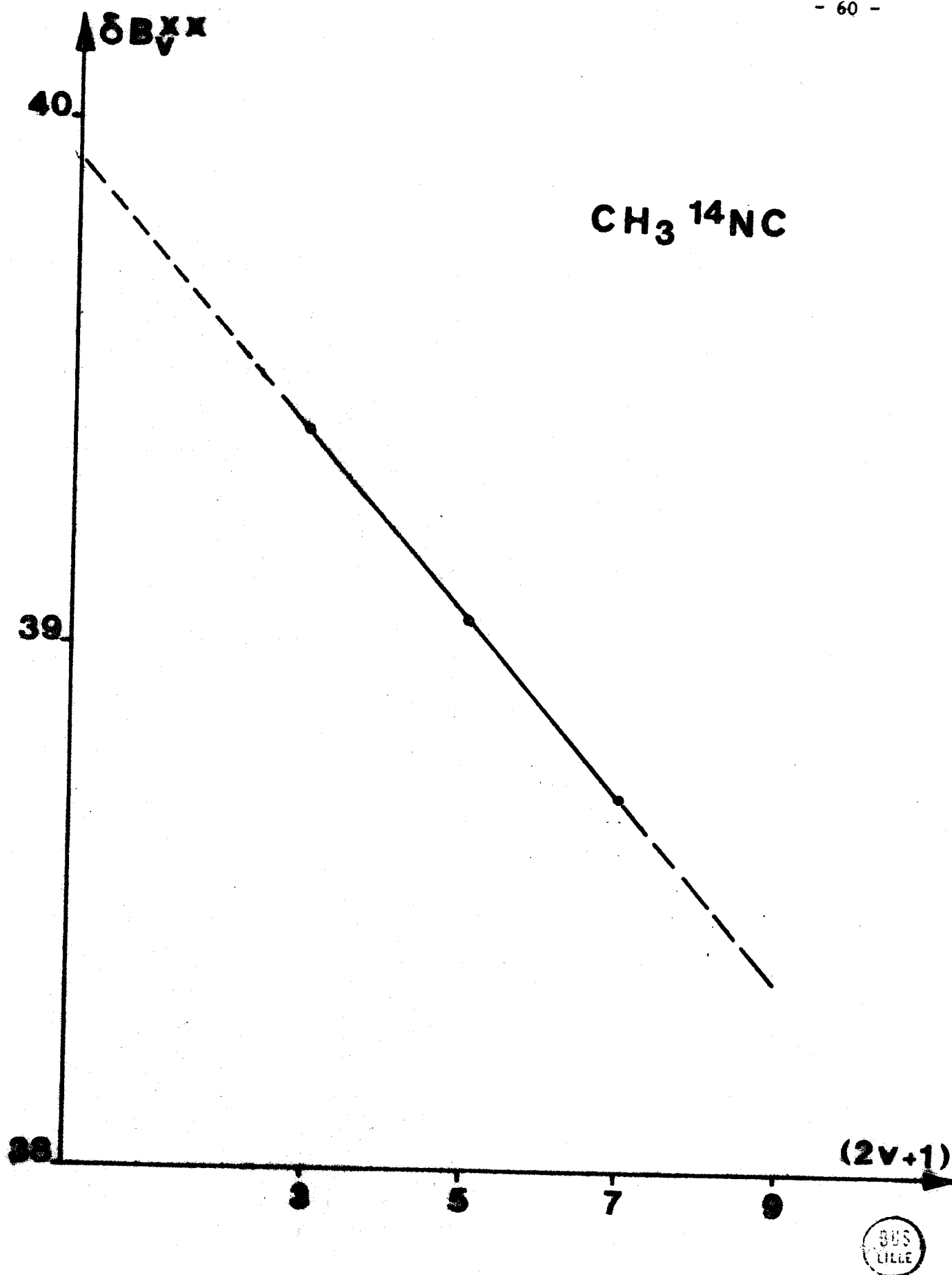


FIGURE - VII - 6 -

On trouve : $\delta B_{(4)}^{xx} = 38,35 \text{ MHz}$; $B_{v=4, l_8=0}^{xx} = 10208,40 \text{ MHz}$

$\alpha_8^x = -39,93 \text{ MHz}$; $\gamma_{8,8}^x = 0,173 \text{ MHz}$.

Cependant, la résonance affecte trop de niveaux pour que la différence entre raies mesurées et raies calculées par perturbation soit faible: l'écart type obtenu est de 0,4 MHz. (voir tableau A6).

Un calcul de moindres carrés effectué sur les raies de valeur de $|l_8|$ égale à 4 uniquement et qui sont affectées par un seul couplage avec les raies de valeur de $|l_8|$ égale à 2, nous donne un écart type nettement meilleur, mais les constantes obtenues ne sont pas satisfaisantes; elles sont en effet trop différentes de celles des autres états excités pour rendre compte correctement du spectre.

Spectre de $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$

Les mesures des raies des transitions $J \rightarrow J+1$ observées (avec $J=4$ à 7) ont été rapportées dans le tableau B6. Le spectre n'a pu être identifié car d'une part, le phénomène de résonance déjà observé dans le spectre des autres états excités de la méthyle carbylamine est cette fois plus important et d'autre part toutes les raies n'ont pu être observées par suite de leur faible intensité. Cependant après comparaison des spectres de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ et de $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$, il a été possible d'identifier les raies de valeur de $|l_8|$ égale à 0 et 4 ainsi que les raies " haute fréquence " des doublets ($K = \pm 2, l_t = \pm 2$).

CHAPITRE - VIII -

SPECTRES SECONDAIRES

=====

Pour différentes transitions, nous avons observé à des fréquences plus basses que celles correspondant à l'état fondamental de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ et de $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ des spectres de même allure que nous avons attribué soit à l'état fondamental d'un isotope en ^{13}C , soit l'état excité de vibration non dégénéré $v_4=1$. En effet, cet état est celui qui possède la fréquence de vibration non dégénérée la plus basse ($v_4 = 944,6 \text{ cm}^{-1}$ {24}). La formulation

$$F = 2B_v^{xx}(J+1) - 2D_e^{JK}(J+1)K^2 - 4D_e^J(J+1)^3$$

s'applique alors à ces raies et il est facile d'en déduire les constantes B_v^{xx} , D_e^J et D_e^{JK} . Nous avons pu attribuer certaines raies aux transitions $J = 5 \rightarrow 6$, $6 \rightarrow 7$ et $7 \rightarrow 8$ de l'état fondamental de $^{13}\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ (voir tableau A7) et d'autres aux transitions $J = 5 \rightarrow 6$ et $6 \rightarrow 7$ de celui de $\text{CH}_3^{14}\text{N}^{13}\text{C}$ (cf tableau A8), après comparaison des valeurs des constantes obtenues par un calcul de moindres carrés avec les valeurs de B_o^{xx} données par THOMAS-HEEKS et SHERIDAN {25} (cf tableau VIII 1 et 2). D'autres groupes de raies mesurées lors de l'étude de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ pour les transitions $J = 5 \rightarrow 6$, $6 \rightarrow 7$ et $8 \rightarrow 9$ ont été attribuées à l'état excité $v_4=1$. Un calcul de moindres carrés effectué sur les fréquences rapportées dans le tableau A9 donne la valeur des constantes de rotation $B_{v_4=1}^{xx}$ et α_4^x (avec $B_{v_4=1}^{xx} = B_o^{xx} - \alpha_4^x$) ainsi que celle des coefficients de distorsion centrifuge D_e^J et D_e^{JK} indiquées dans le tableau VIII 3.

Par ailleurs, une comparaison de la disposition des raies du spectre de $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ avec celles de $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ a permis une identification rapide des spectres des états fondamentaux des isotopes $^{13}\text{CH}_3^{15}\text{NC}$, $\text{CH}_3^{15}\text{N}^{13}\text{C}$ et de l'état excité $v_4=1$ de $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$. De la mesure des raies de $^{13}\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ et $\text{CH}_3^{15}\text{N}^{13}\text{C}$ pour la transition $J = 6 \rightarrow 7$, (cf tableaux B7 et B8) nous avons déduit la valeur des constantes rapportées dans le tableau VIII 4.

D'autre part, nous avons obtenu les valeurs des constantes $B_{v_4=1}^{xx}$, α_4^x , D_e^J et D_e^{JK} de $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ indiquées dans le tableau VIII 5 par un calcul de moindres carrés effectué sur les fréquences des transitions $J = 4 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 6$ et $6 \rightarrow 7$ de l'état $v_4=1$ (voir tableau B9).

Enfin nous avons rassemblé dans le tableau A10 l'ensemble des raies non identifiées.

$^{13}\text{CH}_3^{14}\text{NC}$	Valeur obtenue par moindres carrés (en MHz)	Valeur donnée par SHERIDAN (en MHz)
B_o^{xx}	9 771,64	9 771,63
D_e^J	0,00445	
D_e^{JK}	0,2148	

TABLEAU VIII- 1 -

$\text{CH}_3^{14}\text{N}^{13}\text{C}$	Valeur obtenue par moindres carrés (en MHz)	Valeur donnée par SHERIDAN(en MHz)
B_o^{xx}	9 695,88	9 695,93
D_e^J	0,00440	
D_e^{JK}	0,2170	

TABLEAU VIII - 2 -

$\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ $v_4=1$	Valeur obtenue par moindres carrés (en MHz)
$B_{v_4=1}^{xx}$	9 992,9495
D_e^J	0,00470
D_e^{JK}	0,2253
α_4^x	59,9413

TABLEAU VIII- 3 -



	$D_{\text{e}}^{\text{JK}}(\text{enMHz})$	$B_{\text{o}}^{\text{xx}} - 98D_{\text{e}}^{\text{J}}(\text{enMHz})$
$^{13}\text{CH}_3^{15}\text{NC}$	0,213	9 760,76
$\text{CH}_3^{15}\text{N}^{13}\text{C}$	0,215	9 689,73

TABLEAU VIII - 4

$\text{CH}_3^{15}\text{NC}$ $v_4=1$	Valeurs obtenues par moindres carrés (en MHz)
$B_{v_4=1}^{\text{xx}}$	9 984,454
D_{e}^{J}	0,0048
D_{e}^{JK}	0,2246
α_4^{x}	59, 921

TABLEAU VIII - 5 -



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

En conclusion, pour les spectres de rotation pure de la méthyle carbylamine dans les états de vibration excitée $v_8 = 1$ et 2, on peut observer une bonne concordance entre la théorie basée sur le calcul de perturbation et l'expérience, quoique des quasi-dégénérescences apparaissent pour certains niveaux, mais n'affectent alors en fait qu'un faible nombre de raies.

Par contre, l'étude des états $v_8 = 3$ et 4 s'est révélée plus difficile du fait que le nombre de niveaux perturbés est plus élevé.

Il faut signaler pour $v_8 = 3$ l'observation d'un dédoublement des raies ($K = \pm 3, l_t = \pm 3$) provenant du couplage des niveaux correspondant par l'intermédiaire des niveaux ($K = \pm 1, l_t = \pm 1$). Une diagonalisation partielle de la matrice énergie a permis une interprétation de ce dédoublement.

Un calcul exact des niveaux par diagonalisation complète de la matrice énergie est actuellement mis au point au laboratoire et permettra une interprétation correcte de l'ensemble du spectre, y compris les raies affectées par les quasi-dégénérescences; cette méthode exige cependant une connaissance préalable des valeurs approchées des paramètres, ce que permet l'étude par perturbation.

A P P E N D I C E S

A P P E N D I C E N° 1

ETAT FONDAMENTAL

$$F = 2(J+1) B_{V=0}^{xx} - 2(J+1) K_e^2 D_e^{JK} - 4(J+1)^3 D_e^J$$

A P P E N D I C E N° 2

ETAT EXCITE $v_t = 1$

$$F = 2B^{xx*} (J+1) - 4 D_e^J (J+1)^3 - 2 D_e^{JK} (J+1) (K\ell_t - 1)^2 + 2 \rho^* (J+1) (K\ell_t - 1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \pm \left[4q_V^t (J+1) + 8 f_{2,2}^{t,J} (J+1)^3 \right] \text{ si } K\ell_t = +1 \\ + \frac{4(q_V^t)^2 (J+1)^3}{(K\ell_t - 1) \mu} \quad \text{ si } K\ell_t \neq 1 \end{array} \right.$$

$$\text{avec } B^{xx*} = B_{V_t=1}^{xx} - D_e^{JK} + \eta_t^J - \frac{1,2(q_{1,2}^t)^2}{\rho} ;$$

$$\rho^* = \eta_t^J - 2 D_e^{JK} - \frac{2(q_V^t)^2}{\mu} - \frac{8(q_{1,2}^t)^2}{\rho} ;$$

où μ et ρ sont définis dans l'appendice n°6.

ETAT EXCITE $v_t = 2$

$l_t = 0$

$$\begin{aligned}
 F = & 2 B_{V_{t=0}}^{xx} (J+1) - 4 D_e^J (J+1)^3 - 2 D_e^{JK} (J+1) K^2 \\
 & + \frac{16 (q_V^t)^2 (J+1)}{K^2 \mu^2 - \lambda^2} [\lambda (J+1)^2 + (2\mu - \lambda) K^2 - \lambda] \\
 & + \frac{16 q_V^t f_{2,2}^{t,J} (J+1)}{K^2 \mu^2 - \lambda^2} \{ \lambda (J+1)^2 (3J^2 + 6J + 4) + 4 [K^2 (2\mu - \lambda) - \lambda] (J+1)^2 \\
 & - K^2 [K^2 (4\mu - \lambda) + 2\mu - 5\lambda] \} \\
 & + \frac{3 \cdot 2 (J+1)}{4 K^2 \rho^2 - \Pi^2} \{ 4 K^2 [(q_{1,2}^t)^2 (\Pi - 2\rho) + 2\rho (q_{1,2}^t) (d_{1,2}^{t,t})] + \Pi [(q_{1,2}^t) - (d_{1,2}^{t,t})]^2 \}
 \end{aligned}$$

$|l_t| = 2$

$$F = 2 B_{V_{t=0}}^{xx} (J+1) - 4 D_e^J (J+1)^3 - 2 D_e^{JK} (J+1) K^2 + 2 n_t^J (J+1) K l_t + 8 \gamma_{l_t l_t} (J+1)$$

Si $K l_t \neq 4$		$\frac{[4(J+1)^2 - (K l_t - 2)^2] (J+1)}{(K l_t - 4) \mu + 2\lambda} \times \left\{ 4 (q_V^t)^2 + q_V^t f_{2,2}^{t,J} [12(J+1)^2 - K l_t (K l_t - 4)] \right\}$
Si $K l_t = 4$ alors $K l_t \neq 2$	ψ^-	+ 0
	ψ^+	$+ \frac{16 J (J+1) (J+2)}{\lambda} (q_V^t)^2 + 3 q_V^t f_{2,2}^{t,J} (J+1)^2$
si $K l_t \neq -2$		$+ \frac{16 (J+1) [(K l_t + 1) q_{1,2}^t + d_{1,2}^{t,t}]^2}{\Pi - (K l_t + 2) \rho}$
Si $K l_t = -2$	ψ^+	+ 16 (J+1) $f_{2,4}^t$
(alors $K l_t \neq 4$	ψ^-	$- 16 (J+1) f_{2,4}^t + \frac{32 [q_{1,2}^t - d_{1,2}^{t,t}]^2 (J+1)}{\Pi}$



où λ , μ , Π et ρ sont définis dans l'appendice n°6.

APPENDICE N° 4

ETAT EXCITE $V_t = 3$

$$|\ell_t| = 1$$

$$F = 2B_{V_t=3}^{xx} - 4 D_e^J (J+1)^3 - 2D_e^{JK} (J+1)K^2$$

$$\ell_t=1$$

$$+ 2 \eta_t^J (J+1) K \ell_t$$

$$- \frac{32(q_{1,2}^t)^2 (2K \ell_t + 1)}{\rho} (J+1)$$

$$+ \frac{24[q_{1,2}^t (2K \ell_t - 1) + 2d_{1,2}^{t,t}]^2 (J+1)}{\rho(2K \ell_t + 1) - 2 \Pi}$$

$$- \frac{12(J+1) [(J+1)^2 - (K \ell_t + 1)^2] [(q_V^t)^2 + q_V^t f_{2,2}^{t,J} (3(J+1)^2 - K \ell_t (K \ell_t + 2))]}{2\lambda + \mu(K \ell_t - 1)}$$

Si $K \ell_t \neq 1$	$+ 16(J+1) [(J+1)^2 - (K \ell_t - 1)^2] \left\{ \frac{(q_V^t)^2 + q_V^t f_{2,2}^{t,J} [3(J+1)^2 - K \ell_t (K \ell_t - 2)]}{\mu(K \ell_t - 1)} \right\}$	
Si $K \ell_t = 1$	ψ^+	$+ 8 q_V^t (J+1) + 16 f_{2,2}^{t,J} (J+1)^3$
	ψ^-	$- 8 q_V^t (J+1) - 16 f_{2,2}^{t,J} (J+1)^3$



$$|\lambda_t| = 3$$

$$\begin{aligned}
 F = & 2 B_{V=3}^{xx} - 4 D_e^J (J+1)^3 - 2 D_e^{JK} (J+1) K^2 + 2 \eta_t^J (J+1) K \lambda_t \\
 & \lambda_t^{t=1} \\
 & + 16 \gamma_{\lambda_t \lambda_t} (J+1) \\
 & - \frac{8(J+1) [(2K\lambda_t + 3) q_{1,2}^t + 6d_{1,2}^{t,t}]^2}{\rho(2K\lambda_t + 9) - 6\Pi} \\
 & + 4 (J+1) [9(J+1)^2 - (K\lambda_t - 3)^2] \left\{ \frac{9(q_V^t)^2 + q_V^t f_{2,2}^{t,J} [27(J+1)^2 - K\lambda_t (K\lambda_t - 6)]}{9 \mu (K\lambda_t - 9) + 54 \lambda} \right\}
 \end{aligned}$$

où λ, μ, Π et ρ sont définis dans l'appendix n° 6.



A P P E N D I C E N° 5

ETAT EXCITE $v_t = 4$

$$|\lambda_t| = 0$$

$$F = 2B_{V=4, \lambda_t=0}^{xx} (J+1) - 4 D_e^J (J+1)^2 - 2 D_e^{JK} (J+1) K^2$$

$$+ \frac{96(J+1)}{4K_\rho^2 - \Pi^2} \{ 4K^2 [(q_{1,2}^t)^2 (\Pi - 2\rho) + 2\rho q_{1,2}^t d_{1,2}^{t,t}] + \Pi (q_{1,2}^t - d_{1,2}^{t,t})^2 \}$$

$$+ \frac{48(q_v^t)^2 (J+1)}{K_\mu^2 - \lambda^2} [\lambda (J+1)^2 + (2\mu - \lambda) K^2 - \lambda]$$

$$+ \frac{48 q_v^t f_{2,2}^{t,J} (J+1)}{K_\mu^2 - \lambda^2} \{ \lambda (J+1)^2 (3J^2 + 6J + 4) + 4 [(2\mu - \lambda) K^2 - \lambda] (J+1)^2$$

$$- K^2 [(4\mu - \lambda) K^2 + 2\mu - 5] \}$$



$$|\ell_t| = 2$$

$$F = 2 B_{V=4, \ell_t=0}^{xx} (J+1) - 4 D_e^J (J+1)^3 - 2 D_e^{JK} (J+1) K^2$$

$$+ 2 \eta_t^J (J+1) K \ell_t + 8 \gamma_{\ell_t \ell_t} (J+1)$$

$$- \frac{2(J+1) [4(J+1)^2 - (K \ell_t + 2)^2]}{(K \ell_t - 4) \mu + 6 \lambda} \{ 4(q_V^t)^2 + (q_V^t) (f_{2,2}^{t,J}) [12(J+1)^2 - (K \ell_t + 2)^2 + 4] \}$$

si $K \ell_t \neq 4$		$+ \frac{3(J+1) [4(J+1)^2 - (K \ell_t - 2)^2]}{(K \ell_t - 4) \mu + 2 \lambda} \{ 4(q_V^t)^2 + q_V^t f_{2,2}^{t,J} [12(J+1)^2 - (K \ell_t - 2)^2 + 4] \}$
si $K \ell_t = 4$ (alors $K \ell_t \neq 2$)	ψ^+	$+ \frac{48 J(J+1)(J+2)}{\lambda} \{ (q_V^t)^2 + 3 q_V^t f_{2,2}^{t,J} (J+1)^2 \}$
	ψ^-	$+ 0$
Si $K \ell_t \neq 2$		$+ \frac{32 [q_{1,2}^t (K \ell_t - 1) + 3 d_{1,2}^{t,t}]^2 (J+1)}{(K \ell_t + 2) \rho - 3 \Pi} + \frac{48 [q_{1,2}^t (K \ell_t + 1) + d_{1,2}^{t,t}]^2 (J+1)}{\Pi - (K \ell_t + 2) \rho}$
Si $K \ell_t = -2$ (alors $K \ell_t \neq 4$)	ψ^+	$+ 48 f_{2,4}^t (J+1) - \frac{96 (q_{1,2}^t - d_{1,2}^{t,t})^2}{\Pi} + \frac{128(J+1)}{\mu - \lambda} g(q_V^t)$
	ψ^-	$- 48 f_{2,4}^t (J+1) - \frac{128(J+1)}{\mu - \lambda} g q_V^t$



$$|\ell_t| = 4$$

$$F = 2 B_{V=4}^{xx} (J+1) - 4 D_e^J (J+1)^3 - 2 D_e^{JK} (J+1) K^2$$

$$\ell_t^t = 0$$

$$+ 2 \eta_t^J (J+1) K \ell_t + 32 \gamma_{\ell_t \ell_t} (J+1)$$

$$+ \frac{16 [q_{1,2}^t (K \ell_t + 2) + 6 d_{1,2}^{t,t}]^2 (J+1)}{6\pi - \rho (K \ell_t + 8)}$$

$$+ \frac{(J+1) [16(J+1)^2 - (K \ell_t - 4)^2]}{4 [(K \ell_t - 16)\mu + 12\lambda]} \left\{ 16(q_V^t)^2 + q_V^t f_{2,2}^{t,J} [48(J+1)^2 - (K \ell_t - 4)^2 + 16] \right\}$$

Si $K \ell_t = 4$	ψ^+	$+\frac{128(J+1)}{\lambda - \mu} g q_V^t$
	ψ^-	$-\frac{128(J+1)}{\lambda - \mu} g q_V^t$

où λ , μ , Π et ρ sont définis dans l'appendice n°6.



APPENDICE N° 6

$$\lambda = B_e^{zz} - B_e^{xx} - 2 B_e^{zz} \zeta_t^z + x_{\ell_t \ell_t};$$

$$\mu = B_e^{zz} - B_e^{xx} - B_e^{zz} \zeta_t^z;$$

$$\pi = B_e^{zz} - B_e^{xx} + 4 B_e^{zz} \zeta_t^z + 4 x_{\ell_t \ell_t};$$

$$\rho = B_e^{zz} - B_e^{xx} + 2 B_e^{zz} \zeta_t^z$$



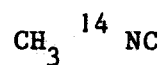
A P P E N D I C E N ° 7

.....

T A B L E A U X



TABLEAU GENERAL G I



$\text{CH}_3^{14}\text{NC}$	Etat Fondamental	$V_8 = 1$	$V_8 = 2$	$V_8 = 3$	$V_8 = 4$
$B_{V_{l_8=0}}^{xx}$	10052,881		10131,344		10208,40
$B_{V_{l_8=1}}^{xx}$		10091,95		10169,699	
B^{xx}		10092,311			
D_e^J	0,004680	0,004875	0,005090	0,005128	
D_e^{JK}	0,2267	0,2269	0,2274	0,2284	
ρ^*		0,5402			
q_V^8		$\pm 6,939$	$\pm 6,996$	$\pm 6,989$	
η_8^J			0,5989	0,6015	
$\gamma_{l_8 l_8}^x$			-0,3470	-0,3528	
$x_{l_8 l_8}$			151882	152306	
$q_{1,2}^8$			$\pm 23,5$	$\pm 21,3$	
$d_{1,2}^{8,8}$			$\mp 48,5$	$\mp 45,6$	
$f_{2,2}^{8,J}$		$\mp 0,00004$	$\mp 0,0004$	$\mp 0,0001$	
Ecart type	0,070	0,100	0,064	0,076	



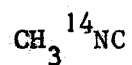
TABLEAU GENERAL GII
 $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$

$\text{CH}_3^{15}\text{NC}$	Etat Fondamental	$V_8 = 1$	$V_8 = 3$	$V_8 = 2$
$B_{V_{l_8=0}}^{xx}$	10044,329			10 119,849
$B_{V_{l_8=1}}^{xx}$			10157,387	
B^{xx*}		10082,297		
D_e^J	0,004681	0,004873	0,005325	0,005078
D_e^{JK}	0,2253	0,2254	0,2258	0,2254
ρ^*		-0,0154		
q_V^8		$\pm 7,066$	$\pm 7,118$	$\pm 7,660$
η_8^J			0,6543	0,5872
$\gamma_{l_8 l_8}^x$			-0,4572	-0,3367
$x_{l_8 l_8}$			149 705	151 951
$q_{1,2}^8$			$\pm 57,8$	$\pm 1,9$
$d_{1,2}^{8,8}$			$\mp 115,7$	$\mp 2,7$
$f_{2,2}^{8,J}$		$\mp 0,00004$	$\mp 0,0001$	0,000002
Ecart type	0,077	0,113	0,098	0,096



TABLEAU A 1

- 78 -



ETAT FONDAMENTAL

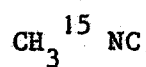
	K	F CALCULEE	F MESUREE	FC-FM
J=1→2	0	40211.374	40211.471	-.097
	1	40210.467	40210.511	-.044
J=2→3	0	60316.780	60316.832	-.052
	1	60315.419	60315.428	-.009
	2	60311.339	60311.381	-.042
J=3→4	0	80421.849	80421.910	-.061
	1	80420.035	80420.062	-.027
	2	80414.594	80414.660	-.066
	3	80405.526	80405.504	.022
J=4→5	0	100526.468	100526.541	-.073
	1	100524.201	100524.249	-.048
	2	100517.400	100517.433	-.033
	3	100506.065	100506.072	-.007
	4	100490.195	100490.163	.032
J=5→6	0	120630.527	120630.590	-.063
	1	120627.806	120627.852	-.046
	2	120619.645	120619.652	-.007
	3	120606.042	120606.034	.008
	4	120586.999	120586.942	.057
	5	120562.515	120562.410	.105
J=6→7	0	140733.911	140733.964	-.053
	1	140730.737	140730.754	-.017
	2	140721.215	140721.228	-.013
	3	140705.346	140705.322	.024
	4	140683.129	140683.086	.043



	5	140654.564	140654.460	.104
	6	140619.651	140619.518	.133
J=7→8	0	160836.509	160836.531	-.022
	1	160832.882	160832.910	-.028
	2	160822.000	160822.044	-.044
	3	160803.863	160803.840	.023
	4	160778.472	160778.415	.057
	5	160745.826	160745.763	.063
	6	160705.926	160705.890	.036
	7	160658.771	160658.664	.107
J=8→9	0	180938.208	180938.283	-.075
	1	180934.128	180934.230	-.102
	2	180921.885	180921.945	-.060
	3	180901.482	180901.512	-.030
	4	180872.917	180872.874	.043
	5	180836.191	180836.073	.118
	6	180791.303	180791.271	.032
	7	180738.254	180738.159	.095
J=9→10	8	180677.043	180677.103	-.060
	0	201038.897	201038.892	.005
	1	201034.363	201034.389	-.026
	2	201020.760	201020.784	-.024
	3	200998.090	200998.074	.016
	4	200966.351	200966.292	.059
	5	200925.544	200925.435	.109
	6	200875.669	200875.605	.064
	7	200816.725	200816.694	.031
	8	200748.713	200748.843	-.130
	9	200671.633	200671.866	-.233



TABLEAU B 1



ETAT FONDAMENTAL

	K	F CALCULEE	F MESUREE	FC-FM
J=1→2	0	40177.165	40177.241	-.076
	1	40176.263	40176.310	-.047
J=2→3	0	60265.466	60265.489	-.023
	1	60264.114	60264.108	.006
	2	60260.059	60260.090	-.031
J=3→4	0	80353.430	80353.634	-.204
	1	80351.628	80351.394	.234
	2	80346.221	80346.172	.049
	3	80337.211	80337.292	-.081
J=4→5	0	100440.945	100440.980	-.035
	1	100438.692	100438.750	-.058
	2	100431.934	100431.976	-.042
	3	100420.671	100420.654	.017
	4	100404.901	100404.882	.019
J=5→6	0	120527.898	120527.944	-.046
	1	120525.195	120525.222	-.027
	2	120517.085	120517.108	-.023
	3	120503.569	120503.576	-.007
	4	120484.646	120484.620	.026
	5	120460.316	120460.258	.058
J=6→7	0	140614.177	140614.268	-.091
	1	140611.023	140610.970	.053
	2	140601.562	140601.536	.026
	3	140585.793	140585.778	.015
	4	140563.716	140563.634	.082



	5	140535.331	140535.198	.133
	6	140500.639	140500.522	.117
J=7→8	0	160699.670	160699.776	-.106
	1	160696.065	160696.107	-.042
	2	160685.252	160685.280	-.028
	3	160667.230	160667.220	.010
	4	160642.000	160642.020	-.020
	5	160609.560	160609.497	.063
	6	160569.912	160569.927	-.015
	7	160523.055	160523.013	.042
J=8→9	0	180784.264	180784.308	-.044
	1	180780.209	180780.189	.020
	2	180768.044	180768.027	.017
	3	180747.769	180747.699	.070
	4	180719.385	180719.328	.057
	5	180682.890	180682.845	.045
	6	180638.286	180638.283	.003
	7	180585.572	180585.666	-.094
	8	180524.748	180524.886	-.138



TABLEAU A 2
CH₃¹⁴NC
Etat excité v₈ = 1

	K	$\frac{K_L}{K}$	F calculée	F mesurée	F _c - F _M
J= 1→2	1	1	40424.599	40424.612	-.013
	1	1	40313.574	40313.630	-.056
	0	1	40366.721	40366.747*	-.026
	1	-1	40364.403	40364.430	-.027
J= 2→3	1	1	60636.601	60636.679	-.078
	1	1	60470.074	60470.145	-.071
	2	1	60556.492	60556.568	-.076
	0	1	60547.460	60547.451*	.009
	1	-1	60545.148	60545.088*	.060
	2	-1	60538.715	60538.745	-.030
J=3→4	1	1	80848.246	80848.304	-.058
	1	1	80626.229	80626.270	-.041
	2	1	80745.790	80745.924*	-.134
	3	1	80735.808	80735.930*	-.122
	0	1	80725.054	80725.022*	.032
	1	-1	80724.144	80724.112*	.032
	2	-1	80716.292	80716.248*	.044
	3	-1	80703.981	80703.970	.011
J=4→5	1	1	101059.414	101059.467	-.053
	1	1	100781.924	100781.967	-.043
	2	1	100938.346	100938.477*	-.131



	3	1	100922.376	100922.511*	-.135
	4	1	100908.337	100908.426*	-.089
	1	-1	100900.810	100900.746*	.064
	0	1	100898.455	100898.454*	.001
	2	-1	100892.159	100892.109*	.050
	3	-1	100877.353	100877.298	.055
	4	-1	100857.361	100857.297	.064
J=5→6	1	1	121269.988	121270.074	-.086
	1	1	120937.045	120937.096	-.051
	2	1	121134.974	121134.748*	.226
	3	1	121110.687	121110.840*	-.153
	4	1	121092.133	121092.226*	-.093
	1	-1	121074.562	121074.482*	.080
	5	1	121070.926	121070.936	-.010
	0	1	121066.613	121066.946*	-.333
	2	-1	121065.888	121065.762*	.126
	3	-1	121048.975	121048.856	.119
	4	-1	121025.497	121025.364	.133
	5	-1	120996.016	120995.898	.118
J=6→7	1	1	141479.847	141479.916	-.069
	1	1	141091.476	141091.494	-.018
	2	1	141336.489	141335.184*	1.305
	3	1	141301.091	141301.172*	-.081
	4	1	141277.089	141277.192*	-.103
	5	1	141251.171	141251.220	-.049
	1	-1	141244.818	141244.784*	.034
	2	-1	141237.053	141236.940*	.113
	0	1	141228.480	141229.888*	-1.408
	6	1	141220.675	141220.642	.033
	3	-1	141218.498	141218.366	.132



	4	-1	141191.814	141191.676	.138
	5	-1	141157.889	141157.770	.119
	6	-1	141117.104	141117.090	.014
	1	1	161688.872	161688.915	-.043
J=7→8	1	1	161245.102	161245.221	-.119
	2	1	161543.705	161539.848*	3.857
	3	1	161493.936	161493.753*	.183
	4	1	161463.400	161463.492*	-.092
	5	1	161432.228	161432.292	-.064
	1	-1	161410.995	161411.217*	-.222
	2	-1	161405.226	161405.178*	.048
	6	1	161396.444	161396.442	.002
	0	1	161383.008	161387.043*	-4.035
	3	-1	161385.572	161385.447	.125
	4	-1	161356.007	161355.918	.089
	7	1	161354.723	161354.646	.077
	5	-1	161317.858	161317.911	-.053
	6	-1	161271.690	161272.047	-.357
	7	-1	161217.788	161217.963	-.175
J=8→9	1	1	181896.945	181896.963	-.018
	1	1	181397.810	181397.901	-.091
	2	1	181757.437	181748.142*	9.295
	3	1	181689.571	181688.829*	.742
	4	1	181651.260	181651.233*	.027
	5	1	181614.211	181614.234	-.023
	6	1	181572.766	181573.167	-.401
	1	-1	181572.510	181573.167*	-.657
	2	-1	181569.978	181569.975	.003
	3	-1	181549.847	181549.659	.188
	0	1	181529.149	181538.535*	-9.386



J= 9→10

7	1	181525.039	181525.089	- 85 - -.050
4	-1	181517.775	181517.697	.078
5	-1	181475.648	181475.565	.083
8	1	181470.221	181470.303	-.082
6	-1	181424.274	181424.391	-.117
7	-1	181364.059	181361.472*	2.587
1	1	202103.946	202104.009	-.063
1	1	201549.483	201549.480	.003
2	1	201978.499	201959.565*	18.934
3	1	201888.344	201886.170*	2.174
4	1	201840.860	201840.393*	.467
5	1	201797.237	201797.064	.173
6	1	201749.712	201749.649	.063
1	-1	201728.780	201731.133*	-2.353
2	-1	201730.883	201731.133*	-.250
3	-1	201710.973	201711.039	-.066
7	1	201695.699	201695.610	.089
0	1	201665.854	201684.900*	-19.046
4	-1	201676.812	201676.806	.006
5	-1	201630.988	201631.041	-.053
6	-1	201574.609	201574.704	-.095
7	-1	201508.229	201508.602*	-.373
8	-1	201432.158	201433.044*	-.886



TABLEAU B 2
CH₃¹⁵NC
Etat excité v₈=1

	K	$\frac{K_t}{K}$	F calculée	F mesurée	F _c - F _M
J=1→2	1	1	40385.555	40385.636	-.081
	1	1	40272.508	40272.548	-.040
	0	1	40325.825	40325.870*	-.045
	1	-1	40324.366	40324.391	-.025
J=2→3	1	1	60578.036	60578.098	-.062
	1	1	60408.475	60408.513	-.038
	2	1	60499.800	60499.934*	-.134
	0	1	60484.006	60484.028*	-.022
	1	-1	60484.037	60484.028*	.009
	2	-1	60478.700	60478.708	-.008
J=4→5	1	1	100961.810	100961.868	-.058
	1	1	100679.256	100679.342	-.086
	2	1	100855.115	100854.324*	.791
	3	1	100829.706	100829.862*	-.156
	4	1	100812.119	100812.216*	-.097
	1	-1	100793.332	100793.346*	-.014
	2	-1	100788.383	100788.308*	.075
	0	1	100781.443	100782.330*	-.887
	3	-1	100775.845	100775.714	.131
	4	-1	100757.566	100757.476	.090
J=5→6	1	1	121152.866	121152.944	-.078



	1	1	120813.840	120813.926	-0.086
	2	1	121044.382	121040.888*	3.494
	3	1	121004.126	121003.984*	.142
	4	1	120979.767	120979.892*	-0.125
	5	1	120955.326	120955.408	-0.082
	1	-1	120940.946	120941.234*	-0.288
	2	-1	120938.263	120938.214*	.049
	3	-1	120924.844	120924.730	.114
	0	1	120916.915	120920.570*	-3.655
	4	-1	120903.887	120903.752	.135
	5	-1	120876.456	120876.282	.174
J=6+7	1	1	141343.210	141343.272	-0.062
	1	1	140947.733	140947.676	.057
	2	1	141243.601	141233.246*	10.355
	3	1	141183.171	141182.164*	1.007
	4	1	141150.264	141150.240*	.024
	5	1	141119.505	141119.640	-0.135
	6	1	141085.820	141086.031*	-0.211
	1	-1	141082.533	141083.906*	-1.373
	2	-1	141083.890	141083.906*	-0.016
	3	-1	141070.479	141070.430	.049
	0	1	141041.032	141051.664*	-10.632
	4	-1	141047.375	141047.240	.135
	5	-1	141016.270	141016.184	.086
	6	-1	140977.888	140977.884	.004
J= 7+8	1	1	161532.723	161532.819	-0.096
	1	1	161080.820	161080.929	-0.109
	2	1	161454.429	161429.736*	24.693
	3	1	161367.611	161364.501*	3.110
	4	1	161324.085	161323.629*	.456



	5	-1	161285.973	161286.012*	-.039
	2	-1	161224.556	161225.304*	-.748
	1	-1	161217.086	161220.468*	-3.382
	3	-1	161212.189	161212.371*	-.182
	7	1	161200.741	161200.875*	-.134
	4	-1	161187.560	161187.501	.059
	0	1	161151.902	161176.956	-25.054
	5	-1	161153.194	161153.160	.034
	6	-1	161110.174	161110.293	-.119
	7	-1	161059.041	161059.350	-.309
J= 8→9	1	1	181721.286	181721.253	.033
	1	1	181212.986	181212.939	.047
	2	1	181678.527	181628.286*	50.241
	4	1	181501.705	181499.844*	1.861
	5	1	181455.057	181454.622*	.435
	6	1	181407.486	181407.408	.078
	2	-1	181359.552	181361.472*	-1.920
	7	1	181355.398	181355.334	.064
	3	-1	181349.411	181349.994*	-.583
	4	-1	181323.968	181324.059	-.091
	0	1	181247.632	181298.010*	-50.378
	5	-1	181286.815	181286.814	.001
	6	-1	181239.496	181239.414	.082



TABLEAU A 3

 $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ ETAT EXCITE $V_8=1$

$$F_o = \frac{F_+ + F_-}{2}$$

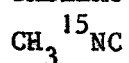
	K	F CALCULEE	F MESUREE	FC-FM
J=1→2	0	40369.103	40369.121	-.018
J=2→3	0	60553.361	60553.412	-.051
	1	60551.999	60552.009	-.010
J=3→4	0	80737.267	80737.287	-.020
	1	80735.451	80735.473	-.022
	2	80730.001	80730.021	-.020
J=4→5	0	100920.705	100920.717	-.012
	1	100918.434	100918.465	-.031
	2	100911.622	100911.628	-.006
	3	100900.268	100900.267	.001
J=5→6	0	121103.556	121103.585	-.029
	1	121100.831	121100.847	-.016
	2	121092.657	121092.661	-.004
	3	121079.032	121078.994	.038
	4	121059.958	121059.896	.062
J=6→7	0	141285.704	141285.705	-.001
	1	141282.525	141282.536	-.011
	2	141272.988	141272.978	.010
	3	141257.093	141257.066	.027
	4	141234.839	141234.793	.046
	5	141206.228	141206.159	.069
J=7→8	0	161467.031	161467.068	-.037
	1	161463.398	161463.445	-.047
	2	161452.498	161452.485	.013
	3	161434.332	161434.335	-.003



	4	161408.900	161408.869	.031
	5	161376.201	161376.180	.021
	6	161336.236	161336.278	-.042
J=8→9	0	181647.420	181647.432	-.012
	1	181643.333	181643.338	-.005
	3	181610.634	181610.604	.030
	4	181582.023	181581.946	.077
	6	181500.276	181500.327	-.051
J=9→10	0	201826.754	201826.744	.010
	1	201822.213	201822.232	-.019
	4	201754.090	201754.051	.039
	5	201713.217	201713.227	-.010
	6	201663.261	201663.325	-.064



TABLEAU B 3



ETAT EXCITE $V_8=1$

$$F_o = \frac{F_+ + F_-}{2}$$

	K	F CALCULEE	F MESUREE	FC-FM
J=1→2	0	40329.067	40329.092	-.025
J=2→3	0	60493.306	60493.305	.001
	1	60491.953	60491.981	-.028
J=4→5	0	100820.608	100820.605	.003
	1	100818.354	100818.327	.027
	2	100811.589	100811.604	-.015
	3	100800.315	100800.262	.053
J=5→6	0	120983.437	120983.435	.002
	1	120980.731	120980.729	.002
	2	120972.613	120972.609	.004
	3	120959.084	120959.053	.031
	4	120940.143	120940.069	.074
J=6→7	0	141145.559	141145.474	.085
	1	141142.402	141142.455	-.053
	2	141132.932	141133.035	-.103
	3	141117.148	141117.073	.075
	4	141095.051	141095.035	.016
	5	141066.639	141066.635	.004
J=7→8	0	161306.859	161306.868	-.009
	1	161303.251	161303.346	-.095
	2	161292.428	161292.485	-.057
	3	161274.389	161274.466	-.078
	4	161249.136	161249.191	-.057
	6	161176.979	161177.017	-.038
J=8→9	0	181467.218	181467.096	.122



	1	181463.159	181463.148	.011
	3	181430.689	181430.658	.031
	4	181402.278	181402.308	-.030
	5	181365.749	181365.733	.016
	6	181321.103	181321.074	.029

- 92 -



TABLEAU A 4

CH₃¹⁴NC - ETAT EXCITE $v_8 = 2$

	K	$\frac{K_t}{ K }$	F. Calculée	F. Mesurée	$F_M - F_C$
J= 1→2	0	0	40524.495	40524.557	.062
	1	0	40523.706	40523.782 *	.076
	1	2	40523.860	40523.782 *	-.078
	1	-2	40514.083	40514.059	-.023
	0	2	40520.007	40520.020	.012
J= 2→3	2	2	60789.830	60789.771	-.058
	2	2	60787.924	60788.022	.098
	1	2	60786.152	60786.137	-.015
	0	0	60785.246	60785.215	-.030
	1	0	60784.048	60784.012	-.035
	2	0	60780.479	60780.406 *	-.072
	0	2	60780.466	60780.406 *	-.060
	1	-2	60771.703	60771.725	.021
	2	-2	60759.662	60759.602	-.059
J= 3→4	2	2	81054.753	81054.692	-.061
	3	2	81052.041	81052.036	-.004
	2	2	81049.995	81050.054	.059
	1	2	81048.877	81048.867	-.009
	0	0	81044.207	81044.250	.043
	1	0	81042.582	81042.604	.021
	0	2	81041.469	81041.447	-.021
	2	0	81037.738	81037.795	.056
	3	0	81029.773	81029.859 *	.086
	1	-2	81030.015	81029.859 *	-.155
	2	-2	81014.279	81014.282	.002
	3	-2	80993.799	80993.733	-.065



J= 4→5	2	2	101321.078	101320.944	-.133
	3	2	101315.737	101315.721	-.016
	1	2	101312.172	101312.157	-.015
	2	2	101311.577	101311.608	.031
	4	2	101310.455	101310.432	-.023
	0	2	101303.190	101303.151	-.038
	0	0	101300.789	101300.922	.132
	1	0	101298.715	101298.825	.109
	2	0	101292.524	101292.618	.093
	1	-2	101289.242	101289.252	.010
	3	0	101282.316	101282.262	-.053
	2	-2	101270.086	101270.133	.047
	4	0	101268.310	101268.138	-.172
	3	-2	101245.245	101245.359	.113
	4	-2	101213.645	101213.607	-.038
J= 5→6	2	2	121589.139	121588.950	-.188
	3	2	121579.882	121579.778	-.104
	1	2	121576.173	121576.084	-.089
	4	2	121573.337	121573.286	-.051
	2	2	121572.548	121572.556	.008
	0	2	121565.801	121565.766	-.034
	5	2	121561.239	121561.138*	-.100
	0	0	121554.413	121554.678	.265
	1	0	121551.861	121552.098	.237
	1	-2	121549.602	121549.658	.055
	2	0	121544.232	121544.350	.118
	3	0	121531.614	121531.576	-.038
	2	-2	121527.305	121527.538	.173



	4	0	121514.202	121513.944	-.258
	3	-2	121498.667	121499.044	.377
	5	0	121492.402	121491.888	-.513
	4	-2	121462.559	121463.088	.529
	5	-2	121416.350	121416.410*	.059
J= 6→7	2	2	141859.264	141858.932	-.332
	3	2	141844.556	141844.460	-.096
	1	2	141841.010	141840.840	-.170
	4	2	141836.637	141836.490	-.146
	2	2	141832.785	141832.824	.038
	0	2	141829.466	141829.430	-.036
	5	2	141822.287	141822.110	-.176
	1	-2	141811.308	141811.408	.100
	0	0	141804.505	141804.826	.320
	1	0	141801.441	141801.686	.245
	6	2	141801.520	141801.686	.166
	2	0	141792.267	141792.430	.162
	2	-2	141786.393	141786.766	.373
	3	0	141777.042	141776.978	-.064
	4	0	141755.898	141755.374*	-.523
	5	0	141729.109	141728.230*	-.878
	4	-2	141714.798	141716.240*	1.442
	6	0	141697.309	141695.772*	-1.537
	5	-2	141665.658	141667.988*	2.330
J=7→8	2	2	162131.769	162131.331	-.438
	3	2	162109.835	162109.764*	-.071
	1	2	162106.807	162106.551*	-.256
	4	2	162100.413	162100.218	-.194



0	2	162094.344	162094.278	-.066
2	2	162092.167	162092.196	.028
5	2	162083.703	162083.493	-.210
1	-2	162074.563	162074.808	.245
6	2	162059.710	162059.478	-.231
0	0	162050.507	162051.048	.541
2	-2	162047.438	162048.135	.697
1	0	162046.891	162047.337	.446
2	0	162036.047	162036.339	.291
7	2	162028.432	162028.149	-.283
3	0	162017.986	162017.946	-.039
3	-2	162012.916	162014.298	1.382
4	0	161992.732	161992.125	-.606
4	-2	161970.876	161973.597	2.721
5	0	161960.338	161959.014	-1.324
5	-2	161920.972	161926.440	5.467
6	0	161920.926	161918.181	-2.744
6	-2	161861.693	161875.908	14.214
7	0	161874.839	161869.428	-5.410
7	-2	161758.938	161760.111*	1.172
J= 8→9	2	182406.958	182406.342	-.616
	3	182375.789	182375.892*	.103
	1	182373.680	182373.120*	-.559
	4	182364.717	182364.522*	-.195
	0	182360.585	182360.373*	-.211
	2	182350.572	182350.632	.060
	5	182345.528	182345.181	-.346
	1	182339.560	182339.850	.289
	6	182318.205	182317.788	-.417
	2	182310.754	182311.608	.853



0	0	182291.869	182292.471	.601
1	0	182287.657	182288.196	.539
7	2	182282.736	182282.262	-.474
3	-2	182274.450	182276.511	2.060
2	0	182275.003	182275.323	.319
3	0	182253.845	182253.795	-.050
8	2	182239.113	182238.624	-.489
4	-2	182231.288	182235.585	4.296
4	0	182224.055	182223.366	-.689
5	-2	182183.074	182192.172	9.097
5	0	182185.360	182183.583	-1.777
6	0	182137.131	182133.219	-3.911



TABLEAU B 4

CH₁₅ NC - ETAT EXCITE $v_8 = 2$

	K	$\frac{Kl_t}{K}$	F. Mesurée		K	$\frac{Kl_t}{K}$	F. Mesurée
J=1→2	0	0	40478.700	J= 5→6	2	2	121456.684
	1	2	40478.021		3	2	121444.886
	1	0	40478.021		1	2	121441.014
	0	2	40474.201		4	2	121438.004
	1	-2	40468.262		2	2	121435.004
J= 2→3	2	2	60721.636		0	2	121430.358
	2	2	60719.250		5	2	121425.488
	1	2	60717.726		1	-2	121413.576
	0	0	60716.138		0	0	121412.210
	1	0	60715.022		1	0	121409.942
	0	2	60711.845		2	0	121403.060
	2	0	60711.845		3	0	121391.704
	1	-2	60703.004		2	-2	121390.452
	2	-2	60690.955		4	0	121376.022
J= 4→5	2	2	101209.364		3	-2	121360.852
	3	2	101202.546		5	0	121356.262
	1	2	101198.878		4	-2	121324.084
	4	2	101196.966		5	-2	121279.504
	2	2	101196.966	J= 6→7	2	2	141706.992
	0	2	101189.794		3	2	141688.280
	0	0	101183.634		1	2	141684.234
	1	0	101181.778		4	2	141679.938
	2	0	101176.226		2	2	141672.330
	1	-2	101175.392		0	2	141672.330
	3	0	101166.776		5	2	141665.094
	2	-2	101155.846		1	-2	141653.270
	4	0	101154.072		6	2	141643.628
	3	-2	101130.556		0	0	141636.438
	4	-2	101099.374		1	0	141633.726

	2	-2	141627.164		7	0	161706.360
	2	0	141625.404	J= 8→9	2	2	182217.876
	3	0	141611.952		3	2	182179.275
	3	-2	141593.282		1	2	182174.193
	4	0	141593.282		4	2	182167.251
	5	0	141569.590		0	2	182161.005
	4	-2	141551.424		5	2	182147.064
	6	0	141541.576		2	2	182144.232
	5	-2	141500.850		1	-2	182138.277
	6	-2	141440.078		6	2	182118.807
J= 7→8	2	2	161960.631		2	-2	182106.789
	3	2	161933.109		0	0	182068.902
	1	2	161928.711		3	-2	182068.902
	4	2	161923.029		1	0	182065.167
	0	2	161915.859		2	0	182054.187
	2	2	161908.872		3	0	182035.818
	5	2	161905.611		4	-2	182015.541
	1	-2	161894.871		4	0	182010.429
	6	2	161880.708		5	0	181978.017
	2	-2	161865.843		5	-2	181954.734
	0	0	161855.646		6	0	181939.308
	1	0	161852.367				
	7	2	161848.515				
	2	0	161842.875				
	3	-2	161828.364				
	3	0	161826.921				
	4	0	161804.937				
	4	-2	161781.942				
	5	0	161777.118				
	6	0	161744.067				
	5	-2	161725.878				

BUS
LILLE

TABLEAU A 5
 $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ - ETAT EXCITE $v_8 = 3$

	$ K $	$\frac{Kl_t}{ K }$	F. Calculée	F. Mesurée	$F_M - F_c$
J=1→2	0	3	40667.714	40667.701	-.012
J=2→3	1	1	61186.573	61186.630	.057
	1	1	60851.204	60851.297	.092
	1	-1	61005.987	61005.693*	-.294
	2	-1	61003.721	61003.738	.016
	0	3	61001.767	61001.684	-.082
	0	1	60999.270	60998.590*	-.680
	1	-3	60989.453	60989.464	.011
J=3→4	1	1	81580.683	81580.713	.029
	1	1	81133.622	81133.652	.029
	3	1	81370.517	81371.414*	.897
	3	3	81361.650	81361.658	.007
	2	3	81356.985	81356.395	-.590
	1	3	81348.468	81348.407	-.061
	0	3	81336.054	81335.961	-.093
	2	-1	81330.117	81329.877*	-.240
	1	-1	81329.865	81329.121*	-.744
	1	-3	81319.699	81319.637	-.061
	0	1	81310.970	81309.879*	-1.090
	2	-3	81299.340	81299.258	-.081
J= 4→5	1	1	101973.582	101973.582	.000
	1	1	101414.913	101414.884	-.028
	2	1	101779.774	101779.394*	-.379
	3	1	101727.120	101728.606*	1.485

	3	3	101702.410	101702.410	.000
	4	1	101699.778	101700.670*	-.891
	2	3	101696.649	101696.622	-.026
	1	3	101686.082	101686.166	.084
	0	3	101670.653	101670.626	-.027
	1	-3	101650.311	101650.380	.069
	2	-1	101649.513	101648.746*	-.766
	3	-1	101643.432	101642.792*	-.639
	1	-1	101643.941	101642.792*	-1.149
	4	-1	101630.233	101630.340	.106
	2	-3	101624.978	101625.064	.086
	0	1	101604.359	101604.754*	.394
	3	-3	101594.558	101594.600	.042
J=5→6	1	1	122364.969	122364.872	-.096
	1	1	121694.794	121694.712	-.082
	2	1	122179.625	122171.322*	-8.303
	3	1	122093.019	122094.502*	1.482
	4	1	122052.452	122053.910 *	1.459
	4	3	122044.489	122044.606	.117
	3	3	122043.399	122043.398	-.001
	5	3	122039.893	122039.906	.013
	2	3	122036.590	122036.540	-.049
	1	3	122024.025	122023.976	-.049
	5	1	122019.394	122020.368 *	.973
	0	3	122005.641	122005.584	-.057
	1	-3	121981.378	121981.288	-.090
	2	-1	121960.169	121958.686 *	-1.483
	3	-1	121956.639	121955.746 *	-.892
	2	-3	121951.149	121951.124	-.025
	1	-1	121945.781	121944.222 *	-1.558



J= 6→7

4	-1	121942.979	121942.656*	-.322
5	-1	121921.869	121922.116	.247
3	-3	121914.841	121914.890	.048
0	1	121874.893	121883.028*	8.134
4	-3	121872.304	121872.320*	.019
1	1	142754.542	142754.336	-.205
1	1	141972.987	141972.740	-.247
2	1	142603.350	142573.614*	-29.736
3	1	142470.053	142469.704*	-.347
4	1	142412.041	142413.694*	1.653
4	3	142385.806	142385.904	.093
3	3	142384.663	142384.640	-.022
5	3	142380.329	142380.376	.047
2	3	142376.860	142376.830	-.030
5	1	142368.177	142369.608*	1.431
6	3	142368.262	142368.284	.022
1	3	142362.361	142362.344	-.017
0	3	142341.093	142341.040	-.053
1	-3	142312.991	142312.922	-.068
2	-3	142277.958	142277.922	-.035
3	-1	142261.425	142259.868*	-1.556
2	-1	142260.356	142258.422*	-1.933
4	-1	142248.487	142247.622*	-.865
3	-3	142235.869	142235.940	.070
1	-1	142232.961	142232.928*	-.032
5	-1	142225.743	142225.654*	-.088
6	-1	142195.105	142195.492*	.387
4	-3	142186.559	142186.572*	.012
0	1	142118.046	142147.346*	29.300
5	-3	142129.801	142130.606*	.805



J= 7→8

1	1	163142.002	163141.515 *	-.456
1	1	162249.213	162248.829 *	-.323
2	1	163054.870	162981.135 *	-73.734
3	1	162860.049	162853.758 *	-6.291
4	1	162779.679	162780.435 *	.755
4	3	162727.381	162727.497	.115
3	3	162726.243	162726.296	.052
5	1	162722.573	162724.158 *	1.584
5	3	162720.970	162721.092	.122
2	3	162717.514	162717.540	.026
6	3	162707.042	162707.157 *	.115
1	3	162701.153	162701.154	.000
7	3	162685.623	162685.641	.017
0	3	162677.084	162677.085	.001
6	1	162670.472	162671.757 *	1.285
1	-3	162645.236	162645.171	-.064
7	1	162617.278	162617.688 *	.410
2	-3	162605.506	162605.529	.022
3	-3	162557.762	162557.904	.142
3	-1	162556.403	162554.442 *	-1.961
2	-1	162548.350	162546.978 *	-1.371
4	-1	162545.568	162544.149 *	-1.419
5	-1	162522.055	162521.490 *	-.565
1	-1	162503.071	162508.629 *	5.558
4	-3	162501.824	162501.885	.060
6	-1	162488.649	162489.498	.849
0	1	162329.316	162402.246 *	72.929

J= 8→9

1	1	183527.050	183526.203 *	-.846
1	1	182523.193	182522.796 *	-.397
2	1	183538.078	183388.599 *	- 149.478
3	1	183264.822	183244.974 *	-19.847



4	1	183156.494	183153.897 *	-2.596
5	1	183083.368	183084.165 *	.796
4	3	183069.249	183069.180 *	-.069
3	3	183068.183	183068.284 *	.100
5	3	183061.843	183061.926	.082
2	3	183058.601	183058.647	.046
6	3	183045.999	183046.065	.066
1	3	183040.463	183040.449	-.013
7	3	183021.744	183021.144 *	-.599
6	1	183019.478	183021.144 *	1.665
0	3	183013.686	183013.650	-.036
8	3	182989.102	182988.858	-.243
1	-3	182978.200	182978.175	-.024
7	1	182956.157	182956.527 *	.370
2	-3	182933.896	182933.898	.001
3	-3	182880.638	182880.516	-.121
3	-1	182840.198	182838.549 *	-1.649
4	-1	182833.038	182831.463 *	-1.574
2	-1	182822.440	182823.831 *	1.390
5	-1	182809.744	182808.912 *	-.832
1	-1	182753.715	182772.264 *	18.548
6	-1	182774.209	182772.264 *	-1.944
0	1	182504.233	182652.243 *	148.009



TABLEAU B 5
CH₃¹⁵NC - ETAT EXCITE $v_8 = 3$

	K	$\frac{Kl_t}{ K }$	F. Calculée	F. Mesurée	F _M -F _C
J=1→2	0	1	40618.016	40617.005*	-1.010
	0	3	40616.084	40616.084	.000
J= 4→5	1	1	101849.439	101849.414	-.024
	1	1	101280.633	101280.574	-.059
	2	1	101740.842	101725.702*	-15.140
	3	1	101638.063	101642.944*	4.880
	4	1	101591.957	101595.780*	3.823
	4	3	101575.136	101575.218	.081
	3	3	101574.246	101574.250	.003
	2	3	101568.510	101568.506	-.004
	1	3	101557.951	101557.942	-.009
	0	3	101542.437	101542.440	.003
	1	-3	101521.970	101521.990	.019
	3	-1	101506.195	101504.350*	-1.844
	4	-1	101501.898	101502.058	.159
	2	-3	101496.489	101496.470*	-.019
	2	-1	101500.380	101496.470*	-3.910
	1	-1	101475.251	101470.108*	-5.143
	3	-3	101465.927	101466.022	.095
	0	1	101385.025	101400.094*	15.069
J= 5→6	1	1	122215.239	122215.206	-.033
	1	1	121533.019	121533.008	-.010
	2	1	122181.537	122114.560*	-66.976
	3	1	122010.114	122011.118*	1.004



	4	1	121938.809	121944.480 *	5.671
	5	1	121888.697	121892.646 *	3.948
	4	3	121891.183	121891.162	-.021
	3	3	121890.198	121890.218	.019
	5	3	121886.407	121886.362	-.044
	2	3	121883.405	121883.380	-.024
	1	3	121870.830	121870.824	-.006
	0	3	121852.318	121852.322	.004
	1	-3	121827.871	121827.816	-.055
	2	-3	121797.418	121797.396	-.021
	4	-1	121778.522	121776.754 *	-1.767
	3	-1	121778.993	121774.838 *	-4.154
	5	-1	121768.040	121768.198	.158
	3	-3	121760.878	121760.946	.067
	2	-1	121764.109	121758.324 *	-5.784
	4	-3	121718.160	121718.388	.227
	1	-1	121718.009	121716.882 *	-1.127
	0	1	121561.669	121628.558 *	66.888
J= 6→7	1	1	142578.816	142578.730	-.086
	1	1	141783.370	141783.304	-.065
	2	1	142672.484	142501.038 *	-171.446
	3	1	142406.298	142389.730 *	-16.567
	4	1	142301.117	142305.228 *	4.111
	5	1	142231.706	142237.538 *	5.832
	4	3	142207.781	142207.860 *	.079
	3	3	142206.746	142206.823 *	.076
	5	3	142202.102	142202.052	-.050
	2	3	142198.943	142198.962	.018
	6	3	142189.748	142189.568	-.179
	1	3	142184.406	142184.376	-.030

BUS
JULIE

J= 7→8

6	1	142172.965	142176.704 *	3.738
0	3	142162.952	142162.896	-.056
1	-3	142134.588	142134.532	-.055
2	-3	142099.229	142099.146	-.082
3	-3	142056.786	142056.806	.020
4	-1	142042.238	142038.346 *	-3.892
5	-1	142034.231	142033.028 *	-1.203
3	-1	142036.339	142030.384 *	-5.954
6	-1	142016.005	142016.332 *	.326
4	-3	142007.152	142007.138	-.013
2	-1	142008.091	142003.892 *	-4.199
1	-1	141932.361	141948.804 *	16.443
1	1	162939.804	162939.558 *	-.245
1	1	162031.351	162031.443 *	.092
2	1	163221.881	162880.410 *	-341.470
3	1	162830.550	162772.566 *	-57.984
4	1	162681.399	162675.438 *	-5.960
5	1	162587.664	162592.545	4.881
4	3	162525.016	162524.973	-.043
3	3	162523.984	162524.135 *	.150
5	3	162518.387	162518.376	-.010
6	1	162511.935	162517.215 *	5.280
2	3	162515.229	162515.403	.174
6	3	162504.137	162504.081	-.056
1	3	162498.790	162498.987	.197
7	3	162482.303	162482.031	-.272
0	3	162474.460	162474.438	-.022
7	1	162441.726	162444.033 *	2.307
1	-3	162442.250	162442.158	-.091
2	-3	162402.064	162402.081	.017

885
LILLE

	3	-3	162353.802	162353.685	-0.117
	4	-3	162297.346	162297.207	-0.139
	4	-1	162290.939	162285.714 *	-5.225
	5	-1	162287.346	162284.850 *	-2.496
	6	-1	162270.388	162274.041 *	3.653
	3	-1	162275.710	162270.858 *	-4.852
	2	-1	162229.104	162235.032 *	5.928
	1	-1	162113.669	162161.097 *	47.427
J=8-9	1	1	183297.838	183297.393 *	-0.445
	2	1	183837.839	183252.003 *	-585.836
	3	1	183286.765	183154.182 *	-132.583
	4	1	183082.147	183050.754 *	-31.393
	4	3	182842.975	182843.331 *	0.356
	3	3	182842.005	182840.709 *	-1.295
	5	3	182835.338	182835.522	0.183
	2	3	182832.361	182832.513	0.152
	6	3	182819.142	182819.145	0.003
	1	3	182814.090	182814.123	0.033
	7	3	182794.424	182794.005 *	-0.419
	0	3	182786.961	182787.102	0.141
	7	1	182776.004	182778.432 *	2.428
	8	3	182761.220	182760.576 *	-0.643
	1	-3	182750.986	182750.967	-0.018
	2	-3	182706.061	182705.946	-0.115
	4	-3	182588.907	182588.550	-0.356
	4	-1	182522.536	182518.611 *	-3.925
	3	-1	182494.607	182497.371 *	2.763
	2	-1	182423.953	182455.095 *	31.142
	1	-1	182257.343	182389.815 *	132.472

853
1111

TABLEAU A 6

 $\text{CH}_3^{14}\text{NC}$ ETAT EXCITE $v_8 = 4$

	$ K $	$\frac{K \ell_t}{K}$	F Calculée	F. Mesurée	$F_M - F_C$
J=4→5	1	-2	102065.293	102066.712	1.418
	3	0	102039.714	102039.758	.044
J= 5→6	2	2	122540.102	122540.946	.843
	3	2	122514.220	122514.918 *	.697
	1	2	122512.785	122512.778 *	-.007
	5	4	122506.702	122506.796 *	.094
	4	2	122506.348	122506.796 *	.448
	4	4	122503.866	122503.786	-.079
	0	2	122503.047	122502.804 *	-.242
	3	4	122495.275	122495.242	-.033
	5	2	122492.689	122492.966 *	.277
	2	2	122492.803	122492.966 *	.163
	1	-2	122485.706	122486.522	.816
	2	4	122481.066	122480.954	-.112
	2	-2	122463.704	122463.110	-.594
	1	4	122460.977	122460.798	-.178
	0	0	122448.584	122447.916	-.668
	1	0	122446.460	122445.814	-.646
	2	0	122440.189	122439.792	-.396
	0	4	122435.096	122435.026	-.070
	3	0	122429.990	122430.018	.028
J= 6→7	2	2	142979.695	142980.670	.974
	3	2	142938.447	142939.648 *	1.201



1	2	142938.664	142938.104 *	-.560
4	2	142928.564	142929.454 *	.889
0	2	142928.624	142928.012 *	-.611
5	4	142924.784	142924.712	-.071
4	4	142921.546	142921.348 *	-.198
6	4	142921.372	142921.348 *	-.024
5	2	142912.045	142912.730 *	.684
1	-2	142912.819	142912.730 *	-.089
1	-2	142910.105	142910.986 *	.880
3	4	142911.600	142910.986 *	-.614
2	2	142904.099	142903.970	-.129
2	4	142895.106	142894.920	-.185
6	2	142889.122	142889.484	.362
2	-2	142886.738	142885.414	-1.325
1	4	142871.757	142871.732	-.024
3	-2	142853.589	142851.602	-1.986
0	4	142841.659	142841.664	.004
0	0	142834.368	142833.330	-1.038
1	0	142831.686	142830.520	-1.165
2	0	142823.731	142823.086	-.644
3	0	142810.676	142810.734	.058
4	-2	142810.278	142808.196	-2.081
1	-4	142804.755	142804.678	-.077
4	0	142792.988	142793.746	.758
5	0	142771.519	142773.212	1.692
2	-4	142760.992	142760.984	-.008
6	0	142748.022	142750.000 *	1.977
5	-2	142752.759	142750.000 *	-2.759
J= 7→8	2	163426.728	163427.649	.921
	3	163365.046	163367.307 *	2.261



1	2	163367.784	163365.948 *	-1.836
0	2	163358.046	163356.642 *	-1.403
4	2	163352.834	163354.203 *	1.369
5	4	163342.997	163342.674	-.322
6	4	163339.011	163339.221 *	.210
4	4	163339.390	163339.221 *	-.169
1	-2	163342.237	163339.221 *	-3.015
1	-2	163339.135	163337.850	-1.285
5	2	163333.187	163334.220	1.033
3	4	163328.124	163327.707 *	-.417
7	4	163327.460	163327.707 *	.247
2	2	163313.479	163312.929 *	-.549
2	-2	163315.457	163312.929 *	-2.528
2	4	163309.381	163309.110	-.271
1	4	163282.814	163282.092	-.721
3	-2	163281.835	163278.114	-3.721
0	4	163248.543	163248.339	-.204
4	-2	163238.749	163234.653	-4.096
0	0	163209.919	163208.451	-1.467
1	0	163206.584	163205.265	-1.319
2	0	163196.652	163195.881	-.771
3	0	163180.211	163180.374	.163
4	0	163157.568	163158.963	1.395
2	-4	163156.640	163156.701	.061
2	2	183882.222	183882.606	.384
3	2	183794.341	183798.402 *	4.061
1	2	183800.587	183795.840 *	-4.747
0	2	183791.840	183788.211 *	-3.628
4	2	183779.435	183781.695 *	2.259
5	4	183761.354	183760.908	-.446



5	2	183756.356	183757.329		.972
4	4	183757.416	183757.329	*	-.086
6	4	183756.760	183757.329	*	.569
7	4	183743.662	183745.068	*	1.406
3	4	183744.869	183745.068	*	.198
6	2	183725.325	183726.540		1.215
2	4	183723.921	183723.525		-.396
2	2	183720.672	183720.069		-.602
3	-2	183718.238	183711.018		-7.219
4	-2	183677.920	183669.705		-8.214
0	4	183655.789	183655.404		-.384
8	2	183639.191	183638.604		-.587
0	0	183573.819	183572.433		-1.386
1	0	183569.725	183568.488		-1.237
2	0	183557.484	183557.148		-.335
2	-4	183552.762	183552.741		-.021
3	0	183537.052	183537.966		.913



CH₃¹⁵NC

ETAT EXCITE $V_8 = 4$

TABLEAU B5

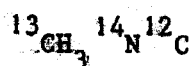
Transition	K	$\frac{K_t}{ K }$	Fréquence mesurée	transition	K	$\frac{K_t}{ K }$	Fréquence mesurée
J = 4→5	4	4	101 943,200 101 924,400 101 859,0	J = 6→7	2	2	142802,648 142 752,222 142 745,174 142 740,616 142 734,142
J = 5→6	2	2	122 386 122 383,648 122 351,098 122 346,638 122 342,288		5	4	142 725,620
	5	4	122 335,656		4	4	142 722,488
	4	4	122 332,694		3	4	142 714,850 142 712,794
	3	4	122 327,540 122 324,280 122 320,626 122 318,122		2	4	142 702,336 142 698,042 142 696,294 142 685,504 142 680
	2	4	122 317,040 122 310,086 122 292,014 122 290,518 122 289,558 122 264,134		0	4	142 673,532 142 672,360 142 647,640 142 642,868
	0	0	122 262,576		0	0	142 610,844
	1	0	122 261,274		1	0	142 609,220 142 605,950
	2	0	122 257,648 122 251,452		2	0	142 604,596 142 600,626 142 597,054
	3	0	122 243,276		3	0	142 586,888 142 562,080 142 559,238
	0	4	122 232,790				
	4	0	122 216,508 122 194,816 122 171,302 122 149,9	J = 7→8	2	2	163 261,116 163 145,349 163 121,277
					5	4	163 115,811
					4	4	163 112,880



Transition	K	$\frac{K_{\ell t}}{ K }$	Fréquence mesurée
	3	4	163 101,837
			163 099,776
			163 092
	2	4	163 086,6
			163 084,050
			163 082,61
			163 071,3
			163 056,6
			163 055,1
			163 021,980
	0	4	162 991,335
			162 946,503
	0	0	162 944,616



TABLEAU A 7

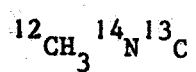


ETAT FONDAMENTAL

	K	F CALCULEE	F MESUREE	FC-FM
J=5→6	0	117255.865	117255.892	-.027
	1	117253.288	117253.284	.004
	2	117245.555	117245.582	-.027
	3	117232.667	117232.688	-.021
	4	117214.624	117214.652	-.028
J=6→7	0	136796.889	136796.916	-.027
	1	136793.881	136793.880	.001
	2	136784.860	136784.830	.030
	3	136769.824	136769.760	.064
	4	136748.775	136748.724	.051
J=7→8	0	175876.585	175876.506	.079
	1	175872.719	175872.717	.002
	2	175861.120	175861.224	-.104
	3	175841.788	175841.805	-.017
	4	175814.724	175814.790	-.066
	5	175779.927	175779.750	.177
	6	175737.398	175737.495	-.097



TABLEAU A 8

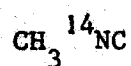


ETAT FONDAMENTAL

	K	F CALCULEE	F MESUREE	FC-FM
J=5→6	0	116346.784	116346.860	-.076
	1	116344.179	116344.084	.095
	2	116336.366	116336.370	-.004
	3	116323.343	116323.360	-.017
	4	116305.110	116305.108	.002
J=6→7	0	135736.313	135736.334	-.021
	1	135733.274	135733.236	.038
	2	135724.158	135724.116	.042
	3	135708.965	135709.076	-.111
	4	135687.694	135687.642	.052

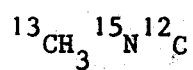


TABLEAU A 9

ETAT EXCITE $V_v=1$

	K	F CALCULEE	F MESUREE	FC-FM
J=4→5	0	99927.149	99927.244	-.095
	1	99924.896	99924.810	.086
	2	99918.138	99918.102	.036
	3	99906.873	99906.944	-.071
J=5→6	0	119911.335	119911.328	.007
	1	119908.632	119908.618	.014
	2	119900.522	119900.498	.024
	3	119887.005	119886.956	.049
	4	119868.081	119868.302	-.221
J=6→7	0	139894.844	139894.798	.046
	1	139891.690	139891.634	.056
	2	139882.228	139882.196	.032
	3	139866.458	139866.414	.044
	4	139844.380	139844.562	-.182
	5	139815.995	139815.896	.099
	6	139781.301	139781.188	.113
J=7→8	0	179859.374	179859.318	.056
	1	179855.319	179855.271	.048
	2	179843.153	179843.184	-.031
	3	179822.878	179822.898	-.020
	4	179794.492	179794.638	-.146
	5	179757.996	179758.002	-.006
	6	179713.390	179713.344	.046

BUS
LILLE

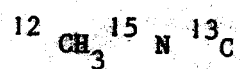


ETAT FONDAMENTAL

TABLEAU B 7

Transition	K	Fréquences mesurées
J = 6→7	0	136 650,664
	1	136 647,740
	2	136 638,826
	3	136 623,894
	4	136 602,942





ETAT FONDAMENTAL

T A B L E A U B8

Transition	K	Fréquences mesurées
J = 6→7	0	135 656,268
	1	135 653,288
	2	135 644,188
	3	135 629,188
	4	135 618,046
	5	135 580,944
	6	135 547,768



TABLEAU B 9
 $\text{CH}_3^{15}\text{NC}$
 ETAT EXCITE $V_4 = 1$

	K	F CALCULEE	F MESUREE	FC-FM
J=4→5	0	99842.108	99842.072	.036
J=5→6	0	119809.274	119809.340	-.066
	1	119806.578	119806.584	-.006
	2	119798.492	119798.462	.030
	3	119785.015	119784.970	.045
	4	119766.147	119766.200	-.133
	5	119741.889	119741.814	.075
J=6→7	0	139775.755	139775.688	.067
	1	139772.610	139772.666	-.056
	2	139763.176	139763.106	.070
	3	139747.453	139747.422	.031
	4	139725.441	139725.612	-.171
	5	139697.139	139697.058	.081



RAIES NON IDENTIFIEES

T A B L E A U A10

60 624,453	140 417,218
99 875,482	140 448,828
120 308,292	140 463,020
120 310,292	140 467,692
120 314,880	140 477,396
120 379,058	140 479,942
120 380,714	140 484,940
120 385,894	142 327,082
120 398,446	162 171,411
120 402,152	162 366,162
120 403,748	181 182,864
120 404,286	181 351,395
120 410,572	181 525,089
120 412,772	181 716
120 416,578	182 082,282
120 416,884	182 866,227
120 420,046	183 309,705.
136 121,260	
136 127,764	
136 135,270	
136 164,972	
140 202,566	
140 234,056	
140 298,200	
140 315,478	
140 323,602	
140 329,258	
140 344,210	
140 347,974	
140 358,186	
140 360,552	
140 365,478	
140 380,500	



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

- { 1 } G. AMAT & H.H. NIELSEN
Jl chem. Phys., 29, 665 (1958)
- { 2 } S. MAES
Cahiers Phys., 14, 125 (1960)
- { 3 } S.K. KURTZ
Thèse, Université d'Etat de l'Ohio, Colombus, Ohio (1960)
- { 4 } G. TARRAGO
Cahiers Phys. N° 176, 177, 150 (1965)
- { 5 } B.T. DARLING & D.M. DENNISSON
Phys. Rev. 57, 128 (1940)
- { 6 } R. WERTHEIMER
Séminaire LILLE (1973)
- { 7 } G. AMAT, H.H. NIELSEN & G. TARRAGO
Monographie, Marcel Dekker, Inc. New York (1969)
- { 8 } G. AMAT
Cr. Ac. Sc. 250, 439 (1960)
- { 9 } G. TARRAGO
Communication privée (1972)
- { 10 } S.N.GOSH, R. TRAMBARVLO, W.CORDY
J. Chem. Phys. 21, 308 (1953)
- { 11 } R.L. WILLIAMS
J. Chem. Phys. 25, 656 (1956)
- { 12 } M.K.KEMP, J.M.POCHAM, W.H.FLYGARE
Journal of Physical Chemistry 71, 765 (1967)
- { 13 } A. BAUER & M.BOGEY
Cr. Ac. Sc. 2713, 892 (1970)
- { 14 } A. BAUER, M. BOGEY, & S. MAES
Journal de Physique, 32, 763 (1971)
- { 15 } A. BAUER
Thèse 3ème cycle Lille (1964)
- { 16 } M.L. GRENIER-BESSON & G. AMAT
J. Mol. Spectroscopy 8, 22 (1962)
- { 17 } A. BAUER
J. Mol. Spectroscopy 40, 183 (1971)
- { 18 } G. TARRAGO
J. Mol. Spectroscopy 34, 23 (1970)

- {19} H.H. NIELSEN
J. Phys. Rad 15, 601 (1954)
- {20} M. GODON
Rapport D.E.A. Lille (1971)
- {21} C.C. COSTAIN
Jl. Chem. Phys. 29, 864 (1958)
- {22} M. BOGEY
Rapport D.E.A. Lille (1970)
- {23} A. BAUER
Communication privée (1973)
- {24} R.L. WILLIAMS
Jl. Chem. Phys 25, 656 (1956)
- {25} L.F. THOMAS, J.S. HEEKS & J. SHERIDAN
Archives Sciences Genève 10, 180 (1957)

