

N° d'ordre : 631

50376  
1984  
203

50376.  
1984.  
203.

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

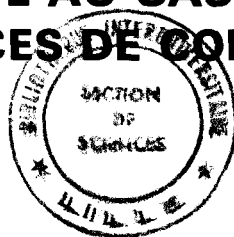
pour obtenir le titre de

**DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

Edmond WILLEMOT

## **HAMILTONIEN DE ROTATION - VIBRATION DES ROTATEURS ASYMETRIQUES ADAPTE AU CAS DES TRES FORTES RESONANCES DE CORIOLIS**



**Application à l'identification des spectres d'absorption microonde et infrarouge et d'émission submillimétrique des états vibrationnels excités  $\nu_7$  et  $\nu_9$  des substitutions isotopiques  $H^{12} COOH$  et  $D^{12} COOH$  de la molécule d'acide formique.**

Soutenue le 27 septembre 1984 devant la Commission d'Examen

Président :	M.	R. WERTHEIMER	Professeur Université de Lille I
Rapporteur :	M.	J. BELLET	Professeur Université de Lille I
Rapporteur :	M.	J. DEMAISON	Maître de Recherche C.N.R.S.
Rapporteur :	M.	J. MORET - BAILLY	Professeur Université de Dijon
Rapporteur :	M.	G. GRANER	Directeur de Recherche C.N.R.S.
Rapporteur :	M.	M. WINNEWISSER	Professeur Université de Giessen (R.F.A.)
Examineur :	M.	G. TURRELL	Professeur Université de Lille I
Membre invité :	Mme	B. WINNEWISSER	Université de Giessen (R.F.A.)

**U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE**

A ma mère.

et à ceux qui me sont chers.

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, associé au C.N.R.S., de l'Université de Lille I actuellement dirigé par Monsieur le Professeur MACKÉ.

Le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne a été créé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui en a assuré la direction jusqu'à l'année dernière. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude pour avoir su me donner le goût de la Recherche Scientifique lorsque j'étais jeune étudiant, et pour le soutien et l'aide clairvoyante qu'il m'a apportés à l'occasion de ce travail.

Chercheur débutant, j'ai été accueilli au sein de l'équipe dirigée par Monsieur le Professeur BELLET qui a assuré la direction de ce travail, je profite de cette occasion pour l'assurer de ma plus vive reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a manifesté, et pour les conseils et encouragements qu'il a su me prodiguer.

Je tiens également à exprimer mes meilleurs remerciements à Monsieur le Docteur DEMAISON, Maître de Recherche au C.N.R.S. pour l'aide amicale et compétente qu'il m'a donnée lors de la rédaction de ce mémoire, et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être rapporteur de ce travail.

J'associe également à mes remerciements Messieurs les Professeurs MORET-BAILLY et WINNEWISSER ainsi que Monsieur le Docteur GRANER, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail, et pour l'honneur qu'ils me font comme rapporteurs de cette thèse.

Monsieur le Professeur TURRELL a accepté de se joindre au jury comme examinateur de cette étude. Qu'il trouve ici également l'expression de mes remerciements.

Je ne puis oublier l'aide compétente et bienveillante apportée par Madame WINNEWISSER pour la traduction de ce mémoire. Qu'elle trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

J'associe également mes remerciements à tous mes collègues et amis du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de Lille, et tout particulièrement Monsieur DANGOISSE pour l'aide amicale dont il a toujours fait preuve au cours de ce travail.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à l'excellent travail de dactylographie et de graphisme respectivement effectué par Mesdames PARSY, BOEREZ et TAHON et par Monsieur RAFFAUD.

Il me reste à associer à mes remerciements l'ensemble de la communauté de l'U.E.R. de Physique Fondamentale pour les diverses aides techniques dont j'ai bénéficié.

... La dernière démarche de la Raison est de reconnaître qu'il y a une infinité de choses qui la surpassent: elle n'est que faible si elle ne va jusqu'à connaître cela...

Blaise PASCAL  
Pensées. IV. 267.



# SOMMAIRE

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>SECTION I : ETUDE THEORIQUE</u>	
<u>INTRODUCTION</u>	7
<u>CHAPITRE 1 : L'HAMILTONIEN DE ROTATION - VIBRATION</u>	9
1.1. : PROBLEME EN MECANIQUE CLASSIQUE	9
1.1.1. : Hypothèses fondamentales	9
1.1.2. : Etude du problème vibrationnel	10
1.1.3. : Etude du problème rotationnel	11
1.2. : L'OPERATEUR HAMILTONIEN EN MECANIQUE QUANTIQUE	13
1.2.1. : Forme générale de l'hamiltonien de départ	13
1.2.2. : Développement de l'hamiltonien de rotation- vibration de départ	14
<u>CHAPITRE 2 : TRANSFORMATION DE REDUCTION DE L'HAMIL-     TONIEN DE ROTATION-VIBRATION D'UN ROTA-     TEUR ASYMETRIQUE</u>	17
2.1. : ETATS D'ENERGIE DE ROTATION-VIBRATION D'UN ROTATEUR ASY- METRIQUE RIGIDE	18
2.2. : LES TRANSFORMATIONS DE CONTACT VIBRATIONNELLES	20
2.2.1. : Hypothèse de départ et généralités	20
2.2.2. : Développement au 2ème ordre de l'hamiltonien transformé	23
2.3. : LA TRANSFORMATION DE CONTACT ROTATIONNELLE DE WATSON	28
2.3.1. : Notations et rappels	28
2.3.2. : L'hamiltonien de rotation sous la forme stan- dard (dite de KIVELSON et WILSON)	29
2.3.3. : La transformation de contact rotationnelle de WATSON	30

<u>CHAPITRE 3</u> :	LES RESONANCES	35
3.1.	: GENERALITES SUR LES RESONANCES	35
3.2.	: LES RESONANCES VIBRATIONNELLES	36
3.3.	: LES RESONANCES VIBRO-ROTATIONNELLES	37
<u>CHAPITRE 4</u> :	TRANSFORMATIONS DE REDUCTION VIBRATIONNELLES DANS LE CAS D'UNE RESONANCE DE CORIOLIS CHEZ UNE MOLECULE DE SYMETRIE $C_s$ : EXEMPLE DE L'ACIDE FORMIQUE	41
4.1.	: PRINCIPE GENERAL	41
4.2.	: CHOIX DE LA TRANSFORMATION DE CONTACT VIBRATIONNELLE MODIFIEE DANS LE CAS DE L'ACIDE FORMIQUE	42
4.3.	: TERMES DU 2ème ORDRE DE L'HAMILTONIEN TRANSFORME	43
4.4.	: ELEMENTS DE LA SOUS-MATRICE DE COUPLAGE DU BLOC DE RESONANCE ( $\nu_7 = 1, \nu_9 = 1$ ) DE L'ACIDE FORMIQUE DANS LA REPRESENTATION VIBRATIONNELLE.	47
4.4.1.	: Détermination de $F_{79}^\alpha$	48
4.4.2.	: Détermination de $D_{79}^{\alpha\beta}$	49
4.4.3.	: Examen des paramètres $M_{79}^{\alpha\beta\gamma}$	50
4.4.4.	: Détermination de $\tau_{79}^{\alpha\beta\gamma\delta}$	50
<u>CHAPITRE 5</u> :	TRANSFORMATION DE REDUCTION ROTATIONNELLE ADAPTEE AU CAS D'UNE SYMETRIE $C_s$	53
5.1.	: STRUCTURE DU BLOC DE RESONANCE ( $\nu_7, \nu_9$ ) DE L'ACIDE FORMIQUE DANS LA REPRESENTATION ROTATIONNELLE AVANT REDUCTION.	53
5.2.	: REDUCTION ROTATIONNELLE DANS LE CAS DE L'ACIDE FORMIQUE	55
5.3.	: EXAMEN DE LA DETERMINABILITE DES PARAMETRES DE COUPLAGE	56
5.4.	: RELATIONS DE DETERMINABILITE	59
<u>CHAPITRE 6</u> :	FACTORISATION DE LA MATRICE REDUITE DU BLOC DE RESONANCE ( $\nu_7, \nu_9$ )	63
6.1.	: ELEMENTS DE LA MATRICE REDUITE AVANT FACTORISATION	63

6.2.	: FACTORISATION DU BLOC DE RESONANCE ( $\nu_7, \nu_9$ ) DANS LE CAS DE LA MOLECULE DE L'ACIDE FORMIQUE	65
6.2.1.	: Principe de la transformation de factorisation	65
6.2.2.	: Eléments de la matrice factorisée	68

## SECTION II : ETUDE SPECTROSCOPIQUE

<u>CHAPITRE 1</u>	: L'ACIDE FORMIQUE : RESUME DES CONNAISSANCES PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES ANTERIEURES	77
1.1.	: DESCRIPTION ET PROPRIETES PHYSIQUES	77
1.1.1.	: Structure	77
1.1.2.	: Propriétés physiques	78
1.2.	: ETUDES SPECTROSCOPIQUES ANTERIEURES	81
1.2.1.	: Spectroscopie infra rouge	81
1.2.2.	: Spectroscopie microonde	82
1.2.3.	: Spectroscopie radio fréquence	87
<u>CHAPITRE 2</u>	: DESCRIPTION DU MATERIEL UTILISE	89
2.1.	: DESCRIPTION DES SPECTROMETRES	89
2.1.1.	: Spectromètre vidéo	89
2.1.2.	: Spectromètre à effet stark de type Hughes et Wilson	90
2.2.	: MESURE DE FREQUENCES	91
2.3.	: CONDITIONS EXPERIMENTALES	92
<u>CHAPITRE 3</u>	: ETUDES SPECTROSCOPIQUES MICROONDES PRE-LIMINAIRES	95
3.1.	: ETAT FONDAMENTAL DE VIBRATION	95
3.1.1.	: Molécule $H^{12}COOH$	96
3.1.2.	: Molécules $H^{12}COOD$ et $D^{12}COOD$	96

3.1.3.	: Molécule $D^{12}COOH$ :	98
3.1.4.	: Molécule $H^{13}COOH$	98
3.1.5.	: Molécules $H^{12}C^{18}O^{16}OH$ et $H^{12}C^{16}O^{18}OH$	100
3.1.6.	: Molécule $D^{13}COOH$	100
3.2.	: ETATS EXCITES $\nu_6$ et $\nu_8$ DE $H^{12}COOH$	102
 <u>CHAPITRE 4</u> : IDENTIFICATION DU LASER SUBMILLIMETRIQUE A ACIDE FORMIQUE OPTIQUEMENT POMPE.		105
4.1.	: CARACTERISTIQUES DU LASER SUBMILLIMETRIQUE OPTIQUEMENT POMPE	106
4.1.1.	: Description: technique	106
4.1.2.	: Méthodes de mesure du rayonnement submillimétrique	111
4.2.	: IDENTIFICATION DU LASER SUBMILLIMETRIQUE A ACIDE FORMIQUE $H^{12}COOH$	112
4.2.1.	: Résultats expérimentaux	112
4.2.2.	: Méthodes d'identification	113
4.3.	: RESULTATS OBTENUS	123
4.3.1.	: Identification de l'état $\nu_6$	123
4.3.2.	: Identification de l'état $\nu_8$	123
4.3.3.	: Conclusion	125
 <u>CHAPITRE 5</u> : ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA RESONANCE DE CORIOLIS FORTE ENTRE LES ETAT $\nu_7$ ET $\nu_9$ DES MOLECULES $H^{12}COOH$ ET $D^{12}COOH$		127
5.1.	: DESCRIPTION DU SPECTRE RESIDUEL MICROONDE	128
5.2.	: METHODES D'IDENTIFICATION	130
5.2.1.	: Observation de la disposition des composantes du multiplet stark	131

5.2.2.	: Méthode graphique	133
5.2.3.	: Méthode des boucles de niveaux	138
5.3.	: TRANSITIONS INTER-VIBRATIONNELLES	143
5.3.1.	: Description	143
5.3.2.	: Résultats	144

## SECTION III : ETUDE NUMERIQUE

<u>INTRODUCTION</u>		147
---------------------	--	-----

<u>CHAPITRE 1</u>	: METHODES DE CALCUL NUMERIQUE	149
-------------------	--------------------------------	-----

1.1.	: CONDITIONS D'UTILISATION DE LA METHODE STATISTIQUE DES MOINDRES CARRES.	149
1.1.1.	: Le modèle théorique est parfait	150
1.1.2.	: Le modèle est linéaire par rapport aux paramètres à optimiser	150
1.1.3.	: Les erreurs de mesures sont parfaitement aléatoires	150
1.1.4.	: La variance des mesures est un nombre fini	151
1.2.	: RAPPEL DE LA METHODE DES MOINDRES CARRES	151
1.2.1.	: Principe général	151
1.2.2.	: Cas particulier des populations d'erreurs différentes	153
1.3.	: TESTS D'APPRECIATION DE LA QUALITE DES RESULTATS OBTENUS.	153
1.3.1.	: Variance des mesures	154
1.3.2.	: Matrice de variance - Covariance des para- mètres	154
1.3.3.	: Test du terme additionnel	156
1.4.	: PRESENTATION DES RESULTATS	157

<u>CHAPITRE 2</u> : DESCRIPTION DES PROGRAMMES DE CALCUL NUMERIQUE	159
2.1. : PROCEDURES DE CALCUL NUMERIQUE	159
2.1.1. : Diagonalisation d'une matrice carrée	159
2.1.2. : Calcul des valeurs propres et des vecteurs propres de la matrice hamiltonienne	160
2.1.3. : Examen des identifications ambiguës dans le cas de niveaux d'énergie quasi-dégénérés	161
2.1.4. : Calcul de la matrice jacobienne	161
2.1.5. : Réalisation numérique de l'optimisation des paramètres	162
2.1.6. : Inversion d'une matrice carrée	163
2.2. : PROGRAMME DE CALCUL SYSTEMATIQUE CALRES	163
2.2.1. : Caractéristiques	163
2.2.2. : Entrée des données	163
2.3. : PROGRAMME D'EXPLOITATION NUMERIQUE DES DONNEES MICROONDES : C CORIOLIS 2	164
2.3.1. : Caractéristiques	164
2.3.2. : Entrée des données	165
2.4. : PROGRAMME D'EXPLOITATION NUMERIQUE DES DONNEES INFRAROUGES IRCORIOLIS	166
2.4.1. : Caractéristiques	166
2.4.2. : Entrée des données	166
<u>CHAPITRE 3</u> : ETUDE NUMERIQUE MICROONDE DES ETATS $\nu_7$ ET $\nu_9$ DES MOLECULES $H^{12}COOH$ ET $D^{12}COOH$	167
3.1. : RECHERCHE DES TRANSITIONS FORTEMENT PERTURBEES PAR LA RESONANCE	168
3.1.1. : Coefficients de mélanges d'états	168
3.1.2. : Critère de résonance	175

3.2.	: MOLECULE $H^{12}COOH$ : RESULTATS OBTENUS	177
3.2.1.	: Transitions identifiées	177
3.2.2.	: Paramètres moléculaires obtenus	178
3.3.	: MOLECULE $D^{12}COOH$ : RESULTATS OBTENUS	178
3.3.1.	: Transitions identifiées	178
3.3.2.	: Paramètres moléculaires obtenus	180

CHAPITRE 4 : ETUDE NUMERIQUE MIXTE-INFRA-ROUGE ET  
MICROONDE- DES ETATS  $\nu_7$  ET  $\nu_9$  DE  
 $H^{12}COOH$ . 195

4.1.	: CARACTERISTIQUES DU SPECTRE INFRA-ROUGE DES BANDES $\nu_7$ ET $\nu_9$	196
4.2.	: EXPLOITATION DES SEULES DONNEES INFRA-ROUGES	196
4.3.	: EXPLOITATION DU MELANGE DES DONNEES INFRA-ROUGE ET MICROONDE	198

CHAPITRE 5 : CRITIQUE DES RESULTATS NUMERIQUES  
OBTENUS 215

5.1.	: TESTS VERIFIANT LA QUALITE DES PARAMETRES DE ROTA- TION ET DE DISTORSION CENTRIFUGE.	216
5.1.1.	: Règles de sommes	216
5.1.2.	: Test de planéité Watson-Dowling	218
5.2.	: VERIFICATION, A POSTERIORI, DES REGLES DE DETERMI- NABILITE DES PARAMETRES DE COUPLAGE	219
5.3.	: TEST DE COHERENCE DU MODELE : EXAMEN DES CORRELA- TIONS ENTRE LES PARAMETRES	221
5.3.1.	: Matrice de corrélation	222
5.3.2.	: Valeurs et vecteurs propres de cette matrice	223

5.4.	: DISCUSSION DE L'UTILISATION DU MODELE MOLECULAIRE	224
5.4.1.	: Cas du spectre microonde	224
5.4.2.	: Cas du spectre infrarouge	230

<u>CONCLUSION</u>	233
-------------------	-----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	281
----------------------	-----



## LISTE DES ANNEXES

	Pages	
<u>ANNEXE I</u> :	Hamiltonien de rotation - Vibration développé par GOLDSMITH, AMAT et NIELSEN	238
<u>ANNEXE II</u> :	Règles de commutation des variables de vibration	240
<u>ANNEXE III</u> :	Eléments de matrice des opérateurs de rotation	241
<u>ANNEXE IV</u> :	Démonstration de la relation : $(P_x P_y + P_y P_x)^2 =$ $(P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_x^2) + (3 P_z^2 - 2 P_x^2 - 2 P_y^2)$	243
<u>ANNEXE V</u> :	Eléments de matrice des opérateurs vibrationnels	244
<u>ANNEXE VI</u> :	Eléments de matrice du rotateur déformable de J.K.G. WATSON	245
<u>ANNEXE VII</u> :	Transition de l'état fondamental de vibration de $D^{12}COOH$	246
<u>ANNEXE VIII</u> :	Transitions microondes et submillimétriques des états $\nu_6$ et $\nu_8$ de $H^{12}COOH$	248
<u>ANNEXE IX</u> :	Procédure de tridiagonalisation TRED 4	250
<u>ANNEXE X</u> :	Procédure de diagonalisation TQL2	251
<u>ANNEXE XI</u> :	Procédure HMAT	253
<u>ANNEXE XII</u> :	Procédure EXCLUSION	252
<u>ANNEXE XIII</u> :	Procédure de calcul du jacobien : DERH	255

<u>ANNEXE XIV</u> :	Procédure d'optimisation CORREL	260
<u>ANNEXE XV</u> :	Procédure d'inversion INVERT	262
<u>ANNEXE XVI</u> :	Procédure CALRES	263
<u>ANNEXE XVII</u> :	Programme C CORIOLIS 2	268
<u>ANNEXE XVIII</u> :	Programme IRCORIOLIS	272
<u>ANNEXE XIX</u> :	Relations de passage entre $(\tau_{yyyy}, \tau'_2)$ et $(\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K)$	277
<u>ANNEXE XX</u> :	Relations de passage entre les paramètres de distorsion centrifuge de KIVELSON et ceux de NIELSEN	278

## LISTE DES FIGURES

	Pages
<u>FIGURE I</u> : Matrice $H_{VR}$ non transformée en absence de résonance	21
<u>FIGURE II</u> : Matrice $H_{VR}$ non transformée dans le cas de résonances	41
<u>FIGURE III</u> : Bloc de résonance $(\nu_s, \nu_{s'})$	46
<u>FIGURE IV</u> : Matrice réduite avant factorisation	63
<u>FIGURE V</u> : Matrice de la double transformation de WANG	66
<u>FIGURE VI</u> : Structure de la matrice $(\nu_7, \nu_9)$ avant factorisation	67
<u>FIGURE VII</u> : Structure de la matrice $(\nu_7, \nu_9)$ après factorisation	67
<u>FIGURE VIII</u> : Matrice $(\nu_7, \nu_9)$ obtenue après la double transformation de WANG.	68
<u>FIGURE IX</u> : Sous-matrice $H^-$ factorisée : $J = 5$	70
<u>FIGURE X</u> : Structure de l'acide formique	84
<u>FIGURE XI</u> : Emission possibles pour une cavité de longueur $L$	109
<u>FIGURE XII</u> : Interférogramme des raies $742,6\mu\text{m}$ et $786,2\mu\text{m}$ de l'acide formique $\text{H}^{12}\text{COOH}$	110
<u>FIGURE XIII</u> : Courbes de la fréquence réduite $F(J, K_{-1}, K_{+1})/J+1$ en fonction de $(J+1)^2$ pour l'état fondamental de $\text{H}^{12}\text{COOH}$	118
<u>FIGURE XIV- XV- XVI</u> : Quelques diagrammes partiels des niveaux d'énergie de la molécule d'acide formique	122

<u>FIGURE XVII</u> : Courbes $\Delta f = f\nu_i - f$ fond en fonction de J pour l'état $\nu_7$ de $H^{12}COOH$	135
<u>FIGURE XVIII</u> : Courbes $\Delta f = f\nu_i - f$ fond en fonction de J pour l'état $\nu_9$ de $H^{12}COOH$	136
<u>FIGURE XIX</u> : Courbes $\Delta f = f\nu_i - f$ fond en fonction de J pour les états $\nu_7$ et $\nu_9$ $D^{12}COOH$ .	137
<u>FIGURE XX</u> : Disposition de principe de la boucle de niveaux	138
<u>FIGURE XXI- XXII, XXIII</u> : Exemples d'identification de transitions Qa, Qb et Rb (état $\nu_7$ $H^{12}COOH$ )	140
<u>FIGURE XXIV</u> : Principe des transitions intervibrationnelles	143
<u>FIGURE XXV- XXVI- XXVII</u> : Exemples de transitions intervibrationnelles : $H^{12}COOH$	145
<u>FIGURE XXVIII</u> : Exemple de transition intervibrationnelle : $D^{12}COOH$	146
<u>FIGURE XXIX</u> : Coefficients de mélanges d'états : $H^{12}COOH$ état $\nu_9$	170
<u>FIGURE XXX</u> : Coefficients de mélanges d'états : $H^{12}COOH$ état $\nu_7$	171
<u>FIGURE XXXI</u> : Coefficients de mélanges d'états : $D^{12}COOH$ état $\nu_7$	172
<u>FIGURE XXXII</u> : Coefficients de mélanges d'états : $D^{12}COOH$ état $\nu_9$	173
<u>FIGURE XXXIII</u> : Détection par boucles d'erreur d'identification de transitions infrarouge	199

## LISTE DES TABLEAUX

---

	Pages
<u>TABLEAU 1, 2 et 3</u> : Tables de caractères et propriétés de symétrie des groupes $D_2$ , $C_s$ et $C_{2v}$	54
<u>TABLEAU 4</u> : Eléments de la sous-matrice factorisée $H^-$	71
<u>TABLEAU 5</u> : $r_s$ Structure géométrique des isomères Cis et trans de l'acide formique	79
<u>TABLEAU 6</u> : Pression de vapeur de l'acide formique	80
<u>TABLEAU 7</u> : Moment dipolaire électrique de l'acide formique	80
<u>TABLEAU 8</u> : Tenseur rotationnel nucléaire $g$ de l'acide formique	81
<u>TABLEAU 9</u> : Constante $eqQ$ de couplage quadripolaire du Deutérium dans les formes deutérées de l'acide formique	81
<u>TABLEAU 10</u> : Centres de bandes I.R. des molécules $H^{12}COOH$ , $H^{12}COOD$ , $D^{12}COOH$ et $D^{12}COOD$	83
<u>TABLEAU 11</u> : Etat des connaissances préliminaires concernant les états vibrationnels excités $\nu_7$ et $\nu_9$	86
<u>TABLEAU 12</u> : Etat fondamental de vibration, des substitutions isotopiques : Résultats des études antérieures	88
<u>TABLEAU 13</u> : Paramètres de l'état fondamental de $H^{12}COOH$	97
<u>TABLEAU 14</u> : Paramètres de l'état fondamental de $H^{13}COOH$ et $D^{12}COOH$	99

<u>TABLEAU 14 bis</u> : Transitions et paramètres de $D^{13}COOH$	101
<u>TABLEAU 15</u> : Paramètres des états $\nu_6$ et $\nu_8$ de $H^{12}COOH$	104
<u>TABLEAU 16</u> : Emissions submillimétriques de $H^{12}COOH$	114
<u>TABLEAU 17</u> : Transitions submillimétriques identifiées dans $H^{12}COOH$ : Etat, excité $\nu_6$	124
<u>TABLEAU 18</u> : Transitions submillimétriques identifiées dans $H^{12}COOH$ : Etat excité $\nu_8$	124
<u>TABLEAU 19</u> : Transitions identifiées par effet stark	132
<u>TABLEAU 20</u> : Transitions Ra identifiées par la méthode graphique	134
<u>TABLEAU 21</u> : Transitions identifiées par la méthode de boucles : $H^{12}COOH$	141
<u>TABLEAU 22</u> : Transitions identifiées par la méthode de boucles : $D^{12}COOH$	142
<u>TABLEAU 23</u> : Transitions intervibrationnelles identifiées par la méthode de boucles	142
<u>TABLEAU 24</u> : Transitions fortement résonantes de $K_{-1} \leq 5$ : exemples observés	176
<u>TABLEAU 25</u> : $H^{12}COOH$ , état $\nu_7$	181
<u>TABLEAU 26</u> : $H^{12}COOH$ état $\nu_9$	184
<u>TABLEAU 27</u> : $H^{12}COOH$ transitions intervibrationnelles $\nu_7 \longleftrightarrow \nu_9$	183
<u>TABLEAU 28</u> : $H^{12}COOH$ : Paramètres de rotation et distorsion centrifuge état $\nu_7$	186

<u>TABLEAU 29</u> :	$H^{12}COOH$ : Paramètres de rotation et distorsion centrifuge Etat $\nu_9$	187
<u>TABLEAU 30</u> :	$H^{12}COOH$ : Paramètres de couplage $\nu_7 \longleftrightarrow \nu_9$	188
<u>TABLEAU 31</u> :	$D^{12}COOH$ : Etat $\nu_7$	189
<u>TABLEAU 32</u> :	$D^{12}COOH$ : Etat $\nu_9$	190
<u>TABLEAU 33</u> :	$D^{12}COOH$ : Transitions intervibrationnelles $\nu_7 \longleftrightarrow \nu_9$	190
<u>TABLEAU 34</u> :	$D^{12}COOH$ : Paramètres de rotation et distorsion centrifuge etat $\nu_7$	191
<u>TABLEAU 35</u> :	$D^{12}COOH$ : Paramètres de rotation et distorsion centrifuge etat $\nu_9$	192
<u>TABLEAU 36</u> :	$D^{12}COOH$ : Paramètres de couplage $\nu_7 \longleftrightarrow \nu_9$	193
<u>TABLEAU 37</u> :	$H^{12}COOH$ : Bande infrarouge $\nu_7$	202
<u>TABLEAU 38</u> :	$H^{12}COOH$ : Bande infrarouge $\nu_9$	204
<u>TABLEAU 39</u> :	Vérification des règles de sommes	217
<u>TABLEAU 40</u> :	$H^{12}COOH$ : test de planéité de WATSON-DOWLING	232
<u>TABLEAU 41</u> :	$D^{12}COOH$ : test de planéité de WATSON-DOWLING	232

# *Introduction*



Un certain nombre de molécules de type toupie asymétrique présentant des cas de résonance de Coriolis ont déjà été étudiées, tant en spectroscopie infrarouge, que millimétrique ou microonde.

En spectroscopie infrarouge, les différents modèles moléculaires utilisés permettent généralement une analyse satisfaisante des spectres de rotation-vibration, même fortement perturbés par la résonance, tant que la précision des mesures n'est pas meilleure que  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . A titre d'illustration, citons, par exemple, les études les plus caractéristiques et les plus nombreuses pour les molécules de symétrie  $C_{2v}$  :  $\text{H}_2\text{S}$  <sup>(11)</sup>,  $\text{H}_2\text{CO}$  et  $\text{D}_2\text{CO}$  <sup>(109)</sup>,  $\text{O}_3$  <sup>(121,110)</sup>,  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>(30)</sup> et  $\text{C}_2\text{H}_4$  <sup>(111)</sup>. A notre connaissance, deux uniques cas de résonance de Coriolis de molécules de symétrie  $C_s$  ont été récemment étudiées en spectroscopie infrarouge :  $\text{HDCO}$  <sup>(112)</sup><sup>s</sup> et  $\text{H}^{12}\text{COOH}$  <sup>(62)</sup>. Cependant les résultats les plus récents concernant l'étude infrarouge de l'Ethylène <sup>(113)</sup> révèlent quelques désaccords au niveau des zones de résonance forte lorsque l'on est en possession des spectres dont les mesures sont plus précises (spectres de transformée de Fourier dont la précision est de l'ordre de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ). A ce sujet, l'éventualité d'un modèle insuffisamment développé a été envisagée <sup>(113)</sup>.

En spectroscopie microonde conventionnelle, il est bien connu que la précision des mesures est bien supérieure puisqu'elle se situe entre 30 kHz et 100 kHz. Les effets de perturbation dus à la résonance s'y font donc particulièrement sentir. Le modèle moléculaire le plus simple consiste en deux rotateurs semi-rigides couplés par les seuls termes de l'interaction de Coriolis du 1er ordre. Ce modèle simple est révélé satisfaisant dans le cas de la molécule  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CN}$  <sup>(114)</sup> pour l'analyse partielle de quelques transitions de rotation de J et  $K_{-1}$  faibles, peu perturbées par la résonance de Coriolis. Ce premier modèle a été rapidement amélioré en lui ajoutant un (molécule  $C_{2v}$ ) ou deux (molécule  $C_s$ ) termes quadratiques de couplage du 2ème ordre. C'est ce modèle qui est couramment utilisé jusqu'à ce jour. Il donne satisfaction lorsque les cas de résonance sont faibles (écart en fréquence important entre les vibrations concernées), ou lorsque l'on se contente de l'analyse de transitions de rotation peu perturbées (J et  $K_{-1}$  faibles) dans des cas de résonance

moyenne : c'est ce qu'ont révélé les études des molécules  $\text{Si F}_2$  <sup>(115)</sup>,  $\text{CH}_2 (\text{CN})_2$  <sup>(116)</sup>,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C} (\text{CH}_3)_2$  <sup>(117)</sup>. Cependant, il ne donne plus satisfaction lorsqu'on l'utilise pour traiter des cas de résonances très fortes, proches de la quasi-dégénérescence vibrationnelle. La faiblesse de ce modèle se manifeste alors par une mauvaise reproduction d'ensemble du spectre observé (avec un écart type de l'ordre de plusieurs MHz), et par la détermination de constantes de rotation et de distorsion centrifuge dont les valeurs sont fort éloignées de celles de l'état fondamental. Certaines constantes de distorsion centrifuge peuvent même changer de signe et perdent donc leur sens physique habituel. Au niveau du calcul numérique, il apparaît en outre des corrélations plus ou moins importantes entre certains paramètres. Les exemples suivants illustrent bien tout cet aspect de l'étude des résonances de Coriolis :  $\text{FN O}_2$  <sup>(118)</sup>,  $\text{H}_2 \text{CO}$  <sup>(120)</sup> pour les molécules  $\text{C}_{2v}$ ,  $\text{HDCO}$  <sup>(119)</sup>,  $\text{H } ^{12}\text{COOH}$  et  $\text{D } ^{12}\text{COOH}$  <sup>(85)</sup> pour les molécules  $\text{C}_s$ .

Le désaccord entre le modèle utilisé et les résultats expérimentaux et numériques se fait particulièrement sentir au niveau des spectres microondes des molécules  $\text{H } ^{12}\text{COOH}$  et  $\text{D } ^{12}\text{COOH}$  dont l'étude vient d'être mentionnée <sup>(85)</sup>. Pour ces deux molécules, les vibrations  $\nu_7$  et  $\nu_9$  de plus basse énergie sont très proches en fréquence l'une de l'autre ( $16 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{H } ^{12}\text{COOH}$  et  $9 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{D } ^{12}\text{COOH}$ ), et la résonance de Coriolis particulièrement forte se manifeste alors dès les transitions de  $K_{-1} = 1$  pour atteindre son maximum d'acuité pour des valeurs de  $K_{-1} = 3$  à  $5$ . Dans ce cas, il est absolument nécessaire d'améliorer le modèle moléculaire en développant les opérateurs d'interaction de rotation-vibration responsables de cette résonance de Coriolis d'une façon plus complète, et la molécule d'acide formique se révèle être un exemple précieux pour tester ce nouveau modèle.

L'objet de la section I de ce travail est le développement théorique de ce nouveau modèle. Dans cet esprit, nous rappelons et critiquons les modèles classiques de KIVELSON-WILSON et de WATSON habituellement utilisés dans le cas de rotateurs indépendants. Après une brève description des résonances vibrationnelles anharmoniques et rovibrationnelles de Coriolis, nous sommes ensuite amenés à examiner de quelle façon la nécessité de l'introduction d'opérateurs de rotation-vibration en position de

couplage intervibrationnel, rendue nécessaire dans le cas d'une résonance de Coriolis, modifie les transformations unitaires permettant la réduction de la matrice Hamiltonienne et aboutissant aux formes classiques précédemment rappelées. Les développements généraux de ces réductions modifiées sont ensuite détaillés dans le cas particulier d'une symétrie  $C_s$  et nous constatons alors que le développement complet au 2<sup>ème</sup> ordre de la théorie des perturbations stationnaires nécessite l'introduction de 6 paramètres quartiques de couplage supplémentaires.

Sous certaines hypothèses simplificatrices, le nouveau modèle que nous proposons se compose donc de 2 rotateurs déformables de WATSON que l'expérience nous amène à développer jusqu'aux termes sextiques de distortion centrifuge, couplés par 10 paramètres de couplage de rotation-vibration pour une molécule  $C_s$  <sup>(5)</sup> (5 pour une molécule  $C_{2v}$ ). La matrice hamiltonienne est ensuite factorisée en 2 sous-matrices indépendantes correspondant aux 2 représentations irréductibles du groupe  $C_s$ , ce qui permet une appréciable diminution du temps de diagonalisation numérique.

Les programmes informatiques de calcul numérique originaux mis au point à partir de ce modèle permettent un calcul systématique des niveaux d'énergie de rotation de 2 rotateurs couplés par une résonance de Coriolis et l'optimisation par moindres carrés de l'ensemble des paramètres moléculaires à partir de données microondes ou infrarouges. Ces programmes sont décrits en détail à la section III de ce mémoire.

Avant d'entreprendre une étude spectroscopique sérieuse et complète des états  $\nu_7$  et  $\nu_9$  en résonance forte des molécules  $H^{12}COOH$  et  $D^{12}COOH$ , il a été nécessaire de poursuivre ou d'effectuer un certain nombre d'études préliminaires.

La section II développe l'ensemble des études spectroscopiques ayant permis la rédaction de ce mémoire.

Les propriétés physiques et spectroscopiques de la molécule d'acide formique sont tout d'abord rappelées, et les résultats sont présentés en respectant l'ordre chronologique de leur découverte.

Les résultats concernant les études microondes des états fondamentaux des substitutions isotopiques principales en  $^{13}\text{C}$ , D et  $^{18}\text{O}$  susceptibles d'être visibles dans les échantillons utilisés font ensuite l'objet du chapitre 3.

Une attention toute particulière est apportée à l'étude des états excités supérieurs  $\nu_6$  et  $\nu_8$  de  $\text{H}^{12}\text{COOH}$ . Cette étude microonde a notamment abouti à l'identification du laser submillimétrique optiquement pompé à  $\text{H}^{12}\text{COOH}$ . La contribution spectroscopique à ce travail original est développée en détail dans le chapitre 4. Nous concluons en indiquant dans quelle mesure la prise en compte simultanée de l'ensemble des données microondes et submillimétriques disponibles permet une appréciable amélioration des paramètres moléculaires de ces deux états  $\nu_6$  et  $\nu_8$ , et une détermination précise de la valeur de chacun des centres de bandes.

L'objet du dernier chapitre de la section II est l'étude spectroscopique microonde des états  $\nu_7$  et  $\nu_9$  fortement résonnants de  $\text{H}^{12}\text{COOH}$  et  $\text{D}^{12}\text{COOH}$ . Ce travail nécessite la mise au point de méthodes d'identification originales et rigoureuses adaptées à ces 2 cas de très forte perturbation et a abouti en particulier à l'identification systématique de transitions intervibrationnelles induites par la résonance, dont l'importance ultérieure s'est révélée primordiale.

Cette première étape de notre travail a ensuite été complétée par une importante étude numérique qui fait l'objet de la section III de ce mémoire. Après une description des méthodes de calcul numérique et des programmes informatiques utilisés, nous détaillons l'essentiel du travail numérique d'identification du spectre microonde, et d'optimisation des paramètres moléculaires. Une telle étude numérique, mettant en jeu un nombre si important de paramètres par ailleurs si divers, n'a été possible que grâce à la recherche systématique des catégories de transitions les plus utiles : transitions de type  $\mu_b$  de valeurs élevées en J et  $K_{-1}$  sensibles à la distorsion centrifuge d'une part, transitions fortement sensibles aux paramètres de couplage d'autre part. C'est ce deuxième type de transitions, dont les transitions intervibrationnelles font d'ailleurs partie, qui s'est révélé être le plus utile pour la vérification de notre modèle. Il a été nécessaire d'effectuer une recherche systématique des zones locales de

forte résonance, dans des cas très proches de quasi-dégénérescence. Cette recherche s'appuie sur une observation attentive de l'évolution des courbes des coefficients de mélange d'états en s'aidant de la définition d'un critère de résonance.

L'ensemble des résultats obtenus, dont la qualité confirme la validité de notre modèle, est détaillé et discuté.

Il a été possible d'entreprendre une étude numérique en mélangeant nos données et les données infrarouges publiées par J.C. DEROCHE <sup>(62)</sup>. Les résultats obtenus et développés dans le chapitre 4 de la section III sont cohérents avec ceux de notre étude microonde.

Une critique de l'ensemble de ce travail concernant l'adaptation de notre nouveau modèle à l'étude des résonances fortes termine ce mémoire.

***Section I***

*étude théorique*

La détermination des valeurs stationnaires de l'énergie de rotation-vibration des molécules a fait l'objet de nombreuses études.

Bien que pour notre problème la forme du hamiltonien choisi ne joue pas un rôle critique, nous avons tenu à rappeler les différents types de hamiltonien qui ont déjà été proposés ainsi que les difficultés qui apparaissent lors du passage au problème quantique.

Nous consacrerons ensuite un second paragraphe au calcul classique des niveaux d'énergie dans le cas d'états vibrationnels non résonnants. Tous les travaux sur ce sujet reposent sur l'application de la méthode des perturbations stationnaires dont nous rappellerons les principes avant de détailler les transformations vibrationnelles et rotationnelles habituellement utilisées.

Nous envisagerons enfin l'existence de résonances vibrationnelles et rovibrationnelles et nous montrerons alors les modifications générales qu'il convient d'apporter aux méthodes applicables en absence de résonance.

Dans le dernier paragraphe, nous étudierons en détail l'action de ces nouvelles transformations de l'hamiltonien initial, dans le cas particulier qui nous intéresse d'une molécule de symétrie  $C_s$  présentant un cas de résonance de Coriolis très forte. Tout en justifiant le choix de notre nouveau modèle moléculaire, cette étude montrera clairement l'origine des 6 nouveaux paramètres de couplage qu'il a été nécessaire d'y introduire pour rendre compte en spectroscopie microonde de la résonance de Coriolis exceptionnellement forte présente dans la molécule d'acide formique. A ce niveau, nous présenterons des règles de déterminabilité des paramètres de couplage. L'analyse numérique ultérieure révélera d'ailleurs que seulement 5 paramètres quartiques de couplage parmi les 6 nouvellement introduits sont déterminables.

Enfin nous terminerons cette étude en détaillant la procédure de transformation qui permet la factorisation des blocs de résonance en 2 sous-blocs diagonalisables numériquement d'une façon indépendante.

# chapitre 1

## L'HAMILTONIEN DE VIBRATION-ROTATION

### 1.1 PROBLEME EN MECANIQUE CLASSIQUE

#### 1.1.1. Hypothèses fondamentales

Une molécule est un état lié formé par la réunion de plusieurs atomes ; elle est constituée de  $N$  noyaux et  $p$  électrons. L'étude de ce système moléculaire se réduit classiquement en utilisant l'approximation de BORN-OPPENHEIMER <sup>(1,2)</sup> au problème d'un ensemble de  $N$  noyaux se déplaçant dans un champ de forces à prédominance coulombien dérivant d'un potentiel  $V$  qui ne dépend que des distances internucléaires et qui est évidemment invariant par rapport aux translations et aux rotations de l'ensemble des noyaux dans l'espace. Cette hypothèse fondamentale couramment utilisée suppose donc résolu le problème de la détermination des états stationnaires électroniques, qui dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER se fait en considérant les noyaux comme fixes. Dans cette étude nous nous placerons, en accord avec cette hypothèse, dans l'état fondamental électronique tout en sachant qu'en réalité le problème exact de l'évaluation de l'importance des termes négligés dans le cadre de cette approximation est très difficile et même souvent insoluble <sup>(3)</sup>.

Le problème précédent se ramène alors à l'étude des mouvements de vibration et de rotation des noyaux. Pour aborder ce problème, il est commode d'introduire (pour une molécule non linéaire) 3 coordonnées de rotation et  $3N-6$  coordonnées de vibration. Les coordonnées de rotation sont définies par le choix d'un système d'axes orthonormés  $(G; x, y, z)$  lié à la molécule et ayant pour origine le centre de gravité  $G$  de l'ensemble des noyaux. Les coordonnées de rotation, (habituellement les angles d'Euler),



caractérisent alors l'orientation du trièdre mobile par rapport à un repère Galiléen (G;X,Y,Z). (G;x,y,z) est évidemment mobile par rapport à (G;X,Y,Z) supposé fixe en négligeant la translation d'ensemble de la molécule. L'utilisation d'axes mobiles appropriés permet de séparer approximativement la vibration de la rotation, bien que, comme nous le verrons, il restera toujours des termes d'interaction entre la vibration et la rotation.

### 1.1.2. Etude du problème vibrationnel

L'étude du problème de la vibration des noyaux s'aborde en considérant leurs mouvements comme petits par rapport aux distances entre noyaux définissant leur configuration d'équilibre. Il est commode de définir des coordonnées normales de vibration permettant d'attacher à chaque noyau un vecteur par vibration normale, (dans le cas de non dégénérescence), dont la coordonnée dans la direction de vibration appelée coordonnée normale est la même pour tous les noyaux. Un changement de variables permet d'introduire les coordonnées sans dimension  $q_s$  et leurs moments conjugués  $p_s$ . On montre que le hamiltonien total de vibration  $H_v$  s'exprime en fonction des coordonnées normales  $q_s$  et ses moments conjugués  $p_s$ , par l'expression :

$$H_v = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{3N-6} \frac{\omega_s}{\hbar} p_s^2 + V(q_s) \quad [1.1.1]$$

Dans cette expression, la pulsation  $\omega_s$  (parfois improprement appelée fréquence) caractéristique de la vibration normale  $q_s$  est exprimée dans l'unité de fréquence de la spectroscopie microonde, c'est-à-dire le Hertz et ses multiples. Le premier terme représente classiquement l'énergie cinétique de vibration tandis que le 2ème terme représente l'énergie potentielle de vibration, développable en série de Mac-Laurin au voisinage de l'origine tel que :

$$V(q_s) = V_2(q_s) + V_3(q_s) + V_4(q_s) + \dots \quad [1.1.2]$$

-  $V_2$  est le terme harmonique résultant d'un développement à l'ordre zéro :  $V_2(q_s) = \frac{\hbar}{2} \sum_{s=1}^{3N-6} \omega_s q_s^2$

-  $V_3, V_4 \dots$  sont les termes anharmoniques de degrés successifs 3, 4... (d'ordres successifs 1, 2...):  $V_3 = h \sum_{r,s,t} k_{rst} q_r q_s q_t$  [1.1.3]

$$V_4 = h \sum_{r,s,t,u} k_{rstu} q_r q_s q_t q_u$$

On appellera par la suite  $V_{anh} = V_3 + V_4 + \dots$

Il ressort de [1.1.1] que le problème de la vibration revient à étudier  $3N-6$  oscillateurs harmoniques  $H_{vs}$  indépendants couplés par les termes d'anharmonicité  $V_{anh}$ .

$$H_v = \sum_{s=1}^{3N-6} H_{vs} + V_{anh} \quad [1.1.4]$$

avec  $H_{vs} = \frac{\hbar}{2} \omega_s \left( \frac{p_s^2}{\hbar^2} + q_s^2 \right)$  [1.1.5]

### 1.1.3. Etude du problème rotationnel

Pour pouvoir séparer au mieux le problème des mouvements internes, qui est comme nous venons de le voir défini par  $3N-6$  coordonnées normales, de celui des rotations d'ensemble de la configuration d'équilibre, il est nécessaire que les mouvements d'ensemble puissent être considérés comme lents par rapport aux mouvements internes des noyaux. Nous sommes alors amenés à choisir un trièdre mobile  $(G; x, y, z)$  lié à cette configuration d'équilibre. Plusieurs choix sont possibles : citons, pour mémoire, les trois plus connus définis respectivement par ECKART <sup>(4)</sup>, FLÜGGE et WEIGUNY <sup>(5)</sup>, et HOUGEN <sup>(6)</sup>. Nous utiliserons les conditions de définition d'ECKART <sup>(4)</sup>, qui précisent que la configuration d'équilibre ne tourne pas par rapport au trièdre  $(G; x, y, z)$  et qui aboutissent à la forme suivante du hamiltonien décrivant le mouvement de rotation d'ensemble de la molécule <sup>(7)</sup>.

$$H_R = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (\vec{P} - \vec{P}_I)_{\alpha} \cdot (\vec{\mu})_{\alpha\beta} \cdot (\vec{P} - \vec{P}_I)_{\beta} \quad [1.1.6]$$

avec  $\alpha, \beta = x, y, z$

-  $\vec{P}$  représente le vecteur moment cinétique total de la molécule ;  
 -  $\vec{P}_I$  est le vecteur résultant des moments cinétiques internes par rapport au trièdre (G; x, y, z).  $\vec{P}_I$  dépend des coordonnées normales de vibration des noyaux ainsi que des variables électroniques, et cela pose donc quelques difficultés au niveau du problème de la rotation d'ensemble. Néanmoins, pour des raisons de simplification, nous limiterons notre étude aux cas des molécules non paramagnétiques et nous ne prendrons pas en compte les spins. Dans ces conditions, les composantes  $\zeta_{rs}^{\alpha}$  de  $\vec{\zeta}_{rs}$  sont connues sous le nom de coefficients de couplage de Coriolis.

$$\vec{P}_I = \sum_{rs}^{3N-6} \vec{\zeta}_{rs} \left( \frac{\omega_s}{\omega_r} \right)^{1/2} q_r p_s \quad [1.1.7]$$

Il apparaît donc que les couplages entre les mouvements de rotation et de vibration ne pourront être évités et c'est là l'aspect prédominant de notre travail.

-  $\vec{\mu}$  est le tenseur symétrique inverse du tenseur instantané d'inertie  $\vec{I}$  par rapport à (G; x, y, z) avec :

$$\vec{I} = \vec{I}_{eq} + \sum_s \vec{a}_s q_s + \sum_{rs} \vec{A}'_{rs} q_r q_s \quad [1.1.8]$$

et tel que  $\vec{I} : \vec{\mu} = 1$

$\vec{\mu}$  est donc développable en série par rapport aux coordonnées normales de vibration :

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \dots \\ &= \vec{\mu}_0 + \sum_s \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_s} \right)_0 q_s + \sum_{r,s} \left( \frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial q_r \partial q_s} \right)_0 q_r q_s + \dots \end{aligned} \quad [1.1.9]$$

Ce développement sera d'autant plus difficile à utiliser que les valeurs des coordonnées  $q_s$  seront plus grandes. Notre étude se limitant aux états vibrationnels de plus faible énergie ( $\nu < 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) de la molécule d'acide formique excités par un quantum, il est raisonnable de se restreindre aux termes du 2ème ordre dans ce développement, et à n'ajouter des termes d'ordre supérieur que si l'expérience l'impose.

## 1.2 L'OPERATEUR HAMILTONIEN EN MECANIQUE QUANTIQUE

### 1.2.1. Forme générale du Hamiltonien de départ

D'après [1.1.4] et [1.1.6], le Hamiltonien  $H_{VR}$  de rotation-vibration s'écrit :

$$H_{VR} = \sum_{s=1}^{3N-6} \frac{\hbar}{2} \omega_s \left( \frac{p_s^2}{\hbar^2} + q_s^2 \right) + V_{anh}(q_s) \quad [1.2.1]$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta \\ =x,y,z}} \sum_{\substack{r,s \\ =1}}^{3N-6} \left[ P_\alpha - \zeta_{rs}^\alpha \left( \frac{\omega_s}{\omega_r} \right)^{1/2} q_r p_s \right] \mu_{\alpha\beta}(q_r q_s) \left[ P_\beta - \zeta_{rs}^\beta \left( \frac{\omega_s}{\omega_r} \right)^{1/2} q_r p_s \right]$$

Les termes vibrationnels de la 1ère ligne sont uniquement fonction des coordonnées  $q_s$ , des moments  $p_s$  ou des produits  $q_s q_{s'}$ ,  $q_s q_{s'} q_{s''}$ , ... Ils ne présentent donc aucune difficulté quant à l'hermiticité des opérateurs correspondant du problème quantique. Il n'en est malheureusement pas de même du terme vibro-rotationnel de la 2ème ligne où apparaissent des fonctions d'opérateurs  $p_s q_{s'}$ ,  $p_s q_{s'} q_{s''}$ ... qui ne sont pas toutes hermitiques. Ces problèmes de recherche d'un opérateur Hamiltonien de rotation-vibration  $H_{VR}$  hermitique ont été étudiés par plusieurs auteurs. Les résultats de ces études sont classiques et aboutissent notamment aux Hamiltoniens bien connus de WILSON et HOWARD <sup>(8)</sup> et de DARLING et DENNISON <sup>(9)</sup>. L'Hamiltonien de DARLING et DENNISON a été plus particulièrement utilisé comme point de départ à de nombreuses études dont nous ne citerons que deux exemples parmi les plus caractéristiques <sup>(10-11)</sup>. Il se présente sous la forme suivante :

$$2H_{VR} = \mu^{1/4} \sum_{\alpha\beta} (P_\alpha - P_{I\alpha}) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (P_\beta - P_{I\beta}) \mu^{1/4}$$

$$+ \mu^{1/4} \sum_s p_s \mu^{-1/2} p_s \mu^{1/4} + V(q_s) \quad [1.2.2]$$

Les grandeurs et symboles utilisés dans cette expression ont déjà été définis à l'exception toutefois de  $\mu$  qui représente le déterminant du tenseur  $\vec{\mu}$  et qui est évidemment fonction des coordonnées normales  $q_s$ . WATSON <sup>(12)</sup> a montré que l'ordre des termes de [1-2-2] n'avait pas grande importance et propose l'expression transformée suivante du Hamiltonien de DARLING et DENNISON :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (P_\alpha - P_{I\alpha}) \mu_{\alpha\beta} (P_\beta - P_{I\beta}) + \frac{1}{2} \sum_k \omega_k \left( \frac{p_k^2}{\hbar^2} \right) + V(q_k) + U \quad [1.2.3]$$

$$\text{avec } U = - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}$$

Dans cette expression U est une contribution à l'énergie potentielle de vibration tenant compte des masses moléculaires. Cette contribution peut se manifester dans les diverses configurations isotopiques d'une molécule mais en tout cas garde un sens physique qui n'est pas très clair.

Nous préférons, puisque la forme générale du Hamiltonien ne joue pas un rôle très critique dans la suite, prendre la forme ci-dessous qui est plus simple, tout aussi justifiée, et qui aura l'avantage de préciser plus clairement le sens physique des divers développements que nous serons amenés à faire :

$$H_{VR} = \frac{1}{2} (\vec{P} - \vec{P}_I) : \vec{\mu} : (\vec{P} - \vec{P}_I) + \frac{\hbar}{2} \sum_s \omega_s \left( \frac{p_s^2}{\hbar^2} + q_s^2 \right) + V_{anh} \quad [1.2.4]$$

### 1.2.2. Développement du Hamiltonien de rotation-vibration de départ

D'une manière générale, la résolution rigoureuse de l'équation aux valeurs propres de l'énergie de vibration-rotation, même en tenant compte des approximations énoncées aux paragraphes précédents, est impossible. On est donc contraint de rechercher des solutions approximatives et la façon la plus habituelle consiste à utiliser la méthode des perturbations stationnaires. On développe  $H_{VR}$  en série de perturbations dont les termes

d'importance décroissante sont en relation étroite avec les vibrations normales et leurs moments conjugués (\*).

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + \dots$$

Dans cette série,  $H_1 + H_2 + H_3 + \dots = H^{\text{pert}}$  seront donc considérés comme les ordres successifs de perturbation de  $H_0$ .

Dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER qui a été choisie, et en se plaçant dans l'état fondamental électronique, le vecteur d'état total se présente sous la forme  $|\epsilon_0, V, R\rangle = |\epsilon_0\rangle \otimes |V\rangle \otimes |R\rangle$ .

Dans ces conditions :  $H_0 = H_0^{\text{Vibration}} + H_0^{\text{Rotation}}$

$$H_0^{\text{Rotation}} = \frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P} \quad [1.2.5]$$

$$H_0^{\text{Vibration}} = \frac{\hbar}{2} \sum_{s=1}^{3N-6} \omega_s \left( \frac{p_s^2}{\hbar^2} + q_s^2 \right) = \sum_s H_{Vs}$$

L'énergie de rotation d'ordre zéro est celle d'un rotateur rigide.

L'énergie de vibration d'ordre zéro est celle de  $3N-6$  oscillateurs harmoniques indépendants à 1 dimension.

Alors  $H^{\text{pert}} = H_{VR} - H_0$ , et grâce aux développements [1.1.9] de  $\vec{\mu}$  et [1.1.3] de  $V_{\text{anh}}$  que l'on reporte dans [1.2.4], on peut ordonner  $H^{\text{pert}}$  en fonction des puissances successives des coordonnées normales :

$$H_1 = -\frac{1}{2} (\vec{P} \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}_I + \vec{P}_I \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}) + \frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_1 \cdot \vec{P} + V_3 \quad [1.2.6]$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_2 \cdot \vec{P} - \frac{1}{2} (\vec{P} \cdot \vec{\mu}_1 \cdot \vec{P}_I + \vec{P}_I \cdot \vec{\mu}_1 \cdot \vec{P}) + \frac{1}{2} \vec{P}_I \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}_I + V_4 \quad [1.2.7]$$

(\*) Note : C'est une hypothèse, en fait, difficile à réaliser dans la mesure où chacun des termes  $H_i$  successif du développement doit regrouper des éléments de même degré d'infinitude et non des termes de même degré par rapport aux coordonnées de vibration  $q_s$  et  $p_s$ . En effet, il n'y a pas forcément coïncidence entre ces deux degrés.

$$H_3 = -\frac{1}{2} (\vec{P} \cdot \vec{\mu}_2 \cdot \vec{P}_I + \vec{P}_I \cdot \vec{\mu}_2 \cdot \vec{P}) + V_5 + \dots \quad [1.2.8]$$

C'est cette forme développée du Hamiltonien de rotation-vibration  $H_{VR}$  que nous appellerons Hamiltonien de départ non transformé. Habituellement, les études entreprises utilisent comme Hamiltonien de départ le développement proposé par GOLDSMITH, AMAT et NIELSEN <sup>(10)</sup>. Afin de faciliter la comparaison entre ce développement habituel et celui que nous proposons, (ces deux formes sont d'ailleurs formellement équivalentes), il nous a paru commode de renvoyer le lecteur à l'annexe I .

## chapitre 2

### TRANSFORMATIONS DE REDUCTION DU HAMILTONIEN DE ROTATION-VIBRATION D'UN ROTATEUR ASYMETRIQUE

La méthode des perturbations stationnaires repose sur le choix d'un espace des états commun au problème proposé et à un modèle suffisamment simplifié pour être soluble. La matrice du Hamiltonien non transformé  $H_{VR}$  n'est généralement pas diagonale par rapport à la base des vecteurs propres orthonormés du problème simplifié du Hamiltonien  $H_0$  de [1.2.5]. Dans la mesure où les éléments non diagonaux peuvent être considérés comme très petits, la matrice de  $H_{VR}$  peut être diagonalisée par approximations successives. Ceci veut dire qu'à un ordre d'approximation donné, il faut trouver une ou plusieurs transformations successives qui conduisent progressivement la matrice de  $H_{VR}$  en la matrice réduite de SCHUR par rapport à la base de vecteurs propres de  $H_0$ . C'est ce que fait la transformation de contact présentée pour la première fois par VAN VLECK <sup>(13)</sup> et utilisée depuis par de nombreux autres auteurs (10, 11, 14, 15, 18).

Après un rappel rapide de la solution du problème de la détermination des valeurs propres et des vecteurs propres de la matrice  $H_0$  d'un rotateur asymétrique rigide associé à  $3N-6$  oscillateurs harmoniques indépendants, nous décrirons le principe des transformations de contact vibrationnelle et rotationnelle aboutissant au Hamiltonien réduit de WATSON en absence de résonance. Ces rappels classiques nous ont paru importants dans la mesure où il importe de bien comprendre en quoi diffèrent les transformations de contact lorsque sera par la suite envisagée l'existence de résonances ro-vibrationnelles.



## 2.1 ETATS D'ENERGIE DE ROTATION-VIBRATION D'UN ROTATEUR ASYMETRIQUE RIGIDE

Comme il a été défini en [1.2.5], l'hamiltonien d'ordre zéro  $H_0$  se décompose en la somme d'un hamiltonien purement vibrationnel  $H_0^{\text{vib}}$  et d'un hamiltonien purement rotationnel  $H_0^{\text{rot}}$ . Un état propre de  $H_0$  est un produit tensoriel d'un état propre de  $H_0^{\text{vib}}$  et d'un état propre de  $H_0^{\text{rot}}$ , soit :

$$|v_1 \dots v_i \dots v_{3N-6} \ J K_{-1} K_{+1} M \rangle_0 = |v_1 \dots v_i \dots v_{3N-6} \rangle_0 \otimes |J K_{-1} K_{+1} M \rangle_0$$

$$H_0^{\text{vib}} |v_1 \dots v_i \dots v_{3N-6} \rangle_0 = E_0^{\text{vib}} |v_1 \dots v_i \dots v_{3N-6} \rangle_0 \quad [2.1.1]$$

$$H_0^{\text{rot}} |J K_{-1} K_{+1} M \rangle_0 = E_0^{\text{rot}} |J K_{-1} K_{+1} M \rangle_0$$

L'énergie vibrationnelle est telle que :

$$E_0^{\text{vib}} (v_1 \dots v_i \dots v_{3N-6}) = \sum_{s=1}^{3N-6} \omega_s (v_s + 1/2) \quad [2.1.2]$$

L'énergie rotationnelle  $E_0^{\text{rot}} (J K_{-1} K_{+1} M)$  ne peut se mettre sous une forme explicite puisqu'elle résulte d'une diagonalisation de  $H_0^{\text{rot}}$  dans la base  $|JKM\rangle$  des états propres de  $P^2$ ,  $P_z$  et  $P_z$  ( $J$  est le nombre quantique associé au moment cinétique total  $\vec{P}$ ,  $K$  et  $M$  aux projections  $P_z$  de  $\vec{P}$  sur  $G_z$  et  $P_z$  de  $\vec{P}$  sur  $G_z$ ). Il existe une dégénérescence résultant de la relation  $[H, P_z] = 0$ . Comme  $M$  n'intervient pas dans le calcul des énergies de vibration-rotation en absence de champ extérieur nous n'introduisons plus ce nombre quantique par la suite.

Une notation traditionnelle consiste à utiliser, pour écrire les constantes d'inertie, les lettres  $A, B, C$  de sorte que  $A \geq B \geq C$ . Ce choix définit les axes d'inertie  $a, b, c$  mais il n'est pas unique. Nous choisissons l'identification  $I^r$  :  $x=b, y=c, z=a$ .

Bien que les nombres  $K_a$  et  $K_c$  associés aux projections de  $\vec{P}$  sur l'axe  $a$  de moindre inertie et  $c$  de plus grande inertie ne soient pas de "bons" nombres quantiques on montre qu'ils le deviennent dans les limites respectives  $K_{-1}$  et  $K_{+1}$  des rotateurs symétriques allongés ( $B=C$ ) et aplatis ( $A=B$ ) (16).

Dans ces conditions, l'ensemble des trois nombres  $J, K_{-1}, K_{+1}$  avec les conditions  $K_{-1} \geq 0, K_{+1} \leq J$  et  $K_{-1} + K_{+1} = J$  ou  $J+1$ , détermine de façon univoque un état propre de  $H_0^{\text{rot}}$ .

Il est pratique, pour calculer les éléments de matrice des opérateurs intervenant par la suite dans l'hamiltonien, d'utiliser une base symétrisée de fonctions vibrationnelles notées  $|Jk \nu \Gamma\rangle$  définies à partir de la base  $|JK\rangle$  des états propres de  $P^2$  et  $P_z$ ,  $\Gamma$  désignant le type de symétrie de l'état considéré et  $k$  un nombre quantique de rotation qui sera défini par la suite. En fait, ce choix consiste à définir une base dont les vecteurs soient des représentations irréductibles, toutes à une dimension, du groupe diédrique  $D_2$  (également représenté par le symbole  $V$ ) des rotations conservant l'ellipsoïde d'inertie des toupies symétriques rigides. Un état propre de  $H_0$  sera alors développé sur les fonctions de base vibrationnelles ayant la même symétrie par l'équation :

$$|v_1 \dots v_i \dots v_{3N-6} J K_{-1} K_{+1} \rangle_0 = \sum_{\nu=1}^{3N-6} \sum_k C_k^\nu |Jk \nu \Gamma \rangle \quad [2.1.3]$$

Les états  $|Jk \nu \Gamma\rangle$  sont des produits d'un état vibrationnel  $|\nu\rangle$ , état propre de  $H_0$ , et d'un état rotationnel  $|Jk \Gamma\rangle$  de sorte que

$$|Jk \nu \Gamma \rangle = |\nu\rangle \otimes |Jk \Gamma \rangle \quad [2.1.4]$$

Grâce au théorème de WIGNER, la matrice hamiltonienne écrite dans cette base symétrisée se décompose donc en 4 sous-matrices correspondant aux 4 représentations irréductibles du groupe  $D_2$ . Cette décomposition, classique, porte le nom de décomposition de WANG <sup>(17)</sup>, et les quatre sous-matrices sont appelées  $E^+, E^-, O^+$  et  $O^-$ . Conformément à la notation de MULLIKEN, les niveaux rotationnels du rotateur asymétrique sont repérés dans la représentation  $I^r$ , par les valeurs de  $J, K_a$  et  $K_c$  de la manière suivante :

	J pair		J impair	
	$K_a$	$K_c$	$K_a$	$K_c$
$E^+$	e	e	e	o
$E^-$	e	o	e	e
$O^+$	o	e	o	o
$O^-$	o	o	o	e

## 2.2 LES TRANSFORMATIONS DE CONTACT VIBRATIONNELLES

### 2.2.1. Hypothèses de départ et généralités

On sait qu'une valeur propre de l'énergie correcte au 2ème ordre s'obtient par la relation habituelle :

$$E^{(2)}(v, J K_{-1} K_{+1}) = E^0(v, J K_{-1} K_{+1}) + \langle v J K_{-1} K_{+1} | H_{VR} - H_0 | v J K_{-1} K_{+1} \rangle + \sum_{v' J' K'_{-1} K'_{+1}} \frac{|\langle v J K_{-1} K_{+1} | H_{VR} - H_0 | v' J' K'_{-1} K'_{+1} \rangle|^2}{E^0(v J K_{-1} K_{+1}) - E^{0'}(v' J' K'_{-1} K'_{+1})} \quad [2.2.1]$$

Une simplification introduite la première fois par BRIGHT WILSON <sup>(19)</sup> permet couramment de simplifier le terme de la 2ème ligne quand le numérateur n'est pas nul :

si on suppose que  $E^0(J K_{-1} K_{+1}) - E^{0'}(J' K'_{-1} K'_{+1}) \ll |E^0(v) - E^{0'}(v')|$

on obtient :

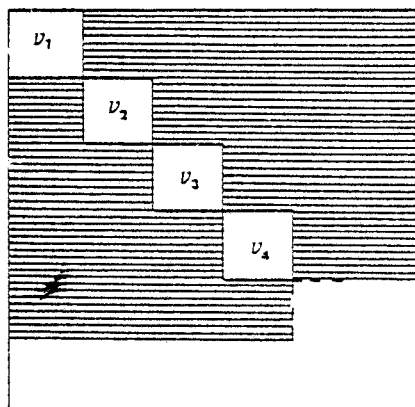
$$E^{(2)}(v, J K_{-1} K_{+1}) = E^0(v, J K_{-1} K_{+1}) + \langle v J K_{-1} K_{+1} | H_{VR} - H_0 | v J K_{-1} K_{+1} \rangle + \sum_{v' J' K'_{-1} K'_{+1}} \frac{|\langle v J K_{-1} K_{+1} | H_{VR} - H_0 | v' J' K'_{-1} K'_{+1} \rangle|^2}{|E^0(v) - E^{0'}(v')|} \quad [2.2.1bis]$$

Cette simplification suggère l'hypothèse que les niveaux de rotation d'un même état de vibration sont quasi-dégénérés et l'on attribue alors un sous-espace de quasi-dégénérescence à chacun des états de vibration. Une démarche analogue se retrouve dans les travaux de NIELSEN <sup>(18)</sup> et de beaucoup d'autres auteurs utilisant la transformation réductrice de VAN VLECK <sup>(13)</sup>. Le principe de cette méthode a été rapidement résumé dans l'introduction de ce chapitre.

Le point de départ consiste à considérer les éléments non diagonaux de la matrice  $H_{VR}$  comme petits, afin de la diagonaliser par approximations successives. Par éléments non diagonaux nous entendons les éléments de matrice qui couplent les sous-espaces correspondants à chaque quasi-dégénérescence ; c'est-à-dire chaque état vibrationnel dans le cas où l'on utilise l'hypothèse [2.2.1bis]. Nous verrons par la suite que lorsque 2 états vibrationnels  $\nu_1$  et  $\nu_2$  seront couplés par une résonance, l'hypothèse [2.2.1bis] ne sera plus valable. Il faudra alors considérer l'ensemble  $(\nu_1, \nu_2)$  comme formant un sous-espace quasi-dégénéré auquel nous donnerons le nom de "bloc de résonance" et c'est l'introduction de ces blocs de résonance qui sera à l'origine des modifications des transformations réductrices que nous allons maintenant détailler.

Les éléments non diagonaux de  $H_{VR}$  sont les éléments appartenant aux parties hachurées de la figure symbolique I. Les éléments diagonaux sont au contraire ceux des parties blanches représentant les différents sous-espaces de quasi-dégénérescence qui sont indépendants à l'ordre zéro de l'approximation. La méthode d'approximations successives consiste en la recherche de transformations qui réduisent progressivement l'ordre de grandeur des parties hachurées. Ces transformations peuvent être appliquées de deux façons différentes : dans le premier cas, les transformations sont appliquées à la base initiale dans laquelle  $H_0$  est diagonal en laissant l'opérateur  $H$  inchangé ; la méthode des perturbations stationnaires en présence de quasi-dégénérescences est d'ailleurs généralement exposée de cette façon. Au contraire, dans le second cas on laisse la base inchangée et on applique la transformation à l'opérateur  $H$ . C'est ce que l'on fait dans la méthode de VAN VLECK et c'est cette méthode que nous appliquerons ici. Autrement dit, par ces transformations portant le nom de transformations de VAN VLECK vibrationnelles, on élimine de  $H_{VR}$  à l'ordre d'approximation choisi, les opérateurs qui couplent les différents sous-espaces quasi-dégénérés.

Figure I : Matrice  $H_{VR}$  non transformée



On part de [1.2.4] aboutissant au développement donnant [1.2.5], [1.2.6], [1.2.7], [1.2.8] etc... donc  $H_{VR} = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \lambda^3 H_3 + \dots$  et on calcule l'Hamiltonien une fois transformé  $H^{(1)}$  par :

$$H^{(1)} = T^{(1)} H_{VR} (T^{(1)})^{-1}.$$

On réarrange  $H^{(1)}$  en ordres de grandeur et on obtient :

$$H^{(1)} = H_0^{(1)} + \lambda H_1^{(1)} + \lambda^2 H_2^{(1)} + \lambda^3 H_3^{(1)} \dots \quad [2.2.2]$$

en choisissant la transformation unitaire  $T^{(1)}$  telle que :

$$H_0^{(1)} = H_0$$

$H_1^{(1)}$  se factorise en schéma de quasi-dégénérescence recherché.

On peut poursuivre jusqu'à l'ordre  $2N$  le développement de la façon récurrente suivante :

$$H^{(2)} = T^{(2)} H^{(1)} (T^{(2)})^{-1}$$

on réarrange  $H^{(2)}$  en ordres de grandeur et on obtient :

$$H^{(2)} = H_0^{(2)} + \lambda H_1^{(2)} + \lambda^2 H_2^{(2)} + \lambda^3 H_3^{(2)} + \dots \quad [2.2.3]$$

$T^{(2)}$  étant telle que  $H_0^{(2)} = H_0^{(1)} = H_0$

$$H_1^{(2)} = H_1^{(1)}$$

$H_2^{(2)}$  se factorise en schéma de quasi-dégénérescence recherché.

$$\dots\dots\dots H^{(N)} = T^{(N)} H^{(N-1)} (T^{(N)})^{-1}$$

$$= H_0 + \lambda H_1^{(1)} + \dots + \lambda^n H_n^{(n)} + \dots + \lambda^N H_N^{(N)} + \lambda^{N+1} H_{N+1}^{(N)} + \dots + \lambda^{2N} H_{2N}^{(N)} \dots$$

[2.2.4]

Pour calculer l'énergie à l'ordre  $2N$  il est suffisant de diagonaliser l'Hamiltonien

$$H^{(2N)} = H_0 + \lambda H_1^{(1)} + \dots + \lambda^n H_n^{(n)} + \dots + \lambda^N H_N^{(N)} + \text{diag} (\lambda^{N+1} H_{N+1}^{(N)} + \dots + \lambda^{2N} H_{2N}^{(N)})$$

[2.2.5]

où la notation  $\text{diag} (\lambda^{N+1} H_{N+1}^{(N)} + \dots + \lambda^{2N} H_{2N}^{(N)})$  signifie que les seuls opérateurs de  $\lambda^{N+1} H_{N+1}^{(N)} + \dots + \lambda^{2N} H_{2N}^{(N)}$  retenus sont ceux qui n'ont d'éléments non nuls que dans les sous-espaces de quasi-dégénérescence envisagés.

$H^{(N)}$  de [2.2.4] est le Hamiltonien transformé à l'aide de N transformations de contact successives et développé jusqu'à l'ordre 2N.

### 2.2.2. Développement au 2ème ordre du Hamiltonien transformé

Nous venons de voir, d'après [2.2.4], qu'une seule transformation de contact est suffisante pour obtenir un développement limité au 2ème ordre du Hamiltonien transformé. Pour définir la transformation de contact choisie et détailler la façon dont elle agit sur le Hamiltonien non transformé de départ, nous nous sommes inspirés de la méthode définie par NIELSEN <sup>(18)</sup>, reprise et détaillée par HERMAN et SCHAFFER <sup>(15)</sup>.

On peut, ([1.2.4]), développer  $H_{VR}$  sous la forme :

$$H_{VR} = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \lambda^3 H_3 + \dots \quad [2.2.6]$$

$$H^{(1)} = T^{(1)} H_{VR} (T^{(1)})^{-1} \quad [2.2.7]$$

On choisit une transformation unitaire  $T^{(1)} = e^{\pm i \lambda S}$  développable en ordres successifs :

$$T^{(1)} = e^{\pm i \lambda S} = I \pm i \lambda S - \frac{1}{2} \lambda^2 S^2 \mp (i/6) \lambda^3 S^3 + \dots \quad [2.2.8]$$

En reportant [2.2.8] dans [2.2.7] et compte tenu de [2.2.6] on a, en égalisant les termes de même degré en  $\lambda$  :

$$H^{(1)} = H_0^{(1)} + \lambda H_1^{(1)} + \lambda^2 H_2^{(1)} + \lambda^3 H_3^{(1)} + \dots$$

$$H_0^{(1)} = H_0$$

$$H_1^{(1)} = H_1 + i (S, H_0)$$

$$H_2^{(1)} = H_2 + i (S, H_1) - \frac{1}{2} (S, (S, H_0)) \quad [2.2.9]$$

$$= H_2 + \left(\frac{i}{2}\right) (S, (H_1 + H_1^{(1)}))$$

$$H_3^{(1)} = H_3 + i (S, H_2) - \frac{1}{2} (S, (S, H_1)) - \left(\frac{i}{6}\right) (S, (S, (S, H_0)))$$

avec le symbole  $(S, H_n) = SH_n - H_n S$

Les fonctions  $S(p, q, P_\alpha)$  sont choisies sous la forme suivante :

$$S(p, q, P_\alpha) = \sum_{\rho} S_{\rho}(p, q, P_\alpha) \quad [2.2.10]$$

Les fonctions  $S_{\rho}$  sont déterminées de telle façon que l'action de chacune d'elles sur les différents termes de  $H_0$  donne  $i(S H_0 - H_0 S) = -H_1$ . Leur action annule donc  $H_1^{(1)}$ . Cependant, elle introduit de nouveaux termes tant en position diagonale, c'est-à-dire dans le sous-espace de quasi-dégénérescence, qu'une position de couplage non diagonal dans  $H_2^{(1)}$ . En conséquence, à l'issue d'une transformation vibrationnelle, la matrice hamiltonienne est factorisée au 1er ordre, mais ne l'est évidemment pas aux ordres suivants.

$$H_0 = \frac{\hbar}{2} \sum_{s=1}^{3N-6} \omega_s \left( \frac{p_s^2}{\hbar^2} + q_s^2 \right), \text{ car l'on peut considérer } H_0^{\text{rot}}$$

comme une constante vis à vis de la transformation qui n'agit que sur les opérateurs de vibration.

En se rappelant l'expression [1.2.6], on peut mettre  $H_1$  sous la forme vibrationnelle suivante :

$$H_1 = \sum_{s=1}^{3N-6} a_{1s}(P_\alpha) q_s + \sum_{s,s',s''=1}^{3N-6} a_{3ss's''} q_s q_{s'} q_{s''} + \sum_{s \neq s'=1}^{3N-6} a_{ss'}(P_\alpha) \left[ \left( \frac{\omega_s}{\omega_{s'}} \right)^{1/2} q_s p_{s'} - \left( \frac{\omega_{s'}}{\omega_s} \right)^{1/2} q_{s'} p_s \right] \quad [2.2.11]$$

Dans cette expression, les paramètres  $a_{1s}$  et  $a_{ss'}$  sont des fonctions des composantes  $P_\alpha$  qui jouent le rôle de paramètres dans cette transformation mais qui conservent néanmoins leur propriété de non commutativité. Les expressions de  $a_{1s}$ ,  $a_{ss's''}$  et  $a_{ss'}$  sont les suivantes :

$$a_{1s} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} b_s^{\alpha\beta} P_\alpha P_\beta \text{ avec } b_s^{\alpha\beta} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial q_s} \right)_{\alpha\beta} \quad [2.2.12]$$

$$a_{3ss's''} = h k_{ss's''} \quad [2.2.13]$$

$$a_{ss'} = \sum_{\alpha=x, y, z} \frac{\zeta_{ss'}^\alpha P_\alpha}{I_{\alpha\alpha}} \quad [2.2.14]$$

Il s'agit d'une forme générale pour l'expression [2.2.11] qui se simplifie dans les problèmes réels puisque, comme nous le verrons, les propriétés de symétrie des états de vibration-rotation annulent beaucoup d'éléments dans ces sommations.

La fonction S se met sous une forme identique à [2.2.11]

$$\sum_{\rho} S_{\rho} = \sum_{s=1}^{3N-6} S_{1n} + \sum_{s, s', s''}^{3N-6} S_{3ss's''} + \sum_{s \neq s'=1}^{3N-6} S_{ss'} \quad [2.2.15]$$

on reporte les expressions [2.2.11] et [2.2.15] dans  $H_1^{(1)} = H_1 + i (S, H_0)$  et on effectue ce calcul en utilisant les règles de non commutativité entre les variables vibrationnelles rappelées en annexe II, de façon à transformer  $H_1^{(1)}$  comme prévu.

Les expressions de [2.2.15] qui vérifient l'annulation de  $H_1^{(1)}$  ont alors les valeurs suivantes :

$$S_{1s} = - \frac{a_{1s}}{\hbar^2 \omega_s} p_s \quad [2.2.16]$$

$$S_{3sss'} = - \frac{a_{3sss'}}{\hbar^2 \omega_s (4\omega_s^2 - \omega_{s'}^2)} [ (2\omega_s^2 - \omega_{s'}^2) q_s^2 p_{s'} + \omega_s \omega_{s'} (p_s q_{s'} + q_{s'} p_s) q_{s'} + \frac{2\omega_s}{\hbar^2} p_s^2 p_{s'} ] \quad [2.2.17]$$



$$S_{3ss's'} = - \frac{a_{3sss'}}{\hbar^2 \omega_s (4\omega_s^2 - \omega_s'^2)} \left[ (2\omega_s^2 - \omega_s'^2) q_s^2 p_s \right. \\ \left. + \omega_s, \omega_s (p_s, q_s + q_s p_s') q_s + \frac{2\omega_s'}{\hbar^2} p_s^2 p_s \right] \quad [2.2.18]$$

$$S_{3sss} = - \frac{2 a_{3sss}}{\hbar^2 \omega_s} \left( \frac{p_s^3}{3\hbar^2} + \frac{q_s p_s q_s}{2} \right) \quad [2.2.19]$$

$$S_{3ss's''} = - \frac{a_{3ss's''}}{\hbar^2 \left[ (\omega_s + \omega_s, + \omega_{s''}) (\omega_s - \omega_s, - \omega_{s''}) (\omega_s - \omega_s, + \omega_{s''}) (\omega_s + \omega_s, - \omega_{s''}) \right]} \\ \times \left[ \omega_s (\omega_s^2 - \omega_s'^2 - \omega_{s''}^2) p_s q_s, q_{s''} + \omega_s, (\omega_s^2 - \omega_s'^2 - \omega_{s''}^2) q_s p_s, q_{s''} \right. \\ \left. + \omega_{s''} (\omega_{s''}^2 - \omega_s'^2 - \omega_s^2) q_s q_s, p_{s''} - \frac{2 \omega_s \omega_s, \omega_{s''} p_s p_s, p_{s''}}{\hbar^2} \right] \quad [2.2.20]$$

$$S_{ss'} = - \frac{a_{ss'}}{(\omega_s \omega_s,)^{1/2} (\omega_s^2 - \omega_s'^2)} \left[ (\omega_s^2 + \omega_s'^2) q_s q_s, + \frac{2 \omega_s \omega_s, p_s p_s'}{\hbar^2} \right] \quad [2.2.21]$$

Puisqu'on se limite à un calcul au 2ème ordre et conformément à [2.2.5], les fonctions  $S_\rho$  chargées d'annuler  $H_1^{(1)}$  transportent en position diagonale de  $H_2^{(1)}$  les éléments de  $H_1$  tel que :

$$\langle v_s | H_2^{(1)} | v_s \rangle = \langle v_s | H_2 + \frac{i}{2} \sum_\rho (S_\rho, H_1) | v_s \rangle$$

$$\sum_\rho (S_\rho, H_1) = \sum_s^{3N-6} (S_{1s}, H_1) + \sum_{ss's''}^{3N-6} (S_{3ss's''}, H_1) + \sum_{s \neq s'}^{3N-6} (S_{ss'}, H_1)$$

[2.2.22]

Compte tenu des expressions des paramètres  $a_{1s}$ ,  $a_{3ss's''}$  et  $a_{ss'}$  (dans les relations [2.2.12], [2.2.13] et [2.2.14]), et en effectuant les produits d'algèbre non commutative des variables vibrationnelles rappelés dans l'annexe II, on montre que  $\Sigma(S_\rho, H_1)$  ne contient que des opérateurs

de la forme :  $v^4$ ,  $v^3 P_\alpha$ ,  $v^2 P_\alpha^2$ ,  $v P_\alpha^3$  et  $P_\alpha^4$  ( $v$  représente ici un opérateur vibrationnel généralisé).  $H_2$  (dans l'expression [1.2.7]) ne contient que des opérateurs de la forme  $v^4$ ,  $v^3 P_\alpha$  et  $v^2 P_\alpha^2$ . Seules les puissances paires des opérateurs de vibration possèdent des composantes diagonales non nulles.

En conséquence :

$$\begin{aligned} \langle v_s | H_0^{(1)} + H_2^{(1)} | v_s \rangle &= A(v_s) P_z^2 + B(v_s) P_x^2 + C(v_s) P_y^2 \\ &+ \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}(v_s) P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta \\ &\quad = x, y, z \\ &+ E(v_s) \end{aligned} \quad [2.2.22 \text{ bis}]$$

On retrouve donc formellement, à l'issue d'une transformation vibrationnelle de contact, le Hamiltonien de WILSON et HOWARD <sup>(8)</sup> développé au 2ème ordre de la théorie des perturbations stationnaires. Plus généralement, on démontrerait qu'une suite de  $N$  transformations de contact vibrationnelles successives (calcul à l'ordre  $2N$ ) ferait apparaître dans  $H_{\text{rot}}^{(N)}$  des termes de distorsion centrifuge de degré  $2N+2$  par rapport aux composantes sur les axes mobiles  $P_\alpha$ .

Dans [2.2.22], les constantes de rotation effectives  $A(v_s)$ ,  $B(v_s)$  et  $C(v_s)$  diffèrent d'un état de vibration à un autre et se mettent sous la forme habituelle :  $A(v_s)_\alpha = A e_\alpha - \sum_s \alpha_s (v_s + 1/2)$  [2.2.23]

Les constantes de distorsion centrifuge  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}(v_s)$  sont essentiellement issues des produits  $(S_{1s}, \sum_t a_{1t} q_t) = i \frac{a_{1s}^2}{\hbar \omega_s}$ . Le terme purement vibrationnel  $E(v_s)$  est issu des termes d'anharmonicité du potentiel  $V_3$  et  $V_4$ . Ce terme n'apportera de contribution qu'à la détermination du centre de bande de la vibration  $v_s$ .

## 2.3 LA TRANSFORMATION DE CONTACT ROTATIONNELLE DE WATSON

### 2.3.1. Notations et rappels

La définition de l'espace des états de rotation a été brièvement rappelée en début de ce chapitre ainsi que le choix et la définition de la base symétrisée (base de WANG) permettant la décomposition de la matrice Hamiltonienne  $H_{\text{rot}}^{(1)0}$  d'ordre zéro en 4 sous-matrices. Complétons cette introduction en rappelant les résultats classiques concernant les opérateurs de rotation et leurs éléments de matrice :

On désignera par  $P_x, P_y, P_z$  les composantes du moment cinétique total par rapport aux axes principaux d'inertie de la molécule et par  $P_X, P_Y, P_Z$  celles par rapport à un repère figé dans l'espace (repère inertiel). Nous avons déjà choisi la représentation  $I^r$  qui associe  $x \leftrightarrow b, y \leftrightarrow c$  et  $z \leftrightarrow a$ . On sait qu'en mécanique quantique les composantes du moment cinétique total sont définies par des règles de commutation :

$$(P_x, P_y) = P_x P_y - P_y P_x = -i\hbar P_z \quad [2.3.1]$$

les autres commutateurs s'en déduisent par permutation circulaire des composantes. Bien entendu, les opérateurs  $P_x, P_y$  et  $P_z$  sont hermitiques et l'on pose  $P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$ . Les facteurs de phase arbitraire des vecteurs de la base des états de rotation du rotateur symétrique sont choisis de telle façon, qu'en spectroscopie moléculaire, les éléments de matrice de  $P_y$  soient réels et positifs. On a alors les éléments de matrice suivants :

$$\begin{aligned} \langle J, K | P^2 | J, K \rangle &= \hbar^2 J(J+1) \\ \langle J, K | P_z | J, K \rangle &= \hbar K \\ \langle J, K | P_y | J, K \pm 1 \rangle &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \\ \langle J, K | P_x | J, K \pm 1 \rangle &= \pm i \frac{\hbar}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \end{aligned} \quad [2.3.2]$$

En raison de la commutativité des composantes du moment cinétique sur les axes galiléens avec celles sur les axes moléculaires,

ces éléments de matrice ne dépendent pas du nombre quantique M caractéristique de la projection  $P_Z$ . Ces matrices ont donc, pour chaque valeur de J, des blocs de structure identique pour les  $2J+1$  valeurs possibles de M. A partir de ces résultats, il est possible, en utilisant les règles très simples du calcul matriciel, de déterminer les éléments de matrice des produits d'opérateurs du type  $P_\alpha^m P_\beta^n P_\gamma^p$  : Nous renvoyons le lecteur à l'annexe III où sont rassemblés les résultats utiles à notre étude.

2.3.2. L'hamiltonien de rotation sous la forme standard  
(dite de KIVELSON et WILSON)

A cette étape de notre travail, pour un état vibrationnel  $\nu_s$  donné, l'hamiltonien de départ est donc celui de HOWARD et WILSON de la relation [2.2.22 bis]. Nous ne considérerons maintenant que la partie purement rotationnelle puisque la partie purement vibrationnelle [2.2.22 bis] est en fait une constante n'ayant de contribution qu'à la détermination du centre de bande de la vibration  $\nu_s$  dans l'espace de vibration. Dans ces conditions [2.2.22 bis] devient :

$$H_{rot}^{(1)} = A(\nu_s) P_a^2 + B(\nu_s) P_b^2 + C(\nu_s) P_c^2 \quad [2.3.3]$$

$$+ \sum_{\substack{\alpha\beta\gamma\delta \\ =x,y,z}} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}(\nu_s) P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta$$

Dans la sommation des termes quartiques de distorsion centrifuge de la 2ème ligne, en se restreignant aux seuls termes de symétrie orthorombique d'une part, en utilisant les règles de commutation des opérateurs  $P_\alpha$  d'autre part, on peut réduire le nombre de coefficients à 6 seulement (20,21). On obtient ainsi l'hamiltonien dit de KIVELSON et WILSON :

$$H_{rot}^{(1)K} = H_{rot}^{(1)K_0} + H_2^{(1)K}$$

où dans la représentation  $I^r$  :  $H_{rot}^{(1)K} = (A(\nu_s) + 3\tau_{xyxy} - 2\tau_{yzyz} - 2\tau_{zxzx}) P_z^2$

$$+ (B(\nu_s) + 3\tau_{yzyz} - 2\tau_{zxzx} - 2\tau_{xyxy}) P_x^2$$

[ 2.3.4 ]

$$+ (C(\nu_s) + 3\tau_{zxzx} - 2\tau_{xyxy} - 2\tau_{yzyz}) P_y^2$$

$$\begin{aligned}
 \text{et } H_2^{(1)K} &= \tau_{xxxx} P_x^4 + \tau_{yyyy} P_y^4 + \tau_{zzzz} P_z^4 \\
 &+ (\tau_{xxyy} + 2\tau_{xyxy}) (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_x^2) \\
 &+ (\tau_{yyzz} + 2\tau_{yzyz}) (P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_y^2) \\
 &+ (\tau_{zzxx} + 2\tau_{zxzx}) (P_z^2 P_x^2 + P_x^2 P_z^2)
 \end{aligned}
 \tag{2.3.5}$$

Cet hamiltonien se présente sous une forme plus générale appelée forme standard. Dans cette forme, tous les termes contenant les mêmes puissances des composantes  $P_\alpha$ , compte non tenu de l'ordre des facteurs, sont regroupés en un seul terme hermitique :

$$h_{pqr} (P_x^p P_y^q P_z^r + P_z^r P_y^q P_x^p)$$

A ce niveau, la remarque suivante mérite d'être présentée. La réduction à la forme standard modifie la définition des ordres. L'ordre initialement appelé zéro se trouve en effet contaminé légèrement (car les  $\tau$  sont petits par rapport aux  $A(v_s)$ ) par l'absorption d'une fraction de la distorsion centrifuge. Il en résulte qu'il n'y a pas lieu de distinguer, dans les applications basées sur l'hamiltonien de KIVELSON et WILSON, les contributions provenant de  $H_0^{(1)K}$  et de  $H_2^{(1)K}$  comme si l'une était celle relative au rotateur rigide, tandis que l'autre serait celle de la distorsion centrifuge. Seules les valeurs propres de l'hamiltonien complet  $H$  gardent une véritable signification physique.

La remarque vaudra à fortiori (paragraphe suivant) lorsqu'on fera subir à l'hamiltonien de KIVELSON et WILSON une transformation unitaire rotationnelle (dite de WATSON) : la définition de  $\tilde{H}_0$  et  $\tilde{H}_2$  dépendra alors essentiellement du choix de la transformation unitaire qui est non unique, comme l'a montré WATSON.

### 2.3.3. La transformation de contact rotationnelle de WATSON

Si le problème du calcul des valeurs propres de  $H_{\text{rot}}^{(1)K}$ , en supposant les paramètres  $h_{pqr}$  connus, ne présente pas de difficulté

de principe, il en va tout autrement du problème inverse qui consiste à déterminer les paramètres  $h_{pqr}$  à partir des valeurs propres observées. Il se pose alors la question de savoir quelles sont les constantes ou combinaisons de constantes qui peuvent être déterminées à partir des valeurs expérimentales des écarts entre niveaux d'énergie. A ce sujet, les travaux de DREIZLER, DENDL et RUDOLPH <sup>(22,23)</sup> ont montré que dans le cas d'une molécule non plane, le traitement au 2<sup>ème</sup> ordre de KIVELSON et WILSON conduit à une indétermination des coefficients des développements [2.3.4] et [2.3.5]. L'analyse de cette indétermination a conduit J.K.G. WATSON à développer une théorie générale de la distorsion centrifuge dont nous nous contenterons de rappeler les principes (24,25,26).

Le Hamiltonien de départ est choisi de façon très formelle sous la forme standard générale déjà précédemment rappelée, suivante :

$$H^{v_s, v_s} = \sum_{p,q,r=0}^{\infty} h_{pqr}^{(v_s)} (p_x^p p_y^q p_z^r + p_z^r p_y^q p_x^p) \quad [2.3.6]$$

Nous avons vu qu'en particulier, à l'ordre d'approximation choisi dans notre problème, ce peut être le Hamiltonien de KIVELSON et WILSON. Les termes de ce développement sont classés par rapport aux opérations de symétrie du groupe ponctuel  $D_2$ .

Un autre classement de ces coefficients en ordres de grandeur complète le classement précédent. L'hamiltonien de départ ainsi défini subit une transformation unitaire rotationnelle. La nécessité d'obtenir un hamiltonien transformé qui possède les mêmes propriétés d'hermiticité et d'invariance par renversement du temps que  $H^{v_s, v_s}$  a amené WATSON à choisir la forme suivante pour cette transformation unitaire :

$$U = e^{iS} = e^{iS_1} e^{iS_3} e^{iS_5} \dots \quad [2.3.7]$$

avec

$$S_{2m-1}^{(v_s)} = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} s_{\alpha\beta\gamma}^{(v_s)} (p_x^\alpha p_y^\beta p_z^\gamma + p_z^\gamma p_y^\beta p_x^\alpha) \quad [2.3.8]$$

$\alpha + \beta + \gamma = 2m - 1$

Ces coefficients  $s_{\alpha\beta\gamma}^{(v_s)}$  sont classés suivant les mêmes critères de symétrie et d'ordres de grandeur que les coefficients  $h_{pqr}^{(v_s)}$ .

L'hamiltonien transformé se présente sous une forme standard également, elle aussi ordonnée en ordres de grandeur

$$H^{t(v_s, v_s)} = U^{-1} H^{v_s, v_s} U = \sum_{\substack{p+q+r \\ \text{pair}}} h_{pqr}^{t(v_s, v_s)} (P_x^p P_y^q P_z^r + P_z^r P_y^q P_x^p)$$

Parmi tous les coefficients possibles  $h_{pqr}^{t(v_s, v_s)}$  de ce développement, WATSON sélectionne ceux qui sont déterminables ; c'est-à-dire ceux qui subissent une très petite variation devant leur valeur à la suite de la transformation unitaire. Leur choix n'est pas unique. Ce choix est réalisé en calculant la valeur des coefficients  $s_{\alpha\beta\gamma}^{(v_s)}$  de la transformation unitaire pour que les éléments de matrice de l'hamiltonien transformé  $H^{t(v_s, v_s)}$  dans la base symétrisée de la toupie symétrique soient du type  $\langle K|K \rangle$  et  $\langle K|K \pm 2 \rangle$ .

C'est une forme particulière de l'hamiltonien transformé  $H^t$  que WATSON appelle "forme réduite" et que nous utiliserons.

Nous n'avons rappelé que les principes généraux qu'a utilisé WATSON dans sa théorie de la distorsion centrifuge, mais nous ne détaillerons pas les calculs aboutissant à cette réduction rotationnelle. Nous renvoyons pour cela le lecteur aux articles originaux (24,25,26). Nous donnons néanmoins comme exemple, pour l'état vibrationnel  $v_s$ , l'hamiltonien développé par G. STEENBECKELIERS (27) jusqu'aux termes sextiques de la distorsion centrifuge.

$$\begin{aligned}
 \tilde{H}_{\text{red}}^{\nu_s, \nu_s} = & E(\nu_s) + [A(\nu_s) - \frac{1}{2}(B(\nu_s) + C(\nu_s))] P_z^2 + \frac{1}{2}(B(\nu_s) + C(\nu_s)) P^2 \\
 & + \frac{1}{4}(B(\nu_s) - C(\nu_s)) Z_{(0)} \\
 & - \Delta_J(\nu_s) (P^2)^2 - \Delta_{JK}(\nu_s) P^2 P_z^2 - \Delta_K(\nu_s) P_z^4 \\
 & - \delta_J(\nu_s) P^2 Z_{(0)} - \frac{1}{2} \delta_K(\nu_s) (P_z^2 Z_{(0)} - Z_{(0)} P_z^2) \\
 & + H_J(\nu_s) (P^2)^3 + H_{JK}(\nu_s) P^4 P_z^2 + H_{KJ}(\nu_s) P^2 P_z^4 \\
 & + H_K(\nu_s) P_z^6 + h_J(\nu_s) P^4 Z_{(0)} + h_{JK}(\nu_s) Z_{(2)} + h_K(\nu_s) Z_{(4)} \quad [2.3.9]
 \end{aligned}$$

avec  $Z_{(i)} = (P_x^2 - P_y^2) P_z^i + P_z^i (P_x^2 - P_y^2)$

Les études expérimentales entreprises sur la molécule d'acide formique justifieront à postériori le choix de cet ordre de développement pour les blocs diagonaux vibrationnels.

Comme nous en avons déjà fait la remarque, le réarrangement à la forme standard altère les constantes fondamentales de rotation et de distorsion centrifuge directement issues des transformations réductrices vibrationnelles et rend plus délicat la définition des ordres. Cette remarque est également valable pour la transformation unitaire de WATSON. De toute façon, chaque fois que l'on passe d'une étape de l'approximation du développement à la suivante (que l'ordre s'accroît d'une unité), les constantes caractéristiques de l'approximation initiale se trouvent être modifiées. Dans la pratique, cela est de peu d'importance, tant que l'on ne s'attache pas à la détermination de constantes moléculaires fondamentales. Disons plus simplement que l'hamiltonien de WATSON utilisé à l'ordre recherché du développement, est un hamiltonien effectif dont l'expression en fonction des constantes quadratiques, quartiques et sextiques effectives de rotation et de distorsion centrifuge s'est généralement montrée satisfaisante dans la mesure où l'on se contente de déterminer un jeu de constantes moléculaires permettant une reproduction fidèle du spectre expérimental.



## chapitre 3

### LES RESONANCES

#### 3.1 GENERALITES SUR LES RESONANCES

Les diverses transformations vibrationnelles et rotationnelles aboutissant à la forme réduite de WATSON reposent au départ sur l'hypothèse de la possibilité d'un développement utilisant la méthode des perturbations stationnaires dont le principe est résumé dans les relations [2.2.1] et [2.2.1 bis]. Cela signifie que dans ces développements on ne trouve pas de termes dont la contribution serait trop importante. Si c'est le cas, et donc s'il existe des termes de couplage tels que  $|\langle \nu J K_{-1} K_{+1} | H_{VR} - H_0 | \nu' J' K'_{-1} K'_{+1} \rangle| \approx |E_{(\nu)}^0 - E_{(\nu')}^0|$  alors les niveaux d'énergie  $E_{(\nu)}$  et  $E_{(\nu')}$  sont dits résonnants. En pratique, cette possibilité se rencontre lorsque la quantité  $|E_{(\nu)}^0 - E_{(\nu')}^0|$  est accidentellement faible et devient de l'ordre de grandeur des éléments des opérateurs de couplage.

Il faut évidemment qu'il y ait couplage ; pour cela il est nécessaire que les vecteurs d'état de vibration-rotation couplés appartiennent à une même représentation irréductible du même type de symétrie dans les opérations du groupe de symétrie de la molécule ( $C_s$  pour l'acide formique,  $C_{2v}$  pour l'eau, etc...). En effet, l'Hamiltonien est invariant dans les opérations de symétrie de ce groupe et les opérateurs de  $(H_{VR} - H_0)$  sont de type  $A_1$  (ou  $A'$ ). Le produit scalaire  $\langle \nu J K_{-1} K_{+1} | \nu' J' K'_{-1} K'_{+1} \rangle$  doit donc être aussi de type  $A_1$  (ou  $A'$ ) et cela implique que les 2 vecteurs d'états soient de même symétrie.

En outre, l'Hamiltonien commute avec l'opérateur  $P^2$  et les niveaux couplés sont nécessairement états propres de  $P^2$  pour une même valeur du nombre quantique  $J$ .

En conclusion, nous pouvons dire que des niveaux de rotation-vibration résonnants doivent satisfaire, en plus, aux 2 conditions générales suivantes :

- être du même type de symétrie,
- avoir des énergies de valeur voisine.

Suivant la nature des opérateurs de couplage de  $(H_{VR} - H_0)$ , il existe plusieurs types de résonance que nous classerons en 2 catégories :

- les résonances de type vibrationnelle induites par des opérateurs purement vibrationnels,
- les résonances de type rotation-vibration induites par des opérateurs mixtes de rotation et de vibration.

Avant d'étudier les résonances de rotation-vibration dans toute leur généralité, ce qui est l'objet de ce travail, nous allons définir le cas le plus simple des résonances purement vibrationnelles.

### 3.2 LES RESONANCES VIBRATIONNELLES

Les opérateurs de vibration qui en sont responsables sont ceux de  $V_{anh} = V_3 + V_4 + \dots$  définis en [1.1.3]. Toutes les molécules possèdent des vibrations symétriques et antisymétriques vis à vis des opérations de leur groupe de symétrie. Le potentiel anharmonique  $V_{anh}$  doit être de type  $A_1$  (ou  $A'$ ), ce qui implique qu'il en est ainsi pour les termes successifs de son développement en fonction des coordonnées normales de vibration. Cela signifie que ce développement contiendra toutes les puissances des coordonnées normales des vibrations totalement symétriques (de  $\nu_1$  à  $\nu_7$  pour l'acide formique d'après le tableau 3), et uniquement les monomes de degrés pairs des coordonnées normales des vibrations antisymétriques ( $\nu_8$  à  $\nu_9$  pour l'acide formique d'après le tableau 3). Les états vibrationnels couplés doivent aussi être de même symétrie. Cela signifie que dans l'espace rotationnel, la résonance ne pourra avoir lieu qu'entre niveaux d'énergie de rotation de même symétrie pour que les niveaux d'énergie de rotation-vibration couplés puissent être de même symétrie.

Si l'on calcule les énergies au 2ème ordre d'approximation à l'aide d'une seule transformation de contact, les éléments de matrice de grandes valeurs couplant les états vibrationnels d'énergie voisine conduisent à des résonances de 2 sortes :

a) La résonance du 1er ordre ou de FERMI

Ces résonances sont dues aux termes cubiques du potentiel anharmonique  $V_3$  dont la prise en compte nécessite un traitement par perturbation du 1er ordre. Les opérateurs de couplage de  $H_1^{(1)}$  contiennent donc les constantes  $k_{rst}$  de [1.1.3] .

b) La résonance du 2ème ordre ou de DARLING et DENNISON

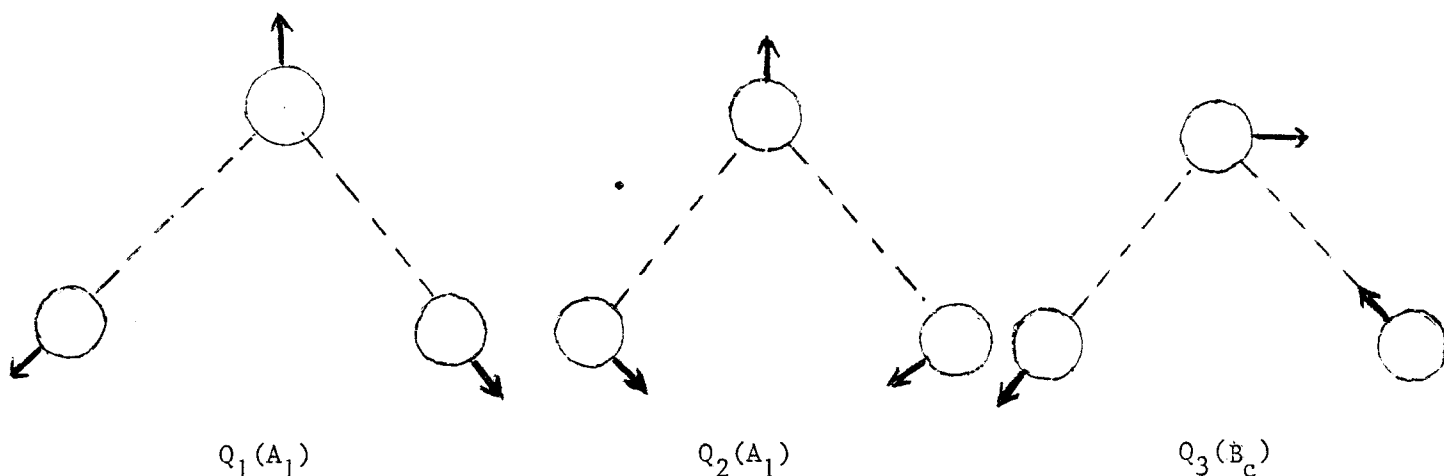
Ces résonances nécessitent un traitement par perturbation du 2ème ordre. Les opérateurs de couplage qui les induisent contiennent les constantes  $k_{rst}$  de  $V_3$  dans  $H_1$  qui à l'issue de la transformation de contact déjà décrite se trouvent en position de couplage dans le terme du 2ème ordre (diag.  $H_2^{(1)}$ ) du Hamiltonien transformé, ainsi que les constantes  $k_{rstu}$  de  $V_4$  qui existaient déjà dans la partie  $H_2$  du Hamiltonien non transformé.

### 3.3 LES RESONANCES VIBRO-ROTATIONNELLES

Elles ont lieu par l'intermédiaire des opérateurs de couplage mixtes de vibration et de rotation de  $(H_{VR} - H_0)$  dont le développement figure dans les relations [1.2.6], [1.2.7] et [1.2.8]. Les opérateurs de ce type conduisent à ce que l'on appelle l'interaction de CORIOLIS.

Il est intéressant de comprendre en quoi consiste concrètement, sur le plan moléculaire, une résonance de CORIOLIS. Pour cela, il est commode de choisir une molécule très simple triatomique de symétrie  $C_{2v}$  ( $H_2O$ ,  $O_3$ ,  $H_2S...$ ) pour illustrer cette explication. Les molécules de

ce type possèdent 3 modes normaux principaux de vibration illustrés ci-dessous :



La rotation de la molécule autour de son axe C perpendiculaire au plan moléculaire crée une force de CORIOLIS qui agit sur chacun des modes. La force qui agit sur le mode  $Q_3$ , proportionnelle à  $(\vec{\omega}_{\text{rotation}} \wedge \vec{V}_3)$  tend à exciter le mode  $Q_2$  avec la fréquence  $\omega_3$  du mode  $Q_3$ . Il suffit alors que la fréquence du mode  $Q_2$  soit proche de celle de  $Q_3$  pour qu'une résonance apparaisse. La nature de la force de Coriolis indique bien qu'il s'agit d'une résonance vibro-rotationnelle.

En plus des conditions générales propres à tous les types de résonance qui ont déjà été précisées dans le paragraphe 3.1, la règle de JAHN <sup>(28)</sup> permet de prévoir quelles paires de modes vibratoires sont susceptibles de donner lieu à des résonances de CORIOLIS. Le produit des représentations irréductibles auxquelles appartiennent les 2 vibrations envisagées doit être une représentation irréductible à laquelle appartient l'une des 3 rotations  $R_a$ ,  $R_b$  ou  $R_c$  de la molécule autour des axes d'inertie respectifs a, b ou c.

Illustrons cette règle sur l'exemple précédent :

$$\begin{array}{l}
 Q_2 \in A_1 \\
 Q_3 \in B_c
 \end{array}
 \qquad
 A_1 \times B_c = B_c \quad \text{et} \quad R_c \in B_c$$

donc,  $Q_2$  et  $Q_3$  peuvent résonner (à la condition que ces 2 modes aient des fréquences voisines).

On déduit de cette règle que puisqu'aucune des 3 rotations  $R_a$ ,  $R_b$  ou  $R_c$  n'appartient à A, nécessairement les 2 vibrations résonnantes seront, pour les résonances de CORIOLIS, de symétrie différente. En conséquence, puisque les vecteurs d'état de rotation-vibration doivent être de même symétrie, les états de rotation couplés seront de symétrie différente aussi.

Une conséquence de cette règle précédente permet de préciser que les 2 états vibrationnels couplés doivent être excités par un nombre de quanta différent d'une vibration à l'autre d'un nombre impair (en pratique nous serons confrontés à des éléments de couplage du type  $\langle v_i | (H_{VR} - H_0) | v_j \rangle$  avec  $v_j = v_i \pm 1$ ).

# chapitre 4

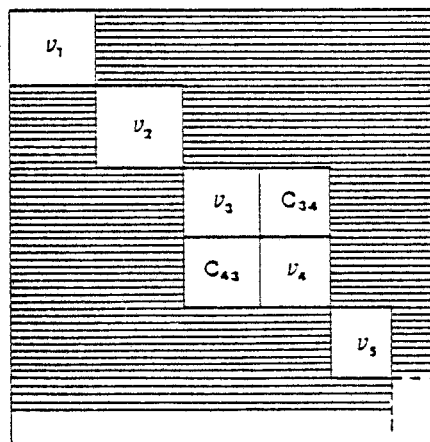
## TRANSFORMATIONS DE REDUCTION VIBRATIONNELLE DANS LE CAS D'UNE RESONANCE DE CORIOLIS CHEZ UNE MOLECULE DE SYMETRIE $C_5$ : EXEMPLE DE L'ACIDE FORMIQUE

### 4.1 PRINCIPE GENERAL

L'idée de principe a été brièvement rappelée au début du paragraphe 2.2 . L'existence d'éléments de matrice ne pouvant plus être considérés comme petits nécessite en quelque sorte "d'isoler" ces éléments en considérant l'ensemble  $(\nu_1, \nu_2)$  des 2 vibrations résonnantes comme formant un sous-espace quasi-dégénéré portant le nom de "bloc de résonance". La matrice hamiltonienne de départ a donc une structure matricielle identique à celle décrite à la figure I, mais aux vibrations uniques  $\nu_i$ , alors seules considérées comme sous-espaces de quasi-dégénérescence, viennent s'ajouter des blocs de résonance supplémentaires ; par exemple, dans la figure II ci-dessous, les vibrations  $\nu_3$  et  $\nu_4$  forment un bloc de résonance permettant d'isoler à l'ordre choisi, les grands éléments de matrice de  $C_{34}$  après application de la transformation de réduction vibrationnelle.

Figure II :

Matrice  $H_{VR}$  non transformée dans le cas de résonances



La forme générale de l'opérateur Hamiltonien de vibration-rotation de départ est identique à l'expression [1.2.4]. Dans son développement en série qui conduit aux expressions [1.2.6], [1.2.7] et [1.2.8], il faudra prendre garde d'isoler les termes de couplage de vibration-rotation qui ne peuvent plus être considérés comme négligeables. Pour cela, il faut imaginer de nouvelles transformations de contact dont les actions successives permettent de réduire progressivement l'ordre de grandeur des parties hâchurées, tout en laissant inchangés les blocs de résonance. Ces transformations de contact "modifiées" ont déjà été envisagées par HERMAN et SCHAFFER <sup>(15)</sup>, H.H. NIELSEN <sup>(18)</sup> et détaillées par L.E. SNYDER <sup>(11)</sup> dans le cas de la molécule H<sub>2</sub>S de symétrie C<sub>2v</sub>. Nous nous sommes surtout inspirés des travaux de L.E. SNYDER que nous avons adapté au cas des 2 vibrations fortement résonnantes (ν<sub>7</sub> et ν<sub>9</sub>) de l'acide formique.

#### 4.2 CHOIX DE LA TRANSFORMATION DE CONTACT VIBRATIONNELLE "MODIFIÉE" DANS LE CAS DE L'ACIDE FORMIQUE

Une seule transformation de contact vibrationnelle suffit puisque l'on se contente d'un développement jusqu'au 2ème ordre de la théorie des perturbations stationnaires.

Dans le développement [2.2.15] de la transformation S, les termes S<sub>ss'</sub>, avec s et s' ≠ 7 et 9 ont été choisis de façon à réduire dans H<sub>1</sub><sup>(1)</sup> l'influence des opérateurs de vibration-rotation du type :

$$a_{ss'}(P_\alpha) \left[ \left( \frac{\omega_s}{\omega_{s'}} \right)^{1/2} q_s p_s - \left( \frac{\omega_{s'}}{\omega_s} \right)^{1/2} q_{s'} p_{s'} \right] \text{ de l'expression [2-2-11]}$$

Il s'agit maintenant de laisser inchangé dans le bloc de résonance (ν<sub>7</sub>, ν<sub>9</sub>) le seul terme :

$$a_{79}(P_\alpha) \left[ \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} q_9 p_7 - \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} q_7 p_9 \right] \quad [4.2.1]$$

Dans ce but, on choisit une transformation modifiée  $\hat{S}$

$$\hat{S} = \sum_{n=1}^9 S_{1n} + \sum_{s,s',s''=1} S_{3ss's''} + \sum_{\substack{s \neq s' \\ \neq 7 \text{ et } 9}} S_{ss'} + S_{79}^* \quad [4.2.2]$$

L'élément  $S_{79}^*$  qui est choisi pour laisser inchangé [4.2.1], est le seul qui diffère des éléments du développement [2.2.15]

$$\text{On choisit } S_{79}^* = - \frac{a_{79} (\omega_9 - \omega_7)}{2(\omega_7 \omega_9)^{1/2} (\omega_9 + \omega_7)} \left[ q_7 q_9 - \frac{p_7 p_9}{\hbar^2} \right] \quad [4.2.3]$$

On peut remarquer au passage que dans l'expression de  $S_{79}^*$  ne figure plus de terme du genre  $\left( \frac{1}{\omega_s^2 - \omega_s'} \right)$  qui existait dans  $S_{ss}$ , (expression [2.2.21]) ; terme qui aurait évidemment pris une très grande valeur dans le cas où la vibration  $\nu_s$  résonne avec la vibration  $\nu_{s'}$ .

A l'issue de la transformation de réduction vibrationnelle,  $H_1^{(1)}$  se réduit donc au seul terme laissé en position de couplage :

$$H_1^{(1)} = a_{79} \left[ \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} q_9 p_7 - \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} q_7 p_9 \right] - i [H_0, S_{79}^*] \quad [4.2.4]$$

$$i [H_0, S_{79}^*] = - \frac{a_{79}}{2} \left[ \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} - \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} \right] (p_7 q_9 + q_7 p_9) \quad [4.2.5]$$

$$\text{et donc } H_1^{(1)} = \frac{a_{79}}{2} \frac{\omega_7 + \omega_9}{(\omega_7 + \omega_9)^{1/2}} (p_7 q_9 - q_7 p_9) \quad [4.2.6]$$

### 4.3 TERME DU 2ème ORDRE DU HAMILTONIEN TRANSFORME

Ce terme résulte de la transformation suivante :

$$H_2^{(1)} = H_2 + \left( \frac{i}{2} \right) [S^*, (H_1 + H_1^{(1)})]$$



$$\begin{aligned}
 H_2^{(1)} &= H_2 \pm \left(\frac{i}{2}\right) \sum_{s=1}^9 \left[ S_{1s}, (H_1 + H_1^{(1)}) \right] \\
 &+ \left(\frac{i}{2}\right) \sum_{s,s',s''=1}^9 \left[ S_{3ss's''}, (H_1 + H_1^{(1)}) \right] \\
 &+ \left(\frac{i}{2}\right) \sum_{s \neq s' \neq 7,9} \left[ S_{ss'}, (H_1 + H_1^{(1)}) \right] \\
 &+ \left(\frac{i}{2}\right) \left[ S_{79}^*, (H_1 + H_1^{(1)}) \right]
 \end{aligned} \tag{4.3.1}$$

Dans ce développement  $(H_1 + H_1^{(1)})$  est donné par :

$$\begin{aligned}
 H_1 + H_1^{(1)} &= \sum_{s=1}^9 a_{1n} q_n + \sum_{s,s',s''=1}^9 a_{3ss's''} q_s q_{s'} q_{s''} \\
 &+ \sum_{s \neq s' \neq 7,9} a_{ss'} \left[ \left(\frac{\omega_s}{\omega_{s'}}\right)^{1/2} q_{s'} p_s - \left(\frac{\omega_{s'}}{\omega_s}\right)^{1/2} q_s p_{s'} \right] \\
 &+ \frac{a_{79}}{2} \left[ \left(3 \left(\frac{\omega_7}{\omega_9}\right)^{1/2} + \left(\frac{\omega_9}{\omega_7}\right)^{1/2}\right) p_7 q_9 - \left(3 \left(\frac{\omega_9}{\omega_7}\right)^{1/2} + \left(\frac{\omega_7}{\omega_9}\right)^{1/2}\right) q_7 p_9 \right]
 \end{aligned} \tag{4.3.2}$$

Seule la partie hyper diagonale (c'est-à-dire relative aux sous-espaces de quasi-dégénérescence) de [4.3.1] nous intéresse puisque nous nous limitons à un développement du 2ème ordre. Dans chacune des deux expressions [4.3.1] et [4.3.2], seul le dernier terme diffère du développement du Hamiltonien du 2ème ordre de l'expression [2.2.22] obtenu en absence de résonance. Il en résulte les conséquences importantes qui suivent. Le calcul complet de la transformation  $\sum_{\rho} (S_{\rho}, H_1 + H_1^{(1)})$  aboutit à la forme hyper-diagonale suivante pour chaque bloc de quasi-dégénérescence de symbole généralisé  $\nu_s$ . ( $\nu_s$  représente ici soit une seule vibration indépendante, soit un bloc de 2 ou plusieurs vibrations résonnantes) :

$$\begin{aligned}
 \langle v_s | H_0^{(1)} + H_2^{(1)} | v_s \rangle = & \tilde{A}(v_s) P_z^2 + \tilde{B}(v_s) P_x^2 + \tilde{C}(v_s) P_y^2 \\
 & + \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} D^{\alpha\beta}(v_s) (P_\alpha P_\beta) \\
 & + \sum_{\alpha, \beta, \gamma=x, y, z} M^{\alpha\beta\gamma}(v_s) P_\alpha P_\beta P_\gamma \\
 & + \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma, \delta \\ =x, y, z}}^* \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(v_s)} P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta \\
 & + E(v_s) \tag{4.3.3}
 \end{aligned}$$

La présence de l'étoile figurant dans la somme des termes quartiques est explicitée ci-dessous.

Dans sa forme, [4.3.3] possède des termes ayant une forme identique à l'expression [2.2.22 bis]. Toutefois les différences suivantes sont à signaler :

α) Les paramètres effectifs de rotation du bloc ( $v_s$ ) ont été tildés afin de rendre compte de leur altération résultant de l'action du terme  $S_{79}^*$  sur  $(H_1 + H_1^{(1)})$ . En effet, les paramètres  $\alpha_s$  de [2.2.23] ont en partie pour origine l'expression du commutateur  $\sum_{s \neq s'=1}^{3N-6} [S_{ss'}, H_1]$ .

Nécessairement, le résultat de ce calcul sera différent, en présence de quasi-dégénérescence, puisque  $S_{79}^* \neq S_{79}$ , d'une part, et que le terme [4.2.1] de  $H_1^{(1)}$  est maintenant différent de zéro.

β) Les paramètres quartiques de distorsion centrifuge habituels  $\tau(v_s)$ , qui ont pour origine le commutateur  $[S_{1s}, \sum_t a_{1t} q_t] = i \frac{a_{1s}^2}{\hbar \omega_s}$ , restent inchangés. Mais dans les blocs de résonance, il faudra tenir compte, en plus, de paramètres quartiques de couplage dont l'origine est le commutateur  $[S_{1s}, a_{1s'} q_{s'}]$ . La présence de ces paramètres supplémentaires, qui sont

introduits pour la lère fois dans une étude de résonance de Coriolis, est symbolisée par une étoile sur le signe somme  $\Sigma$  dans [4.3.3] .

$\gamma$ ) De la partie  $H_2$  non transformée sont issus les paramètres de couplage  $D_{(\nu_s)}^{\alpha\beta}$ , généralement appelés paramètres de couplage de Coriolis du 2ème ordre.

$\epsilon$ ) Un terme supplémentaire  $M_{(\nu_s)}^{\alpha\beta\gamma} P_\alpha P_\beta P_\gamma$  apparaît ici, mais nous verrons que la constante  $M_{(\nu_s)}^{\alpha\beta\gamma}$  qui est du 3ème degré par rapport aux coordonnées de vibration  $\nu_s$  ne possède pas d'éléments dans le bloc de couplage résonnant ( $\nu_7, \nu_9$ ) qui est l'objet de notre étude.

En conclusion de ce paragraphe, si l'on restreint l'étude envisagée au bloc de résonance ( $\nu_s, \nu_{s'}$ ), la matrice hamiltonienne transformée développée jusqu'au 2ème ordre de la théorie des perturbations stationnaires possède la structure de la figure III ci-dessous :

$H_{(\nu_s)}^{(1)}$	$H_{\nu_s, \nu_{s'}}^{(1)}$
$H_{\nu_s, \nu_{s'}}^{(1)\star}$	$H_{(\nu_{s'})}^{(1)}$

Figure III : bloc de résonance ( $\nu_s, \nu_{s'}$ )

Les deux sous-blocs diagonaux sont relatifs aux vibrations indépendantes  $\nu_s$  et  $\nu_{s'}$ , et sont chacun représentés par l'expression [2.2.22 bis] en se rappelant toutefois le caractère tildé des paramètres de rotation effectifs altérés par l'action de la transformation de réduction modifiée.

Le sous-bloc de couplage  $H_{\nu_s, \nu_{s'}}^{(1)}$ , ainsi que son conjugué hermitique par rapport à la diagonale de la matrice totale  $H_{\nu_s, \nu_{s'}}^{(1)\star}$ , est représenté par les opérateurs suivants :

$$\begin{aligned}
 H_{\nu_s, \nu_{s'}}^{(1)} &= \langle \nu_s | H_1^{(1)} + H_2^{(1)} | \nu_{s'} \rangle \\
 &= \sum_{\alpha=x,y,z} F_{\nu_s, \nu_{s'}}^{\alpha} P_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} D_{\nu_s, \nu_{s'}}^{\alpha\beta} P_{\alpha} P_{\beta} \\
 &+ \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma \\ =x,y,z}} M_{\nu_s, \nu_{s'}}^{\alpha\beta\gamma} P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma} \\
 &+ \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma, \delta \\ =x,y,z}} \tau_{\nu_s, \nu_{s'}}^{\alpha\beta\gamma\delta} P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma} P_{\delta} \quad [4.3.4]
 \end{aligned}$$

Les paramètres des termes linéaires  $F_{\nu_s, \nu_{s'}}^{\alpha}$ , issus de l'expression [4.2.6] sont traditionnellement appelés paramètres de couplage de Coriolis du 1er ordre, tandis que les constantes quadratiques  $D_{\nu_s, \nu_{s'}}^{\alpha\beta}$ , sont appelées paramètres de couplage de Coriolis du 2ème ordre. Nous appellerons les nouveaux paramètres  $\tau_{\nu_s, \nu_{s'}}^{\alpha\beta\gamma\delta}$  paramètres de couplage quartiques de distorsion centrifuge. Nous montrerons par la suite que les termes cubiques  $M_{\nu_s, \nu_{s'}}^{\alpha\beta\gamma}$  n'existent pas en position de couplage ( $\nu_s, \nu_{s'}$ ).

Tous ces paramètres de couplage vont être maintenant calculés dans le cas de l'étude restreinte au bloc résonnant ( $\nu_7=1, \nu_9=1$ ) de l'acide formique.

#### 4.4 ELEMENTS DE LA SOUS-MATRICE DE COUPLAGE DU BLOC DE RESONANCE ( $\nu_7=1, \nu_9=1$ ) DE L'ACIDE FORMIQUE DANS LA REPRESENTATION VIBRATIONNELLE

Nous restreignons maintenant les résultats généraux qui viennent d'être développés au cas très particulier du bloc de résonance couplant la vibration  $\nu_7=1$  (de type A') à la vibration  $\nu_9=1$  (de type A'') de l'acide formique. Dans ce cas, le sous-bloc de couplage  $H_{79}^{(1)}$  s'écrit de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 H_{79}^{(1)} &= \langle \nu_7=1, \nu_9=0 | H_1^{(1)} + H_2^{(1)} | \nu_7=0, \nu_9=1 \rangle \\
 &= \sum_{\alpha=x,y,z} F_{79}^{\alpha} P_{\alpha} + \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} D_{79}^{\alpha\beta} P_{\alpha} P_{\beta} \\
 &\quad + \sum_{\alpha,\beta,\gamma=x,y,z} M_{79}^{\alpha\beta\gamma} P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma} \\
 &\quad + \sum_{\substack{\alpha,\beta,\gamma,\delta \\ =x,y,z}} \tau_{79}^{\alpha\beta\gamma\delta} P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma} P_{\delta}
 \end{aligned} \tag{4.4.1}$$

Dorénavant et afin d'alléger le texte, nous remplacerons  $|\nu_7=1, \nu_9=0\rangle$  par  $|1,0\rangle$  et  $|\nu_7=0, \nu_9=1\rangle$  par  $|0,1\rangle$ .

#### 4.4.1 Détermination de $F_{79}^{\alpha}$

$$\langle 1,0 | H_1^{(1)} | 0,1 \rangle = \frac{a_{79}}{2} \frac{\omega_7 + \omega_9}{(\omega_7 + \omega_9)^{1/2}} \langle 1,0 | q_9 p_7 - q_7 p_9 | 0,1 \rangle \tag{4.4.2}$$

avec  $a_{79}$  issu de la relation [2.2.14] :  $a_{79} = \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\zeta_{79}^{\alpha} P_{\alpha}}{I_{\alpha\alpha}}$

$$\langle 1,0 | H_1^{(1)} | 0,1 \rangle = \frac{\omega_7 + \omega_9}{2(\omega_7 + \omega_9)^{1/2}} \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\zeta_{79}^{\alpha}}{I_{\alpha\alpha}} P_{\alpha} \langle 1,0 | q_9 p_7 - q_7 p_9 | 0,1 \rangle$$

donc  $F_{79}^{\alpha} = \frac{\omega_7 + \omega_9}{2(\omega_7 + \omega_9)^{1/2}} \frac{\zeta_{79}^{\alpha}}{I_{\alpha\alpha}} \langle 1,0 | q_9 p_7 - q_7 p_9 | 0,1 \rangle$

En se référant à l'annexe V, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}
 \langle 0,1 | q_7 q_9 | 1,0 \rangle &= 1/2 \\
 \langle 0,1 | q_7 p_9 | 1,0 \rangle &= \frac{i\hbar}{2} \quad \text{et leurs hermitiques conjugués.}
 \end{aligned}$$

On a aussi évidemment  $\langle 0,1 | q_7 q_9 | 1,0 \rangle = \langle 0,1 | q_9 q_7 | 1,0 \rangle$   
 $\langle 0,1 | q_7 p_9 | 1,0 \rangle = -\langle 0,1 | q_9 p_7 | 1,0 \rangle$

$$\text{Alors : } F_{79}^{\alpha} = \frac{i\hbar}{2} \frac{\omega_7 + \omega_9}{(\omega_7 + \omega_9)^{1/2}} \frac{\zeta_{79}^{\alpha}}{I_{\alpha\alpha}} \quad [4.4.3]$$

#### 4.4.2. Détermination de $D_{79}^{\alpha\beta}$

Dans l'expression  $H_2$  de [1.2.7], il est nécessaire d'examiner chacun des termes du développement afin d'estimer leurs contributions au couplage résonnant étudié.

- Le terme  $-\frac{1}{2} (\vec{P} \cdot \vec{\mu}_1 \cdot \vec{P}_I + \vec{P}_I \cdot \vec{\mu}_1 \cdot \vec{P})$  est du 3ème degré en  $q_s$  et  $p_s$ . On démontre facilement que des opérateurs vibrationnels du 3ème degré en  $q_s$  et  $p_s$  n'ont pas d'éléments de couplage du type :  $\langle v_s v_s' | V(q_s, p_s) | v_{s\mp 1}, v_{s'\pm 1} \rangle$ . Ce terme de  $H_2$  n'a donc aucune contribution au bloc de résonance de notre étude.

- Les deux derniers termes du développement de  $H_2$ , c'est-à-dire  $\frac{1}{2} \vec{P}_I \cdot \vec{\mu}_0 \cdot \vec{P}_I$  et  $V_4$ , sont purement vibrationnels et ne peuvent coupler des niveaux de vibration de symétrie différente (ils n'interviennent que dans une éventuelle résonance vibrationnelle qui n'existe en aucun cas entre les états  $v_7=1$  et  $v_9=1$ ). En conséquence :

$$H_2 = \frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{\mu}_2 \cdot \vec{P} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} \sum_{7,9} \mu_{279}^{\alpha\beta} P_{\alpha} P_{\beta} q_7 q_9 \quad [4.4.4]$$

Cet opérateur peut se mettre sous la forme hermitique traditionnelle suivante puisque  $\vec{\mu}_2$  est un tenseur symétrique :

$$H_2 = \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{7,9} \mu_{279}^{\alpha\beta} q_7 q_9 (P_{\alpha} P_{\beta} + P_{\beta} P_{\alpha}) \quad [4.4.5]$$

En conséquence :  $\langle 0,1 | H_2 | 1,0 \rangle = \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta} (P_{\alpha} P_{\beta} + P_{\beta} P_{\alpha}) \langle 0,1 | \sum_{7,9} \mu_{279}^{\alpha\beta} q_7 q_9 | 1,0 \rangle$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} D_{79}^{\alpha\beta} (P_{\alpha} P_{\beta} + P_{\beta} P_{\alpha}) \quad [4.4.6]$$

L'identification aboutit à l'expression de  $D_{79}^{\alpha\beta}$  :

$$\begin{aligned} D_{79}^{\alpha\beta} &= \frac{1}{2} \sum_{7,9} \langle 0,1 | \mu_{279}^{\alpha\beta} q_7 q_9 | 1,0 \rangle \\ &= \frac{1}{4} \sum_{7,9} \mu_{279}^{\alpha\beta} \end{aligned} \quad [4.4.7]$$

#### 4.4.3. Examen des paramètres $M_{79}^{\alpha\beta\gamma}$

Ces paramètres ont pour origine, dans l'expression [4.3.1] de  $H_2^{(1)}$  les commutateurs  $\sum_{s=7,9} \left[ a_{1s} q_s, \frac{a_{79}}{2} \left\{ 3 \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} \right\} p_7 q_9 - \left( 3 \left( \frac{\omega_9}{\omega_7} \right)^{1/2} + \left( \frac{\omega_7}{\omega_9} \right)^{1/2} \right) q_7 p_9 \right]$

$$\text{et } \sum_{s=7,9} [S_{79}^*, a_{1s} q_s]$$

Le développement de ces commutateurs donne des expressions vibrationnelles dans lesquelles figurent des variables de degré 3 de types :  $p_s q_s q_{s'}$ , ou  $q_s p_{s'}$ ,  $p_s \dots$  avec  $s$  et  $s' = 7$  ou  $9$ . Ces variables n'ont pas d'éléments de matrice du type  $\langle 0,1 | \hat{O}^{\text{vib}} | 1,0 \rangle$  et les paramètres  $M_{79}^{\alpha\beta\gamma}$  sont donc nuls.

#### 4.4.4. Détermination de $\tau_{79}^{\alpha\beta\gamma\delta}$

Comme il a déjà été dit, ces paramètres ont pour origine le commutateur  $\sum_{s=7,9} \sum_{\substack{\alpha,\beta,\gamma,\delta \\ s'=x,y,z}} \left[ -\frac{1}{2} \frac{b_s^{\alpha\beta}}{\hbar^2 \omega_s} p_\alpha p_\beta p_s, \frac{1}{2} b_{s'}^{\gamma\delta} p_\gamma p_\delta q_{s'} \right]$

Ce commutateur a pour expression

$$-\frac{1}{4\hbar^2} \sum_{\substack{\alpha,\beta,\gamma,\delta \\ =x,y,z}} \left( \frac{b_7^{\alpha\beta} b_9^{\gamma\delta}}{\omega_7} p_7 q_9 + \frac{b_9^{\alpha\beta} b_7^{\gamma\delta}}{\omega_9} p_9 q_7 \right) (p_\alpha p_\beta p_\gamma p_\delta - p_\gamma p_\delta p_\alpha p_\beta)$$

Les relations de commutation permettent de rendre hermitique le terme rotationnel et l'on obtient facilement :

$$\begin{aligned} \langle 1,0 | H_2^{(1)} | 0,1 \rangle = & - \frac{1}{8\hbar^2} \sum_{\substack{\alpha\beta\gamma\delta \\ =x,y,z}} \left( \frac{b_7^{\alpha\beta} b_9^{\gamma\delta}}{\omega_7} \langle 1,0 | p_7 q_9 | 0,1 \rangle \right. \\ & \left. + \frac{b_9^{\alpha\beta} b_7^{\gamma\delta}}{\omega_9} \langle 1,0 | p_9 q_7 | 0,1 \rangle \right) (P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta + P_\delta P_\gamma P_\beta P_\alpha) \end{aligned} \quad [4.4.8]$$

En conclusion de ce paragraphe, le hamiltonien de rotation-vibration restreint au bloc de quasi-dégénérescence ( $\nu_7 - \nu_9$ ) présente en position diagonale une structure de deux hamiltoniens sous une forme standard analogue à celle de KIVELSON et WILSON :

$$\begin{aligned} H_{\nu_s, \nu_s}^{(1)} = & \tilde{A}(\nu_s) P_z^2 + \tilde{B}(\nu_s) P_x^2 + \tilde{C}(\nu_s) P_y^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\beta\gamma\delta \\ =x,y,z}}^* \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(\nu_s)} (P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta + P_\delta P_\gamma P_\beta P_\alpha) \\ & + E(\nu_s) \end{aligned}$$

Couplés par le sous-bloc de couplage  $H_{79}^{(1)}$  que nous présenterons sur une forme simplifiée effective déjà utilisée par certains auteurs (24,27,30) :

$$\begin{aligned} H_{79}^{(1)} = & \langle 0,1 | H_1^{(1)} + H_2^{(1)} | 0,1 \rangle = i \sum_{\alpha=x,y,z} h_{79}^{1\alpha} P_\alpha + \sum_{\alpha,\beta} h_{79}^{2\alpha\beta} (P_\alpha P_\beta + P_\beta P_\alpha) \\ & + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} h_{79}^{4\alpha\beta\gamma\delta} (P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta + P_\delta P_\gamma P_\beta P_\alpha) \end{aligned} \quad [4.4.9]$$

Les paramètres effectifs de couplage  $h_{79}$  sont faciles à exprimer en fonction des paramètres F, D et  $\tau$  en comparant [4.4.9] aux expressions de [4.4.1], [4.4.2], [4.4.3], [4.4.6], [4.4.7] et [4.4.8].



## chapitre 5

### TRANSFORMATION DE REDUCTION ROTATIONNELLE ADAPTEE AU CAS D'UNE MOLECULE DE SYMETRIE C<sub>s</sub>.

#### 5.1 STRUCTURE DU BLOC DE RESONANCE (ν<sub>7</sub>, ν<sub>9</sub>) DE L'ACIDE FORMIQUE DANS LA REPRESENTATION ROTATIONNELLE AVANT REDUCTION

Nous avons déjà remarqué que le Hamiltonien de KIVELSON et WILSON est sous la forme standard. Nous reprendrons donc la notation de WATSON (24-26) pour représenter chacun des 2 blocs diagonaux :

$$H_{\nu_s, \nu_s}^{(1)} = E_{\nu_s} + \nu_s H_O^R + \sum_{pqr} h_{pqr}^{\nu_s} (P_x^p P_y^q P_z^r + P_z^r P_y^q P_x^p) \quad [5.1.1]$$

Ces 2 blocs diagonaux sont couplés par les opérateurs définis en [4.4.9]. Les propriétés de symétrie du groupe C<sub>s</sub> permettent de limiter [4.4.9] aux seuls termes de couplage non nuls. Dans le cas d'une résonance de Coriolis, les opérateurs de couplage sont du type O<sup>vib</sup> x O<sup>rot</sup>. Les opérateurs O<sup>vib</sup> possèdent, comme nous l'avons vu au § 3.3 la symétrie A". Il faut donc que les opérateurs O<sup>rot</sup> soient aussi de symétrie A" si nous voulons que le hamiltonien demeure invariant dans les opérations de symétrie du groupe C<sub>s</sub>. En nous référant au tableau 3, les seules combinaisons possibles seront donc celles où figurent des termes de degré impair en P<sub>z</sub> et P<sub>x</sub> et de degré quelconque en P<sub>y</sub>.

En conséquence les blocs de couplage ont la forme suivante :

$$H_{79}^{(1)} = \langle 1,0 | H_1^{(1)} + H_2^{(1)} | 0,1 \rangle = i h_{79}^{1x} P_x + i h_{79}^{1z} P_z + h_{79}^{2,xy} (P_x P_y + P_y P_x) + h_{79}^{2,yz} (P_y P_z + P_z P_y)$$

Tableau 1

D <sub>2</sub>	p q r	Nombre
A	e e e	1/2(m+1)(m+2)
B <sub>x</sub>	e o o	1/2 m(m-1)
B <sub>y</sub>	o o o	
B <sub>z</sub>	o o e	
total	p+q+r=2m	(2m+1)(m+1)

Tableau 2

D <sub>2</sub>	α β γ	Nombre
A	o o o	1/2 m(m-1)
B <sub>x</sub>	o e e	1/2 m(m-1)
B <sub>y</sub>	e o e	
B <sub>z</sub>	e e o	
total	p+q+r=2m	m(2m+1)

Tableau 3

Propriétés de symétrie pour les molécules de symétrie C<sub>S</sub> à 5 atomes :  
exemple de l'Acide Formique

C	E	σh(xz)	vecteur axial	coordonnées normales	vecteur polaire
A'	1	1	R <sub>y</sub> , P <sub>y</sub>	q <sub>1</sub> q <sub>2</sub> ...q <sub>7</sub>	T <sub>x</sub> , T <sub>3</sub> , μ <sub>x</sub> , μ <sub>z</sub>
A''	1	-1	R <sub>x</sub> , P <sub>x</sub> R <sub>z</sub> , P <sub>z</sub>	q <sub>8</sub> , q <sub>9</sub>	T <sub>y</sub> , μ <sub>y</sub>

Propriétés de symétrie pour les molécules de symétrie C<sub>2v</sub> :  
Exemple du formaldéhyde :  
résonance (ν<sub>5</sub> -ν<sub>6</sub>)

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub> (z)	σ(xz)	σ(yz)	vecteur axial	coordonnées normales
A <sub>1</sub>	1	1	1	1		
A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1	R <sub>z</sub> , P <sub>z</sub>	
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1	R <sub>x</sub> , P <sub>x</sub>	q <sub>5</sub>
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	-1	R <sub>y</sub> , P <sub>y</sub>	q <sub>6</sub>

$$\begin{aligned}
 & + {}^4h_{79}^{xxxxy} (P_x^3 P_y + P_y P_x^3) + {}^4h_{79}^{xyyyy} (P_x P_y^3 + P_y^3 P_x) \\
 & + {}^4h_{79}^{yyyzy} (P_y^3 P_z + P_z P_y^3) + {}^4h_{79}^{yzzzz} (P_y P_z^3 + P_z^3 P_y) \quad [5.1.2] \\
 & + {}^4h_{79}^{xyzzz} (P_x P_y P_z^2 + P_z^2 P_y P_x) + {}^4h_{79}^{xxxyz} (P_x^2 P_y P_z + P_z P_y P_x^2)
 \end{aligned}$$

Toute cette étude a été réalisée en n'envisageant que le cas d'une molécule  $C_s$ . Le modèle obtenu est cependant également applicable au cas d'une symétrie  $C_{2v}$  car nous constatons, en comparant les tables de caractères des groupes  $C_{2v}$  et  $C_s$  proposées au tableau 3, que les éléments de couplage non nuls dans le cas d'une molécule du groupe  $C_{2v}$  interviennent également dans le cas d'une molécule de type  $C_s$ .

Si on désire traiter l'exemple de la molécule  $H_2CO$  (axe de symétrie  $G_z$  et plan moléculaire (xz)), il suffit en effet d'annuler dans la relation [5.1.2] les paramètres  ${}^1h_{56}^x$ ,  ${}^2h_{56}^{yz}$ ,  ${}^4h_{56}^{yyyzy}$ ,  ${}^4h_{56}^{yzzzz}$  et  ${}^4h_{56}^{xxxyz}$ . Le problème numérique se révélera alors être beaucoup plus simple car il ne subsiste plus que les seuls paramètres de couplage  ${}^2h_{56}^z$ ,  ${}^2h_{56}^{xy}$ ,  ${}^4h_{56}^{xxxxy}$  et  ${}^4h_{56}^{xyzzz}$ .

## 5.2 REDUCTION ROTATIONNELLE DANS LE CAS DE L'ACIDE FORMIQUE

Nous avons vu, au paragraphe 2.3, comment la réduction rotationnelle proposée par J.K.G. WATSON <sup>(24-26)</sup> permettait d'obtenir un modèle décrit à partir d'un ensemble de paramètres moléculaires numériquement déterminables. Ce même genre de transformation est utilisé sur notre bloc de 2 rotateurs déformables résonnants et nous reprenons à ce propos la forme proposée par C. CAMY-PEYRET et J.M. FLAUD <sup>(29)</sup>

$$\mathcal{H}^{\text{red}} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{77}^w & \mathcal{H}_{79} \\ \mathcal{H}_{79}^* & \mathcal{H}_{99}^w \end{pmatrix} = \dots \exp i \begin{pmatrix} S_{77}^w & 0 \\ 0 & S_{99}^w \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{77}^{(1)} & H_{79}^{(1)} \\ H_{79}^{(1)*} & H_{99}^{(1)} \end{pmatrix} \exp -i \begin{pmatrix} S_{77}^w & 0 \\ 0 & S_{99}^w \end{pmatrix} \dots$$

[5.2.1]

Dans cette expression  $S_{ii}^w$  ( $i=7,9$ ) sont les générateurs de la réduction rotationnelle de WATSON relative au rotateur isolé  $H_{ii}$  déjà détaillés dans la relation [2.3.8] à laquelle le lecteur se reportera. A l'issue de cette transformation de réduction rotationnelle, le bloc résonnant réduit  $\mathcal{H}^{red}$  se compose de 2 rotateurs déformables de WATSON  $\mathcal{H}_{ii}^w$  ( $i=7,9$ ) complètement réduits (c'est-à-dire dont tous les paramètres sont déterminables) et identiques à [2.3.9]. Ces 2 rotateurs sont couplés par 2 blocs d'interaction  $\mathcal{H}_{79}$  et son conjugué  $\mathcal{H}_{79}^*$  (par rapport à la diagonale de l'hypermatrice) obtenus par la transformation suivante :

$$\mathcal{H}_{79} = \dots \exp i (S_{77}^w)^{(1)} H_{79} \exp -i (S_{99}^w) \dots \quad [5.2.2]$$

Etant donné la forme des générateurs  $S_{77}^w$  et  $S_{99}^w$  ([2.3.8]) et des opérateurs d'interaction de  $H_{79}^{(1)}$  ([5.1.2]),  $\mathcal{H}_{79}$  se développe en toute généralité sous la forme :

$$\mathcal{H}_{79} = \sum_{p,q,r} h_{79}^{pqr} (p_x^p p_y^q p_z^r + p_z^r p_y^q p_x^p) \quad [5.2.3]$$

Les éléments non nuls de cette somme sont également déterminés par les règles de symétrie des opérations du groupe  $C_s$  et on retrouve donc le même développement que [5.1.3].

### 5.3 EXAMEN DE LA DETERMINABILITE DES PARAMETRES DE COUPLAGE

La question importante que le lecteur se pose à cette étape de notre travail est de savoir si la totalité des 10 paramètres de couplage figurant dans ce développement est complètement déterminable. En d'autres termes, le bloc d'interaction  $\mathcal{H}_{79}$  est-il complètement réduit au même titre que les rotateurs déformables  $\mathcal{H}_{ii}^w$  qu'ils couplent ?

A ce sujet, nous nous sommes inspirés d'un article récent de V.I. PEREVALOV et VL. G. TYUTEREV <sup>(30)</sup> pour montrer qu'à l'issue de la transformation de réduction [5.2.1] les blocs de couplage sous la forme [5.2.3] ne sont pas complètement réduits car ils contiennent des termes qui peuvent encore être éliminés.

Le bloc réduit [5.2.1] peut être envisagé comme la somme d'un terme d'ordre zéro et d'un terme de perturbation de la façon suivante :

$$\mathcal{H}^{\text{réd}} = \mathcal{H}_0 + \lambda V = \left( \begin{array}{c|c} E_7 + H_0^R & 0 \\ \hline 0 & E_9 + H_0^R \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c|c} \mathcal{H}_{77}^{\text{D.C.W}} & \mathcal{H}_{79} \\ \hline \mathcal{H}_{79}^* & \mathcal{H}_{99}^{\text{D.C.W}} \end{array} \right) \quad [5.3.1]$$

Effectuons une petite transformation unitaire de la façon suivante :

$$\tilde{\mathcal{H}}^{\text{réd}} = U^{-1} \mathcal{H}^{\text{réd}} U = \exp i \left( \begin{array}{c|c} 0 & \sigma \\ \hline \sigma^* & 0 \end{array} \right) \mathcal{H}^{\text{réd}} \exp i \left( \begin{array}{c|c} 0 & -\sigma \\ \hline -\sigma^* & 0 \end{array} \right) \quad [5.3.2]$$

$\sigma$  est un opérateur rotationnel d'ordre de grandeur du petit paramètre de perturbation ainsi défini par G. AMAT, H.H. NIELSEN et G. TARRAGO <sup>(31)</sup>

$\lambda \approx \left( \frac{2\bar{B}}{\bar{\omega}} \right)^{1/2}$ .  $\bar{B}$  signifie ici valeur moyenne des paramètres de rotation tandis que  $\bar{\omega}$  signifie valeur moyenne de l'énergie de vibration. On peut développer [5.3.2] en séries pour obtenir :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}^{\text{réd}} &= \left\{ I + i \left( \begin{array}{c|c} 0 & \sigma \\ \hline \sigma^* & 0 \end{array} \right) + \dots \right\} \mathcal{H}^{\text{réd}} \left\{ I - i \left( \begin{array}{c|c} 0 & \sigma \\ \hline \sigma^* & 0 \end{array} \right) + \dots \right\} \\ &= \left( \begin{array}{c|c} \tilde{\mathcal{H}}_{77}^{\text{D.C.W}} & \tilde{\mathcal{H}}_{79} \\ \hline \tilde{\mathcal{H}}_{79}^* & \tilde{\mathcal{H}}_{99}^{\text{D.C.W}} \end{array} \right) \end{aligned} \quad [5.3.3]$$

Le bloc de couplage transformé  $\tilde{\mathcal{H}}_{79}$  prend alors la forme suivante :

$$\tilde{\mathcal{H}}_{79} = \mathcal{H}_{79} + i \sigma (E_9 - E_7) + i (\sigma H_0^R - H_0^R \sigma) + \sigma \mathcal{H}_{79}^* \sigma + \dots \quad [5.3.4]$$

Evidemment la transformation [5.3.3] introduit aussi de petites corrections sur les paramètres des blocs diagonaux réduits de type WATSON  $\tilde{\mathcal{H}}_{ii}^{\text{D.C.W}}$  (i=7,9) et même sans doute ajoute des petits paramètres supplémentaires. Cependant, ces paramètres supplémentaires peuvent de nouveau être éliminés

par une nouvelle réduction de type [5.2.1]. Pour simplifier, on supposera que ceci a déjà été pris en compte dans les générateurs  $S_{ii}^W$  de [5.2.1] et que finalement on peut considérer  $\tilde{\mathcal{H}}_{ii}^{D.C.W.}$  équivalent à  $\mathcal{H}_{ii}^{D.C.W.}$ .

L'opérateur  $\sigma$  définissant la transformation unitaire  $U$  peut-être choisi sous la forme du développement :

$$\sigma = \sum_{\alpha} a_{\alpha} P_{\alpha} + \sum_{\alpha\beta} i b_{\alpha\beta} (P_{\alpha} P_{\beta} + P_{\beta} P_{\alpha}) + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} i c_{\alpha\beta\gamma\delta} (P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma} P_{\delta} + P_{\delta} P_{\gamma} P_{\beta} P_{\alpha}) + \dots \quad [5.3.5]$$

La forme de ce développement est choisie de façon que l'action de cette transformation sur le bloc de résonance n'introduise pas de nouveaux paramètres de couplage dans  $\tilde{\mathcal{H}}_{79}$  mais change seulement la valeur numérique des paramètres de couplage  $h_{79}^{pqr}$  du développement [5.2.3] de telle façon que  $\tilde{\mathcal{H}}_{79}$  ait la forme suivante :

$$\tilde{\mathcal{H}}_{79} = \sum_{p,q,r} \tilde{h}_{79}^{pqr} (p_x^p p_y^q p_z^r + p_z^r p_y^q p_x^p) \quad [5.3.6]$$

$$\tilde{h}_{79}^{pqr} = h_{79}^{pqr} + \Delta h_{79}^{pqr} \quad [5.3.7]$$

La règle de déterminabilité des paramètres de couplage  $h_{79}^{pqr}$  est alors la suivante :

a) paramètre déterminable : si  $\Delta h_{79}^{pqr} \lesssim \lambda h_{79}^{pqr}$  [5.3.8]

b) paramètre complètement indéterminé ou mal déterminable :

$$\text{Si } \Delta h_{79}^{pqr} \text{ équivalent en ordre de grandeur à } h_{79}^{pqr}.$$

En effet, ce paramètre peut alors être éliminé du développement [5.3.6] en choisissant judicieusement les coefficients du développement [5.3.5] de  $\sigma$  de telle façon que  $\Delta h_{79}^{pqr} = -h_{79}^{pqr}$ .

L'utilisation de cette règle va aboutir à un jeu de relations simples qui permettront ultérieurement une justification numérique à posteriori de la bonne ou mauvaise déterminabilité des paramètres de couplage.

### 5.4 RELATIONS DE DETERMINABILITE

Il suffit d'effectuer le calcul du développement [5.3.4] en remplaçant respectivement  $\mathcal{H}_{79}$  et  $\sigma$  par les relations [5.2.3] et [5.3.5] et en ordonnant le résultat selon les puissances croissantes en  $P_\alpha$ .

$$i \sigma(E_9 - E_7) = i \sum_{\alpha} a_{\alpha} P_{\alpha} (E_9 - E_7) - \sum_{\alpha\beta} b_{\alpha\beta} (P_{\alpha} P_{\beta} + P_{\beta} P_{\alpha}) (E_9 - E_7) - \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} c_{\alpha\beta\gamma\delta} (P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma} P_{\delta} + P_{\delta} P_{\gamma} P_{\beta} P_{\alpha}) (E_9 - E_7) \quad [5.4.1]$$

$$i (\sigma H_o^R - H_o^R \sigma) = i (\sigma \sum_{\alpha} B_{\alpha} P_{\alpha}^2 - \sum_{\alpha} B_{\alpha} P_{\alpha}^2 \sigma) = i \sum_{\alpha \neq \beta} a_{\alpha} B_{\beta} (P_{\alpha} P_{\beta}^2 - P_{\beta}^2 P_{\alpha}) - \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \neq \gamma}} b_{\alpha\beta} B_{\gamma} (P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma}^2 - P_{\gamma}^2 P_{\alpha} P_{\beta}) + \text{terme degré 6 en } P_{\alpha} \quad [5.4.2]$$

$$\sigma \mathcal{H}_{79}^* \sigma = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} a_{\alpha} a_{\beta} h_{79}^{1\gamma} (P_{\alpha} P_{\gamma} P_{\beta}) + \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} a_{\alpha} a_{\beta} h_{79}^{2\gamma\delta} P_{\alpha} (P_{\gamma} P_{\delta} + P_{\delta} P_{\gamma}) P_{\beta} \quad [5.4.3]$$

Les règles de commutation entre les composantes  $P_{\alpha}$  permettent de simplifier ces expressions et l'on obtient les relations simplifiées ci-dessous :

$i \sigma (E_9 - E_7)$  demeure inchangé et égal à [5.4.1]

$$i (\sigma H_o^R - H_o^R \sigma) = i \sum_{\alpha \neq \beta} a_{\alpha} (B_{\beta} - B_{\gamma}) (P_{\beta} P_{\gamma} + P_{\gamma} P_{\beta}) + \text{terme de degré 3 en } P_{\alpha} + \text{terme de degré 5 en } P_{\alpha} \quad [5.4.2 \text{ bis}]$$

$$\sigma \mathcal{H}_{79}^* \sigma = \text{terme de degré 3 en } P_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta, \gamma} a_{\alpha}^2 h_{79}^{2\beta\gamma} (P_{\alpha}^2 P_{\beta} P_{\gamma} + P_{\gamma} P_{\beta} P_{\alpha}^2) \quad [5.4.3 \text{ bis}]$$

En se rappelant les relations [5.3.6] et [5.3.7],  $\tilde{\mathcal{H}}_{79}$  peut se présenter sous la forme ordonnée suivante :

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_{79} = & i \sum_{\alpha} (h_{79}^{1\alpha} + \Delta h_{79}^{1\alpha}) P_{\alpha} + \sum_{\alpha\beta} (h_{79}^{2\alpha\beta} + \Delta h_{79}^{2\alpha\beta}) (P_{\alpha} P_{\beta} + P_{\beta} P_{\alpha}) \\ & + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} (h_{79}^{4\alpha\beta\gamma\delta} + \Delta h_{79}^{4\alpha\beta\gamma\delta}) (P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma} P_{\delta} + P_{\delta} P_{\gamma} P_{\beta} P_{\alpha}) + \dots \end{aligned} \quad [5.4.4]$$

L'identification de chacun des termes de ce développement avec ceux de même puissance en  $P_{\alpha}$  de [5.4.1], [5.4.2 bis] et [5.4.3 bis] permet d'aboutir aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta h_{79}^{1\alpha} &= a_{\alpha} (E_9 - E_7) \\ \Delta h_{79}^{2\beta\gamma} &= a_{\alpha} (B_{\beta} - B_{\gamma}) - b_{\beta\gamma} (E_9 - E_7) \\ \Delta h_{79}^{4\alpha\beta\gamma} &= a_{\alpha}^2 h_{79}^{2\beta\gamma} - C_{\alpha\alpha\beta\gamma} (E_9 - E_7) \end{aligned} \quad [5.4.5]$$

Dans le cas des fortes résonances  $|E_9 - E_7| \lesssim \lambda\omega = (\bar{B}\omega)^{1/2}$ , on peut alors négliger  $b_{\beta\gamma} (E_9 - E_7)$  et  $C_{\alpha\alpha\beta\gamma} (E_9 - E_7)$  respectivement devant  $a_{\alpha} (B_{\beta} - B_{\gamma})$  et  $a_{\alpha}^2 h_{79}^{2\beta\gamma}$ .

La déterminabilité des paramètres  $h$  de couplage dépend de l'ordre de grandeur de leur variation  $\Delta h$  dans la transformation unitaire  $U$  conformément à la règle [5.3.8]. Le principe de l'examen de ces ordres de grandeur est détaillé par V.I. PEREVALOV et V.L.G. TYUTEREV <sup>(30)</sup>. Nous en résumons néanmoins ici le principe.

Afin d'assurer une bonne convergence à la série du développement de  $\tilde{\mathcal{H}}_{79}$  défini en [5.3.4], l'opérateur  $\sigma$  défini en [5.3.5] doit avoir l'ordre de grandeur du petit paramètre  $\lambda$  introduit dans le développement en perturbation de [5.3.1]. On montre notamment que l'ordre de grandeur de  $\sigma$  et de  $\lambda$  dépend de la valeur du nombre quantique  $J$ . Il en est donc évidemment de même des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  du développement de  $\sigma$ . La limite de variation de ces 3 paramètres doit être telle que :



$$\begin{aligned} |a| &\lesssim \lambda_J^2 \\ |b| &\lesssim \lambda_J^4 \\ |c| &\lesssim \lambda_J^{16} \end{aligned} \quad [5.4.6]$$

$$\text{avec } \lambda_J^2 = \lambda^2 \frac{1}{(\lambda J_{\max})} \quad [5.4.7]$$

$J_{\max}$  est la valeur maximale du nombre quantique J que prennent les données expérimentales intervenant dans la détermination numérique des paramètres de couplage h.

On peut simplifier ces relations si  $J_{\max}$  est tel que  $J_{\max} \sim \lambda^{-1}$  car alors  $\lambda_J = \lambda$  ne dépend plus de J.

A l'aide de cette hypothèse simplificative reportée dans [5.4.6] on obtient les relations de déterminabilité rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Paramètre	bien déterminé ( $\Delta h \lesssim \lambda h$ )	mal déterminé ( $\Delta h \sim h$ )
$1 \frac{\alpha}{h_{79}}$	$\left  \frac{1 \frac{\alpha}{h_{79}}}{E_9 - E_7} \right  \gtrsim \lambda$	$\left  \frac{1 \frac{\alpha}{h_{79}}}{E_9 - E_7} \right  \gtrsim \lambda$
$2 \frac{\beta\gamma}{h_{79}}$	$\left  \frac{2 \frac{\beta\gamma}{h_{79}}}{B_\beta - B_\gamma} \right  \gtrsim \lambda$	$\left  \frac{2 \frac{\beta\gamma}{h_{79}}}{B_\beta - B_\gamma} \right  \gtrsim \lambda^2$ [5.4.8]
$4 \frac{\alpha\alpha\beta\gamma}{h_{79}}$	$\left  \frac{4 \frac{\alpha\alpha\beta\gamma}{h_{79}}}{2 \frac{\beta\gamma}{h_{79}}} \right  \gtrsim \lambda^3$	$\left  \frac{4 \frac{\alpha\alpha\beta\gamma}{h_{79}}}{2 \frac{\beta\gamma}{h_{79}}} \right  \gtrsim \lambda^4$

L'usage de ces règles devrait permettre de confirmer numériquement la mauvaise détermination de 2 paramètres de couplage parmi les 10 nécessaires à l'étude de la résonance pour la molécule  $H^{12}COOH$ .

En conclusion de ce chapitre, le bloc de résonance  $\mathcal{H}^{red}$  présente, à l'issue de la réduction rotationnelle de type WATSON, la structure définie en [5.2.1] :

- d'une part, 2 rotateurs déformables classiques de WATSON développés jusqu'à un ordre satisfaisant pour permettre la reproduction précise du spectre expérimental (nous nous sommes limités aux termes sextiques de distorsion centrifuge) ;
- d'autre part, un bloc de couplage  $\mathcal{K}_{79}$  décrivant la résonance de Coriolis entre les 2 vibrations  $(\nu_7, \nu_9)$  dont l'expression détaillée est conforme au développement [5.1.2] .

Les règles de déterminabilité peuvent éventuellement justifier à posteriori le nombre de paramètres moléculaires déterminés à l'aide des données expérimentales utilisées dans l'étude numérique.

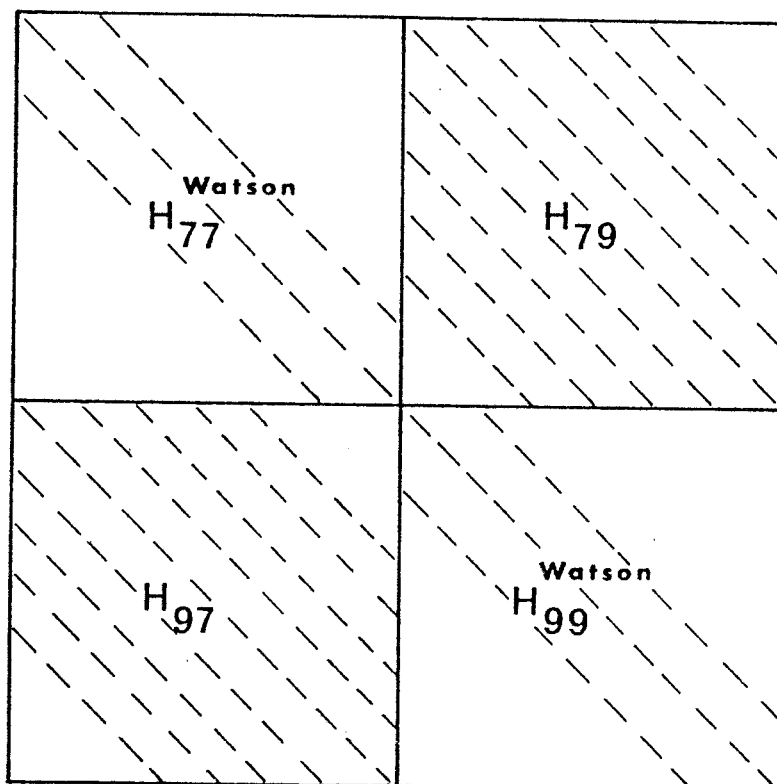
# chapitre 6

## FACTORISATION DE LA MATRICE REDUITE DU BLOC DE RESONANCE ( $\nu_7 - \nu_9$ )

### 6.1 ELEMENTS DE LA MATRICE REDUITE AVANT FACTORISATION

Dans le sous-espace de rotation, les éléments de la matrice relative au bloc de résonance ( $\nu_7, \nu_9$ ) de dimension  $2 \times (2J+1)$  se disposent selon les diagonales de la figure IV ci-dessous :

*Figure IV : Matrice réduite avant factorisation*



Chacun des sous-blocs diagonaux  $H_{ii}^{\text{watson}}$  ( $i=7,9$ ) consiste en un rotateur déformable de WATSON que l'expérience nous impose de développer jusqu'aux termes sextiques de distorsion centrifuge. L'étude numérique

ultérieure en justifiera d'ailleurs le développement. La matrice de ce sous-bloc ne possède une structure tridiagonale rigoureusement exacte que si la molécule admet le groupe  $D_2$  comme groupe de symétrie. Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.3, cela résulte du choix de la transformation de réduction rotationnelle qu'a fait WATSON, en parfait accord avec cette hypothèse. Dans le cas où la molécule possède une symétrie plus faible (notre cas de symétrie  $C_s$  par exemple), cette même transformation réductrice devrait laisser subsister des termes supplémentaires et les sous-blocs  $H_{ii}^{\text{Watson}}$  ne seraient alors plus tridiagonaux. WATSON l'a pressenti mais prétend que ces termes supplémentaires sont négligeables (26). En ce qui nous concerne, nous admettrons cette hypothèse et nous utiliserons donc des sous-blocs  $H_{ii}^{\text{Watson}}$  tridiagonaux identiques à la forme réduite de WATSON, tout en sachant qu'il y a à ce niveau un problème délicat qu'il nous a paru honnête de signaler. Les éléments de matrice de ces sous-blocs sont classiques et figurent à l'annexe VI.

L'expression des sous-blocs de couplage  $H_{79}$  en fonction des opérateurs de rotation a été donnée en [5.1.2]. Les éléments de matrice des opérateurs de rotation de l'expression [5.1.2] figurent à l'annexe III. On obtient alors très facilement l'expression des éléments de matrice de chaque sous-bloc de couplage  $H_{79}$  et  $H_{97}$  que nous rassemblons ci-dessous : (relations [6.1.1])

$$\langle 0,1,K | H_{79} | 1,0,K \rangle = - \langle 1,0,K | H_{79} | 0,1,K \rangle = -i G_a K$$

$$\begin{aligned} \langle 0,1,K | H_{79} | 1,0,K \pm 1 \rangle = & \left\{ \pm \frac{G_b}{2} + (2K \pm 1) \left[ \frac{F_{ac}}{2} + \frac{L_{ac}}{8} (3J(J+1) - K(K-1) - K(K+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)) \right] \right. \\ & + \frac{M_{abc}}{8} \left[ J(J+1)(2K \pm 1) + (K \pm 1)^2 (-K \pm 2) - K^2 (K \pm 3) \right] \\ & \left. + \frac{L_{ca}}{2} \left[ K^3 + (K \pm 1)^3 \right] \right\} a_{1,JK}^{\pm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle 1,0,K | H_{79} | 0,1,K \pm 1 \rangle = & \left\{ \mp \frac{G_b}{2} + (2K \pm 1) \left[ \frac{F_{ac}}{2} + \frac{L_{ac}}{8} (3J(J+1) - K(K-1) - K(K+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)) \right] \right. \\ & + \frac{M_{abc}}{8} \left[ J(J+1)(2K \pm 1) + (K \pm 1)^2 (-K \pm 2) - K^2 (K \pm 3) \right] \\ & \left. + \frac{L_{ca}}{2} \left[ K^3 + (K \pm 1)^3 \right] \right\} a_{1,JK}^{\pm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle 0, 1, K | H_{79} | 1, 0, K \pm 2 \rangle &= \langle 1, 0, K | H_{79} | 0, 1, K \pm 2 \rangle \\ &= \pm i \left\{ \frac{F_{bc}}{2} + \frac{L_{bc}}{8} \left[ 2J(J+1) - K(K \pm 1) - (K \pm 1)(K \pm 2) \right] + \frac{L_{cb}}{4} \left[ J(J+1) - (K \pm 1)^2 \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{N_{abc}}{4} \left[ K^2 + (K \pm 2)^2 \right] \right\} a_{2, JK}^{\pm} \end{aligned}$$

$$\langle 0, 1, K | H_{79} | 1, 0, K \pm 3 \rangle = \langle 1, 0, K | H_{79} | 0, 1, K \pm 3 \rangle = \left( \frac{L_{ac} - M_{abc}}{8} \right) (2K \pm 3) a_{3, JK}^{\pm}$$

$$\langle 0, 1, K | H_{79} | 1, 0, K \pm 4 \rangle = \langle 1, 0, K | H_{79} | 0, 1, K \pm 4 \rangle = \pm i \left( \frac{L_{bc} - L_{cb}}{8} \right) a_{4, JK}^{\pm}$$

Dans ces expressions, nous définissons les paramètres et les relations de la façon suivante :

$$\begin{aligned} G_a &= -\hbar^1 h_{79}^z & G_b &= -\hbar^1 h_{79}^x & F_{ac} &= \hbar^2 2 h_{79}^{yz} \\ F_{bc} &= \hbar^2 2 h_{79}^{xy} & L_{ac} &= \hbar^4 4 h_{79}^{yyyy} & L_{ca} &= \hbar^4 4 h_{79}^{yzzz} \\ L_{bc} &= \hbar^4 4 h_{79}^{xyyy} & L_{cb} &= \hbar^4 4 h_{79}^{xxxx} & M_{abc} &= \hbar^4 4 h_{79}^{xxyz} \\ N_{abc} &= \hbar^4 4 h_{79}^{xyzz} \end{aligned}$$

$$a_{n, JK}^{\pm} = \left\{ J(J+1) - K(K \pm 1) \right\}^{1/2} \times \left\{ J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2) \right\}^{1/2} \times \dots \times \left\{ J(J+1) - [K \pm (n-1)](K \pm n) \right\}^{1/2}$$

## 6.2 FACTORISATION DU BLOC DE RESONANCE ( $\nu_7, \nu_9$ ) DANS LE CAS DE LA MOLECULE D'ACIDE FORMIQUE

### 6.2.1 Principe de la transformation de factorisation

Le groupe de symétrie  $C_s$ , auquel appartient l'acide formique, et dont la table de caractères figure au tableau 3, possède 2 représentations irréductibles dénommées  $A'$  et  $A''$ . Le théorème de WIGNER prévoit donc la factorisation du bloc de résonance ( $\nu_7, \nu_9$ ) en deux sous-blocs indépendants relatifs à ces deux représentations irréductibles. Cette factorisation est classique en absence de résonance, et est obtenue par l'intermédiaire de la transformation bien connue de WANG <sup>(17)</sup>, ainsi que nous l'avons rappelé au paragraphe 2.1. La super-matrice formée des 2 matrices de WANG correspondant

à la transformation que nous appellerons "double transformation de WANG" est définie ci-dessous à la figure V :

Figure V : Matrice de la double transformation de WANG

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \times \begin{array}{|c|c|} \hline \begin{array}{ccc} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \sqrt{2} \\ & & & 1 \\ & & & & 1 \\ & & & & & -1 \\ & & & & & & -1 \\ 1 & & & & & & & -1 \end{array} & \begin{array}{c} \bigcirc \end{array} \\ \hline \begin{array}{c} \bigcirc \end{array} & \begin{array}{ccc} 1 & & \\ & 1 & \\ & & \sqrt{2} \\ & & & 1 \\ & & & & 1 \\ & & & & & -1 \\ & & & & & & -1 \\ 1 & & & & & & & -1 \end{array} \\ \hline \end{array}$$

Cette matrice permet d'effectuer le changement de base :

$$|\nu_7, \nu_9\rangle \otimes |J, K, M\rangle \rightarrow |\nu_7, \nu_9\rangle \otimes 2^{-1/2} \{ |J, K, M\rangle \pm |J, -K, M\rangle \}$$

Les vecteurs de cette nouvelle base sont équivalents aux vecteurs de la base symétrisée que nous appelons  $|J, k, \nu, \Gamma\rangle$  au paragraphe 2.1. La double transformation de WANG réalise donc la factorisation recherchée. Pour simplifier, nous écrirons  $|\nu_7, \nu_9\rangle \otimes 2^{-1/2} \{ |J, K, M\rangle \pm |J, -K, M\rangle \}$  sous la forme  $|\nu_7, \nu_9, |K|, \pm\rangle$ .

Avant la factorisation, la matrice du bloc de couplage  $(\nu_7, \nu_9)$  relative à une valeur de J, et identique à celle de la figure IV, possède la structure en sous-blocs suivante dans la base non symétrisée  $|\nu_7, \nu_9, K\rangle$ . Ces éléments de matrice ont été définis au paragraphe 6.1.

L'espace des états de vibration-rotation est décomposé, par la factorisation, en 2 représentations irréductibles.

La base de la 1ère représentation (A') comprend :

$$\begin{array}{ll} (J+1) \text{ vecteurs} & |1, 0, |K|, +\rangle \\ J \text{ vecteurs} & |0, 1, |K|, -\rangle \end{array}$$

La base de la 2ème représentation (A'') comprend :

$$\begin{array}{ll} (J+1) \text{ vecteurs} & |0, 1, |K|, +\rangle \\ J \text{ vecteurs} & |1, 0, |K|, -\rangle \end{array}$$

Figure VI : Structure de la matrice  $(v_7, v_9)$  avant factorisation

	$ 1,0,-K\rangle$	$ 1,0,0\rangle$	$ 1,0,K\rangle$	$ 0,1,-K\rangle$	$ 0,1,0\rangle$	$ 0,1,K\rangle$
$\langle 1,0,-K $						
$\langle 1,0,0 $	Watson $H_{77}^1$			$H_{79}$		
$\langle 1,0,K $						
$\langle 0,1,-K $						
$\langle 0,1,0 $	$H_{97}$			Watson $H_{99}$		
$\langle 0,1,K $						

Figure VII : Structure du bloc  $(v_7, v_9)$  après factorisation

	$ 1,0, K ,+ \rangle$	$ 0,1, K ,- \rangle$	$ 0,1, K ,+ \rangle$	$ 1,0, K ,- \rangle$
$\langle 1,0, K ,+  $	$H^+$			$O$
$\langle 0,1, K ,-  $				
$\langle 0,1, K ,+  $	$O$		$H^-$	
$\langle 1,0, K ,-  $				

Conformément au théorème de WIGNER, la structure de la matrice factorisée obtenue à l'issue de la double transformation de WANG est celle de la figure VII.

Nous appellerons  $H^+$  la sous-matrice relative à la représentation symétrique  $A'$ , et  $H^-$  celle relative à la représentation antisymétrique  $A''$ .

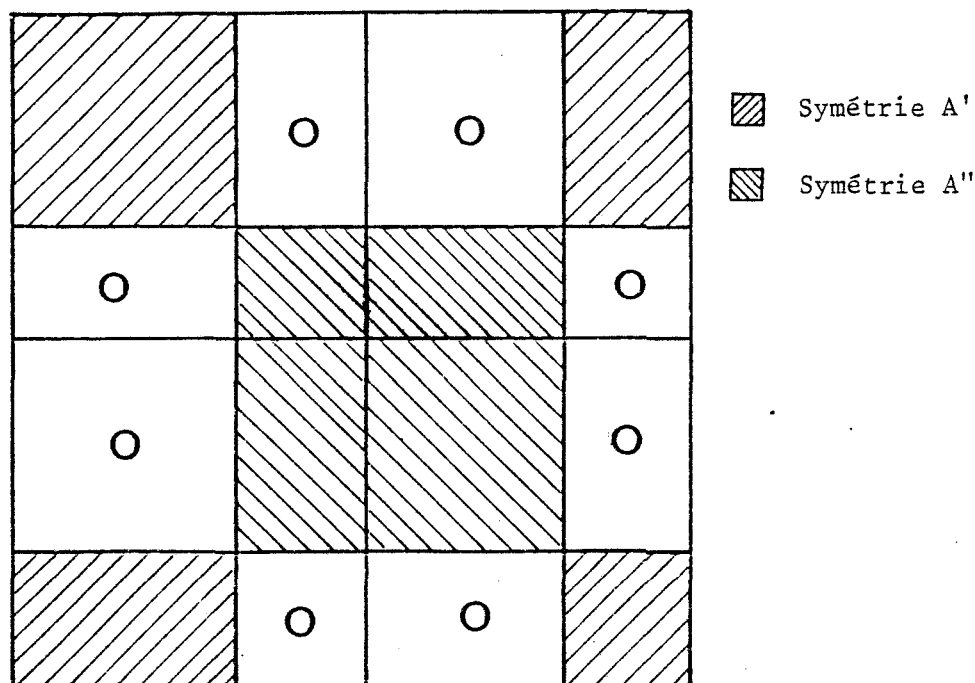
### 6.2.2 Eléments de la matrice factorisée

Compte tenu de ce qui vient d'être exposé, il apparaît qu'il existe deux méthodes différentes pour obtenir les éléments de chacune des sous-matrices après factorisation.

La première méthode consiste à effectuer les produits matriciels résultant de l'application de la double transformation de WANG sur la matrice de la figure IV dont les éléments ont été précédemment définis d'une façon précise au paragraphe 6.1. Les calculs sont longs et fastidieux mais ne présentent aucune difficulté de principe, et nous ne les détaillerons donc pas. On obtient à l'issue de ceux-ci une matrice qui n'est pas complètement factorisée ayant la forme de la figure VIII ci-dessous.

Figure VIII :

*Matrice  $(v_7-v_9)$  après la double transformation de WANG*





Il est ensuite nécessaire d'effectuer une permutation judicieuse des lignes et des colonnes pour obtenir la factorisation conforme à la figure VII.

Dans la seconde méthode, il suffit d'écrire directement les éléments de la matrice factorisée dans la base symétrisée en fonction des éléments du bloc de résonance écrits dans l'ancienne base, compte tenu de la définition du changement de base. Cette seconde méthode a l'avantage de donner directement la factorisation, sans avoir besoin d'une permutation supplémentaire, puisque les vecteurs de la nouvelle base sont rangés de façon à être regroupés dans chacune des deux représentations irréductibles.

Nous illustrons le principe de cette seconde méthode sur un élément de la sous-matrice  $H^+$  :

$$\begin{aligned} \langle 1,0,|K|,+ |H^+ |1,0,|K|,+ \rangle &= \frac{1}{2} \langle 1,0| \otimes \{ \langle J,K,M| + \langle J,-K,M| \} H^+ |1,0\rangle \otimes \{ |J,K,M\rangle + |J,-K,M\rangle \} \\ &= \frac{1}{2} \left[ \langle 1,0,J,K,M | H^+ |1,0,J,K,M\rangle + \langle 1,0,J,-K,M | H^+ |1,0,J,K,M\rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle 1,0,J,K,M | H^+ |1,0,J,-K,M\rangle + \langle 1,0,J,-K,M | H^+ |1,0,J,-K,M\rangle \right] \end{aligned}$$

Quelle que soit la méthode utilisée, ces calculs, bien que fastidieux sont de principe très simple. Nous nous contenterons d'en donner les résultats dans le tableau n° 4 (\*).

La matrice de chaque sous-bloc factorisé est relativement dense. Pour s'en faire une idée, la figure n° 1 présente le détail de la disposition des éléments de matrice dans le sous-bloc  $H^-$  correspondant à la valeur de  $J=5$ .

(\*) Les facteurs de phase des vecteurs de la base symétrisée sont choisis égaux à  $(i^{K-1})^{v_9}$ , de telle façon que tous les éléments de matrice soient réels.

$|1,0,|K|,->$

$|0,1,|K|,+>$

$\langle 1,0,|K|-|$

$\langle 0,1,|K|+|$

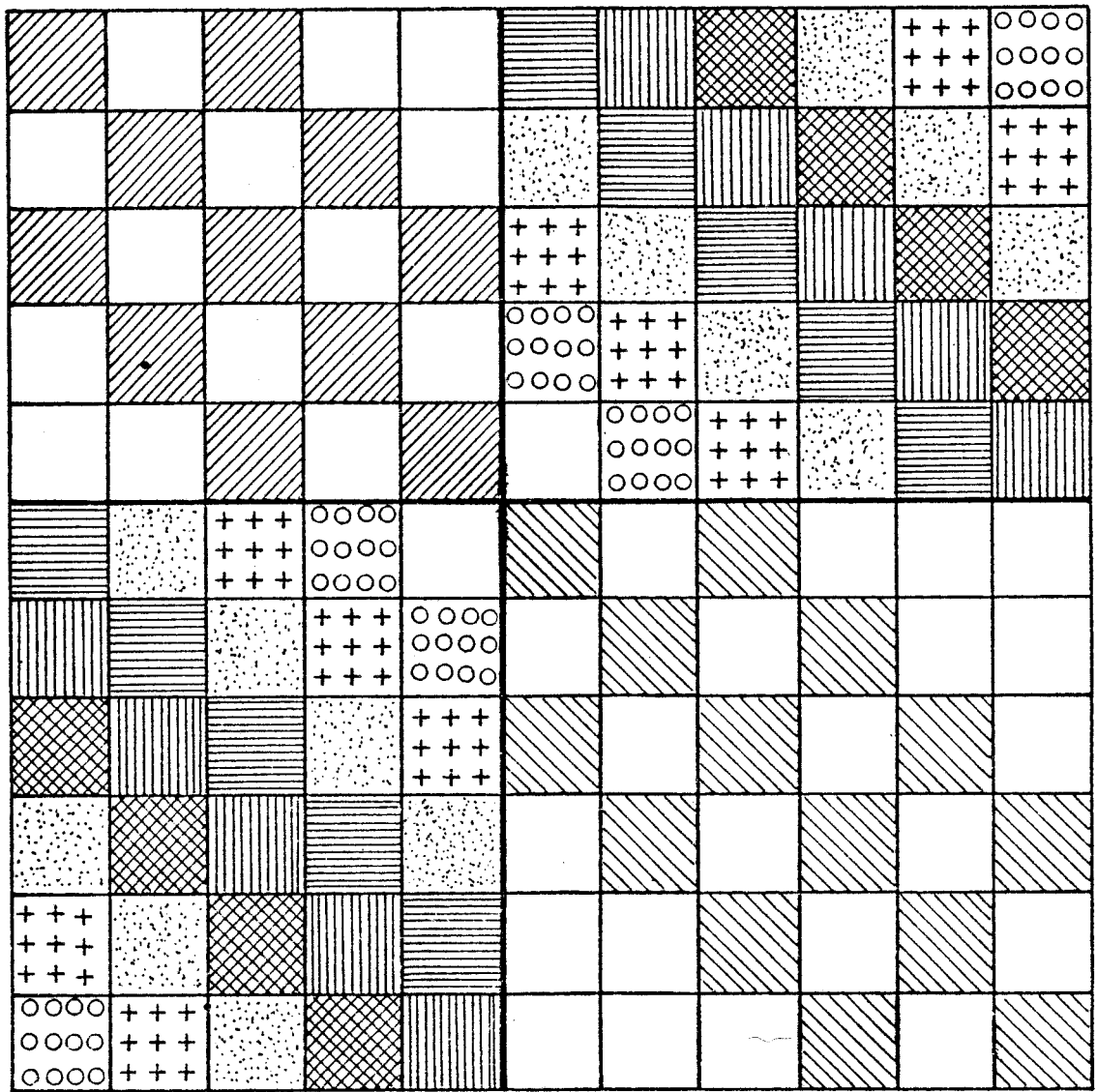


Figure IX : Sous matrice  $H^-$  factorisée  $J=5$









- |   |   |  |                             |
|---|---|--|-----------------------------|
|  | Eléments de $H_{77}$ Watson                   |  | Eléments de $H_{99}$ Watson |
|  | Termes de couplage $\langle K J+K\rangle$     | }  | $K \geq 2$                  |
|  | Termes de couplage $\langle K J+K+1\rangle$   |  |                             |
|  | Termes de couplage $\langle K-1 J+K+1\rangle$ |  |                             |
|  | Termes de couplage $\langle K-2 J+K+1\rangle$ | }  | $K \geq 3$                  |
|   | et $\langle K J+K-1\rangle$                   |  |                             |
|  | Termes de couplage $\langle K-3 J+K+1\rangle$ | }  | $K \geq 4$                  |
|   | et $\langle K J+K-2\rangle$                   |  |                             |
|  | Termes de couplage $\langle K J+K-3\rangle$   | }  | $K \geq 5$                  |
|   | et $\langle K-4 J+K+1\rangle$                 |  |                             |

Tableau 4 : Eléments de la sous-matrice factorisée  $H^-$

. Eléments de couplage

$$\langle 1 | H^- | J+1 \rangle = - [J(J+1)]^{1/2} \times \left[ a + b + \frac{c}{4} (3J(J+1)-2) + d + \frac{e}{4} (J(J+1)+2) \right]$$

$$\langle 1 | H^- | J+2 \rangle = G_a - \frac{J(J+1)}{2} \left[ F_{bc} + \frac{J(J+1)}{2} (L_{bc} + L_{cb}) + N_{abc} \right]$$

$$\langle 2 | H^- | J+1 \rangle = \frac{J(J+1)}{2}^{1/2} a_{1,J1}^+ \left[ F_{bc} + \left( \frac{J(J+1)-1}{2} \right) (L_{bc} + L_{cb}) + 2 N_{abc} \right]$$

$$\langle 3 | H^- | J+1 \rangle = - \frac{3}{4} a_{3,J1}^+ (c-e) \quad J \geq 3$$

$$\langle 4 | H^- | J+1 \rangle = \frac{\sqrt{2}}{8} \sqrt{J(J+1)} a_{3,J1}^+ (L_{bc} - L_{cb}) \quad J \geq 4$$

$$\langle K | H^- | J+K+1 \rangle = (-1)^{K+1} \times G_a \times K \quad 2 \leq K \leq J$$

$$\left( + \left( \frac{L_{bc} - L_{cb}}{8} \right) a_{4,JK}^- \right) \quad (K = 2 \text{ seulement})$$

$$\langle K-1 | H^- | J+K+1 \rangle = 2^{-1/2} a_{1,JK}^- \left[ -a(2K-1)+b-c \left( \frac{2K-1}{4} \right) \times \left[ 3J(J+1)-K(K+1)-K(K-1) \right. \right. \\ \left. \left. - (K-1)(K-2) \right] - d \left[ K^3 + (K-1)^3 \right] - \frac{e}{4} \left[ J(J+1)(2K-1) - K^2(K-3) \right. \right. \\ \left. \left. - (K-1)^2(K+2) \right] \right] \quad 2 \leq K \leq J$$

$$\left( + 2^{-1/2} J(J+1)^2 a_{2,JK}^- \left( \frac{c-e}{4} \right) \right) \quad (K = 2 \text{ seulement})$$

$$\langle K | H^- | J+K \rangle = 2^{-1/2} a_{1,JK}^- \left[ -a(2K-1)+b-c \left( \frac{2K-1}{4} \right) \left[ 3J(J+1)-K(K+1)-K(K-1) \right. \right. \\ \left. \left. - (K-1)(K-2) \right] - d \left[ K^3 + (K-1)^3 \right] - \frac{e}{4} \left[ J(J+1)(2K-1) - K^2(K-3) \right. \right. \\ \left. \left. - (K-1)^2(K+2) \right] \right] \quad 2 \leq K \leq J$$

$$\left( - 2^{-1/2} J(J+1)^2 a_{2,JK}^- \left( \frac{c-e}{4} \right) \right) \quad (K = 2 \text{ seulement})$$

$$\begin{aligned} \langle K-2 | H^- | J+K+1 \rangle &= (-1)^{K+1} \times a_{2,JK}^- \times \frac{1}{2} \left[ F_{bc} + \frac{L_{bc}}{4} [2J(J+1) - K(K-1) - (K-1)(K-2)] \right. \\ &\quad \left. + \frac{L_{cb}}{2} [J(J+1) - (K-1)^2] + \frac{N_{abc}}{2} [K^2 + (K-2)^2] \right] \quad 3 \leq K \leq J \\ &\quad \left( - \left( \frac{L_{bc} - L_{cb}}{8} \right) \times \left( \frac{J(J+1)}{2} \right)^{1/2} \times a_{3,JK}^- \right) \quad (K = 3 \text{ seulement}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle K | H^- | J+K-1 \rangle &= (-1)^K \times a_{2,JK}^- \times \frac{1}{2} \left[ F_{bc} + \frac{L_{bc}}{4} [2J(J+1) - K(K-1) - (K-1)(K-2)] \right. \\ &\quad \left. + \frac{L_{cb}}{2} [J(J+1) - (K-1)^2] + \frac{N_{abc}}{2} [K^2 + (K-2)^2] \right] \quad 3 \leq K \leq J \\ &\quad \left( - \left( \frac{L_{bc} - L_{cb}}{8} \right) \times \left( \frac{J(J+1)}{2} \right)^{1/2} \times a_{3,JK}^- \right) \quad (K = 3 \text{ seulement}) \end{aligned}$$

$$\langle K | H^- | J+K-2 \rangle = \langle K-3 | H^- | J+K+1 \rangle = 2^{-1/2} a_{3,JK}^- \times \left( \frac{2K-3}{4} \right) \times (e-c) \quad 4 \leq K \leq J$$

$$\langle K | H^- | J+K-3 \rangle = -\langle K-4 | H^- | J+K+1 \rangle = (-1)^{K+1} \times a_{4,JK}^- \times \left( \frac{L_{bc} - L_{cb}}{8} \right) \quad 5 \leq K \leq J$$

. Eléments diagonaux dans l'espace de vibration

$$\langle 1 | H^- | 1 \rangle = H_{11}^7 - H_{-11}^7$$

$$\langle K | H^- | K \rangle = H_{KK}^7 \quad 2 \leq K \leq J$$

$$\langle K-2 | H^- | K \rangle = H_{K-2,K}^7 \quad 3 \leq K \leq J$$

$$\langle J+1 | H^- | J+1 \rangle = H_{00}^9 + \omega_9 - \omega_7$$

$$\langle J+2 | H^- | J+2 \rangle = H_{11}^9 + H_{-1,i}^9 + \omega_9 - \omega_7$$

$$\langle J+K+1 | H^- | J+K+1 \rangle = H_{KK}^9 + \omega_9 - \omega_7 \quad 2 \leq K \leq J$$

$$\langle J+1 | H^- | J+3 \rangle = \sqrt{2} H_{02}^9$$

$$\langle J+K-1 | H^- | J+K+1 \rangle = H_{K-2,K}^9 \quad 3 \leq K \leq J$$

Dans l'ensemble de ces expressions, les symboles utilisés sont définis de la façon suivante :

$$a = 2^{-1/2} F_{ac} \quad b = 2^{-1/2} G_b \quad c = 2^{-1/2} L_{ac} \quad d = 2^{-1/2} L_{ca}$$

$$e = 2^{-1/2} M_{abc}$$

$$a_{n,JK}^{\pm} = \left\{ J(J+1) - K(K\pm 1) \right\}^{1/2} \times \left\{ J(J+1) - (K\pm 1)(K\pm 2) \right\}^{1/2} \times \dots \times \left\{ J(J+1) - K\pm(n-1)(K\pm n) \right\}^{1/2}$$

$$H_{KK}^{\nu} = (B(\nu) + C(\nu)) \frac{J(J+1)}{2} + \left[ A(\nu) - \left( \frac{B(\nu) + C(\nu)}{2} \right) \right] K^2$$

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

$$+ H_J(\nu) J^3 (J+1)^3 + H_{JK}(\nu) J^2 (J+1)^2 K^2 + H_{KJ}(\nu) J(J+1) K^4$$

$$+ H_K(\nu) K^6$$

$$H_{K-2,K}^{\nu} = -\frac{1}{2} a_{2,JK}^{-} \left\{ \frac{(B(\nu) - C(\nu))}{2} - 2\delta_J(\nu) J(J+1) - \delta_K(\nu) [(K-2)^2 + K^2] \right.$$

$$+ 2h_J(\nu) J^2 (J+1)^2 + h_{JK}(\nu) J(J+1) [(K-2)^2 + K^2]$$

$$\left. + h_K(\nu) [(K-2)^4 + K^4] \right\}$$

La matrice  $H^+$  se déduit facilement de  $H^-$  : il suffit d'interchanger les paramètres de rotation et de distorsion centrifuge avec ceux de l'autre état de vibration et de changer  $G_a$  et  $G_b$  en  $-G_a$  et  $-G_b$  dans les éléments de matrice de  $H^-$ .

## ***Section II***

*étude spectroscopique*

L'acide formique est une molécule qui a fait l'objet d'études nombreuses et variées. Elle est connue depuis bien longtemps puisque dès le XVII<sup>ème</sup> siècle on l'a isolé par distillation de la sécrétion acide produite par les fourmis rouges, tandis que BERTHELOT en réalisait le premier la synthèse en 1857.

C'est un corps très répandu que l'on trouve fréquemment chez les végétaux et les animaux : en fait, l'acide formique est le plus simple des acides organiques. Ces molécules présentent un intérêt spécial dans la mesure où l'on a pu montrer qu'elles pouvaient conduire, par des réactions chimiques ultérieures, à des acides aminés et même à des protéines simples indispensables à l'apparition de la vie. Ce genre de molécules présente donc un attrait nouveau et moderne notamment en radio-astronomie. L'acide formique est effectivement l'une des molécules organiques récemment détectée dans les nuages interstellaires (32,33).

Il nous a donc paru intéressant de profiter du bilan récapitulatif et historique inévitable qui résulte de la rédaction d'un tel mémoire pour présenter un bref résumé de l'essentiel des propriétés physico-chimiques et spectroscopiques (par ailleurs souvent fastidieuses à rassembler car disparates) que possède une molécule qui a fait l'objet de nombreux travaux par le passé. Cette occasion nous permet, en outre, de présenter l'état des connaissances en spectroscopie infrarouge, millimétrique et microonde au moment où nous présentons les résultats de notre travail. Ces rappels concernent le premier chapitre. Les spectromètres utilisés sont classiques et ont par ailleurs déjà été détaillés. C'est pourquoi nous nous sommes contentés d'en résumer les caractéristiques essentielles au chapitre 2.

Avant d'entreprendre une étude sérieuse des deux états excités très résonnants  $\nu_7$  et  $\nu_9$  des variétés  $H^{12}COOH$  et  $D^{12}COOH$ , il a été nécessaire de compléter au mieux la connaissance des spectres rotationnels de l'état fondamental de vibration des variétés isotopiques  $H^{12}COOH$ ,  $H^{13}COOH$ ,  $D^{12}COOH$ ,  $H^{12}COOD$ ,  $D^{12}COOD$ ,  $HC^{18}OOH$  et  $HC O^{18}OH$ . Dans ce même esprit, nous avons entrepris l'étude microonde des deux états excités faiblement résonnants  $\nu_6$  et  $\nu_8$  de la variété  $H^{12}COOH$ . Toutes

ces études préliminaires importantes ont déjà été détaillées dans notre thèse de 3ème cycle <sup>(34)</sup>. Cependant, ce travail d'identification a ensuite été poursuivi et des tables de fréquences très précises ont été récemment élaborées <sup>(35)</sup>. Le chapitre 3 est consacré à la présentation résumée de l'ensemble de ces travaux récents mais préliminaires.

Le 4ème chapitre reprend le travail d'identification auquel nous avons contribué, du laser submillimétrique à acide formique optiquement pompé par un laser à CO<sub>2</sub>, effectué par D. DANGOISSE <sup>(36,37)</sup>. Cette identification qui a été rendue possible par la connaissance précise de l'état fondamental et des deux états excités  $\nu_6$  et  $\nu_8$  de H<sup>12</sup>COOH est donc l'une des conséquences de l'ensemble des études préliminaires précédentes.

Enfin, le chapitre 5 final concerne l'objet principal de notre travail, c'est-à-dire l'étude en spectroscopie microonde des états vibrationnels excités résonnants  $\nu_7$  et  $\nu_9$  des molécules H<sup>12</sup>COOH et D<sup>12</sup>COOH. Les méthodes d'identification communes à ces deux molécules seront d'abord rappelées. Les résultats obtenus seront ensuite détaillés et commentés. Un paragraphe sera consacré à la recherche des transitions intervibrationnelles induites par la résonance qui a été systématiquement entreprise.



# chapitre 1

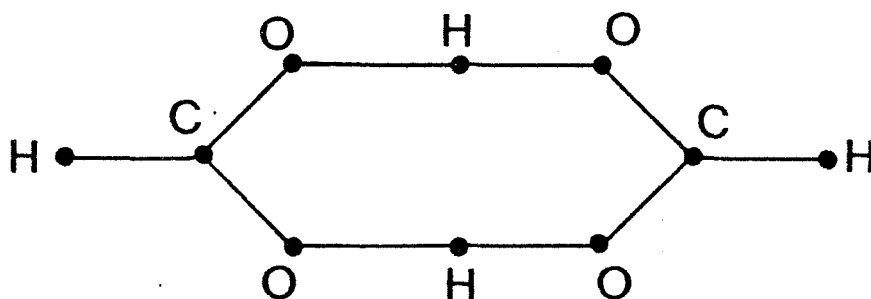
## L'ACIDE FORMIQUE : RESUME DES CONNAISSANCES PHYSIQUES ET SPECTROSCOPIQUES ANTERIEURES

### 1.1 DESCRIPTION ET PROPRIETES PHYSIQUES

#### 1.1.1. Description et structure

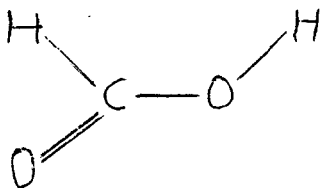
C'est le plus simple des acides organiques puisque sa formule chimique est  $\text{H}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{H}$ . C'est un corps très répandu que l'on trouve fréquemment chez les végétaux (liquide irritant des orties par exemple) et les animaux (fourmis rouges, chenilles...), plus rarement dans le règne minéral.

Les premières études en spectroscopie d'absorption ont très vite révélé que l'acide formique se présente sous sa forme naturelle à l'état gazeux comme un mélange d'une forme mono-moléculaire (monomère) et bi-moléculaire (dimère) <sup>(38,39,40)</sup>. Toutefois, la configuration du dimère rappelée ci-après révèle un centre de symétrie <sup>(40)</sup>. La molécule n'est donc pas polaire et ne possède donc pas de spectre hertzien.

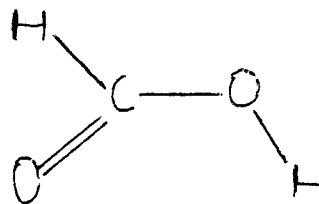


*Schéma du dimère*

La forme monomère qui fait donc l'objet de notre étude se présente elle-même sous la forme d'un mélange de deux isomères : l'isomère cis et l'isomère trans qui ont les configurations suivantes (41,42,43).



*Cis. (Syn)*



*Trans. (anti)*

L'isomère trans qui est le plus stable est celui qui fait l'objet de cette étude. La différence d'énergie entre les deux potentiels minimum de ces deux isomères est de  $4.09 \text{ kcal.mole}^{-1}$  (41). Quelques transitions microondes rotationnelles appartenant à l'état fondamental de vibration de l'isomère cis, d'intensité très faible, ont été observées par W.H. HOCKING (41). Il en déduit des paramètres moléculaires suffisamment précis pour éviter à l'avenir toute possible confusion entre les très faibles transitions de cet isomère et celles des états vibrationnels excités de l'isomère stable trans. Un calcul systématique entrepris à l'aide de ces paramètres a d'ailleurs permis d'extraire de notre spectre résiduel quelques transitions d'intensité très faible appartenant à cet isomère.

La structure géométrique des ces 2 isomères est maintenant bien connue et le tableau 5 présente un résumé des plus récents résultats.

### 1.1.2. Propriétés physiques

Nous ne présentons dans ce paragraphe que quelques propriétés physiques pouvant être utiles en spectroscopie, et qu'il est parfois fastidieux de retrouver en cas de besoin.

Les chiffres indiqués pour la température de fusion varient de  $8^{\circ}25$  (53) à  $8^{\circ}40$  (54) et pour la température d'ébullition de  $100^{\circ}47$  (55) à  $100^{\circ}7$  (54).

TABLEAU 5 :

$r_s$  Structure géométrique des isomères Cis et trans  
de l'acide formique

A. Isomère trans

(i) Résultats expérimentaux

Méthode	Référence	C=O	C-O	C-H	O-H	O-C=O	O=C-H	O-C-H	C-O-H
ED	44	1.23	1.36	-	0.97	122.4	-	-	-
ED	47	1.217	1.361	1.106	0.984	123.4	127.5	109.1	107.3
IR	45	1.225	1.41	-	-	125.	122.	113.	107.
MW	46	1.202	1.343	1.097	0.972	124.9	124.1	111.0	106.3
MW	48	1.237	1.312	1.092	0.961	125.0	121.0	114.0	107.8
MW	49	1.228	1.317	1.097	0.974	125.0	124.6	110.4	106.8
MW	56	1.204	1.342	1.097	0.972	124.82	123.21	111.97	106.34

(ii) Résultats théoriques

Base utilisée	Référence	C=O	C-O	C-H	O-H	O-C-O	O=C-H	O-C-H	C-O-H
STO-3G	50	1.214	1.386	1.104	0.991	123.7	125.9	110.4	104.8
(9,4)	51	1.215	1.332	1.085	0.97	-	-	-	114.
STO-3G	52	1.214	1.378	1.102	0.991	124.2	125.5	110.3	105.4
4-31G	43	1.1996	1.3453	1.0791	0.9704	124.68	125.06	110.26	113.86

B. Isomère Cis

(i) Résultats expérimentaux

Méthode	Référence	C=O	C-O	C-H	O-H	O-C=O	O=C-H	O-C-H	C-O-H
MW	41-42	1.194	1.352	1.105	0.956	122.1	123.2	114.6	109.7

(ii) Résultats théoriques

Base utilisée	Référence	C=O	C-O	C-H	O-H	O-C=O	O=C-H	O-C-H	C-O-H
4-31G	43	1.1929	1.3500	1.0864	0.9645	122.54	123.02	114.44	115.61

Les distances sont en Å et les angles en degrés.

Ces deux isomères ont tous deux Cs comme groupe ponctuel de symétrie.

Les pressions de vapeur du solide et du liquide sont indiquées dans le tableau 6 <sup>(53)</sup>.

Tableau 6 : Pressions de vapeur de l'acide formique

Température (°C)	Pression (Torr)	Température (°C)	Pression (Torr)
- 5°7	4.98	49°93	130.1
0°	8.22	59°98	192.7
8°25	17.94	70°04	280.6
29°96	54.36	79°93	395.6
39°89	85.18	100°68	762.5
		110°62	1017.6

Le tableau 7 résume les plus récents résultats concernant l'étude du moment dipolaire électrique des formes Cis et trans de l'acide formique  $H^{12}COOH$ .

Tableau 7 :  $H^{12}COOH$  : Moment dipolaire électrique en Debye

référence	isomère trans		isomère cis
	57	41	41
$\mu$	$1.415 \pm 0.001$	1.420	$3.787 \pm 0.010$
$\mu_a$	$1.391 \pm 0.005$	1.396	$2.647 \pm 0.011$
$\mu_b$	$0.26 \pm 0.004$	0.26	$2.718 \pm 0.009$

Une étude en spectroscopie microonde de l'effet Zeeman et de l'effet Zeeman Stark effectuée par K. TAKAGI <sup>(58)</sup> a abouti aux valeurs suivantes des éléments du tenseur rotationnel nucléaire g :

Tableau 8 : Tenseur rotationnel nucléaire g de l'acide formique

$ g_{aa} $	$0.263 \pm 0.007$
$ g_{bb} $	$0.099 \pm 0.005$
$ g_{cc} $	$0.025 \pm 0.007$

Une étude en spectroscopie maser à jet moléculaire effectuée par S.G. KUKOLICH <sup>(59)</sup> a permis la mesure de la constante de couplage quadripolaire du Deutérium dans les formes  $H^{12}COOD$  et  $D^{12}COOH$  de l'acide formique. Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous dans le tableau 9 :

Tableau 9 :

Constante eqQ de couplage quadripolaire du Deutérium (en kilo Hertz)

molecule	eqQ
HCOOD	$391 \pm 4$
DCOOH	$249 \pm 3$

## 1.2 ETUDES SPECTROSCOPIQUES ANTERIEURES

### 1.2.1. Spectroscopie infrarouge

L'acide formique possède 9 modes normaux principaux de vibration. La théorie des groupes classe ces 9 vibrations en deux catégories répertoriées au tableau 3 : les vibrations de type A' (dans le plan moléculaire) et les vibrations de type A'' (hors du plan moléculaire). Dans chaque catégorie, les vibrations sont ensuite numérotées suivant les fréquences décroissantes.

D'une façon générale, bien que de nombreuses études en spectroscopie infrarouge et raman aient été entreprises depuis déjà longtemps, le spectre infrarouge de l'acide formique et de ses diverses substitutions isotopiques demeure encore actuellement mal connu. Effectivement, jusqu'aux travaux récents en spectroscopie à moyenne résolution de I.C. HISATSUNE et J. HEICKLEN <sup>(60)</sup> dont les résultats furent confirmés et complétés par R.L. REDINGTON <sup>(61)</sup> l'attribution des bandes expérimentales restait controversée et discutée.

Le tableau 10 résume l'ensemble des travaux les plus récents en spectroscopie infrarouge concernant l'acide formique et ses substitutions deutérées. Ce tableau, présenté sous forme historique, met clairement en évidence la laborieuse évolution des identifications des bandes infrarouges.

La seule et toute récente étude à haute résolution a été entreprise par J.C. DEROCHE, J. KAUPPINEN et E. KYRÖ <sup>(62)</sup>. Cette étude ne concerne que les bandes  $\nu_7$  et  $\nu_9$  et a permis de confirmer l'existence de la résonance de Coriolis forte dont l'étude complète et précise est l'objet essentiel de notre travail. Cette étude a notamment abouti à une détermination précise ( $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ) de la valeur des centres de bande des deux vibrations  $\nu_7$  et  $\nu_9$  pour la molécule  $\text{H}^{12}\text{COOH}$ . Les valeurs publiées <sup>(62)</sup> sont  $626.1582 \pm 0.030 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_7$  et  $640.7218 \pm 0.030 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_9$ .

Les seules connaissances concernant les centres de bandes infrarouges des isotopes en  $^{13}\text{C}$  et  $^{18}\text{O}$  sont récentes et viennent du travail de R.L. REDINGTON <sup>(61)</sup>. Malheureusement, il s'agit de résultats altérés par le mélange des isotopes avec du Néon et nous n'en reproduirons pas les valeurs.

### 1.2.2. Spectroscopie microonde

La structure de la molécule d'acide formique, ainsi que ses propriétés physiques, ont été rappelées au paragraphe 1.1 précédent. Ces résultats permettent d'affirmer que le moment dipolaire permanent de l'isomère trans et de ses diverses substitutions isotopiques est relativement important. Sa disposition est conforme à la figure X et révèle 2 composantes : la composante  $\mu_a$  prépondérante suivant l'axe de moindre

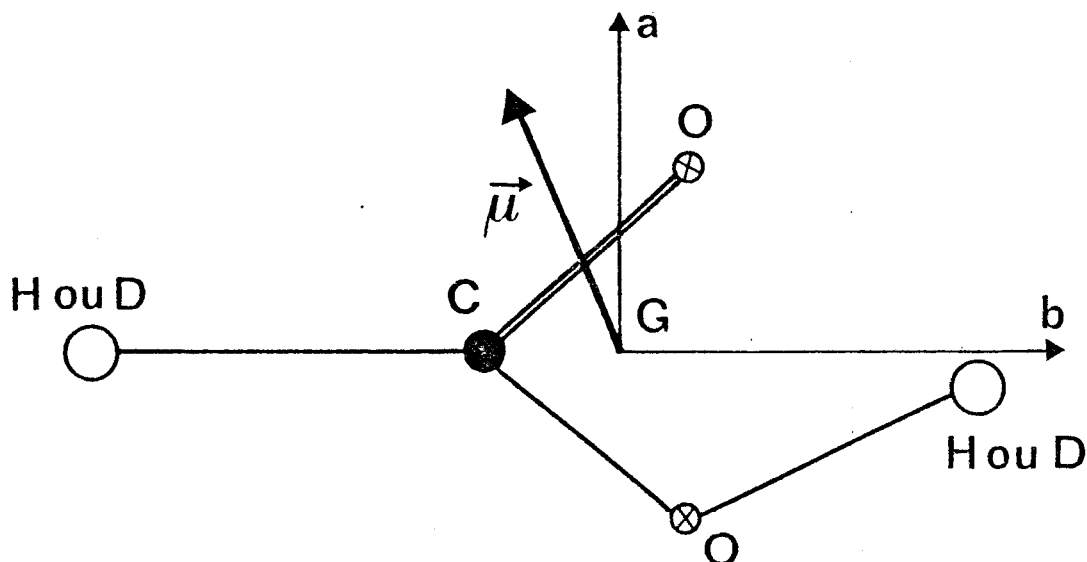
TABLEAU 10 : Centres de bandes I.R. des molécules  $H^{12}COOH$ ,  $H^{12}COOD$ ,  $D^{12}COOH$  et  $D^{12}COOD$

MODE	TYPE	$HCOOH$			$HCOOD$			$DCCOHH$			$DCCOOD$				
		(45)	(63)	(64)	(65)	(60)	(45)	(63)	(64)	(65)	(60)	(45)	(63)	(64)	(65)
$\nu_1$	O-H stretch:	3567	3567	3570		3570.0; 2631.88	2632	2632		2633.51	3567	3567	3570		2632.28; 2632
	(D)														
$\nu_2$	C-H stretch:	2942.85	2943	2943		2943.8; 2948	2948	2948		2944	2219.04	2220	2220		2231.83; 2232
	(D)														
$\nu_3$	C=O stretch:		1783	1770			1776.2	1770	1772		1773.0		1756		1742
$\nu_4$	C-H bend		1392	1387			1307.0		1360		1247		970	970	1040; 1040; 1040
$\nu_5$	O-H bend			1105	1229		1223.0		972	990		972.2	(1143)	(1120)	946; 945; 945
$\nu_6$	C-O stretch:	1105.3	1200	1105		1105.4; 1178.0	1178	1178		1177.7; 1142.7	1206	1143		1171.3	1171; 1171
$\nu_7$	O-C-O bend			658	636	625	625.4		667	541	562	556.3		678	629; 620; 538; 558
$\nu_8$	C-H wag	1033.2	1033	1033		1033.4	1007	1007	1000		1010.8		(870)		872; 873
$\nu_9$	O-H tors		232	636	638	641.8			512	508	507.5		629		489; 491
	(D)														

Les valeurs entre parenthèses renvoient aux références bibliographiques. Les valeurs des centres de bande sont en  $cm^{-1}$

inertie  $G_a$  et la composante  $\mu_b$  de faible valeur suivant l'axe de moyenne inertie  $G_b$

Figure X : Structure de l'acide formique



Ces molécules sont de type toupie faiblement asymétrique dont le paramètre d'asymétrie de RAY <sup>(66)</sup> est voisin de  $-0.95$ . La sensibilité des premiers spectromètres hertziens (vidéo et Stark) a rapidement permis d'observer un spectre microonde important composé de quelques raies de très grandes intensités et d'un grand nombre de raies de moyennes et faibles intensités. Ces raies ont des origines très diverses, et les études microondes antérieures rappelées dans ce paragraphe ont abouti à l'identification d'un certain nombre d'entre elles.

a) Molécule  $H^{12}COOH$

+ Etat fondamental, transitions de type  $R_a$  ( $\Delta J=1, \Delta K_{-1}=0$ )

Ce sont les transitions les plus intenses du spectre expérimental et leur disposition en paquets régulièrement espacés est très caractéristique des toupies faiblement asymétriques. Elles ont donc été les premières à être mesurées et identifiées jusqu'aux valeurs  $J=8 \rightarrow J=9$  par G. ERLANDSSON <sup>(67)</sup> et R. WERTHEIMER <sup>(68)</sup>. Plus récemment, elles ont été systématiquement mesurées en spectroscopie millimétrique jusqu'aux valeurs de  $J=12 \rightarrow J=13$  par A.M. MIRRI <sup>(48)</sup>, C. SAMSON <sup>(69,70)</sup> et A.F. KRUPNOV <sup>(71)</sup>.



+ Etat fondamental : transitions de type Qa ( $\Delta J = 0, \Delta K_{-1} = 0$ )

Suivant les valeurs de J et  $K_{-1}$ , ces transitions sont de moyenne et faible intensités. Elles sont réparties dans tout le spectre sans présenter de disposition caractéristique simple. Les premières raies de ce type ont été mesurées et identifiées par G. ERLANDSSON <sup>(67)</sup>, R. WERTHEIMER <sup>(72)</sup> et R. TRAMBARULO <sup>(73)</sup>. Leur étude systématique a été récemment poursuivie par C. SAMSON <sup>(69,70)</sup> qui en a mesuré un nombre important <sup>(42)</sup> dont certaines atteignent une valeur de  $J = 63$ .

+ Etat fondamental : transitions correspondant à la composante  $\mu_b$  du moment dipolaire

Le rapport  $\left(\frac{\mu_b}{\mu_a}\right)^2$  vaut  $0.035 \pm 0.01$  <sup>(57)</sup>. L'ensemble des raies de type  $\mu_b$  ( $R_b, P_b, Q_b$ ) est donc évidemment d'intensité très faible. L'importance de ce type de transitions est cependant très grande dans la détermination précise des paramètres moléculaires. Jusqu'à une période récente, les seules transitions  $2_{02} \rightarrow 1_{11}$  et  $3_{13} \rightarrow 4_{04}$  étaient connues et avaient été identifiées par R. TRAMBARULO <sup>(73)</sup>. Par la suite, 69 transitions de type  $\mu_b$  appartenant à des familles variées, dont certaines atteignent une valeur de  $J = 51$  ont été mesurées par C. SAMSON. C'est ce qui lui a permis d'améliorer notablement l'ensemble des paramètres moléculaires de l'état fondamental de cette molécule <sup>(69,70)</sup>.

+ Etats vibrationnels excités

Il est possible d'observer un nombre important de transitions de rotation pure de faible intensité à l'aide des spectromètres microondes actuels très sensibles. Beaucoup d'entre elles appartiennent sans aucun doute aux états vibrationnels excités d'énergie inférieure à  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Lorsque nous avons commencé le travail que nous présentons dans ce mémoire, C. SAMSON venait tout juste de démarrer l'étude des deux états excités  $\nu_7$  et  $\nu_9$  en résonance de Coriolis. Ce travail préliminaire auquel nous avons d'ailleurs collaboré <sup>(74,75)</sup> a abouti aux résultats du tableau 11 ci-après.

Tableau 11 :

Etat des connaissances préliminaires concernant  
les états vibrationnels excités  $\nu_7$  et  $\nu_9$

	Etat $\nu_7$	Etat $\nu_9$
Transition $R_a$	$24 \begin{array}{l} J=0 \rightarrow 1 \quad J=4 \rightarrow 5 \\ J=1 \rightarrow 2 \quad J=5 \rightarrow 6 \\ J=2 \rightarrow 3 \end{array}$	$27 \begin{array}{l} J=0 \rightarrow 1 \quad J=4 \rightarrow 5 \\ J=1 \rightarrow 2 \quad J=5 \rightarrow 6 \\ J=2 \rightarrow 3 \end{array}$
Transition $Q_a$	$3 \left\{ \begin{array}{l} 3_{13} \rightarrow 3_{12} \\ 4_{14} \rightarrow 4_{13} \\ 5_{15} \rightarrow 5_{14} \end{array} \right.$	$4 \left\{ \begin{array}{l} 3_{13} \rightarrow 3_{12} \\ 4_{14} \rightarrow 4_{13} \\ 5_{15} \rightarrow 5_{14} \\ 6_{16} \rightarrow 6_{15} \end{array} \right.$
Transition $\mu_b$	$3 \left\{ \begin{array}{l} 1_{01} \rightarrow 1_{10} \\ 2_{02} \rightarrow 2_{11} \\ 3_{03} \rightarrow 3_{12} \end{array} \right.$	$4 \left\{ \begin{array}{l} 3_{13} \rightarrow 4_{04} \\ 1_{01} \rightarrow 1_{10} \\ 2_{02} \rightarrow 2_{11} \\ 3_{03} \rightarrow 3_{12} \end{array} \right.$
Paramètres en MHz	$\begin{array}{l} A = 75488.9 \\ B = 11953.8 \\ C = 10411.6 \end{array}$	$\begin{array}{l} A = 79946.4 \\ B = 12058.1 \\ C = 10420.7 \end{array}$
Constantes (*) de couplage en MHz	$\begin{array}{l} G_a = 170 \\ G_b = 5704 \end{array}$	$\begin{array}{l} F_{ac} = -181 \\ F_{bc} = -184 \\ \omega_9 - \omega_7 = 432\,277 \end{array}$

(\*) les constantes de couplage  $G_a$ ,  $G_b$ ,  $F_{ac}$  et  $F_{bc}$  sont définies au chapitre 6 de la section I.

Le modèle qui a été utilisé consistait en 2 rotateurs rigides couplés par les 5 constantes du tableau 11. Ce modèle est par trop rudimentaire et pouvait difficilement permettre une étude plus approfondie de ces deux états de vibration. On peut d'ailleurs à ce sujet signaler 3 erreurs d'identification parmi les 65 transitions de faible J et  $K_{-1}$  du tableau 11.

Les autres états vibrationnels d'énergie plus élevée, entre autres  $\nu_6$  et  $\nu_8$ , n'avaient fait l'objet d'aucune étude en spectroscopie microonde. Il faut toutefois signaler une étude récente entreprise par M. TAKAMI et K. SHIMODA <sup>(76)</sup> à l'aide d'une technique de double et triple résonance infrarouge microonde. Cette étude a permis l'identification de 19 transitions microondes appartenant à l'état vibrationnel  $\nu_1$  de plus haute énergie qui n'auraient de toute façon jamais pu être observées dans notre spectre résiduel.

#### b) Substitutions isotopiques diverses

Les états fondamentaux de vibration des substitutions isotopiques en carbone 13, deutérées et en oxygène 18 ont déjà fait l'objet de quelques études en spectroscopie microonde. Ces études réalisées avec des isotopes enrichis ont eu pour but essentiel la détermination de la structure moléculaire de l'acide formique. Le tableau 12 présente d'une façon résumée et historique l'ensemble des résultats concernant ces études préliminaires.

#### 1.2.3. Spectroscopie radiofréquence

A notre connaissance, l'acide formique n'a fait l'objet que de deux études récentes en spectroscopie radiofréquence <sup>(77,78)</sup>. Elles ont été réalisées, d'une part, en utilisant un spectromètre maser à jet moléculaire <sup>(77)</sup>, d'autre part un spectromètre RF à jet moléculaire piégé par de l'azote liquide <sup>(78)</sup>. Ces deux études ont permis l'identification d'un certain nombre de doublets  $Q_a$  de type K dans le domaine de fréquence 0.1 à 45 MHz, mais n'ont pas contribué à l'amélioration des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge. Il faut toutefois remarquer que la dernière étude réalisée par J.C. CHARDON et J.G. THEOBALD en 1976, a abouti à la détermination des 3 constantes d'interaction spin-rotation  $M_{gg}$  grâce à l'examen de la structure hyperfine des transitions RF identifiées.

TABLEAU 12 : Etat fondamental de vibration des substitutions isotopiques : Résultats des études antérieures.

	<sup>13</sup> H COOH	<sup>12</sup> H COOH	<sup>12</sup> D COOH	<sup>12</sup> D COOD	<sup>12</sup> H C O OH	<sup>12</sup> H C O OH	<sup>12</sup> H C O OH	<sup>12</sup> H C O OH
Référence	(77)	(49)	(77)	(49)	(77)	(49)	(46)	(46)
Transitions mesurées	J=0+1 2Ra 17Ra J<6 80a J<22	J=0+1 4Ra 10a J=5	J=0+1 3Ra J=1+2 10a J=4	J=0+1 29Ra J<7 140a J<30	J=0+1 24Ra J<6 430a J<45 12Jb J<13	J=0+1 2Ra J=1+2 10a J=4	J=0+1 2Ra J=1+2 30a J=4,5,6 30a J=4,5,6	J=0+1 2Ra J=1+2 30a J=4,5,6
Domaine de fréquence	20-40GHz	15-140GHz	20-40GHz	8-300GHz	20-40GHz	8-160GHz	8-150GHz	20-40GHz
A	75580.58	66100.193	11762.5	57709.355	50816.556	76521	77206	
B	12053.7	11762.471	12055.6	12055.904	11759.832	11396.91	11383.58	
C	10378.9	9970.09	9970.1	9955.672	9534.233	9904.76	9906.06	
D <sub>J</sub>	(*)0.0101	0.00988	0.00988	0.00901	0.009289	0.009289	0.009289	
D <sub>JK</sub>	(*)-0.0845	-0.05724	-0.05724	-0.03681	-0.031094	-0.031094	-0.031094	
R <sub>6</sub>	(*)-0.00012	-0.00015	-0.00015	-0.00019	-0.000210	-0.000210	-0.000210	
δ <sub>J</sub>	(*)0.001744	0.00215	0.00215	0.00223	0.002417	0.002417	0.002417	
D <sub>K</sub>	(*)1.6013	0.9326	0.9326	0.74957	0.504215	0.504215	0.504215	
R <sub>5</sub>	(*)-0.0107	-0.00191	-0.00191	-0.00147	-0.002566	-0.002566	-0.002566	
τ <sub>1</sub>	(*)0.21960				0.017953	0.017953	0.017953	
τ <sub>2</sub>	(*)-1.2381				-0.540258	-0.540258	-0.540258	
H <sub>KJ</sub>					-14.6x10 <sup>-6</sup>	-14.6x10 <sup>-6</sup>	-14.6x10 <sup>-6</sup>	
H <sub>K</sub>					137x10 <sup>-6</sup>	137x10 <sup>-6</sup>	137x10 <sup>-6</sup>	
2h <sub>J</sub>					10.5x10 <sup>-9</sup>	10.5x10 <sup>-9</sup>	10.5x10 <sup>-9</sup>	

(\*) Paramètres calculés à l'aide de l'annexe 20

1  
88  
1

## chapitre 2

### DESCRIPTION DU MATERIEL UTILISE

Notre travail expérimental a nécessité l'emploi de deux spectromètres différents :

- un spectromètre vidéo dont la gamme de fréquences est de 20 à 300 GHz pour les transitions les plus intenses ;
- un spectromètre Stark de type HUGHES et WILSON dont la gamme de fréquences est de 7,5 GHz à 120 GHz pour les transitions de moyenne et faible intensité.

Ces deux spectromètres sont classiques et couramment utilisés au laboratoire. Ils ont déjà été décrits en détail de nombreuses fois et c'est la raison pour laquelle nous nous contenterons d'en résumer les caractéristiques essentielles en renvoyant le lecteur aux travaux antérieurs pour les détails complémentaires.

#### 2.1 DESCRIPTION DES SPECTROMETRES

##### 2.1.1. Spectromètre vidéo

Le choix de ce type de spectromètre est surtout motivé par sa simplicité d'emploi permettant la prospection rapide de larges gammes de fréquences. Sa sensibilité est suffisante pour l'observation des transitions les plus intenses.

L'étude théorique et technique des caractéristiques de l'équipement de ce spectromètre est développé dans de nombreux ouvrages (66,79,80). Ces caractéristiques ont été détaillées dans les études antérieures entreprises au laboratoire (34,69). Nous n'en résumerons que l'aspect essentiel :

a) Gamme de fréquence de 10 à 80 GHz

- . cellule de 16 m en guide standard de la bande K.
- . sources hyperfréquences : Klystrons reflex de marques EMI, PHILIPS, OKI et VARIAN.

b) Gamme de fréquence de 100 à 160 GHz

- . cellule de 8 m en guide standard de la bande K.
- . sources hyperfréquences : Harmonique 2 de klystrons varian obtenue par un multiplicateur PHILIPS (100 à 115 GHz) ou CUSTOMMICROWAVE (115 à 160 GHz) en guide RG 135/u.

c) Gamme de fréquence de 160 à 240 GHz

- . cellule de 6 m en guide standard de la bande X.
- . sources hyperfréquences : Harmonique 3 des klystrons VARIAN obtenue par un multiplicateur CUSTOM MICROWAVE en guide RG 137/u.

d) Gamme de fréquence 240 à 300 GHz

- . cellule de 3 m guide standard de la bande X.
- . sources hyperfréquences : Harmonique 4 des klystrons VARIAN obtenue par le multiplicateur précédent.

2.1.2. Spectromètre à effet Stark de type HUGHES et WILSON

Ce spectromètre est adapté à la mesure des transitions de moyenne et faible intensité. Il a, de plus, contribué à l'identification de certaines transitions de J faible en permettant l'observation de la disposition caractéristique de leurs composantes Stark.

Il s'agit d'un spectromètre classique, mis au point et utilisé au laboratoire depuis de nombreuses années <sup>(81)</sup>. Deux cellules ont été utilisées :

- . une cellule de 3 m en guide de la bande X pour la gamme de fréquence de 7.5 GHz à 80 GHz.

. une cellule de 1 m en guide identique pour la gamme de fréquence 100 à 160 GHz.

La forte absorption des cellules n'a pas permis l'utilisation de ce type de spectromètre au-delà de 160 GHz.

## 2.2 MESURE DE FREQUENCE

La mesure précise des fréquences des raies a nécessité l'emploi de deux types de montage couramment utilisés dans le laboratoire (82,83,69). Chaque chaîne de mesures est adaptée au spectromètre utilisé.

a) Dans le premier montage, on fait battre sur un cristal mélangeur l'hyperfréquence  $F_e$  d'un klystron oscillateur étalon (gamme 2-4 GHz de marque FERISOL) stabilisé sur des fréquences fixes définies par  $F_e = n \times 120 \pm 30$  MHz avec l'hyperfréquence  $F_s$  du klystron de source. La fréquence intermédiaire  $F_i$  du battement obtenu est envoyée dans un récepteur de trafic à bande passante très étroite de fréquence d'accord variable. La valeur de la fréquence de la raie s'obtient en plaçant le marqueur de fréquence issu du récepteur de trafic au sommet de la raie et en mesurant la fréquence d'accord de ce récepteur.

Ce montage n'est utilisable qu'en spectrométrie vidéo à balayage rapide puisque la fréquence du klystron source n'est pas stabilisée. L'erreur relative de mesure est estimée à  $5 \times 10^{-7}$  dans les meilleures conditions. Il faut multiplier cette valeur par 2 ou 3 dans des conditions moins favorables (très petite raie de faible rapport signal sur bruit ou rang d'harmonique élevé).

b) On utilise le deuxième type de montage en spectroscopie Stark. Quand le temps de passage sur la raie à étudier augmente, les fluctuations en fréquence de la source ne sont plus négligeables. Il devient alors nécessaire de stabiliser la source hyperfréquence. Cette stabilisation de fréquence est obtenue par l'intermédiaire d'un procédé d'asservissement de phase mis au point au laboratoire dont le principe est le suivant (82,83):

la phase du klystron source est asservie pour les fréquences  $F_s = nf \pm 30$  MHz à celle d'un oscillateur de fréquence stable  $f$  par l'intermédiaire d'un synchronisateur SCHOMANDL FDS 30.

Deux types d'oscillateurs de fréquence stable  $f$  ont été utilisés :

. Le premier type est un klystron 8-12 GHz verrouillé en phase sur l'harmonique d'un oscillateur de référence de type MOS dont la fréquence définie à  $10^{-8}$  peut être balayée sur une plage de 100 KHz par la dent de scie d'un générateur T.B.F. Cette source stable est surtout utilisée pour la stabilisation des klystrons sources de la gamme de fréquences 40-80 GHz.

. Dans le second type d'oscillateurs, nous avons utilisé deux synthétiseurs de fréquence stable  $f = F_0 + F_1$  suivant le domaine de fréquence envisagé : le premier pour les fréquences 8 à 40 GHz est le XUC RHODE et SCHWARZ qui délivre les fréquences stables  $F_0$  entre 470 et 1000 MHz par pas fixes de 10 MHz.  $F_1$  est ici la fréquence variable de 0 à 10 MHz fournie par un générateur d'interpolation dont la fréquence de 10 à 30 MHz est comptée par un fréquencemètre.

Le deuxième, pour les fréquences 40 à 80 MHz, est un ADRET dont la gamme de fréquences  $f$  est 300 Hz - 110 MHz. Le balayage électronique se fait, par l'intermédiaire de  $F_1$  dans le premier cas et de  $f$  dans le second cas, grâce à la tension de wobulation en dents de scie d'un générateur très basse fréquence.

La raie est observée sur un enregistreur X-Y synchronisé sur la dent de scie de wobulation.

La fréquence  $f$  de l'oscillateur stable est connue à chaque instant par un procédé de marquage en fréquence par levée de la plume d'enregistrement associé à un comptage du générateur TBF de wobulation. La précision de la mesure est estimée à quelques  $10^{-6}$ .

### 2.3 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les variétés isotopiques HCOOH, DCOOH et DCOOD sont des produits MERCK fournis par Labo service et dont la pureté est garantie à 99 %.



L'isotope HCOOD, qui est fabriqué par la firme KOCH-LIGHT est garanti enrichi à 98 % en deutérium.

L'acide formique est un produit corrosif qui s'adsorbe facilement dans les parois des enceintes avec lesquelles il est en contact. Il devient alors quasiment impossible de l'éliminer totalement. D'autre part, du fait de la relative faiblesse de la liaison O-H (ou D), l'échange des atomes D et H s'effectue très facilement. En conséquence de ces deux remarques, il n'a jamais été possible d'isoler totalement la substitution isotopique à étudier. La présence simultanée des 4 molécules HCOOH, HCOOD, DCOOH et DCOOD a donc accru la difficulté d'identification de certaines transitions de faible intensité.

L'isotope  $^{13}\text{C}$  est un produit MERCK enrichi à 50 % en carbone 13.

La pression optimale de travail nous a paru être de 50 mT. La température a toujours été de 20°C.

## chapitre 3

### ETUDES SPECTROSCOPIQUES MICROONDES PRELIMINAIRES

#### 3.1 ETAT FONDAMENTAL DE VIBRATION

En phase gazeuse, l'acide formique se présente sous un mélange de différentes variétés isotopiques dont les abondances naturelles relatives sont rappelées ci-dessous :

H <sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> OH	1 % d'isotope <sup>13</sup> C
H <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> OH	0,2 % d'isotope <sup>18</sup> O
H <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sup>16</sup> OH	
HCOOD	
DCOOH	0,015 % d'isotope D
DCOOD	

Les transitions rotationnelles de l'état fondamental les plus intenses des isotopes <sup>13</sup>C et <sup>18</sup>O doivent donc apparaître dans le spectre microonde de la molécule H <sup>12</sup>COOH. D'autre part, la dernière étude entreprise sur l'état fondamental de la molécule H <sup>12</sup>COOH par C. SAMSON (69,70) bien qu'ayant abouti à d'excellents résultats comme nous l'avons précédemment rappelé, n'était pas complète. Un certain nombre de transitions de faible intensité de J élevé, essentiellement dues à la composante dipolaire  $\mu_b$ , demeuraient non identifiées. Dans ces conditions, il apparaissait nécessaire de poursuivre au mieux l'étude des variétés isotopiques en <sup>13</sup>C et <sup>18</sup>O ainsi que la forme H <sup>12</sup>COOH dans leur état fondamental de vibration avant d'entreprendre une étude sérieuse des états excités de la molécule H <sup>12</sup>COOH.

En ce qui concerne les substitutions deutérées, il a été rappelé que l'on observait simultanément l'ensemble des 3 molécules deutérées. Il est donc nécessaire de poursuivre et d'améliorer la connaissance des états

fondamentaux de vibration de chacune des molécules HCOOD, DCOOH et DCOOD avant de s'attaquer plus particulièrement à l'étude des états excités  $\nu_7$  et  $\nu_9$  de DCOOH.

Ce sont toutes ces raisons qui ont motivé la réalisation de ces études préliminaires dont les résultats sont exposés dans ce paragraphe.

### 3.1.1. Molécule $H^{12}COOH$

Une recherche systématique de nouvelles transitions a été entreprise. Elle a abouti à l'identification de 86 nouvelles transitions de tous les genres (Ra, Qa, Rb, Pb et Qb). Les résultats de cette étude ont sensiblement amélioré l'ensemble des paramètres de distorsion centrifuge du 1er et 2ème ordre. Cette amélioration a été obtenue en introduisant l'ensemble de toutes les transitions connues de diverses origines, c'est-à-dire :

- l'ensemble des transitions RF mesurées par M. TAKAMI <sup>(77)</sup> et J.C. CHARDON <sup>(78)</sup>
- toutes les transitions microondes résultant des études antérieures <sup>(67,68,69,70)</sup> augmentées, bien sûr, de nos derniers résultats,
- la totalité des transitions millimétriques mesurées par S.P. BELOV et A.F. KRUPNOV <sup>(71)</sup>.

Les incertitudes de mesures sont variées. L'importance des transitions introduites dans les itérations numériques a donc été pondérée.

La qualité des résultats obtenus a permis la publication de tables de fréquences à l'usage des astrophysiciens et radio-astronomes auxquels le lecteur voudra bien se référer <sup>(45)</sup>. Le tableau 13 permet la comparaison des paramètres moléculaires issus de cette étude avec ceux publiés par O.I. BASKAKOV et S.F. DYUBKO <sup>(84)</sup>, résultant d'une étude récente en spectroscopie millimétrique et submillimétrique dont les résultats de mesures n'ont pas été publiés.

### 3.1.2. Molécules $H^{12}COOD$ et $D^{12}COOD$

Une recherche systématique de nouvelles transitions appartenant à l'état fondamental de vibration pour chacune de ces 2 molécules a été entreprise. Elle a abouti à l'identification de 35 nouvelles transitions

TABLEAU 13 : Paramètres de l'état fondamental de  $H^{12}COOH$

PARAMETRES en MHz:	NOTRE ETUDE. (35)	DYUBKO (84)
A	77512.2310 (0.0063)	77512.26514
B	12055.1045 (0.0008)	12055.11105
C	10416.1145 (0.0008)	10416.12030
$\Delta_J$	0.0099894 (0.0000015)	0.01000035
$\Delta_{JK}$	-0.08625 (0.00062)	-0.0861672
$\Delta_K$	1.70229 (0.00019)	1.702608
$\delta_J$	0.00194920 (0.000 00024)	0.00194850
$\delta_K$	0.042600 (0.00029)	0.0428111
$H_J$	$0.928 \times 10^{-8}$ (0.039)	$1.323 \times 10^{-8}$
$H_{JK}$	non déterminé	$0.158 \times 10^{-6}$
$H_{KJ}$	$-0.1026 \times 10^{-4}$ (0.0014)	$-0.10318 \times 10^{-4}$
$H_K$	$0.1195 \times 10^{-3}$ (0.0018)	$0.11812 \times 10^{-3}$
$h_J$	$0.6035 \times 10^{-8}$ (0.0048)	$0.5809 \times 10^{-8}$
$h_{JK}$	non déterminé	$0.634 \times 10^{-4}$
$h_K$	$0.1255 \times 10^{-4}$ (0.0048)	$0.1785 \times 10^{-4}$

pour la variété HCOOD et 11 nouvelles transitions pour la variété DCOOD. Le résultat de ce travail a fait également l'objet de la publication de tables de fréquences <sup>(35)</sup> pour la variété HCOOD. Les résultats concernant la variété DCOOD sont publiés au Journal of Molecular Spectroscopy <sup>(85)</sup>. Nous ne reproduisons pas les résultats de cette étude et nous renvoyons le lecteur à ces articles originaux en cas de besoin.

### 3.1.3. Molécule DCOOH

Le nombre de transitions microonde identifiées appartenant à l'état fondamental de vibration de cette molécule a été considérablement augmenté. Cela a permis une notable amélioration de l'ensemble des paramètres moléculaires. Les résultats obtenus ont également abouti à la publication de tables de fréquence <sup>(35)</sup>. Cependant, une dernière étude toute récente a fourni l'identification de 13 nouvelles transitions dont les valeurs des fréquences n'ont pas encore été publiées, c'est la raison pour laquelle ces valeurs ont été publiées dans l'annexe VII. Cette annexe résume l'ensemble de toutes les transitions microondes actuellement mesurées et identifiées de la molécule DCOOH. La dernière colonne précise la référence de l'origine de la mesure. L'astérisque figurant dans cette colonne se réfère aux toutes dernières transitions non publiées. Les paramètres obtenus à l'issue de cette dernière étude sont reportés dans le tableau 14.

### 3.1.4. Molécule H<sup>13</sup>COOH

La connaissance de l'état fondamental de vibration de cette variété isotopique a également été fortement améliorée. A cet effet, nous avons utilisé un mélange enrichi à 50 % en isotope <sup>13</sup>C. 86 nouvelles transitions de tous types ont ainsi été mesurées. La qualité des résultats obtenus a également permis la publication de tables de fréquences <sup>(35)</sup> auxquelles nous renvoyons le lecteur.

Une étude similaire a été simultanément entreprise à l'Université de GIESSEN par l'équipe de G. WINNEWISSER et à l'Université de VANCOUVER par l'équipe de M.C.L. GERRY en utilisant un produit enrichi à 90 %



TABLEAU 14 : Paramètres de l'état fondamental des molécules  $H^{13}COOH$  et  $D^{12}COOH$  (valeurs en MHz)

	$H^{13}COOH$		$D^{12}COOH$	
	NOTRE TRAVAIL (35)	G. WINNEWISSER (56)	NOTRE TRAVAIL	
A	75580.801 (0.069)	75580.8474 (0.0057)	57709.189 (0.013)	
B	12053.5663 (0.0033)	12053.56428 (0.00086)	12055.976 (0.002)	
C	10378.9988 (0.0033)	10378.99597 (0.00074)	9955.609 (0.0019)	
$\Delta J$	0.009914 (0.000017)	0.0099134 (0.0000022)	0.00944 (0.00001)	
$\Delta \bar{J}_K$	-0.084800 (0.000055)	-0.085013 (0.000033)	-0.03965 (0.00009)	
$\Delta K$	1.655 (0.013)	1.67366 (0.00019)	0.7569 (0.0008)	
$\delta J$	0.0019784 (0.0000013)	0.00198138 (0.00000022)	0.002222 (0.000002)	
$\delta K$	0.04229 (0.00026)	0.041928 (0.000036)	0.0378 (0.0002)	
$H_J$		Non déterminé	Non déterminé	
$H_{JK}$		Non déterminé	Non déterminé	
$H_{KJ}$		$-0.1494 (0.0051) \times 10^{-4}$	$-0.45 (0.16) \times 10^{-5}$	
$H_K$	Non déterminés	$0.001656 (0.000065)$	$0.22 (0.14) \times 10^{-4}$	
$h_J$		$0.482 (0.017) \times 10^{-8}$	$0.58 (0.20) \times 10^{-8}$	
$h_{JK}$		Non déterminé	Non déterminé	
$h_K$		$0.184 (0.012) \times 10^{-4}$	$0.57 (0.49) \times 10^{-5}$	

en atome  $^{13}\text{C}$ . Cette meilleure concentration en isotope  $^{13}\text{C}$  a permis l'identification de 51 transitions supplémentaires de très faibles intensités pour la plupart dues à la composante dipolaire  $\mu_b$ . Les résultats et les paramètres obtenus ont été publiés à la même époque que les nôtres (56). Ces résultats qui sont en parfaite concordance avec les nôtres se révèlent toutefois plus précis. Le tableau 14 permet une comparaison de ces deux ensembles de paramètres obtenus d'une façon simultanée mais indépendante.

3.1.5. Molécules  $\text{H } ^{12}\text{C } ^{18}\text{O } ^{16}\text{O H}$  et  $\text{H } ^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{18}\text{O H}$

N'étant pas en possession de produit enrichi en isotope  $^{18}\text{O}$ , il ne nous a pas été possible d'envisager une étude sérieuse de ces deux molécules. En abondance naturelle, les seules transitions  $\text{Ra } J = 2 \rightarrow 3$  qui sont parmi les plus intenses ont été observées. Cela n'a évidemment permis qu'une amélioration des seuls paramètres de rotation déterminés par G. H. KWEI et R.F. CURL (46), ce qui était de toute façon suffisant puisqu'il apparaissait évident qu'aucune autre transition appartenant à ces deux variétés ne subsistait dans le spectre résiduel à étudier.

Tout récemment, une étude plus complète (56) a été réalisée par les équipes de G. WINNEWISSER et de M.C.L. GERRY en utilisant un produit enrichi à 40 % en isotope  $^{18}\text{O}$ . Cette étude a abouti à l'identification de 38 et 46 transitions de tous types appartenant respectivement aux molécules  $\text{H } ^{12}\text{C } ^{18}\text{O } ^{16}\text{O H}$  et  $\text{H } ^{12}\text{C } ^{16}\text{O } ^{18}\text{O H}$ . Ce spectre identifié s'est avéré d'une richesse suffisante pour la détermination de l'ensemble des paramètres quartiques ainsi que des 4 paramètres sextiques  $H_{\text{KJ}}$ ,  $H_{\text{K}}$ ,  $h_{\text{J}}$  et  $h_{\text{K}}$  de distorsion centrifuge. Nous ne reproduirons pas les résultats de cette étude puisqu'il suffit de se référer à l'article original (56).

3.1.6. Molécule  $\text{D } ^{13}\text{COOH}$

8 transitions de faible intensité observées dans le spectre microonde obtenu avec l'échantillon  $\text{D } ^{12}\text{COOH}$  ont été identifiées et attribuées à la variété isotopique  $\text{D } ^{13}\text{COOH}$ . Les 8 transitions ainsi identifiées sont toutes de type Ra et sont reportées au tableau 14-bis ci-après.

Nous n'étions pas en possession d'échantillon enrichi en variété isotopique  $D^{13}COOH$ . L'étude plus complète de cette molécule paraissait donc, dans ces conditions, assez difficile et nous ne l'avons pas entreprise. Les paramètres de rotation obtenus à l'aide de ces seules 8 transitions de type Ra se révèlent rudimentaires et trop imprécis pour identifier d'autres éventuelles transitions dans le spectre résiduel actuellement en notre possession.

Tableau 14-bis

Transitions et paramètres de  $D^{13}COOH$

$J_{K-1} \quad K_{+1} \rightarrow J'_{K'-1} \quad K'_{+1}$	F. Mesurée (MHz)	F. Calculée (MHz)
0 0 0      1 0 1	21 939.96	21 939.75
1 1 1      2 1 2	41 868.95	41 866.44
1 0 1      2 0 2	43 815.00	43 814.41
1 1 0      2 1 1	45 892.55	45 892.55
2 0 2      3 0 3	65 559.40	65 559.35
4 1 4      5 1 5	104 395.48	104 394.84
5 1 5      6 1 6	125 113.00	125 114.41
6 2 4      7 2 5	156 510.99	156 511.15
A = 57649      ± 58      MHz		
B = 11976.40      ± 0.37      MHz		
C = 9963.34      ± 0.20      MHz		



### 3.2 ETATS EXCITES $\nu_6$ ET $\nu_8$ DE $H^{12}COOH$

A température ambiante (20°C), les transitions de rotation pure appartenant aux 2 états de vibration excités  $\nu_6$  (1105  $cm^{-1}$ ) et  $\nu_8$  (1033  $cm^{-1}$ ) ont approximativement une intensité dans un rapport de 0,8 % de celles correspondantes de l'état fondamental. Les plus intenses doivent donc être visibles dans le spectre résiduel subsistant après l'identification des transitions des états fondamentaux lors des études précédentes. C'est la raison essentielle qui motive l'étude en spectroscopie microonde de ces deux états excités.

Une seconde raison est l'hypothèse de l'éventuelle existence d'une faible résonance de Coriolis étant donné l'écart en fréquence (72  $cm^{-1}$ ) important séparant ces deux vibrations.

L'étude s'est faite en deux parties. La première partie a été entreprise en même temps que le démarrage de l'analyse de la résonance entre les 2 états  $\nu_7$  et  $\nu_9$ . Elle a abouti à l'identification de 28 transitions pour l'état  $\nu_8$  et 27 transitions pour l'état  $\nu_6$ . Toutes ces transitions sont uniquement de type Qa et Ra. Par ailleurs, elles ont des valeurs de J et  $K_{-1}$  relativement faibles ( $J \leq 12$  et  $K_{-1} \leq 7$ ). La première partie de cette étude, n'a donc pas abouti à une détermination très précise des paramètres moléculaires. En particulier, les valeurs des paramètres  $\Delta_K$  et  $\delta_K$  n'ont pas pu être calculées. Les résultats de ce travail ont fait l'objet d'une première publication <sup>(86)</sup>.

La seconde partie de cette étude a été essentiellement motivée par la tentative d'identification des raies d'émission submillimétrique du laser à acide formique optiquement pompé par un laser à  $CO_2$ . Le détail de ce travail d'identification fait l'objet du chapitre suivant. Une telle tentative n'était envisageable qu'à la condition d'être en possession de paramètres moléculaires capables d'extrapoler le calcul des niveaux d'énergie de ces deux états vibrationnels vers les hautes fréquences avec une précision satisfaisante. Il apparaissait donc impératif, d'une part, d'enrichir le spectre précédemment identifié en transitions de plus hautes valeurs de J et  $K_{-1}$  mais surtout d'identifier des transitions de très faible intensité dues à la composante dipolaire  $\mu_b$ . La recherche de ces nouvelles transitions s'est donc faite en spectroscopie Stark dans la gamme 8-80 GHz. Pour l'état

$\nu_6$ , ce travail a abouti à l'identification de 4 transitions dues à la composante dipolaire  $\mu_a$  ( $J \leq 20$ ) et 4 transitions dues à la composante dipolaire  $\mu_b$  ( $J \leq 5$ ). Pour l'état  $\nu_8$ , les résultats ont été sensiblement meilleurs puisque cela a donné 8 transitions dues à la composante dipolaire  $\mu_a$  ( $J \leq 31$ ) et 5 transitions dues à la composante dipolaire  $\mu_b$  ( $J \leq 28$ ). L'ensemble de toute cette étude a révélé que la résonance de Coriolis dont il était raisonnable d'envisager l'existence, ne se manifeste pas d'une façon sensible sur les transitions de faibles valeurs de  $K_{-1}$  actuellement en notre possession. Cette remarque justifie l'emploi de 2 rotateurs indépendants. Toute cette étude a été effectivement faite en considérant les 2 états vibrationnels indépendants et en utilisant pour chacun d'eux un rotateur déformable de WATSON développé jusqu'aux termes quartiques de distorsion centrifuge. Les paramètres moléculaires obtenus à l'aide de l'ensemble des transitions microondes identifiées figurent au tableau 15. L'ensemble des transitions microondes actuellement connues est reporté à l'annexe VIII.

TABLEAU 15 : Paramètre états  $\nu_6$  et  $\nu_8$  :  $H^{12}COOH$

		$\nu_6$ ETAT VIBRATIONNEL		$\nu_8$ ETAT VIBRATIONNEL		
(MHz)	Microonde	$\sigma$	Microonde + laser	$\sigma$	Microonde	
					$\sigma$	
A	:77853.20	( 0.06 )	:77853.19	( 0.03 )	:76724.20	( 0.06 )
B	:12003.067	( 0.009 )	:12003.043	( 0.008 )	:12001.46	( 0.01 )
C	:10352.274	( 0.010 )	:10352.251	( 0.008 )	:10419.90	( 0.01 )
$\Delta J$	: 0.0106	( 0.0001 )	: 0.01026	( 0.00009 )	: 0.0103	( 0.0001 )
$\Delta JK$	: -0.0931	( 0.0003 )	: -0.0922	( 0.0002 )	: -0.0660	( 0.0003 )
$\Delta K$	: 1.705	( 0.015 )	: 1.705	( 0.010 )	: 1.289	( 0.029 )
$\delta_J$	: 0.00206	( 0.00001 )	: 0.00207	( 0.00001 )	: 0.001814	( 0.000005 )
$\delta_K$	: 0.0586	( 0.0015 )	: 0.0581	( 0.0010 )	: 0.010	( 0.001 )

## chapitre 4

### IDENTIFICATION DU LASER SUBMILLIMETRIQUE A ACIDE FORMIQUE OPTIQUEMENT POMPE

L'étude des lasers submillimétriques connut un regain d'intérêt à partir du début des années 1970 avec l'apparition des premiers lasers moléculaires optiquement pompés. Ces lasers sont maintenant à l'origine de plusieurs milliers d'émissions à partir d'une trentaine de molécules. L'un de ces lasers submillimétriques optiquement pompé par un laser continu à  $\text{CO}_2$  a été récemment construit au laboratoire par D. DANGOISSE (36).

Pour bien comprendre le fonctionnement d'un tel laser, il est nécessaire d'identifier les niveaux d'énergie moléculaire mis en jeu dans les processus d'absorption et d'émission du rayonnement électromagnétique. C'est l'une des raisons qui nous a amené à apporter notre contribution à l'identification des raies d'émission du laser submillimétrique à acide formique en utilisant, ou éventuellement en améliorant, les données spectroscopiques relatives aux deux états vibrationnels  $\nu_6$  et  $\nu_8$  pompés par le laser continu à gaz carbonique. A cet effet, ce sont justement les résultats relatifs à l'étude microonde préalable des états  $\nu_6$  et  $\nu_8$ , détaillés au paragraphe 3.2 du chapitre précédent, qui ont essentiellement servi de base de départ pour cette étude.

Une seconde raison, d'ordre plus spectroscopique en quelque sorte, a également motivé ce travail. Le laser submillimétrique peut, en effet, être utilisé comme source. Il est donc à l'origine d'une nouvelle forme de spectroscopie d'émission ; soit d'états vibrationnels excités de haute énergie difficilement accessibles en spectroscopie hertzienne, soit parceque

cette spectroscopie d'émission permet d'avoir accès à des transitions de grandes valeurs de  $J$  et  $K_{-1}$  complémentaires de celles obtenues par les méthodes spectroscopiques traditionnelles. Dans ce second cas, les nouvelles données submillimétriques recueillies seront fort utiles pour l'amélioration des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge et pour la mesure très précise des centres de bandes des vibrations mises en jeu dans le pompage optique.

Dans la première partie de ce chapitre, nous rappellerons très brièvement les caractéristiques techniques et spectroscopiques du laser submillimétrique mis au point par D. DANGOISSE.

Dans la seconde partie, nous détaillerons les procédures utilisées pour aboutir à l'identification de 17 transitions d'émission submillimétrique du laser à acide formique  $H^{12}COOH$ .

La dernière partie de ce chapitre nous permettra de présenter, d'une façon critique, les résultats numériques auxquels ce travail d'identification a abouti (amélioration des paramètres moléculaires, mesure précise des centres de bande).

## 4.1 CARACTERISTIQUES DU LASER SUBMILLIMETRIQUE OPTIQUEMENT POMPE

### 4.1.1. Description technique

Nous nous restreignons à un bref rappel des caractéristiques techniques principales du laser submillimétrique optiquement pompé puisqu'il est décrit en détail dans la thèse de doctorat ès Sciences de D. DANGOISSE. Il est constitué essentiellement d'un interféromètre de type PEROT-FABRY. Le pompage optique est réalisé à l'aide d'un laser continu à  $CO_2$ .

#### a) Les lasers de pompe à $CO_2$

Les deux types de lasers de pompe à  $CO_2$  utilisés ont été mis au point dans le laboratoire par J. LEMAIRE et son équipe et leur réalisation a fait l'objet de nombreux travaux (87,88,89).

Pour le laser basse pression, le tube à décharges de longueur 1,3 m et de diamètre 12 mm refroidi par eau est fermé à chaque extrémité par des lames en ZnSe sous incidence de Brewster. L'inconvénient majeur de ce type de laser est que l'accord en fréquence de sa cavité sur chaque raie est limité à  $\frac{1}{1000}$  de l'intervalle de fréquence entre deux raies d'émission consécutives, c'est-à-dire de l'ordre de 50 MHz. Ceci rend donc les coïncidences avec les transitions d'absorption de l'acide formique peu nombreuses.

On peut accroître cette plage d'accord en fréquence, et donc favoriser les coïncidences, en augmentant la pression du mélange gazeux s'écoulant dans la cavité (ce qui augmente l'élargissement des raies d'émission) tout en réduisant la longueur de cette dernière. Dans ce deuxième type de laser à haute pression, le tube à décharge en pyrex constituant la cavité possède une longueur de 0.54 m et un diamètre intérieur de 5 mm. Il est fermé par des fenêtres en NaCl disposées également sous incidence de Brewster.

La stabilité mécanique de ces deux types de laser est assurée par une structure d'invar.

La cavité de ces lasers à  $\text{CO}_2$  se compose d'un réseau à l'une des extrémités, et d'un miroir semi-réfléchissant en ZnSe à l'autre extrémité. La sélection des émissions est obtenue par le réseau qui est de marque JOBIN-YVON, (150 T/mm) et qui est utilisé dans l'ordre 1 dans les conditions de Littrow. Le miroir est biconcave si l'on veut obtenir une puissance de sortie de 20 watts en fonctionnement monoraie monomode sur l'émission  $10\text{ P}20$  du  $\text{CO}_2$  ( $J = 20$ , branche  $10,6\ \mu\text{m}$ ), ou plan concave pour obtenir au mieux une puissance de quelques watts sur les raies d'émission à faible gain (R0, R2, R46, R48 etc...).

#### b) La cavité submillimétrique

Le laser submillimétrique proprement dit est obtenu en plaçant le milieu amplificateur (acide formique en ce qui nous concerne) dans un résonateur ouvert de type PEROT-FABRY dans lequel les deux rayonnements

(IR de pompe et SMM induit) effectuent de multiples allers et retours. Nous ne développerons pas les diverses études concernant la propagation du champ électromagnétique dans les cavités résonnantes. Ce n'est pas là l'objet de notre travail et D. DANGOISSE en a présenté une synthèse dans sa thèse de doctorat.

Ces études permettent d'obtenir, d'une part les conditions de résonance (accord en fréquence) de la cavité, d'autre part les caractéristiques géométriques du faisceau électromagnétique s'y propageant afin d'adapter les dimensions de la cavité à la réalisation d'un résonateur dont les pertes propres soient suffisamment faibles pour créer et entretenir l'oscillation laser recherchée.

Le résonateur submillimétrique répondant aux conditions de cette étude se compose d'un miroir sphérique de 14 cm de diamètre et de 3 m de rayon de courbure qui est placé à une distance de l'ordre de 1,3 m d'un miroir plan de 10 cm de diamètre. L'accord de la cavité sur une fréquence choisie (résonance) est réalisée par la translation par rapport au miroir sphérique du miroir plan qui est fixé sur une platine "Schneeberger" et dont les variations de position sont repérées à l'aide d'une vis micrométrique. Ces deux miroirs en aluminium sont fixés chacun sur un système de cardans de façon à être mobiles autour de deux axes perpendiculaires, facilitant ainsi le réglage de leur parallélisme.

Le couplage du résonateur, ainsi rapidement décrit, avec les éléments optiques extérieurs (laser de pompe, détecteur) s'effectue par un seul trou de 4 mm de diamètre percé au centre du miroir sphérique. Ce trou de couplage assure l'introduction du rayonnement IR de pompe et l'extraction d'une partie du signal laser S.M.M. produit dans la cavité. La séparation à la sortie du résonateur de ces deux signaux mélangés est réalisée par un miroir percé d'un trou pour l'introduction du rayonnement IR de pompe et qui est incliné à 45° par rapport aux deux rayonnements IR et SMM dont les angles de divergence sont différents.

Une installation à vide munie d'une pompe à diffusion d'huile permet d'obtenir dans le résonateur une pression inférieure à  $10^{-4}$  torr. La pression de travail optimale pour l'acide formique s'est révélée être de 0,1 à 0,2 Torr.

c) Caractéristiques principales du rayonnement submillimétrique

Pour résoudre le problème complexe du calcul du champ dans la cavité, on fait l'hypothèse qu'il est uniquement transverse électromagnétique (mode TEM). On démontre que la condition de résonance de la cavité, dont les caractéristiques viennent d'être brièvement décrites, a la forme :

$$\nu_{plq} = \frac{C}{2L} \left[ q + \frac{1}{\pi} (2p + l + 1) \arccos \sqrt{1 - \frac{L}{R}} \right] \quad [4.1.1]$$

$\nu_{plq}$  est la fréquence de sortie du rayonnement SMM sous la forme du mode  $TEM_{plq}$  ;

L est la longueur de la cavité (distance entre les 2 miroirs) ;

R est le rayon de courbure du miroir sphérique ;

Compte tenu des dimensions de la cavité, la variation de longueur L de celle-ci entre les modes  $TEM_{plq}$  et  $TEM_{p'l'q'}$ , où p, l, q sont voisins de p', l', q' est donnée par :

$$\Delta L \sim \frac{\lambda}{2} \left\{ q - q' + 0,23 [ 2(p-p') + l - l' ] \right\} \quad [4.1.2]$$

Ces 2 relations vont être fort utiles pour comprendre la structure des émissions SMM observées.

D'après [4.1.1], pour une longueur L donnée, la cavité est accordée sur les fréquences des raies SMM des modes respectifs  $TEM_q$  dont le spectre possède la structure schématisée de la figure XI.

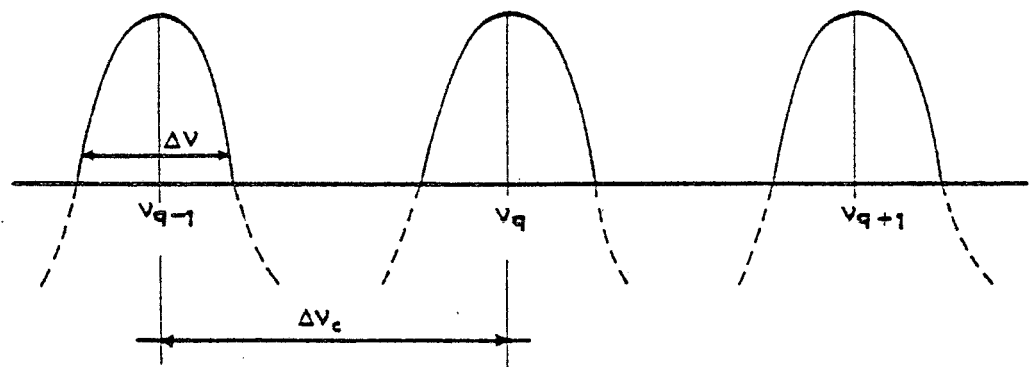


Figure XI : Emissions possibles pour une cavité de longueur L

$\Delta \nu$  = demi-largeur à mi-hauteur de la transition SMM ( $\sim 1.5$  MHz pour  $\nu = 600$  GHz et  $p = 80$  mT)

$$\Delta \nu_c = \frac{C}{2L} \sim 110 \text{ MHz}$$



L'interférogramme de la cavité, c'est-à-dire la structure des émissions SMM qu'elle sélectionne, est observé par variation de L obtenu par translation du miroir plan. Idéalement, lorsque la cavité ne résonne que sur une seule longueur d'onde  $\lambda$  (accord sur la fréquence  $\nu_{p\ell q}$  de [4.1.1]), l'enregistrement obtenu par translation se répète identiquement à lui-même tous les  $\frac{\lambda}{2}$  et donne donc des indications sur la structure des modes et leur identification. En réalité, l'interférogramme est plus complexe car se trouve être la superposition des interférogrammes relatifs aux divers modes  $TEM_{p\ell}$  avec  $(p \text{ et } \ell) \neq 0$ . Ces modes sont plus faibles que le mode principal  $(p \text{ et } \ell) = 0$ , car ils sont associés à des pertes plus élevées et à un couplage de sortie plus faible. La figure XII donne un exemple de relevé des résonances de la cavité pour les émissions de longueurs d'onde 742.6  $\mu\text{m}$  et 786.2  $\mu\text{m}$  observées pour l'acide formique  $\text{H}^{12}\text{COOH}$ .

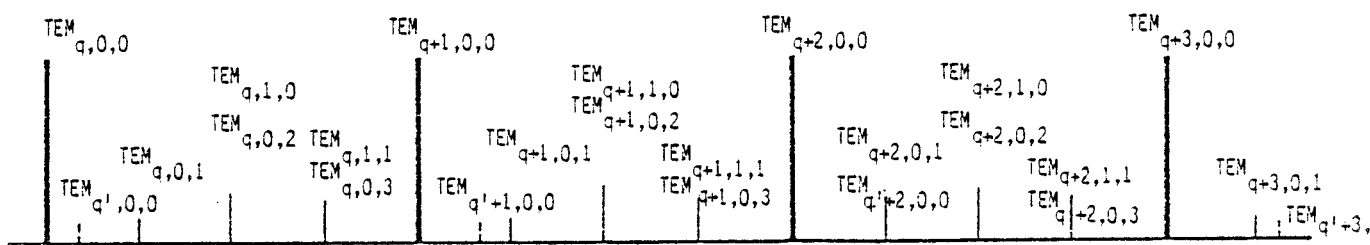


Figure XII

Interférogramme des raies 742,6  $\mu\text{m}$  et 786,2  $\mu\text{m}$  (9,6  $\mu\text{m}$  R(40))  
de l'acide formique  $\text{H}^{12}\text{COOH}$ .

—— interférogramme de la raie la plus intense (742,6  $\mu\text{m}$ )  
----- interférogramme de la raie la moins intense (786,2  $\mu\text{m}$ )

Dans les cas favorables, la puissance du rayonnement SMM recueilli est de l'ordre de quelques mW pour une puissance de pompe de 15 à 20 W. Elle est évidemment moindre lorsque le laser de pompe, fonctionnant sur les raies à faible gain (branche R), ne fournit qu'une puissance de quelques watts.

La recherche des coïncidences entre les fréquences des raies du laser de pompe et les niveaux d'énergie de rotation-vibration du gaz contenu dans la cavité laser SMM (l'acide formique en ce qui nous concerne) s'effectue en relevant les variations de pression dues à l'absorption du rayonnement IR

par le gaz. L'émission SMM alors issue de la cavité réglée en résonance est détectée et, à cette fin, quatre sortes de détecteurs SMM ont été surtout utilisés : 2 détecteurs pyroélectriques "Molectron" et "Mullard", un détecteur à structure ouverte "Custom Microwave" utilisant une diode à pointe tungstème sur Silicium et un détecteur à diode "Schottky" construite au M.I.T. et prêtée par J.J. JIMENEZ.

Les méthodes de mesure des signaux SMM ainsi détectés sont rapidement exposées au paragraphe suivant.

#### 4.1.2. Méthodes de mesure du rayonnement submillimétrique

##### a) Mesure de la longueur d'onde

Le rayonnement SMM détecté est d'abord l'objet d'une première mesure relativement rapide : celle de sa longueur d'onde  $\lambda$ . La méthode utilisée qui est la plus directe, repose sur le dépouillement de l'interférogramme décrit au paragraphe précédent qui est obtenu par translation du miroir plan. Le signal est visualisé en modulant mécaniquement le faisceau IR de pompe. L'imprécision de mesure est toutefois importante et peut atteindre 1 à 2  $\mu\text{m}$ .

##### b) Mesure de la polarisation du signal SMM

Le rayonnement SMM est polarisé linéairement dans une direction fonction de celle du rayonnement de pompe. Pour une cavité isotrope comme le PEROT-FABRY avec couplage circulaire, les règles de polarisation énoncées par CHANG <sup>(90)</sup> et reprises par HENNINGSEN <sup>(91)</sup> sont les suivantes :

champs IR et SMM polarisés parallèlement :  $\Sigma(\Delta J)$  pair  
champs IR et SMM polarisés perpendiculairement :  $\Sigma(\Delta J)$  impair

$\Delta J$  = variation du nombre quantique J dans la transition

La somme  $\Sigma$  s'entend sur la transition IR de pompe et la transition SMM induite.

La détermination de la direction de polarisation de chaque rayonnement s'effectue à l'aide d'un analyseur rudimentaire construit au laboratoire par juxtaposition de fils parallèles de cuivre de 1/100 mm de diamètre et placé devant le détecteur.

### c) Mesure précise des fréquences des émissions SMM

L'identification des raies d'émission du laser submillimétrique étudié n'est envisageable que si la précision relative de la mesure de leur fréquence est comparable à celle obtenue en spectroscopie classique.

Leur mesure fine est obtenue par une technique hétérodyne dont le principe est classique : on fait battre sur une diode mélangeuse le signal haute fréquence à mesurer avec l'harmonique d'un signal plus basse fréquence de référence et on mesure avec précision le signal du battement appliqué à un récepteur et visualisé.

Dans notre cas, le signal de référence est un klystron millimétrique VARIAN de la bande 50-80 GHz stabilisé en phase (voir § 2.2). Ces sources se révèlent avoir une puissance suffisante pour engendrer, dans la diode mélangeuse SCHOTTKY utilisée, des fréquences harmoniques de rang suffisamment élevé ( $n \sim 20$ ). Le rang  $n$  est calculé à partir de la mesure approchée, décrite précédemment, de la longueur d'onde  $\lambda$  de l'émission SMM. Le récepteur du battement est un dispositif dérivé d'une platine de réception T.V. dont la fréquence centrale est accordable sur 3 bandes de fréquences :

40 - 70 MHz	bande passante 1 ou 6 MHz
165 - 225 MHz	bande passante 1 ou 10 MHz
471 - 823 MHz	bande passante 1 ou 10 MHz

Quel que soit le type de récepteur utilisé, cette technique permet une précision de mesure de 0,5 à 1 MHz. L'imprécision provient surtout de la difficulté de déterminer la position de la fréquence centrale de l'émission, mais elle ne tient pas compte de son déplacement par effet AUTLER-TOWNES.

## 4.2 IDENTIFICATION DU LASER SUBMILLIMÉTRIQUE A ACIDE FORMIQUE H<sup>12</sup>COOH

### 4.2.1. Résultats expérimentaux

L'appareillage rapidement décrit au paragraphe précédent a permis à D. DANGOISSE (36,92) l'observation des 19 émissions reportées dans le

tableau 16. Les mesures précises des fréquences, réalisées avec la technique hétérodyne précédemment décrite, figurent à la 3ème colonne de ce tableau. Elles sont globalement en bon accord avec celles réalisées parallèlement par S.F. DYUBKO <sup>(93)</sup>, G. KRAMER <sup>(94)</sup> et H.E. RADFORD <sup>(95)</sup> puisque l'écart est généralement inférieur à 1.6 MHz. L'ensemble des observations et mesures provenant des différents auteurs et concernant les lasers submillimétriques des différentes formes isotopiques de l'acide formique est rassemblé dans une revue de synthèse qui est sur le point de paraître <sup>(96)</sup>.

#### 4.2.2. Méthodes d'identification

Le problème de l'identification des raies d'émission du laser submillimétrique à acide formique consiste à rechercher les niveaux d'énergie connectés par les rayonnements IR et SMM, sachant que dans la plupart des cas, l'un des niveaux d'énergie est commun aux deux transitions. En ce qui nous concerne, ce problème se trouve être facilité par la mesure précise des fréquences d'émission SMM. De plus, les spectres rotationnels de la molécule  $H^{12}COOH$  ont été préalablement étudiés et nous possédons donc comme point de départ les paramètres du tableau 13 pour l'état fondamental et ceux du tableau 14 pour les états vibrationnels  $\nu_6$  et  $\nu_8$ . Nous disposons évidemment, en outre, des programmes de calcul numérique permettant d'une part le calcul systématique d'un spectre de rotation-vibration d'une toupie asymétrique à partir d'un ensemble de paramètres déterminé, d'autre part, l'affinage par moindres carrés des constantes moléculaires d'un état vibrationnel. Ces programmes utilisent la théorie de WATSON développée jusqu'aux termes sextiques de distorsion centrifuge.

Nous allons maintenant décrire les techniques qui ont été utilisées pour identifier les émissions du laser SMM à acide formique. Il apparaîtra que ces techniques sont en fait complémentaires l'une de l'autre. En effet, c'est leur emploi simultané, aidé par le calcul numérique rendu possible grâce à la somme des connaissances spectroscopiques acquises qui permettra de résoudre ce problème d'une manière satisfaisante.

TABLEAU 16 : Emission submillimétrique de la molécule  $H^{12}COOH$

Laser $CO_2$	Longueur d'onde ( $\mu m$ )	Fréquence (MHz)	Polarisation	Pression (mT)	Intensité (U arb)
9 R 40	742.572	403721.6	//	40	20
	786.161	381336.9 (d)	"cascade"	15	1
9 R 38	458.522	653822.2	$\perp$	30	20
9 R 30	669.530	447765.0	//	50	12
9 R 28	513.002	584388.2	//	50	45
	533.700	561724.*	"cascade"	30	2
9 R 24	744.050	402919.6	//	30	18
9 R 22	418.613	716155.8	//	60	60
	432.109	693788.5 (c)	"cascade"	30	2
9 R 20	432.632	692949.5	//	60	60
	445.897	672335.5 (a)	"cascade"	40	2
9 R 18	393.631	761607.6 (b)	//	80	100
	405.584	739161.0	"cascade"	-	2
9 R 22	580.387	516538.7 (d)	-	30	1
9 R 16	446.873	670867.2	//	40	10
9 R 4	302.278	991776.9	//	40	45
9 P 16	437.451	685316.6 *	$\perp$	30	1
	515.169	581930.3	$\perp$	40	3
	533.677	561748.6	$\perp$	30	5

(a) écart de 2,6Mhz avec réf.[84] - (b) écart de 3,7MHz avec réf. [84] - (c) observé avec HCOOD dans [84]

(d) La plupart de ces émissions (exceptées celles repérées par (d)) ont été également mesurées par Dyubko

[93] ou Radford [95] - \* mesure de fréquence de [93]

a) Détermination graphique des valeurs de J et  $K_{-1}$  des émissions SMM

L'examen du spectre rotationnel de l'état fondamental, qui est maintenant calculé avec précision, montre la disposition en paquets régulièrement espacés des transitions de type Ra, caractéristique des toupies faiblement asymétriques. Les fréquences "réduites"  $\frac{F}{J+1}$  de ces transitions se placent en fonction de  $(J+1)^2$  sur des séries de courbes qui se rapprochent d'autant plus de droites que la valeur de  $K_{-1}$  est proche de J.

On justifie assez aisément cette propriété en évaluant par une méthode de perturbation l'énergie des niveaux pour chaque transition. Le raisonnement n'est toutefois valable que si les éléments de matrice de l'opérateur de perturbation sont petits devant la différence d'énergie des deux niveaux couplés par cet opérateur ce qui exclut le cas des résonances. En ce qui nous concerne, l'opérateur de perturbation est défini de la manière suivante :  $H_R = H'_0 + V$ , où  $H'_0$  représente le hamiltonien de toupie symétrique allongée et V l'opérateur de perturbation qui rend compte de la faible asymétrie de la molécule.

A partir d'un calcul qui ne présente pas de difficulté particulière en ne conservant toutefois, dans un esprit de simplification, que la contribution diagonale de la distorsion centrifuge du 1er ordre, il est possible d'écrire la fréquence réduite d'une transition caractérisée par  $\Delta J = +1$  et  $\Delta K_{-1} = 0$  (branche Ra) sous la forme :

$$v_{J,K} = F_{J,K_{-1}} / J+1 = \lambda_0 + \lambda_1 - 2\Delta_{JK} K^2 + \left(\frac{\lambda_1}{K^2-1} - 4\Delta_J\right) (J+1)^2$$

Dans cette expression les symboles ont la signification suivante :

. J est le nombre quantique du niveau inférieur de la transition et  $F_{J,K_{-1}}$  est la fréquence de la transition associée à la valeur de  $K_{-1}$ .

.  $\lambda_0 = B + C$

.  $\lambda_1 = \frac{1}{4} (B-C)^2 / 2A - (B+C)$

Cette propriété est illustrée par les courbes de la figure XIII et ne trouve sa réelle utilité que si  $K_{-1}$  est proche de J. En effet, lorsque  $K_{-1}$  est proche de J, ces courbes sont des droites caractérisées par leur ordonnée à l'origine  $\lambda_0 + \lambda_1 - 2\Delta_{JK} K^2$  et par leur pente  $\frac{\lambda_1}{K^2-1} - 4\Delta_J$ .

C'est ce réseau de courbes, proches de droites, qui permet l'attribution des valeurs de  $J$  et  $K_{-1}$  du niveau inférieur de la transition SMM. En effet, les valeurs des paramètres des états  $\nu_6$  et  $\nu_8$  du tableau 15 nous permettent de calculer :

$$\begin{aligned} (\lambda_0)_{\text{fond}} - (\lambda_0)_{\nu_6} &\approx 116 \text{ MHz} \\ (\lambda_0)_{\text{fond}} - (\lambda_0)_{\nu_8} &\approx 50 \text{ MHz} \\ (\lambda_1)_{\text{fond}} - (\lambda_1)_{\nu_6} &\approx -0.04 \text{ MHz} \\ (\lambda_1)_{\text{fond}} - (\lambda_1)_{\nu_8} &\approx 0.29 \text{ MHz} \end{aligned}$$

Les valeurs des paramètres de distorsion centrifuge étant peu différentes de celles de l'état fondamental, on peut donc supposer que les courbes analogues pour les états  $\nu_6$  et  $\nu_8$  conservent sensiblement la même pente, mais sont décalées en basse fréquence respectivement de 116 et 50 MHz, et donc les points  $\nu_{J,K}$  correspondants aux émissions SMM.

Dans la plupart des cas, ces considérations ont conduit à une solution unique, comme le montre la figure XIII. Il peut toutefois subsister des ambiguïtés pour l'attribution des valeurs de  $J$  et  $K_{-1}$ , surtout pour les valeurs de  $K_{-1}$  élevées pour lesquelles les courbes correspondantes sont concentrées dans le centre du graphique en une région de forte densité. De toute façon, dans tous les cas, l'identification ne sera considérée comme acquise que lorsqu'elle sera confirmée par les autres méthodes.

#### b) Identification de la transition IR de pompe

La méthode graphique précédente ne concerne que la fréquence de l'émission SMM. Elle ne permet pas d'affirmer que les points  $\nu_{J,K_{-1}}$  qui se situent dans la région centrale de forte densité appartiennent effectivement à  $\nu_6$  et  $\nu_8$ , et laisse même subsister un doute sur l'attribution de  $K_{-1}$ . Ceci est d'autant plus vrai que la résonance de Coriolis entre  $\nu_6$  et  $\nu_8$ , qui doit justement se manifester pour les valeurs élevées de  $K_{-1}$ , peut modifier profondément les faisceaux de courbes associées à chacun de ces deux états vibrationnels. Il est donc nécessaire d'utiliser les autres informations fournies par le fonctionnement du laser SMM pour lever en partie le doute sur l'attribution des nombres quantiques des deux émissions IR et SMM et ensuite d'avoir recours une fois de plus à des calculs de niveaux

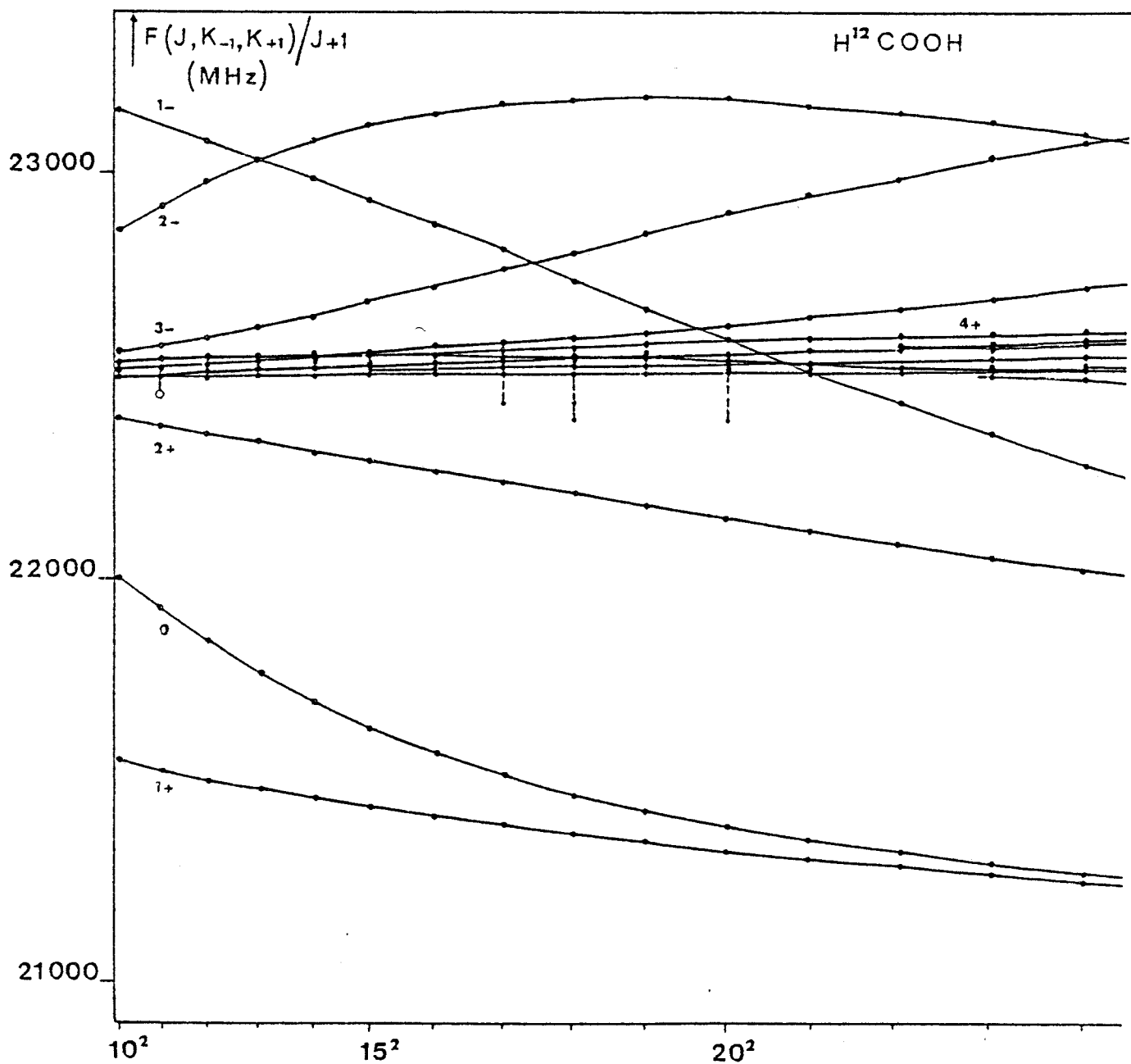
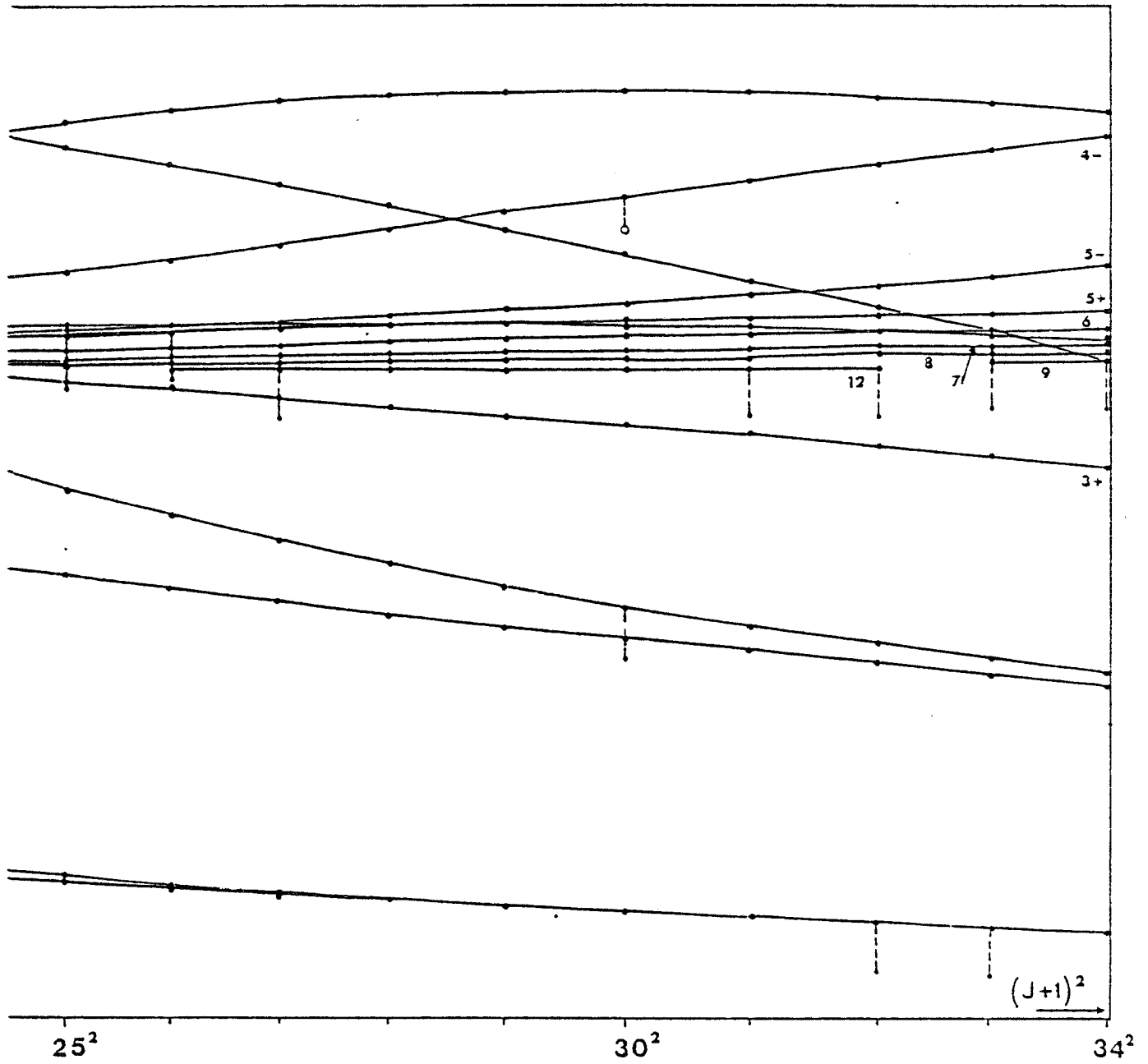


Figure XIII : Courbes de la fréquence réduite  $F(J, K-1, K+1) / (J+1)$  en fonction de  $(J+1)^2$  pour l'état fondamental de  $H^{12}COOH$





Les points isolés } • états  $J_6$   
                          } ○ états  $J_8$

correspondent à la fréquence réduite des émissions SMM

d'énergie dans l'état fondamental et dans les états excités pour confirmer les hypothèses précédentes.

Un premier renseignement est simplement fourni par l'observation des polarisations respectives des émissions IR de pompe et SMM. Cette information permet, comme nous l'avons vu au § 4.1.2. d'apporter une contribution à l'hypothèse de l'attribution du nombre J, tant pour l'émission SMM que pour l'émission du laser de pompe. Elle complète donc la méthode de courbe précédente pour l'émission SMM, mais fournit en revanche la toute première indication concernant l'identification de la transition IR de pompe.

La deuxième procédure est plus laborieuse. Dans certains cas, il a été constaté, en dépouillant les interférogrammes détaillés au § 4.1.1., que certaines raies du laser de pompe à  $\text{CO}_2$  (9R18, 9R20 etc...) donnent naissance à 2 ou 3 émissions SMM simultanées qui présentent toutes, les caractéristiques remarquables suivantes :

- . L'émission qui à la longueur d'onde la plus courte est en général la plus intense.
- . Leur maximum d'intensité est obtenu pour le même réglage en fréquence du laser à  $\text{CO}_2$ .
- . Les fréquences de ces 2 ou 3 émissions sont séparées l'une de l'autre d'une valeur proche de la valeur 22.5 GHz de la transition rotationnelle  $J = 0 \rightarrow 1$ .
- . Leur émission est bien simultanée car lorsque la longueur de l'interféromètre SMM est ajustée de façon que celui-ci oscille en même temps sur 2 modes transverses de fréquences différentes, la puissance de sortie est beaucoup plus élevée que celle recueillie séparément pour chacune d'entre elles.

Ces caractéristiques permettent d'attribuer ces émissions à deux ou trois transitions de type Ra consécutives ( $\Delta J = 1$ ) que nous appellerons "en cascade" et ceci confirme d'ailleurs les attributions données par la méthode graphique précédente.

Enfin, une confirmation définitive de toutes les hypothèses précédentes, clôturant en quelque sorte l'identification définitive des émissions IR de pompe et des émissions SMM qu'elles induisent, s'effectue de la façon suivante :

- . Le spectre rotationnel de chaque état excité est extrapolé jusqu'à 1000 GHz à partir des paramètres du tableau 15. Les fréquences d'émission SMM mesurées sont comparées à ce spectre calculé.
- . Le spectre des bandes de rotation-vibration de chacun de ces états est systématiquement calculé à partir des paramètres des tableaux 13 et 15. Les fréquences des raies actives de pompe du laser à CO<sub>2</sub> sont comparées à ce spectre calculé.
- . Pour chacune des possibilités retenues concernant les émissions IR et SMM, et compte tenu des hypothèses d'identification résultant de toutes les méthodes précédemment décrites, une boucle d'énergie est construite comme l'indiquent les figures XIV, XV, XVI.

Ces boucles d'énergie, d'une part confirment définitivement les identifications IR et SMM, d'autre part, et c'est là un avantage essentiel de cette méthode, permettent la détermination très précise des énergies vibrationnelles de  $\nu_6$  et  $\nu_8$ . Cette précision est en effet limitée par celle du calcul des niveaux d'énergie de la molécule. Elle peut être estimée à quelques  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  pour les niveaux peu perturbés par la résonance de Coriolis ( $J \leq 20$ ,  $K_{-1} \leq 5$ ).

Avant de préciser les résultats de cette identification, il est nécessaire de faire cette dernière remarque. Tout ce travail permet de conclure d'une façon certaine à l'attribution des raies d'émission du laser submillimétrique aux vibrations  $\nu_6$  et  $\nu_8$ . La possibilité d'une émission mettant en jeu les niveaux rotationnels de l'état fondamental a pourtant été envisagée. Le calcul systématique du spectre microonde de l'état fondamental extrapolé jusqu'à 1000 GHz n'a cependant jamais permis de retenir une telle hypothèse. En effet, l'écart entre les fréquences des raies SMM mesurées à identifier et celles du spectre calculé n'est jamais inférieur à 5 MHz, alors que la qualité des paramètres moléculaires du tableau 12 permet le calcul des transitions Ra avec un écart type de 0.5 MHz.

Quelques diagrammes partiels des niveaux d'énergie de la molécule d'acide formique

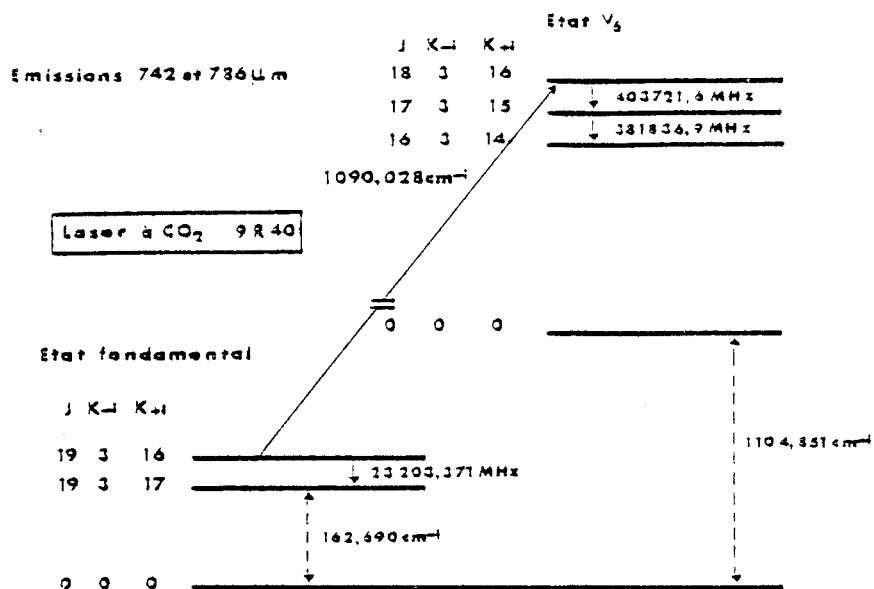


Figure XIV

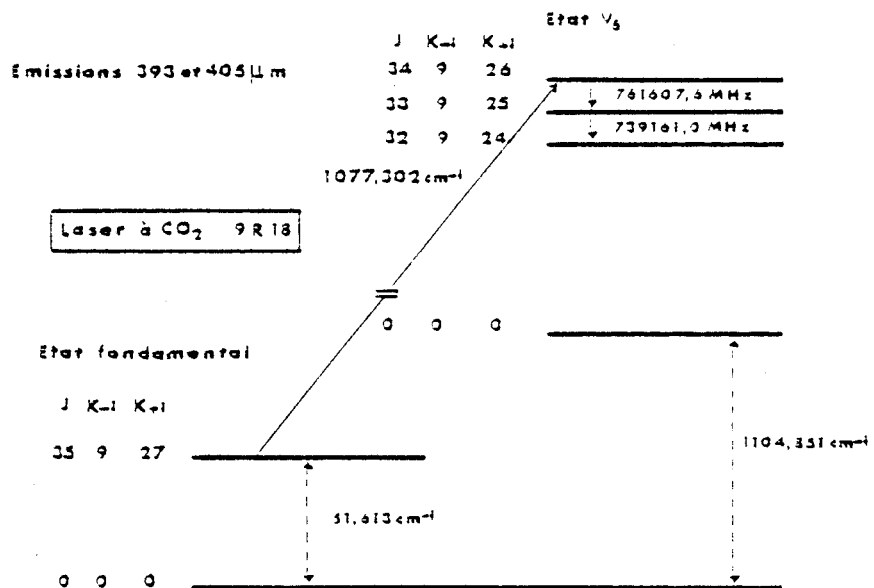


Figure XV

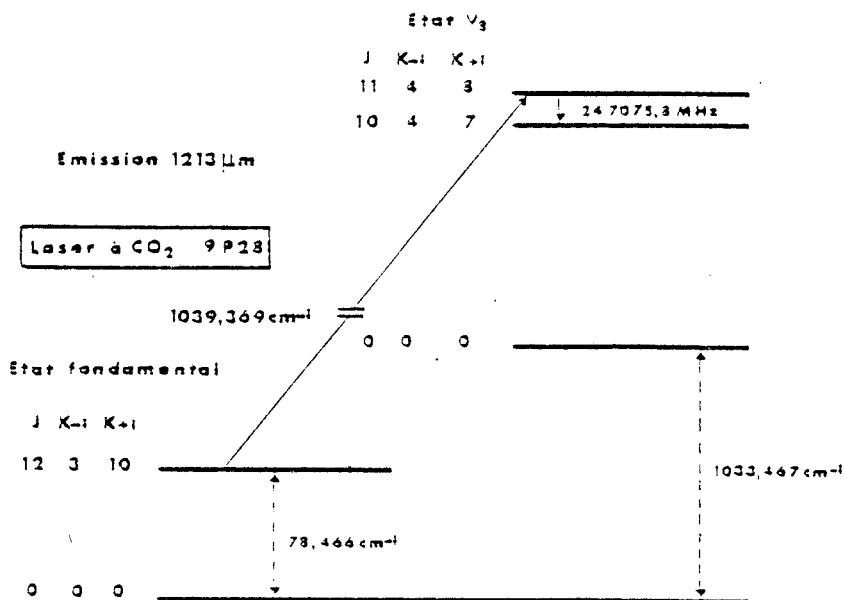


Figure XVI

### 4.3 RESULTATS OBTENUS

#### 4.3.1. Identification dans l'état $\nu_6$

15 émissions SMM ont ainsi été attribuées à l'état  $\nu_6$ . Le tableau 17 en résume les attributions ainsi que celles des transitions de pompe qui les engendrent. Parmi toutes les boucles possibles confirmant ces identifications, nous n'avons retenu que celle de la figure XIV pour déterminer la valeur la plus précise de la fréquence du centre de la bande  $\nu_6$ . En effet, dans ce diagramme n'interviennent que des niveaux d'énergie de faibles valeurs de J et  $K_{-1}$  qui sont peu perturbés par la résonance de Coriolis. La fréquence obtenue pour le centre de la bande  $\nu_6$  est  $1104.851 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est en excellent accord avec celle proposée par J.C. DEROCHE <sup>(97)</sup> puisqu'elle n'en diffère que de  $0.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur diffère cependant de  $0.6 \text{ cm}^{-1}$  de la valeur proposée par HISATSUNE et HEICKLEN <sup>(60)</sup>.

Les raies d'émission du laser submillimétrique ainsi identifiées se sont révélées être une source précieuse de nouvelles informations à caractère spectroscopique. En effet, on atteint ainsi des transitions ayant des valeurs de J et  $K_{-1}$  élevées dont les fréquences sont mesurées avec une précision difficile à obtenir à l'aide des méthodes de spectroscopie plus traditionnelles. Ces nouvelles transitions SMM ont été introduites dans un calcul de moindres carrés simultanément avec les transitions microondes de l'annexe VIII. Toutes les transitions introduites dans ce calcul sont alors affectées d'un poids correspondant à l'erreur expérimentale de mesure estimée. Toutefois, les transitions SMM avec  $J > 35$  et  $K_{-1} > 3$  n'ont pas été utilisées car elles semblent présenter une légère altération par la résonance de Coriolis. Les paramètres moléculaires de l'état  $\nu_6$  obtenus sont sensiblement meilleurs que ceux obtenus à l'issue de l'étude microonde préliminaire. La comparaison entre ces 2 séries de paramètres est réalisée dans le tableau 15.

#### 4.3.2. Identification dans l'état $\nu_8$

Seules les deux émissions SMM du tableau 18 ont été attribuées à l'état  $\nu_8$ , ce qui peut s'expliquer par le fait que la bande  $\nu_8$  est beaucoup

TABLEAU 17 : Transitions identifiées dans  $H^{12}COOH$  - Etat excité  $v_6$

Laser $CO_2$	$cm^{-1}$	$H^{12}COOH$ absorption $v$ J $K_{-1}$ $K_{+1}$	nombre d'onde calculé ( $cm^{-1}$ )	$H^{12}COOH$ émission $v$ J $K_{-1}$ $K_{+1}$	fréquences mes (MHz)	$f_{mes} - f_{calc}$ (MHz)
9 R 40	1090.028	(0) 19 3 17 → (6) 18 3 16	1090.028	(6) 18 3 16 → (6) 17 3 15 (6) 17 3 15 → (6) 16 3 14	403721.6 381336.9	- 0.05 - 0.01
9 R 38	1089.001	(0) 30 2 28 → (6) 30 1 29	1089.001	(6) 30 1 29 → (6) 29 1 28	653822.2**	5.08
9 R 38	1083.478	(0) 27 5 23 → (6) 26 5 22	1083.482	(6) 26 5 22 → (6) 25 5 21 (6) 25 5 21 → (6) 24 5 20	594.388.2** 561724 **	9.8 -
9 R 24	1081.087	(0) 17 9 9 → (6) 18 8 10 (0) 17 9 8 → (6) 18 8 11	1081.115	(6) 18 8 10 → (6) 17 8 9 (6) 18 8 11 → (6) 17 8 10	402919.6 **	-11.35
9 R 22	1079.852	(0) 33 12 21 → (6) 32 12 20 (0) 33 12 22 → (6) 32 12 21	1079.989	(6) 32 12 20 → (6) 31 12 19 (6) 32 12 21 → (6) 31 12 20 (6) 31 12 19 → (6) 30 12 18 (6) 31 12 20 → (6) 30 12 19 (6) 30 12 18 → (6) 30 12 17 (6) 30 12 19 → (6) 29 12 18	716155.8 693788.5 671419.5	-29.9 -27.5 -25.6
9 R 20	1078.590	(0) 34 0 34 → (6) 33 0 33	1078.587	(6) 33 0 33 → (6) 32 0 32 (6) 32 0 32 → (6) 31 0 31	692949.5** 672335.5**	-0.12 -0.12
9 R 18	1077.302	(0) 35 9 27 → (6) 34 9 26 (0) 35 9 26 → (6) 34 9 25	1077.356	(6) 34 9 26 → (6) 33 9 25 (6) 34 9 25 → (6) 33 9 24 (6) 33 9 25 → (6) 32 9 24 (6) 33 9 24 → (6) 32 9 23	761607.6** 739161.0**	-33.6 -30.4
9 R 14	1067.539	(0) 45 6 40 → (6) 44 6 39	1067.525	(6) 44 6 39 → (6) 43 6 38	991776.9	91
9 P 16	1050.441	(0) 26 13 13 → (6) 26 12 14 (0) 26 13 14 → (6) 26 12 15	1050.571	(6) 26 12 14 → (6) 25 12 13 (6) 26 12 15 → (6) 25 12 14	581930.3	-20.16

(\*) calculé à partir de  $\omega_6 = 1104.851 cm^{-1}$

(\*\*) transitions identifiées en bon accord avec les travaux de Dyubko [93]

TABLEAU 18 : Transitions identifiées dans  $H^{12}COOH$  - Etat excité  $v_8$

Laser $CO_2$	$cm^{-1}$	$H^{12}COOH$ absorption $v$ J $K_{-1}$ $K_{+1}$	$H^{12}COOH$ émission $v$ J $K_{-1}$ $K_{+1}$	Fréquence mes (MHz)	$f_{mes} - f_{cal}$ (MHz)
9 P 28	1039.369	(0) 12 3 10 → (8) 11 4 8	(8) 11 4 8 → (8) 10 4 7	247075.8	0.7
9 P 16	1050.441	(0) 30 3 28 → (8) 30 4 26	(8) 30 4 26 → (8) 29 4 25	685316.6	21.0

Ces transitions ont été identifiées en bon accord avec les travaux de Dyubko [93]

moins intense que la bande  $\nu_6$  (voir HISATSUNE et HEICKLEN <sup>(60)</sup>). Le calcul précis de la fréquence du centre de la bande  $\nu_8$  a été réalisé par la boucle de fréquence de la figure XVI. Nous proposons la valeur de  $1033.467 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est en parfait accord avec celle proposée par J.C. DEROCHE <sup>(97)</sup> puisqu'elle n'en diffère que de  $4.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Elle diffère plus sensiblement de celle de HISATSUNE et HEICKLEN <sup>(60)</sup> qui proposent la valeur moins précise de  $1033.4 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux uniques transitions n'ont pas permis l'amélioration des paramètres moléculaires de l'état  $\nu_8$  issus de l'étude microonde et figurant au tableau 15.

#### 4.3.3. Conclusion

Dans ce chapitre n° 4, nous avons montré de quelle façon l'étude microonde préliminaire des états  $\nu_6$  et  $\nu_8$  avait contribué à l'identification du laser submillimétrique à acide formique  $\text{H}^{12}\text{COOH}$  optiquement pompé par un laser à  $\text{CO}_2$ , réalisé au laboratoire par D. DANGOISSE <sup>(36)</sup>.

Les résultats de cette identification sont certes une aide précieuse pour les physiciens intéressés par l'étude des milieux lasers. Mais il est, de plus, apparu clairement que ce travail est à l'origine d'une spectroscopie d'émission complémentaire des techniques de spectroscopie d'absorption classique permettant une amélioration des paramètres moléculaires ainsi qu'une détermination parmi les plus précises de la fréquence des centres de bandes.

Ce travail d'identification dont les résultats figurent dans les tableaux 17 et 18 a fait l'objet d'une publication <sup>(37)</sup>. Les émissions SMM mesurées à  $516\,538.7 \text{ GHz}$  et à  $561\,748.6 \text{ GHz}$  et qui ont été respectivement attribués aux états  $\nu_6$  et  $\nu_8$  dans cette publication, n'ont pas été reportées aux tableaux 17 et 18. En effet, il n'a pas été possible de réaliser de boucles de fréquences d'une manière satisfaisante avec ces 2 transitions. Un doute subsiste donc encore quant à leur identification.

Les émissions mesurées figurant dans le tableau 16 et absentes des tableaux 17 et 18, c'est-à-dire pour lesquelles subsistent des doutes

ou pour lesquelles aucune hypothèse d'identification n'a pu être proposée, sont susceptibles de provenir de bandes chaudes d'énergie supérieure à  $1100 \text{ cm}^{-1}$ .

Il reste à signaler qu'il n'a pas été possible d'entreprendre d'étude sérieuse de la résonance de Coriolis qui ne perturbe que quelques trop rares raies d'émission SMM. Les premiers résultats concernant ce sujet d'étude ont fait l'objet d'une présentation au Colloque de TOURS en 1979 par J.C. DEROCHE <sup>(97)</sup> mais n'ont fait l'objet, à ce jour, d'aucune publication.

Il faut signaler un travail tout récent concernant l'étude de la résonance faible de Coriolis entre les 2 bandes  $\nu_6$  et  $\nu_8$ , effectué par LANDSBERG <sup>(12)</sup>.

Grâce à l'introduction de transitions de rotation-vibration infragoures appartenant à ces 2 états excités et mesurés en spectroscopie de saturation avec une précision meilleure que 100 kHz, LANDSBERG améliore sensiblement les valeurs des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge que nous proposons au tableau 15. Il déduit également de cette étude une première valeur du paramètre de couplage ~~G~~ conforme à celle obtenue par J.C. DEROCHE <sup>(97)</sup>. Enfin, et ceci constitue un résultat remarquable, les valeurs des centres de bandes qu'il propose sont exactement les mêmes que celles que nous avons obtenues.



## chapitre 5

### ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA RESONANCE DE CORIOLIS FORTE ENTRE LES ETATS $\nu_7$ ET $\nu_9$ DES MOLECULES $H^{12}COOH$ ET $D^{12}COOH$

En ce qui concerne la molécule  $H^{12}COOH$ , le spectre microonde expérimental effectivement observable consiste, comme nous en avons déjà fait la remarque, en la superposition des spectres des états fondamentaux des molécules  $H^{12}COOH$ ,  $H^{13}COOH$ ,  $HCOOD$ ,  $DCOOH$ ,  $H^{12}C^{16}O^{18}OH$  et  $H^{12}C^{18}O^{16}OH$ , auquel il faut bien sûr ajouter les spectres des états excités de faible énergie ( $\omega < 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) de la molécule  $H^{12}COOH$ .

Les études préliminaires présentées ou rappelées dans les chapitres précédents ont abouti à un assortiment de paramètres moléculaires (rotation et distorsion centrifuge) dont la qualité permet le calcul prévisionnel des spectres microondes de l'état fondamental de chacune des substitutions isotopiques présentes dans le rapport d'intensité de leur abondance naturelle, dans le spectre observé de l'échantillon utilisé. En ce qui concerne l'état excité  $\nu_6$  de la molécule  $H^{12}COOH$ , les paramètres moléculaires améliorés par l'identification du laser à acide formique en permettent une excellente reproduction du spectre microonde. Les paramètres moléculaires de l'état  $\nu_8$  sont de moindre qualité puisque l'identification du laser submillimétrique n'a pas permis leur amélioration. Ils permettent néanmoins un calcul prévisionnel du spectre microonde avec une précision satisfaisante.

Le calcul systématique, rendu possible, de chacun de ces divers spectres microondes permet donc d'attribuer sans ambiguïté, en les identifiant, toutes les raies de fortes intensités à l'état fondamental de la molécule  $H^{12}COOH$ , la plupart des raies de moyenne intensité aux molécules  $H^{12}COOH$  et  $H^{13}COOH$  et un grand nombre de raies de faible ou même très faible intensité aux molécules  $H^{12}COOH$ ,  $H^{12}COOD$ ,  $H^{13}COOH$ ,  $H^{12}C^{16}O^{18}OH$

$\text{H}^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  H, ainsi qu'aux états excités  $\nu_6$  et  $\nu_8$  de  $\text{H}^{12}\text{COOH}$ . Le spectre résiduel observable se compose alors essentiellement des transitions appartenant aux états vibrationnels  $\nu_7$  et  $\nu_9$  ; ainsi que de quelques transitions appartenant aux états de plus haute énergie ( $\nu_5$ ,  $\nu_7 + \nu_9$ ,  $2\nu_7$ ,  $2\nu_9$ ).

L'objet essentiel de ce chapitre qui est aussi le but principal de notre travail, consiste en l'étude du spectre microonde résiduel des deux états excités  $\nu_7$  et  $\nu_9$  fortement perturbés par la résonance de Coriolis des 2 molécules  $\text{H}^{12}\text{COOH}$  et  $\text{D}^{12}\text{COOH}$ . Après une brève description de ce spectre résiduel, sur lequel va maintenant se concentrer toute notre attention, nous exposerons les méthodes qui ont été utilisées pour démarrer l'identification du spectre et nous présenterons sous forme de bilan les résultats partiels qu'elles ont permis d'obtenir pour chacune des 2 molécules étudiées. Un chapitre sera plus particulièrement consacré à la présentation des transitions intervibrationnelles induites par la résonance, qui ont été identifiées.

Il apparaîtra, dans ce chapitre, que ces méthodes d'identification sont insuffisantes en elles-mêmes pour mener l'étude à son terme. Ce sont les calculs numériques, s'appuyant sur le modèle moléculaire développé dans la section 1, qui en seront le complément indispensable. Les calculs numériques seront plus particulièrement détaillés dans la section 3 qui clôturera notre travail où seront notamment décrits en détail les programmes de calcul et les méthodes numériques nécessaires à notre analyse.

## 5.1 DESCRIPTION DU SPECTRE RESIDUEL MICROONDE

Pour chacune des deux molécules  $\text{H}^{12}\text{COOH}$  et  $\text{D}^{12}\text{COOH}$ , le spectre résiduel sur lequel se concentre maintenant notre attention, consiste donc essentiellement en la superposition des spectres microondes des deux états vibrationnels excités de plus faible énergie (tous deux au voisinage de  $620 \text{ cm}^{-1}$  d'après le tableau IX). Les transitions de rotation pure de ces deux états ont, à la température ordinaire, une intensité dans le rapport de 4 % de celle des transitions équivalentes de l'état fondamental. Les transitions de type Ra, les plus intenses, sont donc d'intensité moyenne. Les transitions de type Qa, d'intensité moyenne pour l'état fondamental,

sont donc de faible intensité pour ces deux états excités. Enfin, parmi les transitions dues à la composante dipolaire  $\mu_b$ , seules les plus intenses sont observables, leur très faible intensité étant à la limite de la sensibilité de notre spectromètre à effet Stark ( $(\frac{\mu_b}{\mu_a})^2 \approx 0.035$ ).

Les états vibrationnels supérieurs  $2\nu_7$ ,  $2\nu_9$ ,  $\nu_7 + \nu_9$  et  $\nu_5$  ont des énergies vibrationnelles comprises entre 1200 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Les intensités de leurs transitions de rotation pure sont donc dans un rapport de 0,2 % à 0,3 % des transitions correspondantes de l'état fondamental, c'est-à-dire 3 à 4 fois moindre que celles des états excités  $\nu_6$  et  $\nu_8$ . La sensibilité de notre spectromètre ne permettra d'en voir que les transitions de type Ra. Dans la gamme de fréquence (8 GHz - 80 GHz) effectivement utilisée en spectrométrie Stark, les seules transitions Ra susceptibles d'être observables seront les  $J = 0 \rightarrow J = 1$ ,  $J = 1 \rightarrow J = 2$  et  $J = 2 \rightarrow J = 3$ , qui se placent dans les régions spectrales respectives de 22.5 GHz, 45 GHz et 67.5 GHz. Il suffira d'être très prudent lorsque l'on s'intéressera par la suite à des transitions de très faible intensité de ces 3 régions spectrales, afin de ne pas imprudemment attribuer aux états  $\nu_7$  et  $\nu_9$  une transition appartenant à l'un de ces états vibrationnels.

Nous avons déjà, au paragraphe 1.2, précisé rapidement la description du spectre microonde de rotation pure de l'état fondamental. Ce qui est le plus remarquable, lorsqu'avec un peu de recul on en observe toute l'étendue spectrale, c'est la disposition de raies très intenses, qui sont donc les raies de type Ra, en paquets régulièrement espacés. Cette disposition est caractéristique des toupies faiblement asymétriques dont fait partie l'acide formique : en effet, pour ce type de molécules et si l'on néglige la petite valeur de la distorsion centrifuge pour les raies de  $J$  et  $K_{-1}$  faibles, la fréquence  $f_0$  des transitions ( $J \rightarrow J+1$ ) de type Ra se met sous la forme :  $f_0 = (B+C) (J+1) + (A - \frac{B+C}{2}) \Delta\omega$ .  $\Delta\omega$ , qui caractérise l'asymétrie, est d'autant plus petit que l'asymétrie est faible et les paquets en sont d'autant plus "concentrés". La recherche de ces paquets, qui permet d'affecter sans ambiguïté la valeur de  $J$ , est classiquement le départ du travail d'identification pour ce genre de molécules et a d'ailleurs été utilisée avec succès pour les états fondamentaux des diverses substitutions isotopiques. L'identification complète (affectation des valeurs de  $K_{-1}$  et

$K_{+1}$ ) des toutes premières transitions est réalisée par la recherche dans le paquet  $J=2 \rightarrow J=3$ , centré au voisinage de la fréquence  $3(B+C)$  des trois raies équidistantes suivantes :

$$\begin{array}{ll} {}^2_{02} \rightarrow {}^3_{03} & f \approx 3(B+C) - \left(A + \frac{B+C}{2}\right) \Delta\omega \\ {}^2_{21} \rightarrow {}^3_{22} & f \approx 3(B+C) \\ {}^2_{20} \rightarrow {}^3_{21} & f \approx 3(B+C) + \left(A - \frac{B+C}{2}\right) \Delta\omega \end{array}$$

D'une part, cette disposition caractéristique n'est jamais apparue, dans aucune des deux molécules  $H^{12}COOH$  et  $D^{12}COOH$ , d'autre part, "l'étendue spectrale" de chacun des paquets de raies intenses se trouve être élargi ce qui donne une valeur anormalement élevée pour le coefficient  $\Delta\omega$  caractérisant l'asymétrie. Ceci est caractéristique de la présence d'une résonance de Coriolis particulièrement forte entre les états  $\nu_7$  et  $\nu_9$  de chacune de ces 2 molécules puisque l'étude ultérieure révélera qu'elle perturbe profondément l'ensemble de tout le spectre microonde, en commençant par les plus faibles valeurs de  $J$  et  $K_{-1}$ .

Il apparaissait donc impossible, dès le départ, d'utiliser les méthodes classiques d'identification. Des méthodes originales et spécifiques des cas de résonance forte ont donc été mises au point. Elles ont déjà été décrites dans des travaux antérieurs (75,34,69). Il nous a paru, cependant utile de les rappeler brièvement afin de rendre cohérent et le plus clair possible le travail de synthèse qui apparaît dans cet ouvrage. D'autant plus qu'il est nécessaire de réactualiser les résultats déjà publiés puisqu'un nombre notable de transitions nouvelles a été identifié.

## 5.2 METHODES D'IDENTIFICATION

Ces méthodes, que nous rappelons brièvement, ont d'abord été chronologiquement mises au point et utilisées dans l'ordre de présentation. Mais il faut noter que, d'une façon comparable au travail d'identification du laser submillimétrique, chacune de ces méthodes prise indépendamment ne fournit qu'une hypothèse probable d'identification et que seule la coïncidence des conclusions, quand elle est possible, fournit une certitude d'identification. D'autre part, il apparaîtra dans ce qui suit que le support du calcul numérique à partir des programmes décrits dans la section III suivante a

souvent été indispensable et mériterait, à cet égard, de figurer parmi ces méthodes d'identification.

### 5.2.1. Observation de la disposition des composantes du multiplet Stark

En spectroscopie microonde, l'effet Stark se manifeste par un déplacement en fréquence  $\Delta f$  des différentes composantes du multiplet apparu par une levée partielle de dégénérescence  $M$  des niveaux de rotation. Si la direction du champ électrique statique perturbateur  $\vec{E}$  est parallèle à la direction du champ électrique de l'onde électro magnétique, la règle de sélection pour les transitions est  $\Delta M = 0$ . Pour les toupies asymétriques les  $J+1$  composantes du multiplet correspondant à la transition  $J_{K-1, K+1} \rightarrow J'_{K'-1, K'+1}$  subissent un déplacement  $\Delta f = (A(J_{K-1, K+1}, J'_{K'-1, K'+1}) + B(J_{K-1, K+1}, J'_{K'-1, K'+1}) M^2) E^2$ . Les coefficients  $A$  et  $B$ , qui sont fonction de la transition envisagée et de la géométrie de la molécule, diffèrent peu des coefficients correspondants des différentes substitutions isotopiques ainsi que de ceux de leurs divers états vibrationnels.

Dans notre cas, il suffit donc de comparer le comportement des composantes Stark des raies non identifiées avec la référence que constituent les multiplets des raies de l'état fondamental en se plaçant bien entendu dans des conditions expérimentales aussi voisines que possible pour ce que sont : la pression du gaz dans la cellule d'absorption, la vitesse et l'amplitude du balayage en fréquence du spectromètre et l'amplitude du champ statique  $\vec{E}$  responsable de l'effet Stark. A ce sujet, il faut remarquer que l'aspect qualitatif des spectres comparés est bien suffisant pour l'identification recherchée et qu'il n'a donc pas été nécessaire d'utiliser une métrologie élaborée.

La comparaison nécessaire à l'identification n'est effectivement possible que si les composantes du multiplet sont suffisamment résolues, c'est-à-dire qu'il faut que les paramètres  $A$  et  $B$  aient une valeur suffisante pour obtenir un déplacement notable  $\Delta f$ , compte tenu de la valeur optimale du champ statique que notre appareillage permet d'appliquer ( $E_{\max} \approx 3000$  V/cm). Pratiquement, les seules branches  $R_a$  et  $Q_b$  de  $J$  faibles présentent cette propriété. C'est pourquoi les seules transitions qui figurent au tableau 19

TABLEAU 19 : Transitions identifiées par effet stark

$H^{12}COOH$			$D^{12}COOH$		
type:JK <sub>-1</sub> K <sub>+1</sub> → J'K' <sub>-1</sub> K' <sub>+1</sub>		F. mesurée (MHz)	type:JK <sub>-1</sub> K <sub>+1</sub> → J'K' <sub>-1</sub> K' <sub>+1</sub>		F. mesurée (MHz)
v <sub>7</sub> : 000	101	22303.65	v <sub>7</sub> : 000	101	21773.46
: : 101	202	44582.28	: : 101	202	43491.35
: : 110	211	46040.94	: : 110	211	45352.60
: : 111	212	43145.13	: : 111	212	41699.44
: : 202	303	66810.73	: : 202	303	65099.25
: : 211	312	69044.30	Ra : 211	312	67994.24
: : 212	313	64700.44	: : 212	313	62510.24
: : 220	321	66911.35	: : 220	321	65397.81
Ra : 221	322	66799.74	: : 221	322	65151.99
: : 404	505	111016.97	: : 423	524	108408.00
: : 413	514	114981.03	: : 431	532	108433.44
: : 414	515	107744.64	: : 432	533	108742.01
: : 422	523	111797.23	: : 202	211	48620.95
: : 423	524	111241.64	Qb : 303	312	51516.01
: : 431	532	111090.29	: : 404	413	55565.18
: : 432	533	111101.36			
Qb : 101	110	65042.80			
: : 202	211	66501.40			
: : 303	312	68735.00			
: : 404	413	71799.22			
v <sub>9</sub> : 000	101	22574.55	v <sub>9</sub> : 000	101	22201.38
: : 101	202	45119.50	: : 101	202	44327.57
: : 110	211	46880.26	: : 110	211	46677.77
: : 111	212	43485.45	: : 111	212	42229.51
: : 202	303	67604.69	: : 202	303	66302.35
: : 211	312	70290.80	: : 211	312	69934.81
: : 212	313	65203.50	: : 212	313	63277.51
Ra : 220	321	68138.47	Ra : 220	321	67316.36
: : 221	322	68015.31	: : 221	322	67012.53
: : 404	505	112277.91	: : 404	505	109508.31
: : 413	514	116975.37	: : 413	514	115816.04
: : 414	515	108549.15	: : 414	515	105179.58
: : 422	523	113860.31	: : 423	524	111432.58
: : 423	524	113255.04			
: : 431	532	116055.56	Qb : 202	211	51192.75
: : 432	533	116049.90	Qb : 303	312	54825.19
: : 440	541	110731.97			
: : 441	542				
: : 101	110	69490.85			
Qb : 202	211	71251.46			
: : 303	312	73937.40			

ont été identifiées par cette méthode. Ces quelques transitions, qui ont été les toutes premières à être identifiées, ont servi de point de départ pour le travail d'identification complété par les autres méthodes.

### 5.2.2. Méthode graphique

L'identification des transitions de type Ra a été complétée par une méthode graphique dont le principe est le suivant : en appelant  $f_{\text{fond}}$ , la fréquence d'une transition de type Ra de l'état fondamental et  $f_{\nu}$  la fréquence de la même transition appartenant à l'état vibrationnel  $\nu$ , les valeurs  $\Delta f = f_{\nu} - f_{\text{fond}}$  des raies d'une même famille se placent sur des courbes régulières en fonction de  $J$ . Les diverses familles associées aux réseaux de courbes des figures XVII, XVIII, XIX sont définies par les valeurs de  $K_{-1}$  et  $\Sigma K = K_{-1} + K_{+1}$ . Les premières transitions Ra du tableau 19 ont permis de démarrer la construction de ces courbes. Leur extrapolation, obtenue en augmentant  $J$ , permet dans un premier temps de localiser la position des transitions de plus haute fréquence. Dès que ces transitions sont observées et mesurées, on vérifie que la valeur de leur fréquence permet de les placer avec précision sur les courbes, ce qui rend hautement probable leur identification. Les transitions Ra qui se placent ainsi sur ces réseaux de courbes sont regroupées dans le tableau 20.

Cette méthode graphique permet, en outre, d'affecter l'ensemble des transitions identifiées à chacun des deux états vibrationnels  $\nu_7$  et  $\nu_9$ . Le principe de la procédure, très simple, peut être rapidement résumé. Les niveaux d'énergie  $0_{007}$  et  $0_{009}$  ont pour valeurs respectives  $\omega_7$  et  $\omega_9$ . En se limitant à un développement en séries de perturbation à l'ordre 1 les expressions des fréquences des transitions  $0_{007} \rightarrow 1_{017}$  et  $0_{009} \rightarrow 1_{019}$  ont la forme suivante :

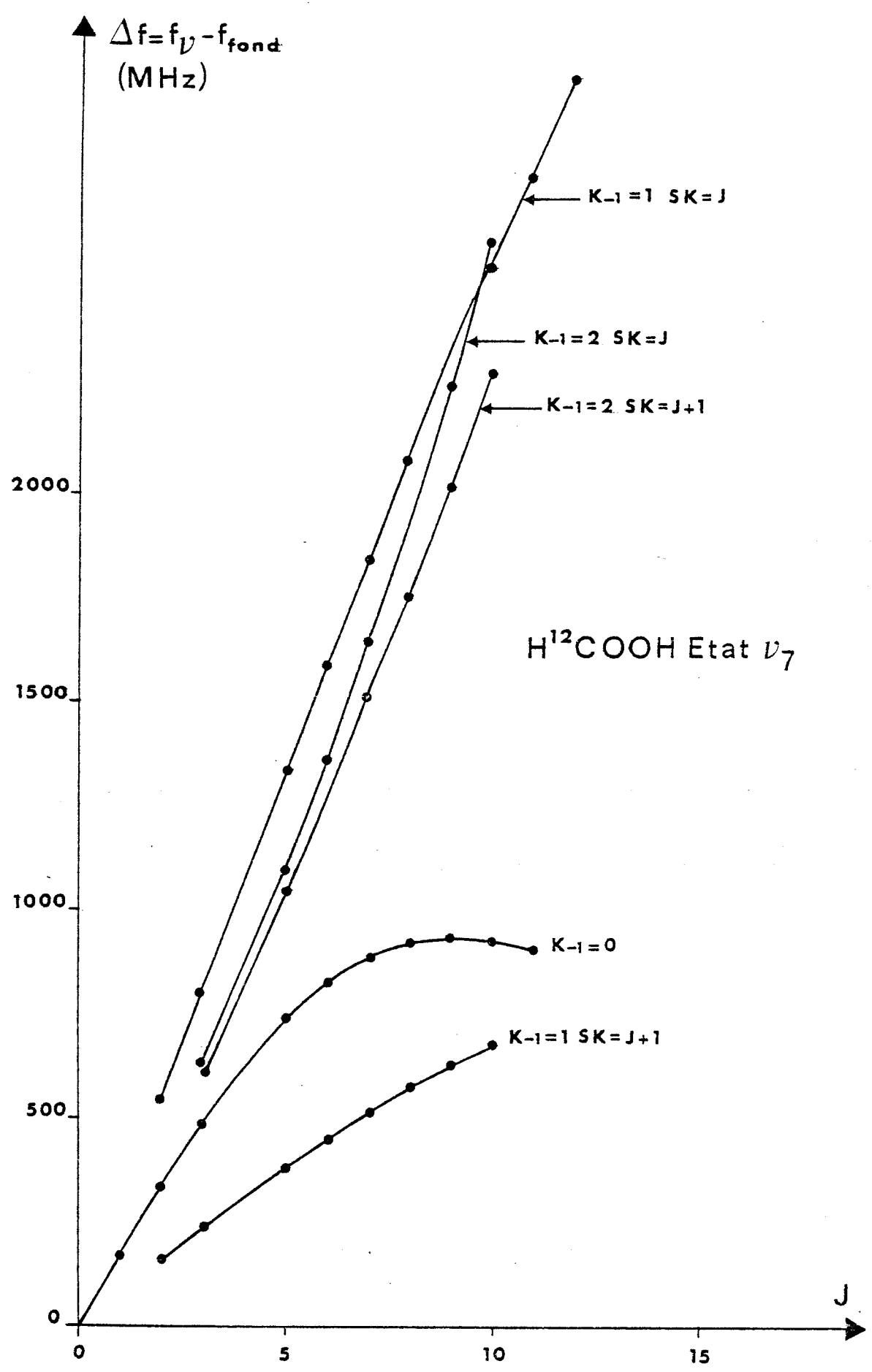
$$f(0_{007} \rightarrow 1_{017}) = B_7 + C_7 + \frac{Gb^2}{(B_7 + C_7) - (A_9 + B_9 + \omega_9 - \omega_7)}$$

$$f(0_{009} \rightarrow 1_{019}) = B_9 + C_9 + \frac{Gb^2}{(B_9 + C_9 + \omega_9 - \omega_7) - (A_7 + B_7)}$$





Figure XVII :  $H^{12}COOH$  état  $\nu_7$



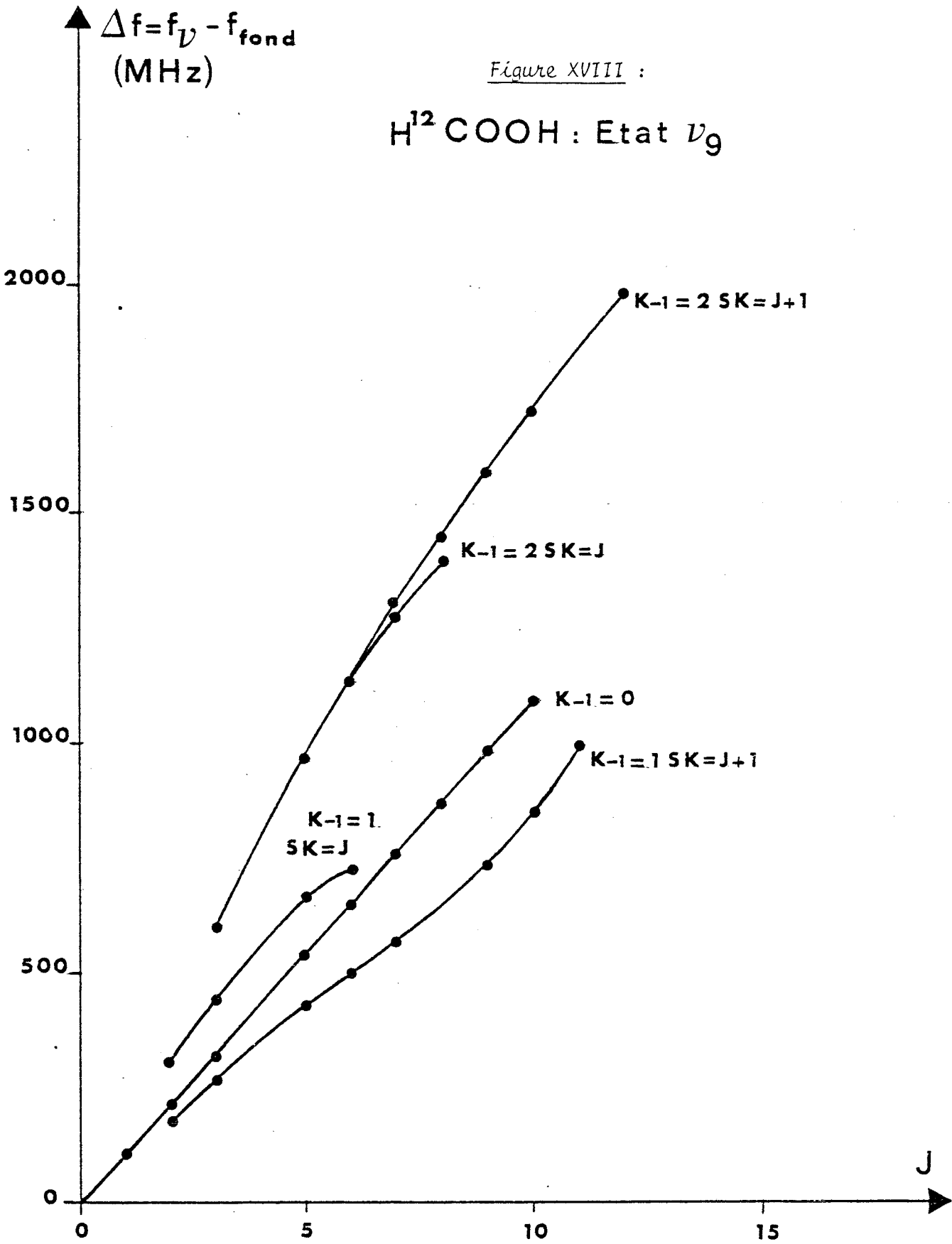
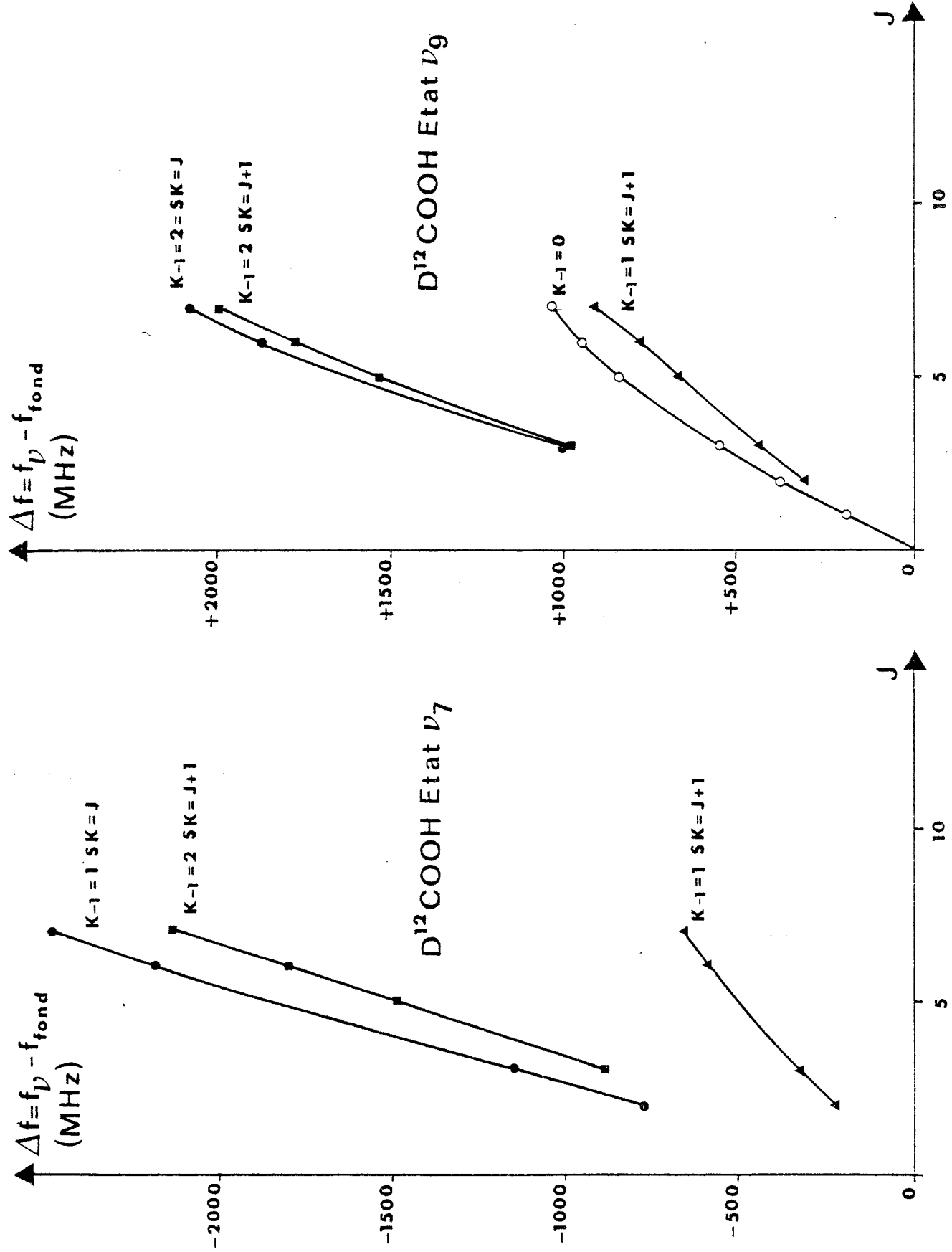


Figure XIX : D<sup>12</sup>COOH états  $\nu_7$  et  $\nu_9$



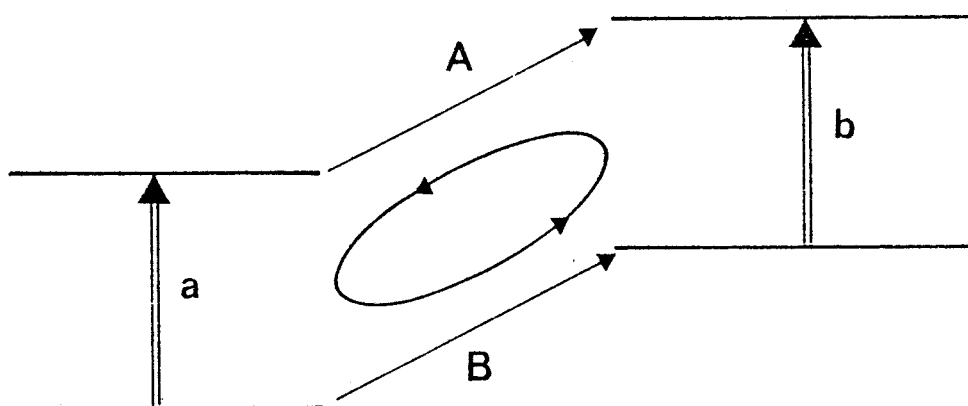
Il est couramment admis que les paramètres rotationnels de chacun des états excités ont des valeurs très voisines des paramètres correspondants de l'état fondamental. La valeur de  $\omega_9 - \omega_7$  (de l'ordre de  $13 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{H}^{12}\text{COOH}$  et  $9 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{D}^{12}\text{COOH}$ ) est très grande en regard de celles de (A+B) et (B+C). Il apparaît immédiatement que la transition de l'état  $\nu_7$  est déplacée vers les basses fréquences par rapport à la transition correspondante de l'état fondamental tandis que la transition de l'état  $\nu_9$  est déviée vers les hautes fréquences. Le réseau de courbes permet ensuite l'affectation recherchée.

### 5.2.3. Méthode de boucles de niveaux

#### a) Principe

Cette dernière méthode complète les deux méthodes précédentes; on peut admettre que c'est la plus fiable des 3 méthodes proposées puisqu'elle permet une identification certaine des 4 transitions connectant les 4 niveaux selon le principe de la disposition générale de la figure XX ci-dessous.

Figure XX : Disposition de principe de la boucle de niveaux



On forme ainsi une boucle de niveaux dans laquelle a et b sont deux transitions d'une même famille tandis que A et B appartiennent à une autre famille. L'identification des 4 transitions (A,B, a et b) est certaine lorsque l'égalité des fréquences suivante est vérifiée :

$$f_B + f_b = f_a + f_A$$

[ 5.2.1 ]

Deux cas doivent cependant être distingués :

- Les 4 transitions ont été effectivement mesurées et l'égalité [5.2.1] est exacte dans la limite de 4 fois l'erreur expérimentale de mesure. Dans ce cas, l'identification de ces 4 transitions est certaine.
- l'une des 4 transitions n'a pas été mesurée mais on possède la valeur calculée de sa fréquence (voir section 3 sur les méthodes de calcul numérique). Dans ce dernier cas, il est nécessaire d'estimer la précision  $\Delta f$  de ce calcul à partir des transitions mesurées et calculées appartenant à la même famille.

Si l'égalité [5.2.1] obtenue à partir des 3 fréquences mesurées et de la fréquence calculée est vérifiée dans la limite de la précision  $\Delta f$ , l'identification des 3 transitions mesurées est considérée comme quasi-certaine.

#### b) Résultats obtenus

Trois nouvelles familles de transitions de rotation pure ont été identifiées à l'aide de cette méthode.

##### - transitions Qa :

Les transitions A et B sont de type Ra et ce sont souvent celles qui ont été identifiées à l'aide de 2 méthodes précédentes. Les transitions a et b sont de type Qa. Un exemple de type d'identification est reproduit à la figure XXI.

##### - transitions Qb :

Les transitions A et B sont de type Ra tandis que les transitions a et b sont de type Qb. Un exemple type d'identification est reproduit à la figure XXII.

##### - transitions Rb et Pb :

Les transitions a et b sont cette fois de type Ra et les transitions A et B sont de type Rb ou Pb. Un exemple de type est reproduit à la figure XXIII.

L'ensemble des transitions de rotation pure des molécules  $\text{H}^{12}\text{COOH}$  et  $\text{D}^{12}\text{COOH}$  identifiées par cette méthode de boucles est répertorié aux deux tableaux 21 et 22. Une astérisque repère les transitions dont l'identification n'est que quasi-certaine, puisque dans ce cas la boucle de

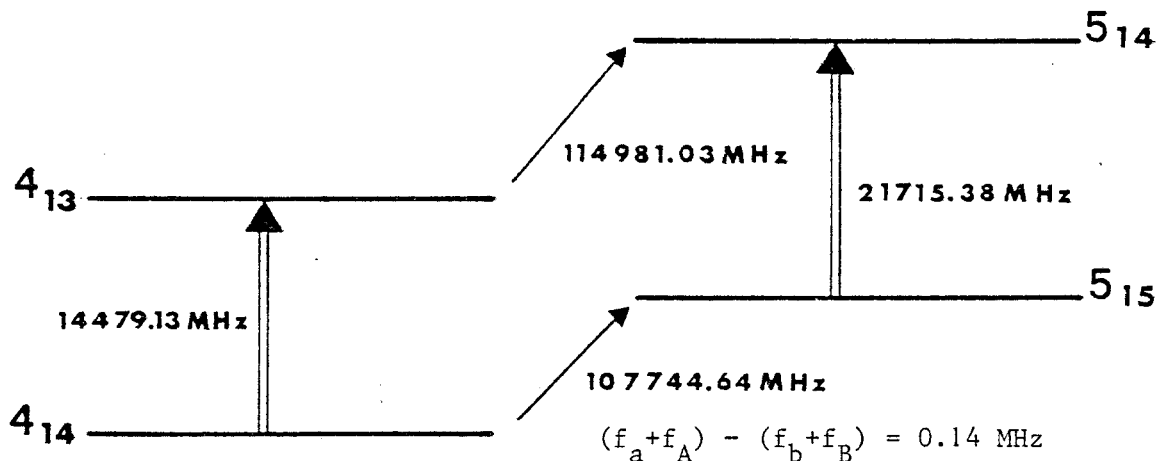


Figure XXI : Identification de transitions  $Q_a$  (Etat  $\nu_7$   $H^{12}COOH$ )

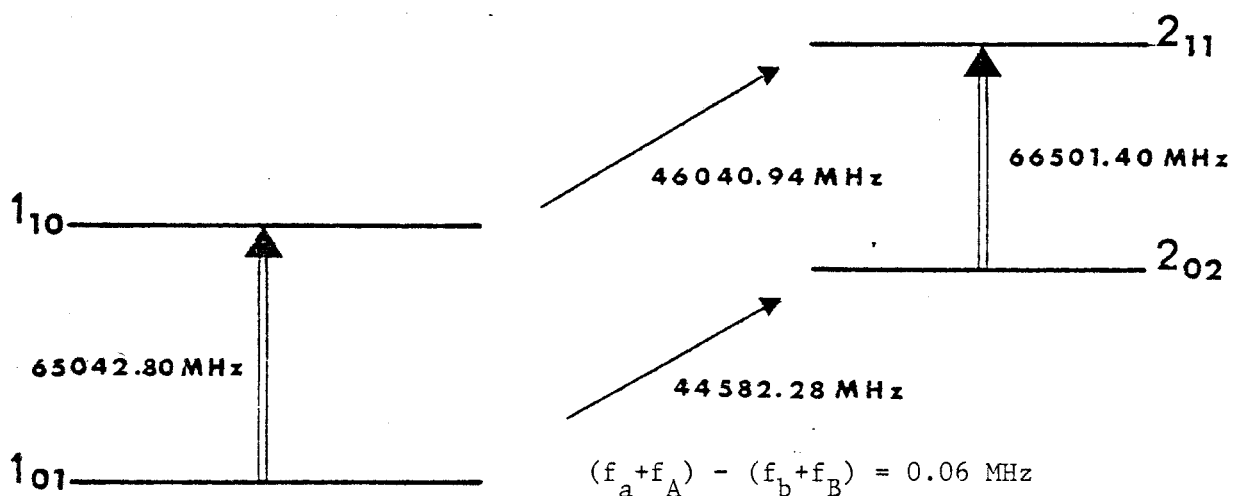


Figure XXII : Identification de transitions  $Q_b$  (Etat  $\nu_7$   $H^{12}COOH$ )

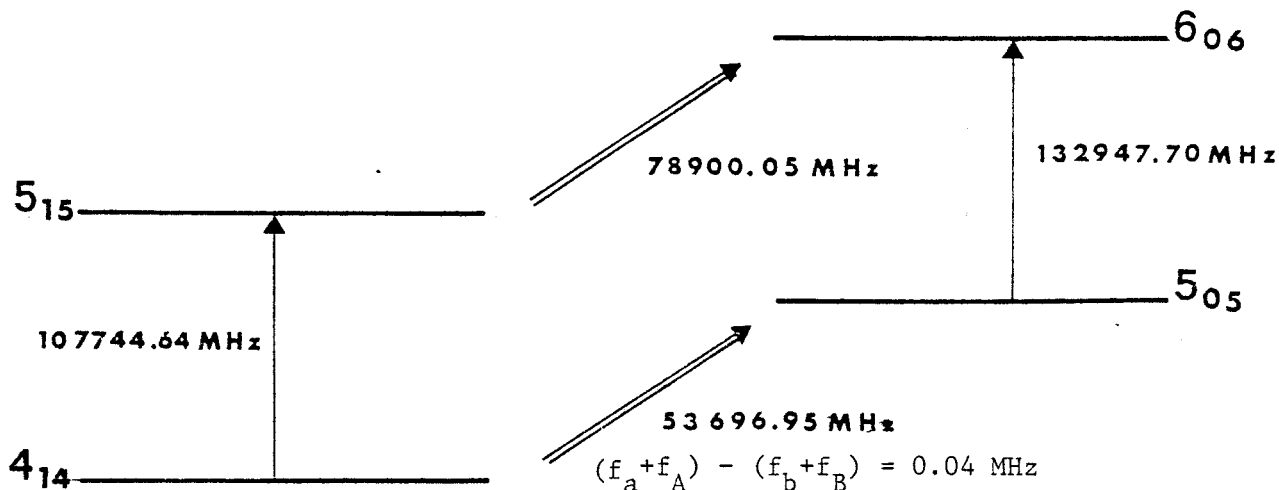


Figure XXIII : Identification de transitions  $R_b$  (Etat  $\nu_7$   $H^{12}COOH$ )

TABLEAU 21 :  $H^{12}COOH$  - Transitions identifiées par la méthode de boucles

		ETAT $v_7$				ETAT $v_9$	
type	$JK_{-1}K_{+1} \rightarrow J'K'_{-1}K'_{+1}$	F. Mesurée (MHz)	type	$JK_{-1}K_{+1} \rightarrow J'K'_{-1}K'_{+1}$	F. Mesurée (MHz)		
	101 202	44582.28		101 202	45119.50		
	110 211	46040.94		110 211	46880.26		
	202 303	66810.73		202 303	67604.69		
	211 312	69044.30		211 312	70290.80		
	404 505	111016.97		413 514	116975.37		
	413 514	114981.03		414 515	108549.15		
	(*) 423 524	111241.64	(*)	423 524	113255.04		
	505 606	132947.70		505 606	134410.00		
	514 615	137897.37		514 615	140200.65		
Ra	515 616	129221.26		515 616	130166.07		
	(*) 524 625	133415.15	(*)	606 707	156373.50		
	(*) 606 707	154734.87	(*)	616 717	151742.41		
	(*) 615 716	160766.33	(*)	716 817	186125.69		
	(*) 616 717	150661.87	(*)	818 919	194781.17		
	(*) 716 817	183576.73		927 1028	230090.49		
	(*) 717 818	172062.03		928 1029	225633.62		
	(*) 818 919	193418.71	(*)	11210 12211	270215.38		
	827 928	199661.92					
	918 1019	228968.15					
	(*) 919 10110	214729.77					
	927 1028	225958.93					
	928 1029	221628.49					
	(*) 1129 12210	272440.08					
	414 413	14479.13		414 413	16948.61		
	515 514	21715.38		515 514	25374.35		
	616 615	30391.43		616 615	35409.17		
	(*) 818 817	52010.33	(*)	717 716	46952.67		
	(*) 919 918	64907.62	(*)	818 817	59798.81		
Qa	928 927	8972.50	(*)	919 918	73492.33		
	1029 1028	13302.83		928 927	9517.60		
	(*) 11210 1129	18935.56		1029 1028	13974.82		
	(*) 12211 12210	26037.59	(*)	12211 12210	26765.70		
	101 110	65042.80		101 110	69490.85		
	202 211	66501.40		202 211	71251.46		
Qb	303 312	68735.00		303 312	73492.44		
	404 413	71799.22					
	505 514	75761.98					
	414 505	53696.95		414 505	51627.08		
Rb	515 606	78900.05		515 606	77488.00		
	(*) 514 423	70657.70	(*)	615 524	54002.08		
Pb	(*) 716 625	16650.86					
	827 918	40060.80					
	928 1019	69367.50					

(\*) transitions dont l'identification est quasi-certaine

TABLEAU 22 :  $D^{12}COOH$  - transitions identifiées par la méthode de boucles

ETAT $v_7$				ETAT $v_9$			
type	$JK_{-1}K_{+1}$	$\rightarrow J'K'_{-1} K'_{+1}$	F. Mesurée (MHz)	type	$JK_{-1}K_{+1}$	$\rightarrow J'K'_{-1} K'_{+1}$	F. Mesurée (MHz)
	(*) 110	211	45352.60	(*)	101	202	44327.57
	(*) 101	202	43491.35	(*)	110	211	46677.77
	202	303	65099.25		202	303	66302.35
	211	312	67994.24		211	312	69934.81
Ra	514	615	135569.14	(*)	413	514	115819.04
	515	616	124646.57	(*)	414	515	105179.58
	615	716	157901.63	(*)	515	616	126021.33
	616	717	145226.95				
	515	514	27404.39	(*)	515	514	32766.00
Qa	616	615	38327.20	(*)	616	615	43675.93
	717	716	51001.46				
	202	211	48620.95		202	211	51192.75
Qb	303	312	51516.01		303	312	54825.19

(\*) raie dont l'identification est quasi-certaine

TABLEAU 23 :  $H^{12}COOH$ : transitions intervibrationnelles identifiées par la méthode de boucles

TRANSITIONS Ra				TRANSITIONS INTERVIBRATIONNELLES			
$v$	type	$JK_{-1}K_{+1} \rightarrow J'K'_{-1} K'_{+1}$	F. Mesurée (MHz)	type	$JK_{-1}K_{+1} \rightarrow J'K'_{-1} K'_{+1}$	F. Mesurée (MHz)	
	(*)	743 844	175931.44		$v$ 744 7 734 9	54547.54	
$v$		744 845	175907.85		845 7 835 9	62141.04	
7	(*)	844 945	198473.90		726 9 836 7	36107.04	
	(*)	836 937	201567.76		928 9 1038 7	79128.04	
	(*)	945 1046	221043.77		743 7 735 9	54475.71	
	(*)	735 836	183439.27		945 7 937 9	69457.22	
		734 835	183501.29		1046 7 1038 9	76885.22	
$v_9$	(*)	726 827	180829.34				
	(*)	827 928	203258.32				

(\*) raie dont l'identification est quasi-certaine



fréquences est fermée par une fréquence calculée mais non mesurée (zone de fréquence non exploitée ou transition trop faible en intensité).

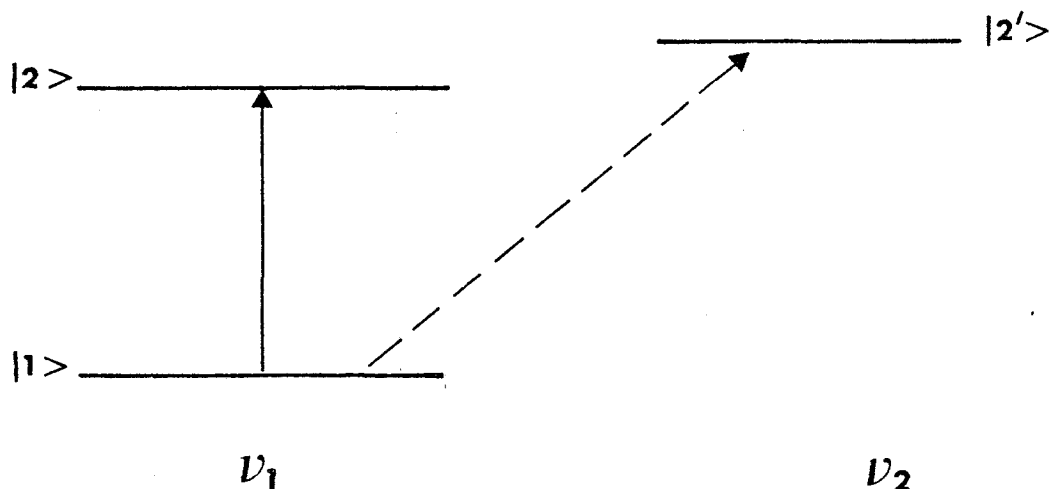
Cette méthode est enfin la seule qui ait permis l'identification de transitions de rotation pure inter-vibrationnelle induites par la résonance. Ces transitions, peu fréquemment observées en spectroscopie microonde, sont de nature un peu particulière et nous consacrerons donc le dernier paragraphe de ce chapitre à leur description et à leur étude.

### 5.3 TRANSITIONS INTER-VIBRATIONNELLES

#### 5.3.1. Description

L'existence de ce type de transition a déjà été décrit <sup>(98)</sup>. On peut, d'une façon commode pour en faciliter la compréhension, s'aider schématiquement de la représentation à 3 niveaux de la figure XXIV pour en illustrer le principe.

*Figure XXIV : Principe des transitions inter vibrationnelles*



Les niveaux  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  appartiennent à la vibration  $\nu_7$  tandis que le niveau  $|2'\rangle$  appartient à la vibration  $\nu_9$ . Puisque les 2 vibrations  $\nu_7$  et  $\nu_9$  sont couplées par une résonance de Coriolis, les niveaux de rotation de chacun d'eux sont combinaisons linéaires d'un certain nombre de niveaux de l'autre état. On définit ainsi pour chaque niveau de rotation des 2 états

couplés un coefficient de mélange d'états (voir section III où cette propriété sera développée). Dans le cas particulier de notre schéma où les niveaux  $|2\rangle$  et  $|2'\rangle$  sont proches l'un de l'autre ce couplage devient intense et ces deux niveaux peuvent d'ailleurs être considérés comme quasi-dégénérés. Si la transition  $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$  de l'état  $\nu_7$  est permise par les règles de sélection, la transition intervibrationnelle  $|1\rangle \rightarrow |2'\rangle$  (en pointillés) pourra se manifester par emprunt d'intensité par l'intermédiaire du couplage ( $|2\rangle - |2'\rangle$ ). Le rapport des intensités de ces 2 transitions est approximativement celui du carré des coefficients de mélanges d'états des niveaux  $|2\rangle$  et  $|2'\rangle$  fortement couplés.

Il apparait donc que le problème de la recherche de ces transitions intervibrationnelles induites par la résonance se ramène à celui de la recherche des zones de couplage intense, puisque c'est dans ces zones que seront localisés les doublets quasi-dégénérés ( $|2\rangle - |2'\rangle$ ). Cette recherche repose sur l'utilisation des courbes d'évolution des coefficients de mélange d'états qui seront présentées dans la partie suivante de cet ouvrage. Pour entreprendre une telle prospection, il est donc nécessaire que le problème numérique de la prédiction des niveaux d'énergie soit suffisamment avancé et à cet égard il conviendrait de n'en présenter la description qu'à la fin de notre travail. C'est donc volontairement que le détail complet de cette étude, dont nous n'avons présenté que le principe, est développé dans la section III. Néanmoins, la méthode d'identification de ce type de transitions est celle des boucles de niveaux. C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'en présenter les résultats dans ce chapitre comme une application intéressante de cette méthode d'identification.

### 5.3.2. Résultats

#### a) Molécule $\text{H}^{12}\text{COOH}$

Les boucles de niveaux sont représentées aux figures XXV, XXVI et XXVII. Les fréquences entre parenthèses n'ont pas été mesurées mais calculées à l'aide des niveaux d'énergie. Les identifications des transitions intervenant dans ces boucles incomplètes sont également considérées comme quasi-certaines et sont donc affectées d'une astérisque dans le tableau récapitulatif 23.

Molécule  $H^{12}COOH$  : Transitions intervibrationnelles

Figure XXV

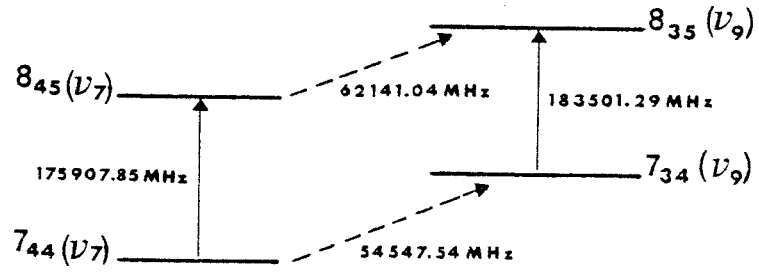


Figure XXVI

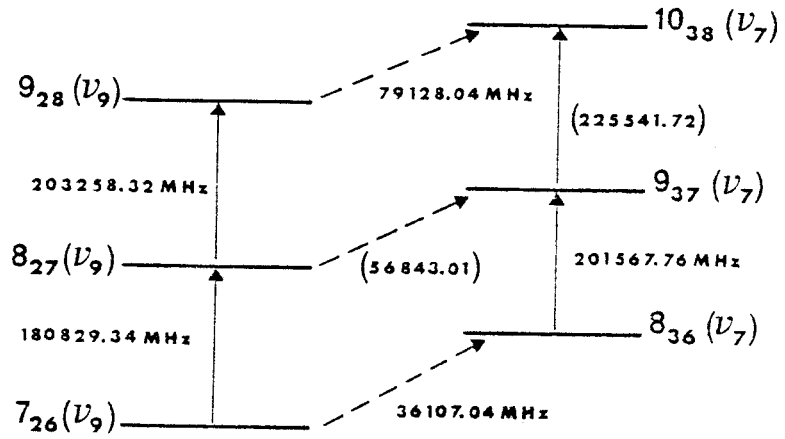
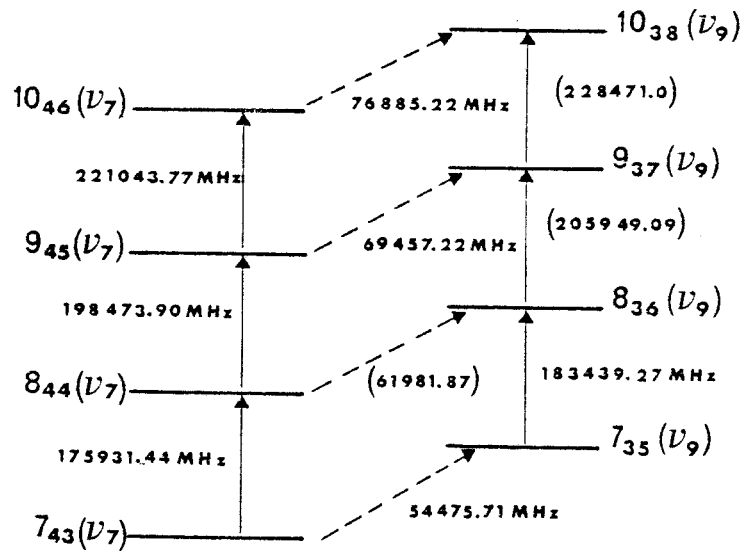


Figure XXVII



b) Molécule D<sup>12</sup>COOH

L'étude de la molécule D<sup>12</sup>COOH est plus succincte puisque nous nous sommes limités à une gamme de fréquences beaucoup plus restreinte (< 160 GHz). Le nombre de transitions Ra mesurées et identifiées est donc beaucoup plus faible et il n'a pas été possible de réaliser une boucle de niveaux d'une façon aussi rigoureuse que pour la molécule H<sup>12</sup>COOH. La seule boucle réalisée est celle de la figure XXVIII dans laquelle aucune des 2 transitions Ra n'a été mesurée. Leur calcul est cependant (au moment de la rédaction de ce mémoire) suffisamment précis pour que l'identification des 2 transitions intervibrationnelles soit hautement probable.

Les 2 transitions intervibrationnelles sont :

$$\begin{array}{ll} 7_{25}(\nu_7) \rightarrow 6_{15}(\nu_9) & f_{\text{mesurée}} = 64427.39 \text{ MHz} \\ 8_{26}(\nu_7) \rightarrow 7_{16}(\nu_9) & f_{\text{mesurée}} = 54930.18 \text{ MHz} \end{array}$$

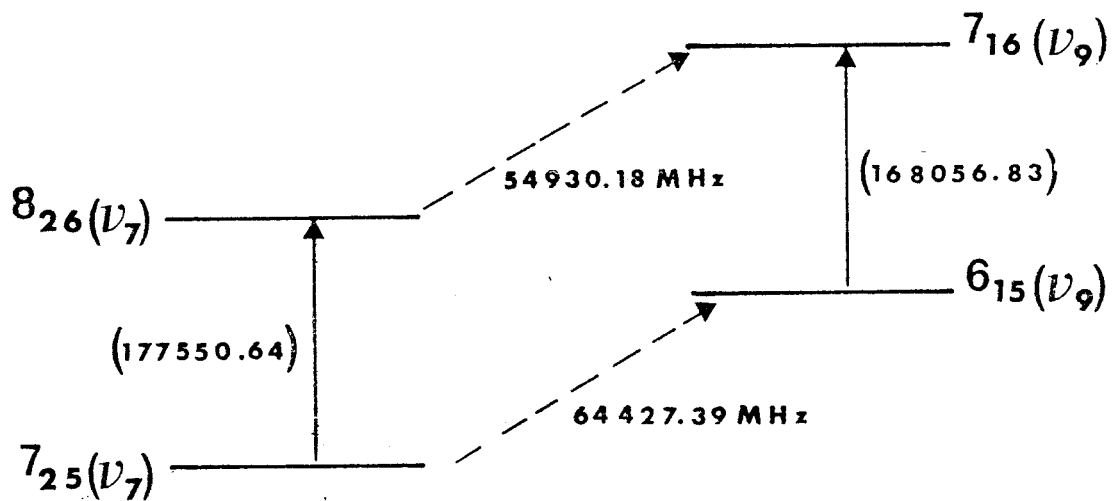


Figure XXVIII :

Molécule D<sup>12</sup>COOH : Transitions intervibrationnelles

## ***Section III***

*étude numérique*

Les méthodes d'analyse et d'identification spectroscopiques, détaillées dans la section II précédente, sont insuffisantes en elles-mêmes pour résoudre le problème de l'identification du spectre microonde des deux vibrations fortement résonnantes. Comme nous l'avons vu, elles n'aboutissent, en effet qu'à l'identification certaine d'un nombre très restreint de mesures. Ces méthodes doivent donc être utilisées en même temps que le calcul numérique du spectre expérimental réalisé à partir du modèle physique dont la théorie est développée dans la section I. En fait, et nous en avons déjà fait la remarque, la reproduction numérique du spectre expérimental, à partir d'un ensemble de paramètres moléculaires introduit sur la base du modèle physique utilisé, est l'une des méthodes d'identification, et cette méthode est indissociable des trois autres.

Notre modèle physique utilise 41 paramètres pour reproduire le spectre microonde des deux vibrations résonnantes étudiées. Leur détermination s'effectue en introduisant un nombre  $m$  d'équations aussi indépendantes que possible (égal aux  $m$  mesures) bien supérieur à 41, et elle relève donc d'un processus d'analyse statistique.

Le premier chapitre de cette section consiste à rappeler et à définir les méthodes numériques, s'appuyant sur les théories statistiques utilisées. Des tests numériques permettant la critique ultérieure des résultats de l'identification spectroscopique et numérique d'une part, et de la qualité du modèle physique utilisé d'autre part, y seront notamment exposés.

Dans le deuxième chapitre, nous détaillons plus particulièrement les programmes informatiques de calcul numérique qui ont été utilisés dans notre étude.

Le troisième chapitre présentera et critiquera l'ensemble des résultats microondes obtenus.

La qualité de notre modèle, ainsi que la précision des paramètres issus de l'étude microonde, sont testés sur la reproduction des 2 bandes de rotation-vibration  $\nu_7$  et  $\nu_9$  de  $\text{H}^{12}\text{COOH}$ . Le résultat de ce travail est comparé à celui obtenu en spectroscopie infra-rouge par J.C. DEROCHE<sup>(62)</sup>. C'est l'objet du chapitre 4.

Le dernier chapitre de cette section résume l'ensemble de notre travail numérique. Il fait notamment l'objet d'une critique du modèle proposé, en s'appuyant sur l'analyse fine de nos résultats, par l'intermédiaire des tests numériques définis au chapitre 1.

# chapitre 1

## METHODE DU CALCUL NUMERIQUE

Dans le problème présent, le nombre élevé des paramètres du modèle rend difficile la solution qui consiste à traiter le spectre mesuré par un processus prétendant aboutir à une détermination de l'ensemble des constantes physiques. Les causes de cette difficulté sont de deux sortes : une cause matérielle (capacité en mémoire des ordinateurs et temps de calcul), et une cause plus numérique (nombre élevé de paramètres d'ordres de grandeurs très différents). Il n'est malheureusement pas possible, dans notre cas, de décomposer notre problème en effets physiques différents que l'on peut traiter séparément, contrairement à ce qui est parfois réalisé<sup>(99)</sup> dans un but évident de simplification.

Heureusement l'analyse numérique révélera ultérieurement qu'un nombre plus faible (en fait 29) de paramètres est suffisant pour reproduire d'une façon optimale le spectre microonde identifié ce qui simplifie sensiblement le problème évoqué. Mais néanmoins des difficultés subsisteront, qui ne permettront pas de tirer le maximum des propriétés statistiques des procédures d'optimisation des paramètres à partir des données expérimentales, et des tests et indicateurs statistiques couramment utilisés et qui font l'objet des développements qui suivent.

### 1.1 CONDITIONS D'UTILISATION DE LA METHODE STATISTIQUE DES MOINDRES CARRÉS

L'optimisation des paramètres est effectuée par la méthode statistique des moindres carrés qui est utilisée d'une façon quasi-universelle dans les problèmes de cette nature. Il importe de rappeler les hypothèses de base sur lesquelles repose son utilisation, car l'expérience montre que bon nombre de difficultés rencontrées dans son emploi résultent souvent du non respect ou (et ?) de la méconnaissance de ces hypothèses.



La procédure d'optimisation par moindres carrés est celle qui fournira les paramètres de variance minimum qui seront des fonctions linéaires non biaisées des mesures. Pour réaliser cette condition le problème à traiter doit vérifier les propriétés détaillées ci-après.

#### 1.1.1. Le modèle théorique est parfait

Il y a là un problème délicat car on peut évidemment postuler a priori que le modèle théorique est parfait, et d'ailleurs les études numériques sont chargées d'en tester la qualité. On peut toutefois, en partie, contourner le problème en remarquant que la procédure d'optimisation obéit rigoureusement aux lois statistiques si le modèle est parfait. Au cas où l'étude numérique révélerait une anomalie dans les résultats obtenus, cela pourrait être un premier argument pour la critique du modèle.

#### 1.1.2. Le modèle est linéaire ou linéarisable par rapport aux paramètres à optimiser

Cette condition est vérifiée pour les problèmes de rotation, de distorsion centrifuge, et de résonance ro-vibrationnelle, comme l'indique la forme des expressions du tableau 4 de la section I.

#### 1.1.3. Les erreurs de mesures sont parfaitement aléatoires

Cela suppose, au niveau de la mesure, que toutes les erreurs systématiques ont été détectées et corrigées. Du point de vue statistique, cette propriété se manifeste de la façon suivante : chaque mesure  $F_i$  est affectée d'une erreur  $\varepsilon_i$  qui est un des éléments d'une population imaginaire d'erreurs dont la fréquence d'apparition serait décrite par  $\phi_i(\varepsilon_i)$  si la mesure pouvait être répétée un grand nombre de fois. Si les erreurs sont purement aléatoires, chaque population doit être de moyenne nulle ( $\sum_i \varepsilon_i = 0$ ). Du point de vue pratique, nous sommes évidemment obligés de supposer que cette condition est vérifiée puisqu'il est hors de question d'effectuer un grand nombre de fois la même mesure.

#### 1.1.4. La variance des mesures est un nombre fini

Chaque population doit être caractérisée par une variance  $\sigma_i^2 = \sum_1 (\varepsilon_i^2)$  finie. L'expérience des études microondes antérieures montre que cette condition est toujours vérifiée. Les variances des diverses populations d'erreurs différentes ne doivent pas nécessairement être égales (c'est heureux car elles ne le sont effectivement pas). Mais alors, dans ce cas, leur rapport relatif doit être connu afin d'introduire un coefficient de pondération statistique sur la mesure.

Le traitement par moindres carrés de problèmes à erreurs corrélées est statistiquement possible. Cependant, dans un but de simplification, nous émettrons l'hypothèse que nos mesures sont indépendantes .

D'un point de vue strictement mathématique, la méthode des moindres carrés n'exige pas que les populations d'erreurs obéissent à une loi de distribution particulière. Le même souci de simplification dans le choix des tests d'analyse numérique nous a amené à supposer une répartition selon la loi normale de GAUSS (ce qui correspond d'ailleurs physiquement au choix le plus généralement admis).

### 1.2 RAPPEL DE LA METHODE DES MOINDRES CARRES

#### 1.2.1. Principe général

Nous exposerons, tout d'abord, le principe général de cette méthode dans le cas où, les conditions de mesures étant de nature identique, il n'est pas nécessaire d'introduire de pondération statistique.

Le phénomène étudié est décrit par un modèle linéaire à  $p$  paramètres  $x_j$ . On dispose d'un échantillon de  $m$  mesures  $F_i$  entachées chacune d'une erreur aléatoire  $\varepsilon_i$  inconnue.

Le problème peut ainsi être représenté par un système de  $m$  équations à  $p$  inconnues ( $m > p$ ) :  $F_i = f_i(x_1 \dots x_p)$ , qui n'a pas de solution exacte. Il subsiste donc  $m$  résidus  $(r_1 \dots r_m)$  :

$$r_i = F_i - f_i(x_1 \dots x_p) \quad [1.2.1]$$

Le principe de la méthode des moindres carrés consiste à trouver l'ensemble  $(x_1 \dots x_p)$  tel que la somme des carrés des résidus  $(\sum_{i=1}^m r_i^2)$  soit minimale. Pratiquement, on part d'une solution approchée  $(x_1^0, \dots, x_p^0)$ . L'équation [1.2.1] peut alors être décrite à l'aide d'un développement de TAYLOR :

$$r_i = F_i - f_i(x_1^0 \dots x_p^0) - \sum_{j=1}^p \left[ \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right]_0 (x_j - x_j^0) \quad [1.2.2]$$

Le système des  $m$  équations [1.2.2] peut se mettre sous la forme matricielle équivalente :  $r = a - Ad$  [1.2.3]

$$\begin{aligned} r^T &= (r_1 \dots r_m) \\ a^T &= (F_1 - f_1^0, \dots, F_m - f_m^0) \\ d^T &= (x_1 - x_1^0, \dots, x_p - x_p^0) \end{aligned}$$

Le symbole "T" signifie "transposée"

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

Cette matrice porte le nom de matrice jacobienne.

Dans ces conditions, le principe de la méthode des moindres carrés revient à rendre minimal le nombre :

$$V = r^T r = (a^T - d^T A^T)(a - Ad) \quad [1.2.4]$$

On montre que c'est équivalent à résoudre le système matriciel

$$A^T A d = A^T a \quad [1.2.5]$$

$A^T A = N$  est la matrice normale du problème. Elle est symétrique et définie positive.

Le système [1.2.1] admet une solution unique si le déterminant de N n'est pas nul. A partir des nouvelles valeurs obtenues pour  $(x_1 \dots x_p)$ , il est possible de recommencer le processus jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit satisfait.

### 1.2.2 Cas particulier des populations d'erreurs différentes

Dans le cas où les mesures sont réalisées selon des procédés différents, les variances  $\sigma_i^2$  des diverses populations ont des valeurs différentes. Le principe de la méthode générale est valable à condition de rendre minimal la somme pondérée des résidus  $\sum_{i=1}^m p_i r_i^2$ .

Le terme  $p_i$  ainsi introduit représente le poids statistique affecté à la mesure  $F_i$ . Dans le cas d'une statistique de GAUSS,  $p_i$  est proportionnel à l'inverse du carré de l'incertitude de mesure  $\Delta F_i$ . Quand les mesures sont d'égale précision, le poids affecté à chacune d'elles vaut l'unité, de sorte que la somme des poids est égale au nombre de mesures  $m$ . Quand les poids sont différents, cette propriété doit être conservée, et il convient alors de définir chaque poids par une relation qui peut être :

$$p_i = \frac{m}{\sum_{i=1}^m \left(\frac{1}{\Delta F_i}\right)^2} \times \frac{1}{(\Delta F_i)^2} \quad [1.2.6]$$

L'ensemble des  $m$  poids  $p_i$  peut se présenter sous la forme de la matrice poids  $P$ . La relation matricielle [1.2.5] est encore applicable à condition de pondérer les définitions des matrices  $A$ ,  $N$ ,  $a$  qui deviennent :

$$\begin{aligned} A' &= \sqrt{P} A \\ a' &= \sqrt{P} a \\ N' &= A^T P A \end{aligned} \quad [1.2.7]$$

## 1.3 TESTS D'APPRECIATION DE LA QUALITE DES RESULTATS OBTENUS

A la procédure générale, pondérée ou non, que nous venons de décrire, il est nécessaire d'associer un certain nombre de tests permettant de détecter d'éventuelles anomalies pouvant survenir dans le calcul des paramètres  $(x_1 \dots x_p)$ ,

afin d'apprécier la qualité des données introduites, et en fin de compte de critiquer le modèle physique utilisé.

### 1.3.1. Variance des mesures

Après le calcul des paramètres  $(x_1 \dots x_p)$  réalisé par la résolution du système [1.2.5] , on forme le vecteur résidu calculé  $r$  selon [1.2.3]

La variance  $\sigma^2$  des mesures est un nombre défini par la quantité

$$\sigma^2 = \frac{r^T r}{m-p} \quad [1.3.1]$$

Le calcul de la variance des mesures est un test couramment utilisé et qui a une double utilité :

. En observant soigneusement l'ordre de grandeur des composantes du vecteur résidu calculé  $r$ , il est possible de détecter celles des mesures  $F_i$  qui sont en désaccord avec le modèle utilisé.

. Le critère de convergence du processus itératif de la méthode des moindres carrés est classiquement défini à partir de la variance. On définit l'écart type  $\sigma = \sqrt{\sigma^2}$ . Le critère de convergence est que cet écart-type soit de l'ordre de grandeur de la précision expérimentale des mesures.

Il s'agit là d'un moyen commode permettant une appréciation globale, sans doute pas très fine, mais rapide, de l'adaptation du modèle à reproduire les données expérimentales.

Dans le cas où la pondération est nécessaire, le test est identique à condition de définir une variance pondérée, (et un écart-type pondéré)

$$\sigma'^2 = \frac{r^T Pr}{m-p} \quad [1.3.2]$$

### 1.3.2 Matrice de variance-covariance des paramètres

La matrice de variance-covariance de l'estimation des paramètres obtenus à l'issue du processus itératif est définie par la relation :

$$B = \sigma^2 N^{-1} \quad [1.3.3]$$

Cette matrice possède trois applications importantes :

a) L'écart-type  $\Delta x_k$  (et donc la précision) sur le paramètre  $x_k$  est égal à  $\sqrt{B_{kk}}$  en absence de corrélation

b) Cette matrice est à l'origine de la définition de la matrice de variance-covariance des données :  $\theta = A^T B A$  [1.3.4]

On obtient alors l'écart-type  $\Delta F_i$  (ou précision) sur le calcul des fréquences :

$$\Delta F_i = \sqrt{\theta_{ii}}$$

c) La matrice B normalisée porte le nom de matrice de corrélation C. Cette matrice de corrélation a une importance toute particulière. Les éléments  $C_{kl}$  sont définies par :

$$C_{kl} = \frac{B_{kl}}{B_{kk}^{1/2} B_{ll}^{1/2}} \quad [1.3.5]$$

Cet élément mesure le degré de corrélation statistique existant entre deux paramètres  $x_k$  et  $x_l$  de la façon suivante. Si le déterminant de la matrice normale N est voisin de zéro, le système est qualifié de "mal conditionné". L'un des termes  $C_{kl}$  est alors très voisin de l'unité. Les deux paramètres  $x_k$  et  $x_l$  sont dits fortement corrélés et leur évaluation simultanée est très délicate.

La présence de corrélations fortes révèle soit un échantillon de mesures inadapté au système de paramètres à déterminer, soit un modèle théorique inadéquat.

L'ambiguïté ne peut être levée par le seul examen des coefficients  $C_{kl}$ . Une méthode commode de lever cette ambiguïté a été étudiée par LEES<sup>(100)</sup>. Elle consiste à observer les valeurs propres et les composantes des vecteurs propres de la matrice de corrélation. Une corrélation se manifeste par une ou plusieurs valeurs propres petites car on démontre que le système se résout dans des conditions d'autant meilleures que le rapport de la plus grande à la plus petite valeur propre est petit. Une corrélation dont l'origine est une théorie inadéquate (dépendance linéaire entre paramètres) se manifestera par l'existence de composantes de vecteurs nulles (ou proches de la valeur numérique des erreurs d'arrondi). Tandis que l'absence de très petites valeurs parmi ces composantes révèle une pauvreté dans l'échantillon des données.

S'il y a lieu de pondérer les données, l'ensemble de ces propriétés se conserve en remplaçant  $N$ ,  $A$  et  $\sigma^2$  par  $N'$ ,  $A'$  et  $\sigma'^2$  des relations [1.2.7] et [1.3.2]

### 1.3.3 Test du terme additionnel

Dans un modèle faisant appel à un nombre élevé de paramètres, il est également malaisé de confirmer que l'ensemble d'entre eux participe de façon significative à la reproduction des mesures. Le test du terme additionnel permet de juger, sur la base d'arguments statistiques, l'amélioration apportée à cette reproduction lorsqu'on ajoute un paramètre supplémentaire au modèle.

La variance  $\sigma^2$  d'un système peut être décrite, d'une façon quasi équivalente, par le terme  $\chi^2$  suivant :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{|F_i^c - F_i^o|^2}{p_i} \quad [1.3.6]$$

$F_i^c$  = valeur calculée de la  $i^{\text{ème}}$  mesure

$F_i^o$  = valeur observée de la  $i^{\text{ème}}$  mesure

$p_i$  est son poids statistique

Lorsque  $p_i = 1$ ,  $\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_i |F_i^c - F_i^o|^2 = \sigma^2$

Si on appelle  $m$  le nombre de mesures,  $p$  le nombre de paramètres du modèle initial, et  $p+1$  le nombre de paramètres du modèle dont la validité est discutée, on définit l'expression

$$F(\chi) = \frac{\chi^2(p+1) - \chi^2(p)}{\chi^2(p)} \quad (m - p) \quad [1.3.7]$$

Plus la valeur de  $F(\chi)$  est élevée et mieux le modèle utilisant  $p+1$  paramètres est amélioré par rapport à celui correspondant aux  $p$  paramètres. Cette fonction  $F(\chi)$  est tabulée en fonction du nombre  $(m-p)$  et pour différents seuils de confiance <sup>(101)</sup>.

#### 1.4 PRESENTATION DES RESULTATS

WATSON<sup>(102)</sup> a démontré que l'existence de corrélations non nulles entre les paramètres issus d'un processus d'optimisation introduit une cause d'incertitude dans le calcul direct du spectre à partir de ces paramètres. Afin d'optimiser au mieux les calculs, il faut utiliser les paramètres  $x_j$  avec toutes les décimales jusqu'à l'ordre  $10^{-1} \Delta x_j$ .

• En accord avec cette remarque, nos résultats seront arrêtés à la décimale compatible avec 10% de leur écart-type.



## chapitre 2

### DESCRIPTION DES PROGRAMMES DE CALCUL NUMERIQUE

Les nombreuses exploitations numériques qu'a nécessité notre travail ont été effectuées à l'aide de 3 programmes informatiques dont nous allons détailler les caractéristiques.

. Un programme permettant le calcul systématique des fréquences des transitions de rotation pure et inter-vibrationnelle de 2 rotateurs déformables couplés par une résonance de Coriolis, à partir d'un jeu de paramètres. Il porte le nom de CALRES.

. Un programme d'exploitation des données microondes permettant le calcul par optimisation des paramètres nécessaires à la reproduction du spectre : il porte le nom de C CORIOLIS 2.

. Un programme d'exploitation des données infrarouges ne permettant le calcul par optimisation que des paramètres des états résonnants : il porte le nom de IR CORIOLIS.

Ces programmes utilisent en commun un certain nombre de procédures de calcul que nous allons détailler dans le 1er paragraphe. Les paragraphes suivants décriront plus particulièrement chacun de ces 3 programmes. Les listings écrits en langage FORTRAN sont renvoyés en annexe.

#### 2.1 PROCEDURES DE CALCUL NUMERIQUE

##### 2.1.1. Diagonalisation d'une matrice carrée

La diagonalisation des matrices de rang élevé comportant un grand nombre d'éléments, à l'aide de la méthode numérique habituelle de JACOBI,

est très longue. Afin de diminuer au maximum la durée du processus de diagonalisation, nous procédons en deux étapes successives.

a) La première étape consiste à rendre tridiagonale la matrice carrée qu'il y a lieu de diagonaliser. Cette opération s'effectue à l'aide d'une procédure de calcul numérique, portant le nom de TRED4, mise au point par C. REINSCH de l'Université de MUNICH. Cette procédure utilise l'algorithme de réduction numérique d'une matrice symétrique quelconque de HOUSEHOLDER<sup>(103)</sup>.

Le listing de TRED4 écrit en langage FORTRAN IV CII est reproduit à l'annexe IX. La signification détaillée des paramètres formels, qui en assure le mode d'emploi, figure en légende de cette annexe.

b) La matrice tridiagonale est ensuite diagonalisée à l'aide d'une deuxième procédure de calcul portant le nom de TQL2. Cette procédure, mise au point par C. REINSCH<sup>(104)</sup>, utilise l'algorithme QL qui est une amélioration à convergence accélérée de l'algorithme QR de RUTISHAUSER<sup>(105)</sup>. A l'issue de TQL2, les valeurs propres et les vecteurs propres qui leur sont associés, sont stockés en mémoire. Le listing, accompagné de la signification des paramètres formels, est reporté à l'annexe X.

### 2.1.2. Calcul des valeurs propres et des vecteurs propres de la matrice hamiltonienne

La procédure de calcul réalisant cette opération fondamentale porte le nom de HMAT. Après avoir été créée, chacune des deux sous matrices  $H^+$  ou  $H^-$  est diagonalisée à l'aide des actions successives de TRED4 et TQL2. L'affectation des valeurs propres à l'état vibrationnel  $\nu_7$  ou  $\nu_9$  est réalisée en considérant l'emplacement de la composante prépondérante des vecteurs propres associés.

Pour chacune de ces deux vibrations, les valeurs propres sont ensuite rangées par ordre de valeurs croissantes. Cet ordre de rangement correspond, pour chacune des deux sous-matrices  $H^+$  et  $H^-$ , à l'ordre croissant des valeurs de  $K_{-1}$ , et l'identification des valeurs propres se fait ainsi sans aucune ambiguïté.

Les coefficients de mélange d'états (qui seront ultérieurement définis) sont ensuite construits à l'aide des composantes des vecteurs propres.

Le listing de HMAT, accompagné du détail des paramètres formels, est reporté à l'annexe XI.

### 2.1.3. Examen des identifications ambiguës dans le cas de niveaux d'énergie quasi-dégénérés

Il peut arriver qu'un doute subsiste quant à l'identification d'un ou de plusieurs niveaux d'énergie. Cette ambiguïté apparaît lorsque deux niveaux ayant quasiment la même valeur énergétique sont presque dégénérés. Ces deux niveaux, appartenant évidemment à chacune des deux vibrations résonnantes, peuvent présenter des coefficients de mélange d'états qui s'inversent. La détection de ces éventuels niveaux fortement résonnants se fait à l'aide d'une procédure s'appelant EXCLUSION, dont le listing est en annexe XII.

Par mesure de prudence, lorsque de tels niveaux sont détectés les transitions qui les connectent sont exclues du processus d'optimisation et traitées numériquement à part.

### 2.1.4. Calcul de la matrice jacobienne

Nous avons rappelé, au chapitre précédent, l'intérêt que joue la matrice A jacobienne dans le processus d'optimisation par moindres carrés des paramètres moléculaires. Les éléments  $A_{j,i}^i = \left( \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right)_0$  sont les dérivées des fréquences calculées des niveaux d'énergie par rapport aux paramètres moléculaires à optimiser. La procédure numérique DERH, dont le listing et le détail des paramètres formels figurent à l'annexe XIII, permet d'en effectuer le calcul. Le principe du calcul de ces éléments est décrit ci-après.

Nous considérons la matrice hamiltonienne  $H(x)$  dépendant des paramètres  $(x_1 \dots x_p)$ . On suppose connaître les valeurs approchées  $x_k^0$  qui seront les valeurs de départ du processus d'optimisation :  $x_k = x_k^0 + \delta x_k$

On pose alors :  $H(x_k) = H(x_k^0) + \delta H$

Au 1er ordre on a évidemment :  $\delta H = \sum_{k=1}^p \frac{\partial H}{\partial x_k} \delta x_k = H^k \delta x_k$

Si on appelle  $\lambda_0$  une valeur propre de  $H(x_k^0)$  et  $V_0$  le vecteur propre, normé à l'unité, associé, la technique des perturbations stationnaires permet de calculer  $\lambda$  à partir de  $\lambda_0$ . Pour cela, on prend  $H(x_k^0)$  comme matrice d'ordre zéro et  $\delta H$  comme opérateur de perturbation. Dans ces conditions on aura :

$$\lambda = \lambda_0 + V_0^T (\delta H) V_0 = \lambda_0 + (V_0^T H^k(x_k^0) V_0) \delta x_k$$

que l'on peut identifier avec  $\lambda = \lambda_0 + \sum_k \frac{\partial \lambda}{\partial x_k} \delta x_k$

L'identification donne l'égalité  $\frac{\partial \lambda}{\partial x_k} = V_0^T H^k(x_k^0) V_0$

Cette expression est d'ailleurs l'une des conséquences du théorème de HELLMANN-FEYNMAN.

Les éléments  $\frac{\partial \lambda}{\partial x_k}$  de la matrice jacobienne sont calculés numériquement à partir du produit matriciel de cette expression, puisque les vecteurs propres  $V_0$  sont conservés en mémoire.

#### 2.1.5. Réalisation numérique de l'optimisation des paramètres

La procédure numérique réalisant l'optimisation des paramètres par la méthode des moindres carrés porte le nom de CORREL. Cette procédure permet, en outre, l'étude statistique nécessaire à la critique du modèle physique utilisé. Pour cela, la matrice de corrélation est calculée, ainsi que ses valeurs propres et vecteurs propres, après diagonalisation. Un test d'éjection permet, en outre, d'interrompre le processus en cas de mauvaise convergence numérique.

Le listing et le détail des paramètres formels de CORREL sont reportés à l'annexe XIV.

### 2.1.6. Inversion d'une matrice carrée

La procédure INVERT, dont le listing est à l'annexe XV, permet l'inversion de toute matrice carrée. Il s'agit d'une procédure classique dont nous ne détaillerons pas le principe.

Les procédures de calcul numérique que nous venons de présenter, sont utilisés dans les 3 programmes qui sont à la base de notre étude spectroscopique. Nous allons présenter chacun de ces trois programmes en insistant surtout sur l'aspect mode d'emploi. Pour chacun d'entre eux, nous définirons avec soin l'ordre d'entrée des données afin d'en faciliter au maximum l'usage.

## 2.2 PROGRAMME DE CALCUL SYSTEMATIQUE CALRES

### 2.2.1. Caractéristiques

Ce programme réalise le calcul systématique d'un spectre de rotation de 2 rotateurs déformables couplés par une interaction de rotation-vibration de type CORIOLIS. Les limites du calcul sont :

- la valeur du nombre quantique J
- Une gamme de fréquences bornée par une valeur minimale et une valeur maximale.

Pour chaque valeur du nombre quantique J définissant le calcul, les transitions sont calculées et rangées en familles selon l'ordre suivant :  $Q_a$ ,  $Q_b$ ,  $R_a$ ,  $R_b$  et  $P_b$ , intervibrationnelles de branche Q, intervibrationnelles de branches R et P.

### 2.2.2. Entrée des données

Afin d'en permettre l'utilisation dans les meilleures conditions possibles de facilité, nous explicitons la signification des symboles des données, ainsi que leur ordre d'entrée.

NV7, NV9 : Codage des états  $v_7$  et  $v_9$

BIMP : Booléen commandant l'impression de la valeur des deux composantes les plus grandes des vecteurs propres de la matrice hamiltonienne, ainsi que leur position.

X(I) : Tableau de 42 éléments constitué de l'ensemble des paramètres moléculaires dans l'ordre d'entrée suivant :

- les 15 paramètres de rotation et de distorsion centrifuge de  $\nu_7$  puis ceux de  $\nu_9$ .
- les paramètres de couplage :  $(\omega_9 - \omega_7)$ ,  $G_b$ ,  $G_a$ ,  $F_{ac}$ ,  $F_{bc}$ ,  $L_{cb}$ ,  $L_{bc}$ ,  $L_{ac}$ ,  $L_{ca}$ ,  $M_{abc}$  et  $N_{abc}$
- $X(42) = 0$

NJ : Nombre des valeurs de J

MJ(I) : Tableau de NJ éléments constitué des valeurs effectives du nombre quantique J des niveaux d'énergie à calculer

FI, FS : fréquences limitées inférieures et supérieures des transitions à calculer

Le listing reproduit à l'annexe XVI est écrit en langage FORTRAN de base adapté au mini ordinateur MINI 6 CII.

## 2.3 PROGRAMME D'EXPLOITATION NUMERIQUE DES DONNEES MICROONDES : C CORIOLIS 2

### 2.3.1. Caractéristiques

C CORIOLIS 2 est un programme d'optimisation, par la méthode des moindres carrés, des paramètres moléculaires de deux rotateurs déformables couplés par une interaction de rotation-vibration de type CORIOLIS. Le modèle moléculaire utilisé est conforme à celui développé dans la section I, et le programme est donc adapté à l'étude des molécules de symétrie Cs. Les caractéristiques particulières de C CORIOLIS 2 sont mises en évidence dans la description suivante des étapes du calcul.

a) Pour chaque valeur du nombre quantique J des données microondes, on crée une boucle de calcul numérique appelée "boucle J". A l'intérieur de cette boucle, les 2 calculs fondamentaux suivants sont effectués :

. l'ensemble des niveaux d'énergie est calculé et stocké en mémoire à l'aide de la procédure HMAT. Ainsi qu'il l'a été défini dans la description de HMAT, les niveaux calculés sont accompagnés de leurs vecteurs propres et des coefficients de mélange d'états.

. les éléments de la matrice jacobienne correspondant à chacun de ces niveaux sont calculés et stockés en mémoire à l'aide de la procédure DERH.

b) A la suite des boucles J successives les fréquences des transitions microondes des données observées sont calculées et imprimées, accompagnées de leurs variances statistiques.

c) Les paramètres sont ajustés au spectre expérimental à l'aide de la procédure d'optimisation CORREL. Nous avons vu que cette procédure calcule également les éléments de la matrice de corrélation, ainsi que les valeurs propres et vecteurs propres, de façon à pouvoir effectuer les tests statistiques précédemment décrits.

d) Les valeurs des nouveaux paramètres sont imprimées, ainsi que leur variance statistique.

L'ensemble de tout ce processus se reproduit d'une façon itérative autant de fois qu'il est nécessaire pour l'optimisation des paramètres moléculaires.

### 2.3.2. Entrée des données

L'ordre d'entrée des données, ainsi que leur signification, est détaillée dans ce paragraphe. Le listing écrit en FORTRAN IV est à l'annexe XVII.

NMC : Nombre d'itérations

NV7, NV9 : Codage des états  $v_7$  et  $v_9$

BIMP : Booléen commandant l'impression de la valeur des 2 composantes prépondérantes des vecteurs propres de la matrice hamiltonienne, ainsi que leur position.

KOD : Entier permettant ou interdisant la diagonalisation de la matrice de corrélation

X(I) : Tableau de 42 éléments contenant les paramètres moléculaires rangés dans le même ordre que dans le programme CALRES

BT(I) : Tableau de 42 éléments booléens permettant ou interdisant l'optimisation des paramètres par le processus des moindres carrés

NT : Nombre de transitions

Entrée des transitions microondes observées dont les fréquences sont rangées dans le tableau FM(I) à NT éléments.

## 2.4 PROGRAMME D'EXPLOITATIONS NUMERIQUES DES DONNES INFRAROUGES IR CORIOLIS

### 2.4.1. Caractéristiques

Ce programme est très ressemblant à C CORIOLIS 2. Il est toutefois adapté à l'exploitation des transitions de rotation-vibration des bandes froides infrarouges. Dans ces conditions il est nécessaire de calculer les niveaux d'énergie de l'état fondamental. Ceci s'effectue à l'aide de la procédure HGROUND, par l'intermédiaire des paramètres de l'état fondamental qui restent fixés à leur valeur d'origine, et sont donc exclus du processus d'optimisation.

Il est possible, en outre, d'introduire en même temps des données infrarouges et microondes. Il convient alors de pondérer ces données afin de rendre possible les tests statistiques de critique du modèle physique.

### 2.4.2. Entrée des données

La signification des données est identique à celle de C CORIOLIS 2. Nous nous contenterons donc d'indiquer l'ordre d'entrée de ces données, en n'explicitant que ce qui est spécifique à IR CORIOLIS. L'ordre d'entrée est le suivant :

NMC, NV7, NV9, BIMP, KOD

JG : Valeur maximale du nombre quantique J des niveaux de l'état fondamental

X(I) : Les 42 premiers paramètres sont ceux de CALRES et C CORIOLIS 2. Les 15 paramètres suivants de ce tableau sont ceux de rotation et de distorsion centrifuge de l'état fondamental.

BT(I), NT

Entrée des données infrarouges (et éventuellement microondes) dont les fréquences et les poids statistiques sont rangées respectivement dans les tableaux FM(I) et POND(I) à NT éléments.

Le listing de ce programme, écrit en langage FORTRAN IV, est en annexe XVIII.



## chapitre 3

### ETUDE NUMERIQUE MICROONDE DES ETATS $\nu_7$ ET $\nu_9$ DES MOLECULES $H^{12}COOH$ ET $D^{12}COOH$

Si on se place dans le contexte chronologique de notre travail, les toutes premières études numériques ont été réalisées en deux phases successives.

Dans la phase de démarrage, le modèle moléculaire, d'abord mis au point par C. SAMSON<sup>(69)</sup> puis amélioré lors de notre thèse de 3ème cycle<sup>(34)</sup>, était relativement rudimentaire. Il n'utilisait, en effet, que les 6 paramètres de rotation pure des deux états couplés ainsi que les paramètres de couplage  $\omega_9 - \omega_7$ ,  $G_a$ ,  $G_b$ ,  $F_{ac}$  et  $F_{bc}$ . Un tel modèle ne pouvait évidemment prétendre reproduire les transitions de haute valeur de  $J$  et  $K_{-1}$  fortement dépendantes de la distorsion centrifuge, ni celles fortement affectées par la résonance de Coriolis. C'est la raison pour laquelle, pour chacune des 2 molécules  $H^{12}COOH$  et  $D^{12}COOH$ , le spectre identifié et reproduit avec des écarts types respectifs de 3.5 MHz et 19 MHz n'était constitué que des premières branches  $R_a$  de  $J$  et  $K_{-1}$  faibles ( $J < 6$  et  $K_{-1} < 4$ ), ainsi que de quelques  $Q_a$  et  $Q_b$  de  $K_{-1} = 0$  et 1.

Dans la deuxième phase, le modèle précédent a été amélioré par l'introduction des paramètres quartiques de distorsion centrifuge. L'ensemble du travail d'identification a alors été poursuivi et l'étude numérique a abouti aux résultats publiés dans un article au Journal of Molecular Spectroscopy<sup>(85)</sup> auquel le lecteur pourra se référer. Ces résultats montrent clairement que le nouveau modèle a permis de franchir une étape importante dans le travail de prospection spectroscopique, en permettant l'identification et la prise en compte de transitions affectées par la distorsion centrifuge, de valeurs de  $J$  et  $K_{-1}$  sensiblement plus élevées.

Cependant, les vaines tentatives d'identification numérique ensuite entreprises sur un spectre résiduel toujours notablement dense, ont vite révélé

les limites de ce nouveau modèle. Il apparaît alors évident que les transitions les plus perturbées par la résonance demeuraient réfractaires à toute tentative numérique d'identification. C'est la motivation apportée par cette constatation qui a servi de moteur au travail théorique et numérique de développement des termes de couplage ayant abouti au modèle élaboré que nous présentons dans ce mémoire.

A l'issue du travail d'identification détaillé au chapitre 5 de la section II, nous possédons, pour chacune des 2 molécules  $H^{12}COOH$  et  $D^{12}COOH$ , un ensemble sérieux de données de départ permettant d'envisager le démarrage de l'étude numérique de l'optimisation de leurs paramètres moléculaires à l'aide de ce nouveau modèle. Ces données de départ sont contenues dans les tableaux 19, 20, 21, 22 et 23 auxquels il faut ajouter, pour  $D^{12}COOH$ , les 2 transitions intervibrationnelles de la figure XXVIII.

L'étude complète, dont les résultats font l'objet de ce chapitre, a toutefois nécessité la résolution d'une difficulté supplémentaire. La convergence saine des itérations numériques successives nécessite que tous les paramètres à optimiser soient déterminables, et ceci n'est envisageable que dans la mesure où l'on dispose d'un échantillon suffisamment varié de transitions très sensibles à la résonance, donc fortement perturbées. Il a donc fallu définir une méthode de recherche des zones de fortes résonances, ainsi qu'un critère permettant d'apprécier cette résonance.

La description de cette méthode fait l'objet du 1er paragraphe de ce chapitre. L'ensemble de tous les résultats obtenus pour les 2 molécules est détaillé dans les deux paragraphes suivants.

### 3.1 RECHERCHE DES TRANSITIONS FORTEMENT PERTURBEES PAR LA RESONANCE

#### 3.1.1. Coefficients de mélange d'états

La relation [2.1.3] de la section I traduit de quelle façon un état propre de chacune des sous matrices  $H^+$  ou  $H^-$  du bloc de résonance s'exprime en fonction des vecteurs de la base des états non symétrisée avant la réduction de WANG. Plus précisément, cette relation exprime de quelle façon un niveau d'énergie est le résultat d'un mélange des états propres des 2 rotateurs non symétrisés couplés par la résonance.

On appelle coefficients de mélanges d'états les coefficients :

$$\Gamma = \sum_k \sum_v (Ck^v)^2$$

Le calcul systématique de ces coefficients  $\Gamma$ , au fur et à mesure des itérations successives d'optimisation des paramètres, permet de prévoir, et donc de rechercher, les zones de forte résonance dans le diagramme des niveaux d'énergie. Ces coefficients sont calculés dans la procédure HMAT de calcul des niveaux d'énergie, à partir des valeurs des composantes  $Ck^v$  des vecteurs propres stockées en mémoire après application des procédures numériques TRED4 et TQL2 décrites dans le 2ème chapitre. Nous avons tracé pour chacun des états  $v_7$  et  $v_9$  des 2 molécules étudiées, les courbes d'évolution de ces coefficients en fonction de  $J$ , pour les valeurs de  $K_{-1} = 0$  à 5 qui sont les plus utiles en spectroscopie microonde. Les réseaux de courbes sont reproduits aux figures XXIX et XXX pour  $H^{12}COOH$  et aux figures XXXI et XXXII pour  $D^{12}COOH$ .

Avant d'examiner l'utilité de ces réseaux de courbes, il convient de faire un certain nombre de remarques.

Le spectre expérimental, plus riche et varié pour  $H^{12}COOH$  que pour  $D^{12}COOH$ , pris en compte dans les itérations numériques, permet un calcul significatif de ces coefficients jusqu'à une valeur approximative de  $J = 35$  pour  $H^{12}COOH$ , mais seulement de  $J = 25$  pour  $D^{12}COOH$ .

Quelques coefficients atteignent une valeur supérieure à 50%, ce qui traduit, dans une certaine mesure, l'importance de la résonance. Une telle anomalie pourrait être simplement interprétée en envisageant que les niveaux de la famille considérée de l'état  $v_7$  ayant rattrapés puis légèrement dépassés ceux de l'autre famille de l'état  $v_9$ , la transition correspondante appartient en fait à l'autre état. En d'autres termes, les deux niveaux couplés, quasiment dégénérés, dont les coefficients sont supérieurs à 50%, sont attribués à tort à l'état correspondant. En fait, l'examen soigné de l'évolution des fréquences des niveaux des 2 familles correspondantes montre qu'il n'en est rien. La plupart du temps, l'écart entre les couples de niveaux (de même  $J$ ) de ces 2 familles diminue au fur et à mesure que  $\Gamma$  augmente. Cet écart est minimal lorsque  $\Gamma$  est maximum (et éventuellement supérieur à 50%), puis croît sans qu'il puisse y avoir d'ambiguïté quant à l'attribution des niveaux à l'un ou à l'autre des

Figure XXIX :  $H^{12}COOH$  Etat  $\nu_9$  : Coefficients de mélanges d'états

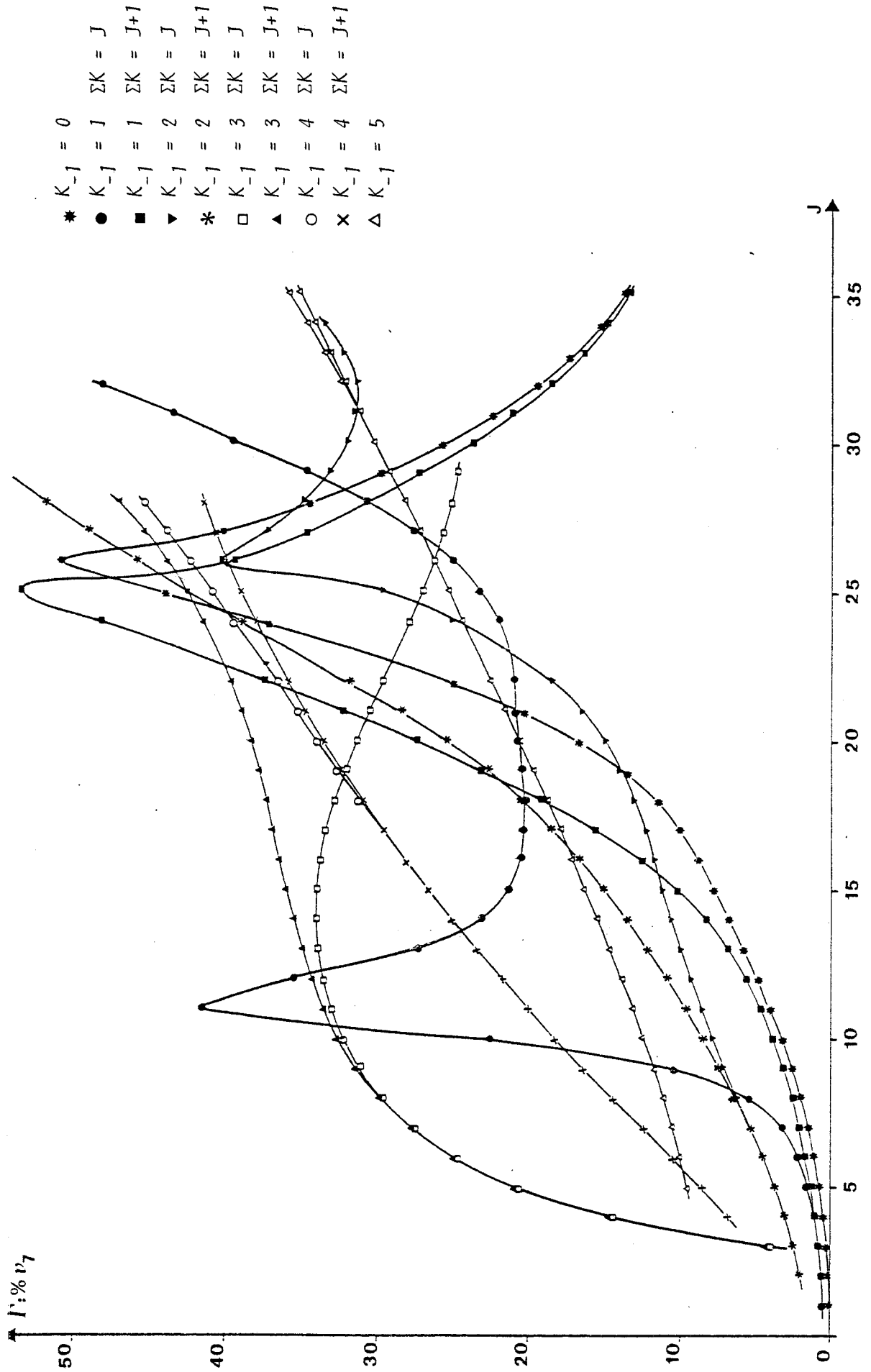
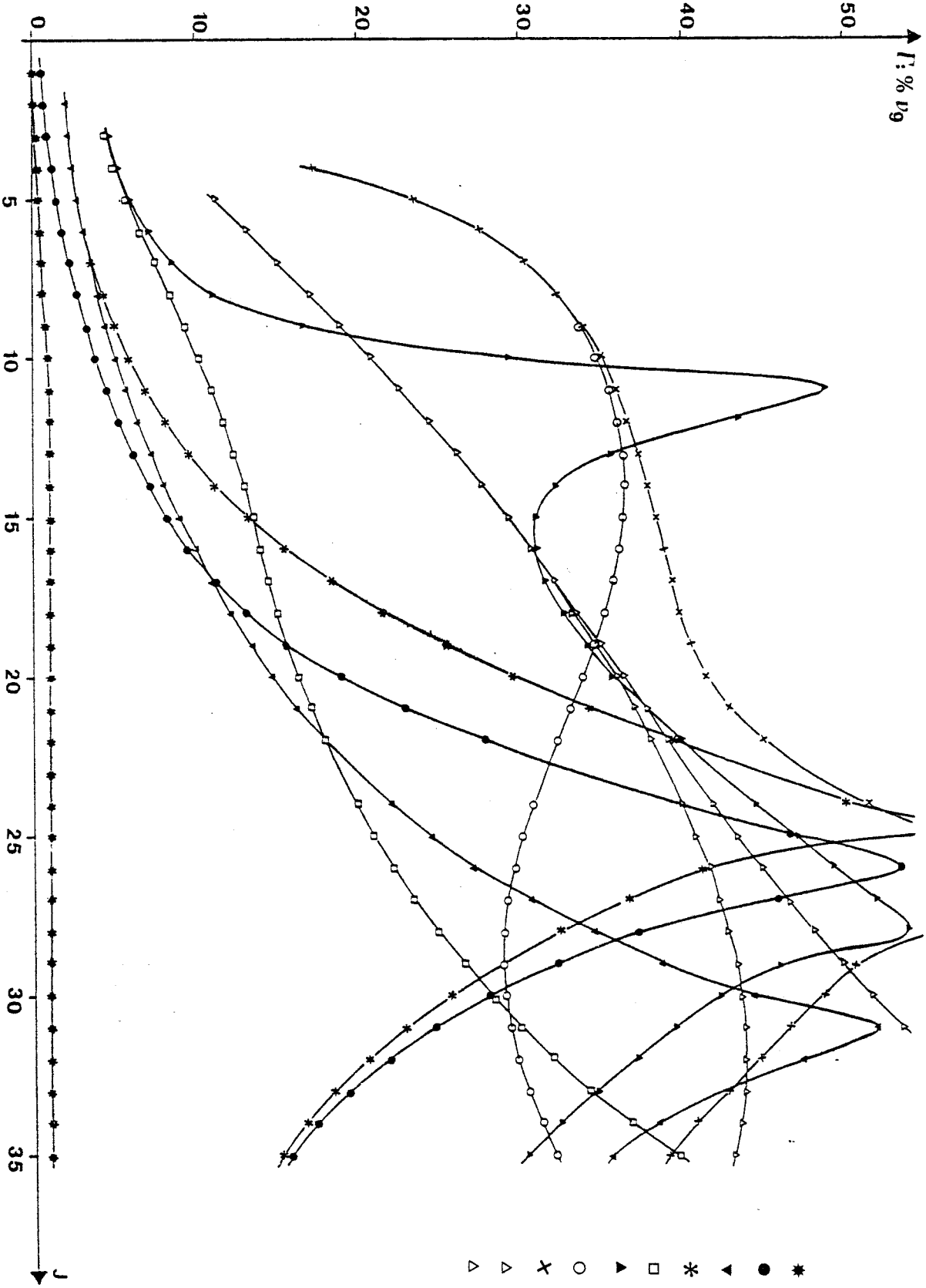


Figure XXX :  $H^{12}COOH$  état  $\nu_7$  : coefficients de mélanges d'états



- \*  $K_{-1} = 0$  et  $K_{-1} = 1$   $\Sigma K = J+1$
- $K_{-1} = 1$   $\Sigma K = J$
- ▼  $K_{-1} = 2$   $\Sigma K = J$
- \*  $K_{-1} = 2$   $\Sigma K = J+1$
- $K_{-1} = 3$   $\Sigma K = J$
- ▲  $K_{-1} = 3$   $\Sigma K = J+1$
- $K_{-1} = 4$   $\Sigma K = J$
- ×  $K_{-1} = 4$   $\Sigma K = J+1$
- △  $K_{-1} = 5$   $\Sigma K = J$
- △  $K_{-1} = 5$   $\Sigma K = J+1$

Figure XXXI :  $D^{12}COOH$  état  $\nu_7$  : coefficients de mélanges d'états

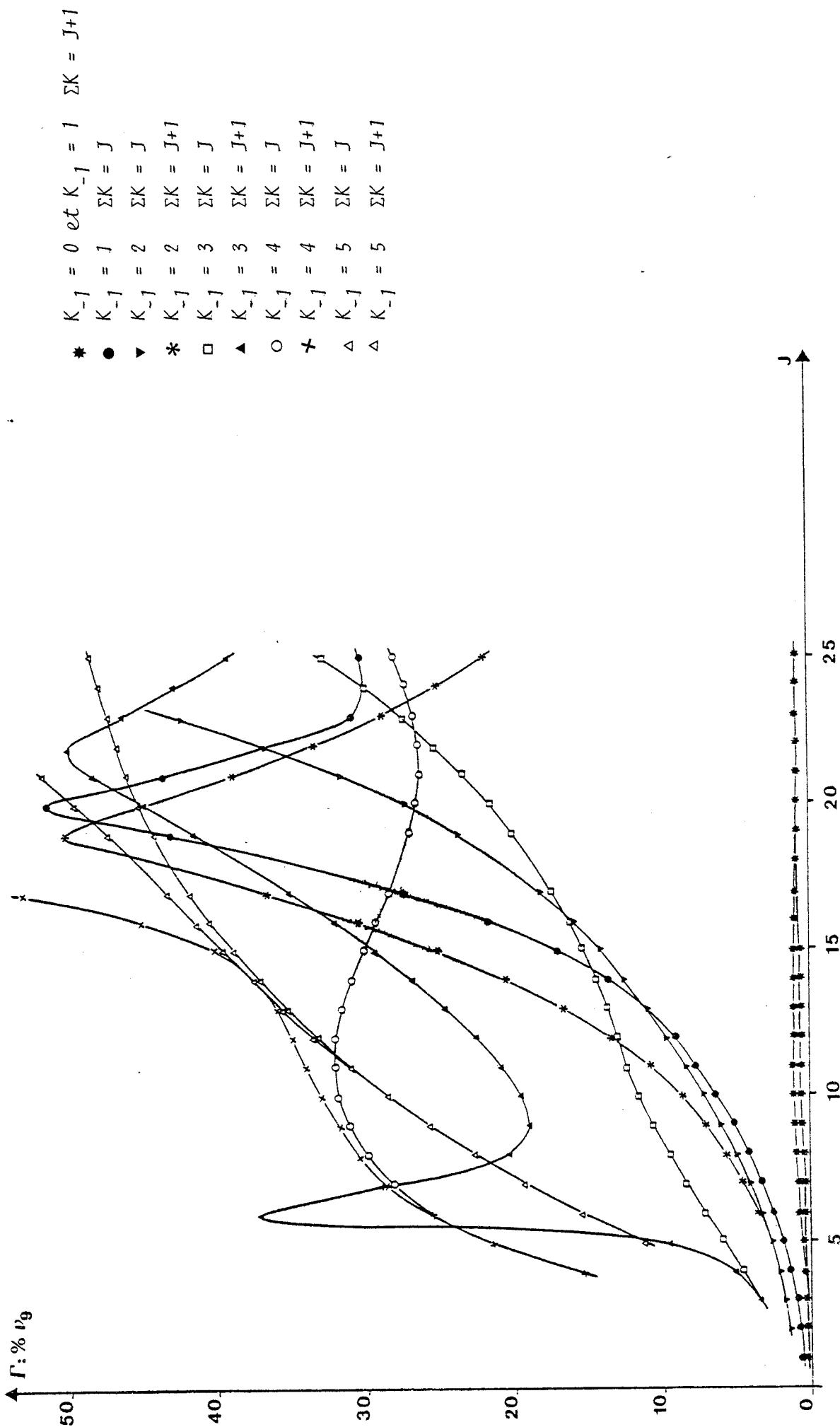
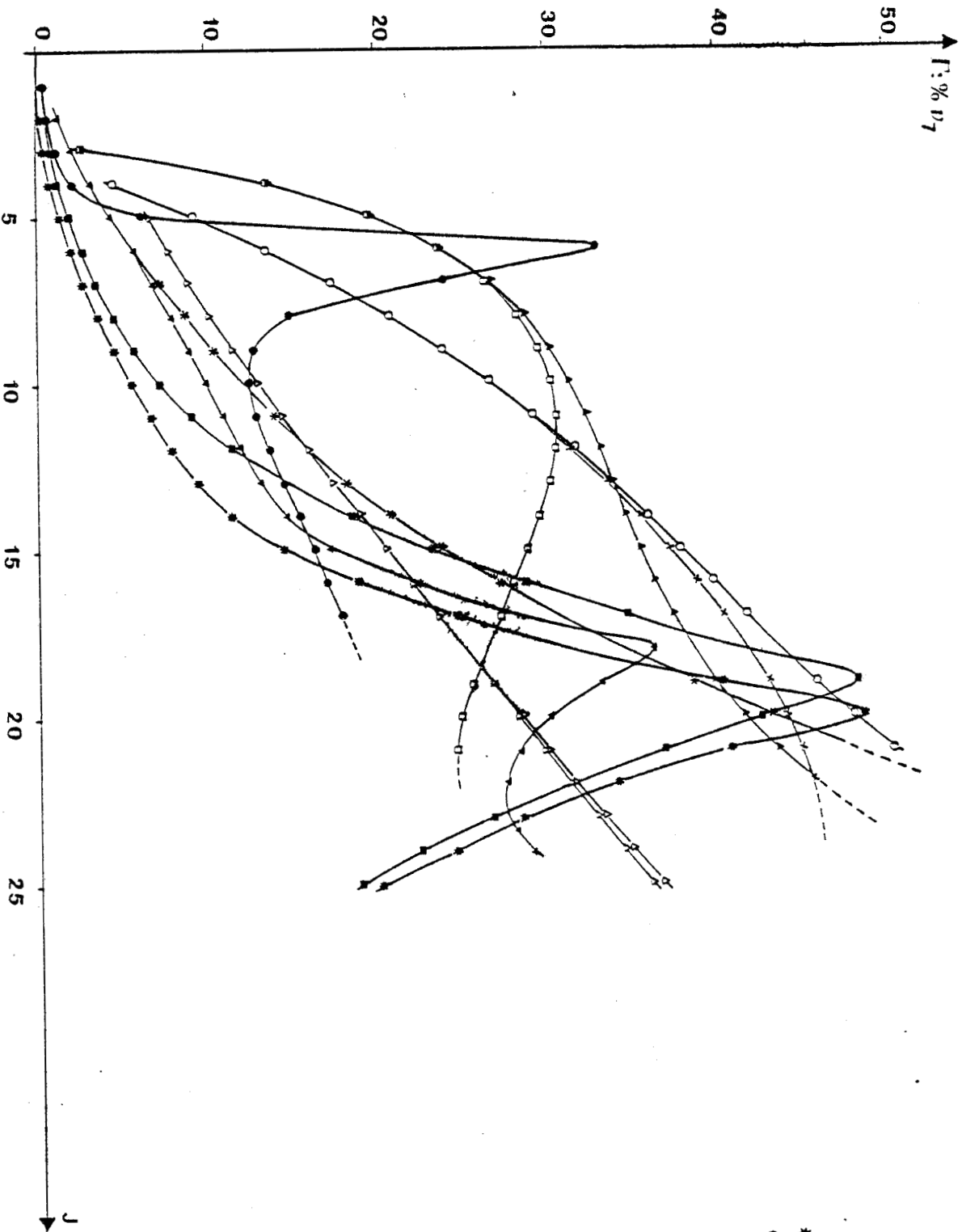


Figure XXXII :  $D^{12}COOH$  état  $\nu_9$  : coefficients de mélanges d'états



- \*  $K_{-1} = 0$   $\Sigma K = J$
- $K_{-1} = 1$   $\Sigma K = J$
- $K_{-1} = 1$   $\Sigma K = J+1$
- ▼  $K_{-1} = 2$   $\Sigma K = J$
- \*  $K_{-1} = 2$   $\Sigma K = J+1$
- $K_{-1} = 3$   $\Sigma K = J$
- ▲  $K_{-1} = 3$   $\Sigma K = J+1$
- $K_{-1} = 4$   $\Sigma K = J$
- ×  $K_{-1} = 4$   $\Sigma K = J+1$
- △  $K_{-1} = 5$

2 états vibrationnels. L'interprétation de cette anomalie reste toutefois délicate. Mais cela pourrait, sans doute, être la conséquence d'incertitudes numériques sur le calcul de ces coefficients, éventuellement amplifiées par l'accumulation des erreurs d'arrondi résultant des très nombreuses boucles numériques nécessaires à la réalisation des algorithmes de tridiagonalisation et de diagonalisation.

Toutefois, certains niveaux sont réellement quasi-dégénérés et leurs coefficients atteignent alors des valeurs de 60 à 70% n'ayant vraiment aucune signification. Ces niveaux, dont l'identification est parfaitement ambiguë, sont détectés par la procédure EXCLUSION déjà décrite, et les transitions qui les connectent ne sont pas prise en compte. Les points correspondants des réseaux de courbes n'ont évidemment pas à être pris en considération.

Ces réseaux de courbes sont un guide précieux pour la recherche des zones de forte résonance. Leur examen attentif permet de tirer les conclusions suivantes.

. La forme des courbes est identique pour chacune des deux molécules. L'évolution de la résonance semble être comparable chez toutes les molécules de symétrie  $C_s$ .

. Les réseaux présentent des sommets plus ou moins aigus atteignant ou approchant la valeur de 50%. Ces sommets précisent les zones de résonance maximale entre les niveaux des 2 états  $\nu_7$  et  $\nu_9$ . La résonance maximale est localisée sur un pic aigu centré sur  $J = 11$  pour  $H^{12}COOH$  et  $J = 6$  pour  $D^{12}COOH$ , ainsi que dans une région de forte densité de sommets de courbes localisée dans une zone de  $J = 25$  à  $30$  pour  $H^{12}COOH$  et de  $J = 18$  à  $22$  pour  $D^{12}COOH$ . Le résultat de cette observation permet d'orienter la recherche de transitions fortement affectées par la résonance puisqu'elle précise la nature des niveaux qui connectent ces transitions. Ainsi, par exemple il semble souhaitable, pour la molécule  $H^{12}COOH$  de chercher à mesurer des transitions connectant les niveaux  $K_{-1} = 1$  ou  $3$  et de  $J$  voisin de  $11$  pour les états respectifs  $\nu_9$  et  $\nu_7$ , ou bien de n'importe quelle valeur de  $K_{-1}$  pour des valeurs de  $J$  voisines de  $25$ .

. La remarque précédente révèle, en outre, que la résonance est plus "forte" pour la molécule  $D^{12}COOH$  (les résultats de l'étude numérique le confirmeront) puisqu'elle se manifeste, d'une façon comparable, pour des valeurs de  $J$  plus faibles d'environ 6 unités.



### 3.1.2. Critère de résonance

La connaissance de la valeur du coefficient de mélange d'états d'un niveau, caractéristique de l'importance de son déplacement en fréquence due à la perturbation, serait suffisante en elle-même si c'était uniquement par l'intermédiaire des niveaux d'énergie que s'effectuerait l'optimisation numérique des paramètres. C'est d'ailleurs effectivement le cas en spectroscopie de bandes infrarouges où ce sont les fréquences des niveaux d'énergie qui sont introduits comme données à partir desquelles s'effectuent les itérations numériques par moindres carrés. En spectroscopie microonde, ce sont les fréquences des transitions de rotation pure qui servent de données et l'examen des seules valeurs des coefficients de mélange d'états ne suffit plus à caractériser l'importance de la perturbation que subit la fréquence de la transition observée. Les fréquences des niveaux connectés par chaque raie sont déplacés d'une valeur inégale plus ou moins importante. Pour que la fréquence de la transition soit particulièrement sensible aux paramètres de couplage, condition nécessaire à leur bonne optimisation, il est nécessaire que chacun des 2 niveaux présente une différence dans la perturbation qu'il subit.

Cette remarque est à la base de la définition d'un critère de résonance utilisable en spectroscopie microonde. Une transition sera dite fortement résonnante, donc fortement décalée en fréquence par rapport à la transition correspondante d'un rotateur déformable classique, si les deux conditions suivantes sont remplies :

- . le niveau le plus perturbé possède un coefficient de mélanges d'états atteignant au moins 20%.
- . la différence des coefficients de chacun des 2 niveaux de la transition atteint au moins 5%.

Ces deux valeurs numériques, sur lesquelles repose ce critère, ont été déterminées empiriquement afin d'être en accord satisfaisant avec les résultats de l'étude numérique présentés à la fin de ce chapitre.

En appliquant ce critère de façon à définir les types de transitions fortement résonnantes qu'il est nécessaire de mesurer pour chacune des 2 molécules étudiées, l'examen des 4 réseaux de courbes des figures XXIX, XXX, XXXI et XXXII aboutit aux résultats résumés dans le tableau 24.

TABLEAU 24 : Transitions fortement résonantes de  $K_{-1} \leq 5$  : exemples observés.

$^{12}\text{H COOH}$		$^{12}\text{D COOH}$	
FAMILLES	EXEMPLES DE MESURES	FAMILLES	EXEMPLES DE MESURES
$J \geq 9$ Ra (K-1=3)	836+ 937 12310+ 1239	$J \geq 5$ Ra (K-1=4)	541+ 642
$J \geq 10$ Qa (K-1=3)	21319+21318	$J \geq 13$ Qa (K-1=3)	14312+14311 15313+15312
$J \geq 27$ (K-1=5)	27523+27522 28524+28523	$J \geq 15$ Rb (K-1=1)	16116+15213
$J \geq 10$ Rb (K-1=2)	1138+ 1224 1129+ 1038	$J \geq 6$ Pb (K-1=2)	836+ 927 937+ 1028
$J \geq 4$ Pb (K-1=3)	17414+18315 16313+15412		
$10 \geq J \geq 16$ et $J \geq 22$ (K-1=4)	32528+33429		
$J \geq 9$ Ra (K-1=1)	818+ 919 919+10110	$J \geq 5$ Ra (K-1=3)	533+ 634
$J \geq 18$ Qa (K-1=3)	22320+22319 24322+24321	$J \geq 6$ ou 7 Qa (K-1=1)	616+ 615
$6 \leq J \leq 22$ Rb (K-1=22)	14212+13311	$J \geq 14$ (K-1=3)	14312+14311 17315+17314
$14 \leq J \leq 17$ Pb (K-1=3)	14312+15213 16314+15411	$J \geq 5$ Rb (K-1=2)	11210+ 1037
$J \geq 14$ (K-1=4)	25421+24520	$J \geq 8$ Pb (K-1=4)	20515+21418
	64426.14MHz		18499.07MHz

Ce tableau précise les types de transitions microondes de  $K_{-1} < 5$  fortement résonnantes possibles, et donne pour chaque famille un exemple de transitions effectivement mesurées.

### 3.2 MOLECULE $H^{12}COOH$ : RESULTATS OBTENUS

#### 3.2.1. Transitions identifiées

De nombreuses itérations numériques ont été nécessaires pour aboutir aux résultats d'identification du spectre microonde détaillés dans les tableaux 25, 26 et 27 correspondant respectivement aux états  $v_7$ ,  $v_9$  et aux transitions intervibrationnelles. Ce travail n'a été rendu possible, ainsi que l'a souligné l'introduction de ce chapitre, que grâce à l'utilisation simultanée des conditions suivantes :

- utilisation du nouveau modèle servant de base au programme d'optimisation numérique C CORIOLIS 2.
- introduction progressive de transitions fortement sensibles à la résonance.
- introduction de transitions intervibrationnelles. La prise en compte de ce type de transitions permet de fixer la valeur de la différence  $\omega_9 - \omega_7$  des fréquences des centres de bandes, ce qui assure une convergence plus facile et plus rapide des itérations numériques. Nous avons, d'autre part, déjà signalé que ces transitions sont également très sensibles à la résonance.

Il est cependant utile de faire remarquer que l'ensemble de cette étude numérique s'est révélée longue et très délicate. Les transitions les plus sensibles à la résonance sont difficiles à identifier (ce sont celles qui dans leur majorité, présentent dans la 4ème colonne des tableaux 25 et 26, un écart  $F_M - F_C$  supérieur à 1 MHz) et il a été nécessaire de les introduire, pour la plupart, une à une dans les itérations successives.

La prise en compte de transitions de  $J = 40$  nécessite la diagonalisation de matrices de rang  $81 \times 81$  contenant un grand nombre d'éléments (cf. figures IV et IX), et cela demande des durées de diagonalisation numérique très longues. De surcroît, cette difficulté est aggravée par l'importance de la capacité en mémoires d'ordinateur, qu'il est nécessaire d'utiliser pour chaque itération numérique. Plus précisément, les derniers calculs entrepris

à l'aide du programme C CORIOLIS 2 sont à la limite des possibilités actuelles du centre de calcul numérique de Lille utilisant un ordinateur CII IRIS 80. En effet, les 3 itérations successives mettant en jeu les 296 transitions des 3 tableaux 25, 26, 27, qui sont nécessaires à l'optimisation simultanée des 30 paramètres du problème, demandent une durée de 100 mn de calcul, et une capacité en mémoire centrale de 360 K octets. C'est la raison essentielle qui nous a obligé à limiter notre travail d'identification à une valeur de  $J = 40$ .

### 3.2.2. Paramètres moléculaires obtenus

Les paramètres obtenus à l'issue de la dernière itération, optimisés à l'aide de l'ensemble des transitions microondes connues et répertoriées aux tableaux 25, 26 et 27, sont présentés dans la colonne 2 des tableaux 28, 29 et 30.

La qualité du nouveau modèle utilisé sera discutée au chapitre 5, mais il est déjà possible de se faire une idée de l'amélioration qu'il introduit en comparaison des modèles classiques habituels. Deux arguments essentiels traduisent le plus clairement cette amélioration :

. La cohérence impressionnante entre les valeurs des paramètres de rotation et des constantes quartiques de distorsion centrifuge des états  $v_7$  et  $v_9$ , et celles de l'état fondamental qui ont été reportées en colonne 1 de façon à faciliter la comparaison.

. Une excellente reproduction de l'ensemble du spectre observé, y compris des transitions les plus affectées par la résonance, puisque ce modèle en assure une reproduction avec un écart-type  $\sigma$  de 1.1 MHz.

Cette appréciation, un peu superficielle, sera certes nuancée au chapitre 5, mais il n'en demeure pas moins vrai que ce résultat constitue, en quelque sorte, une "première" dans ce genre d'étude des très fortes résonances moléculaires.

## 3.3 MOLECULE D<sup>12</sup>COOH : RESULTATS OBTENUS

### 3.3.1. Transitions identifiées

Les premières études des états  $v_7$  et  $v_9$  de la molécule D<sup>12</sup>COOH, notamment celles qui ont abouti à notre thèse de doctorat de troisième cycle<sup>(34)</sup>,

et à une publication au J.M.S. (85), ont très vite confirmé la présence d'une résonance de Coriolis encore plus accentuée, c'est-à-dire perturbant profondément les transitions de très basse énergie (J et  $K_{-1}$  faible). C'est d'ailleurs, et nous l'avions déjà mentionné, ce que laissait présager l'existence des deux bandes infrarouges  $\nu_7$  et  $\nu_9$  dont les énergies, de faible valeur, étaient très voisines (tableau 10).  $D^{12}COOH$  nous semblait donc être la molécule idéale permettant, en spectroscopie microonde, de tester les limites du modèle ayant donné des résultats aussi satisfaisants, ainsi que nous venons de le voir, sur la molécule  $H^{12}COOH$ .

L'expérience de l'étude précédente nous a enseigné que les transitions de type  $R_a$  sont les moins sensibles à la résonance. C'est donc volontairement que nous avons limité la gamme de fréquences de notre étude à 160 GHz ; au-delà, la difficulté des conditions expérimentales (rang d'harmonique élevé) est en effet disproportionnée vis à vis du faible profit susceptible d'être obtenu par l'acquisition de transitions de peu d'utilité pour l'usage que nous en ferions. Il nous importait d'avantage de rechercher le plus vite possible les transitions fortement sensibles à la résonance qui se sont révélées indispensables à notre étude.

Ceci explique le nombre relativement modeste (comparé au spectre correspondant de la molécule  $H^{12}COOH$ ) des transitions identifiées qui sont répertoriées aux tableaux 31, 32 et 33 correspondant respectivement aux états  $\nu_7$ ,  $\nu_9$  et aux importantes transitions intervibrationnelles.

L'identification numérique a, dans l'ensemble, été réalisée plus rapidement que pour l'étude précédente. Nous avons, en effet, bénéficié de l'expérience acquise lors de la laborieuse étude précédente. De plus, les calculs numériques, qui nécessitent une moindre capacité en mémoires, ont été, pour leur plus grande part, effectués à l'aide du nouveau mini ordinateur CII MINI 6, récemment acquis par l'U.E.R., d'un emploi en exploitation plus souple. Enfin, les limites recherchées de notre nouveau modèle moléculaire (dont la discussion fera l'objet du chapitre 5) sont apparues relativement rapidement. Il n'était, dès lors, plus utile de poursuivre une étude spectroscopique qui n'aurait rien apporté de fondamentalement utile, ou nouveau.

### 3.3.2. Paramètres moléculaires obtenus

La totalité des transitions contenues dans les 3 tableaux précédents (31, 32 et 33) a contribué à l'optimisation des paramètres moléculaires dont les valeurs optimales sont rassemblées en colonne 2 des tableaux 34 et 35 en ce qui concerne les paramètres de rotation et de distorsion centrifuge des états  $\nu_7$  et  $\nu_9$ , et en colonne 1 du tableau 36 pour les paramètres de couplage.

Ces paramètres reproduisent le spectre expérimental observé avec un écart-type de 1.7 MHz. L'examen attentif de leurs valeurs, comparées aux valeurs correspondantes de l'état fondamental, révèle une moins bonne détermination d'ensemble des paramètres quartiques de distorsion centrifuge (c'est particulièrement vrai pour l'état  $\nu_7$  pour lequel les paramètres  $\Delta_{JK}$  et  $\delta_K$  changent de signe). Ces deux remarques résument l'essentiel des limites de notre modèle moléculaire.

TABLEAU 25 :  $H^{12}COOH$  Etat  $v_7$  (fréquences en MHz)

Transitions								Fréquence	$\sigma$	Fréquence	FM-FC	$\Delta t$	$\Delta 4$
$J' K'_{-1} K'_{+1} v \leftarrow J K_{-1} K_{+1} v$								calculée		mesurée			
3 1 2 7	3 1 3 7	8687.17	.09	8687.30	.13	1222.93	0.25						
9 2 7 7	9 2 8 7	8972.97	.15	8972.50	-.47	835.11	-0.27						
17 4 14 7	18 3 15 7	9127.82	.61	9127.70	-.12	32688.17	112.50						
27 5 22 7	27 5 23 7	9809.71	.32	9812.13	2.42	-8029.22	4.04						
19 4 15 7	20 3 18 7	11801.74	.68	11801.14	-.60	5448.24	85.56						
28 5 23 7	28 5 24 7	13144.55	.39	13143.15	-1.40	-10621.55	-7.85						
10 2 8 7	10 2 9 7	13303.77	.20	13302.83	-.94	1184.93	0.20						
4 1 3 7	4 1 4 7	14478.57	.75	14479.13	.56	2035.83	0.37						
12 3 9 7	12 3 10 7	14679.12	.42	14676.27	-2.85	-12946.46	-39.74						
13 3 10 7	13 3 11 7	15447.44	.40	15445.33	-2.11	-12663.65	-34.73						
6 2 5 7	7 1 6 7	16650.68	.34	16650.86	.18	3507.91	-0.17						
29 5 24 7	29 5 25 7	17346.91	.48	17348.93	2.02	-13821.96	-21.38						
14 3 11 7	14 3 12 7	17492.59	.36	17491.29	-1.30	-13229.81	-29.05						
11 2 9 7	11 2 10 7	18936.24	.25	18935.56	-.68	1591.29	-0.08						
15 3 12 7	15 3 13 7	20557.84	.37	20557.60	-.24	-14236.36	-22.76						
5 1 4 7	5 1 5 7	21715.06	.22	21715.38	.32	3049.29	0.44						
1 0 1 7	0 0 0 7	22303.71	.03	22303.65	-.06	137.85	0.00						
16 3 13 7	16 3 14 7	24600.10	.36	24600.90	.80	-15489.71	-15.51						
12 2 10 7	12 2 11 7	26038.97	.31	26037.59	-1.38	2030.65	0.29						
17 3 14 7	17 3 15 7	29679.12	.37	29680.89	1.77	-16883.86	-7.03						
6 1 5 7	6 1 6 7	30390.87	.30	30391.43	.56	4261.57	0.34						
13 2 11 7	13 2 12 7	34760.06	.36	34758.42	-1.64	2466.93	0.99						
18 3 15 7	18 3 16 7	35911.15	.39	35914.30	3.15	-18359.61	2.92						
9 1 8 7	8 2 7 7	40061.83	.36	40060.80	-1.03	-2343.61	-0.23						
2 1 2 7	1 1 1 7	43145.19	.05	43145.13	-.06	82.28	-0.03						
2 0 2 7	1 0 1 7	44582.30	.05	44582.28	-.02	269.87	0.01						
14 2 12 7	14 2 13 7	45223.68	.41	45222.09	-1.59	2852.16	2.18						
33 5 28 7	33 5 29 7	45276.45	1.11	45276.80	.35	-35465.78	-145.72						
2 1 1 7	1 1 0 7	46040.85	.06	46040.94	.09	494.17	0.06						
8 1 7 7	8 1 8 7	52009.51	.53	52010.33	.82	7274.41	0.02						
20 3 17 7	20 3 18 7	52451.98	.54	52457.98	6.00	-21470.08	27.49						
5 0 5 7	4 1 4 7	53696.82	.15	53696.95	.13	-794.69	0.10						
27 5 23 7	28 4 24 7	54634.45	1.02	54633.44	-1.01	126638.64	816.62						
15 2 13 7	15 2 14 7	57529.81	.47	57528.77	-1.04	3127.45	4.06						
11 3 8 7	12 2 11 7	61884.29	.48	61883.40	-.89	9870.31	-13.72						
15 4 12 7	16 3 13 7	61990.42	.45	61989.69	-.73	32986.36	-88.89						
31 5 26 7	30 6 25 7	62978.83	1.03	62977.56	-1.27	74896.96	-205.20						
21 3 18 7	21 3 19 7	63101.01	.71	63098.03	-2.98	-23120.09	42.38						
38 8 30 7	39 7 33 7	64260.50	1.17	64261.42	.92	39557.20	61.75						
26 6 20 7	27 5 23 7	64312.55	.82	64307.00	-5.55	50146.27	+2.66						
26 3 24 7	25 4 21 7	64544.12	.74	64539.40	-4.72	26875.30	-49.75						
3 1 3 7	2 1 2 7	64700.53	.08	64700.44	-.09	127.20	-0.03						
9 1 8 7	9 1 9 7	64906.12	.68	64907.62	1.50	9070.83	-0.52						
1 1 0 7	1 0 1 7	65043.22	.13	65042.80	-.42	2346.69	0.04						
10 3 8 7	11 2 9 7	66259.20	.59	66256.91	-2.29	4267.17	-31.06						
2 1 1 7	2 0 2 7	66501.77	.14	66501.40	-.37	2572.97	0.11						
3 2 2 7	2 2 1 7	66799.52	.07	66799.74	.22	526.34	0.03						
3 0 3 7	2 0 2 7	66810.64	.08	66810.73	.09	390.30	0.00						
3 2 1 7	2 2 0 7	66911.16	.07	66911.35	.19	537.56	0.02						
33 4 29 7	32 5 28 7	66967.94	1.17	66967.86	-.08	172757.49	-138.38						
16 4 12 7	17 3 15 7	67685.88	.50	67684.58	-1.30	14372.07	-98.79						
34 6 29 7	35 5 30 7	67847.93	1.18	67848.49	.56	165761.63	1875.97						
3 1 2 7	3 0 3 7	68735.48	.15	68735.00	-.48	2920.80	0.18						
3 1 2 7	2 1 1 7	69044.36	.08	69044.30	-.06	738.12	0.08						
10 1 9 7	9 2 8 7	69368.07	.38	69367.50	-.57	-1790.73	-0.60						
4 2 3 7	5 1 4 7	70657.79	.33	70657.70	-.09	4628.34	-0.27						
16 2 14 7	16 2 15 7	71756.32	.56	71755.91	-.41	3224.30	6.87						
4 1 3 7	4 0 4 7	71798.78	.17	71799.22	.44	3405.54	0.82						
5 1 4 7	5 0 5 7	75762.64	.20	75761.98	-.66	4044.39	0.34						

TABLEAU 25 :  $H^{12}COOH$  état  $v_7$  (suite)

Transitions							Fréquence calculée	$\sigma$	Fréquence mesurée	FM-FC	$\Delta t$	$\Delta 4$	
$J'K'$	$-1$	$K'+1$	$v \leftarrow J$	$K$	$K+1$	$v$							
28	3	26	7	27	4	23	7	75966.51	1.04	75968.80	2.29	40238.73	-132.03
6	0	6	7	5	1	5	7	78899.96	.17	78900.05	.09	-364.72	0.10
5	1	5	7	4	1	4	7	107744.39	.17	107744.64	.25	200.42	0.01
5	0	5	7	4	0	4	7	111017.03	.17	111016.97	-.06	575.01	0.00
5	3	2	7	4	3	1	7	111090.74	.11	111090.29	-.05	1230.26	-1.12
5	3	3	7	4	3	2	7	111101.28	.11	111101.36	.08	1211.72	-1.35
5	2	4	7	4	2	3	7	111241.48	.11	111241.64	.16	897.07	0.06
5	2	3	7	4	2	2	7	111797.18	.11	111797.23	.05	952.67	0.03
5	1	4	7	4	1	3	7	114980.89	.17	114981.03	.14	1213.87	0.08
6	1	6	7	5	1	5	7	129221.43	.14	129221.26	-.17	231.29	0.04
6	4	3	7	5	4	2	7	130895.70	.11	130894.98	-.22	3867.28	-7.58
6	4	2	7	5	4	1	7	130899.72	.11	130899.36	-.36	3862.89	-7.57
6	0	6	7	5	0	5	7	132947.54	.13	132947.70	.16	630.38	0.00
6	3	3	7	5	3	2	7	133398.12	.17	133398.35	.23	1431.84	-1.69
6	2	5	7	5	2	4	7	133414.83	.13	133415.15	.32	1092.73	0.07
6	3	4	7	5	3	3	7	133436.89	.17	133437.02	.13	1373.09	-2.14
6	2	4	7	5	2	3	7	134387.75	.13	134387.91	.16	1188.36	0.01
6	5	1	7	5	5	0	7	136333.46	.12	136333.89	.43	-1589.23	11.63
6	5	2	7	5	5	1	7	136333.45	.17	136333.89	.44	-1589.23	11.63
6	1	5	7	5	1	4	7	137897.73	.14	137897.37	-.36	1443.57	0.05
7	1	7	7	6	1	6	7	150661.98	.15	150661.87	-.11	257.58	0.10
7	4	4	7	6	4	3	7	153398.41	.11	153398.24	-.17	3852.03	-7.68
7	4	3	7	6	4	2	7	153409.59	.11	153409.43	-.16	3841.26	-7.65
7	0	7	7	6	0	6	7	154734.92	.15	154734.87	-.05	657.32	0.02
7	2	6	7	6	2	5	7	155547.33	.14	155547.64	.31	1297.30	0.05
7	3	4	7	6	3	3	7	155755.65	.13	155755.81	.16	1611.79	-1.27
7	2	5	7	6	2	4	7	157084.77	.14	157084.93	.16	1445.66	-0.01
7	6	1	7	6	6	0	7	157887.99	.13	157888.54	.55	123.27	11.76
7	6	2	7	6	6	1	7	157887.99	.13	157888.54	.55	123.77	11.76
7	5	2	7	6	5	1	7	158994.02	.17	158994.26	.24	-1776.42	13.06
7	5	3	7	6	5	2	7	158993.99	.17	158994.26	.27	-1776.39	13.06
7	1	6	7	6	1	5	7	160766.19	.15	160766.33	.14	1666.67	-0.01
8	1	8	7	7	1	7	7	172062.08	.17	172062.03	-.05	278.92	0.19
8	4	5	7	7	4	4	7	175907.79	.11	175907.85	.06	3843.14	-8.03
8	4	4	7	7	4	3	7	175931.40	.11	175931.44	.04	3820.67	-7.97
8	0	8	7	7	0	7	7	176363.38	.16	176363.37	-.01	655.56	0.05
8	2	7	7	7	2	6	7	177631.94	.15	177632.37	.43	1512.58	0.00
8	3	5	7	7	3	4	7	178170.34	.13	178170.56	.22	1770.04	-2.21
8	3	6	7	7	3	5	7	178508.52	.14	178508.30	-.22	1342.32	-5.34
8	7	2	7	7	7	1	7	180066.84	.16	180067.00	.16	-389.42	-14.03
8	7	1	7	7	7	0	7	180066.84	.16	180067.00	.16	-389.42	-14.03
8	6	2	7	7	6	1	7	180448.88	.14	180449.41	.53	-769.54	13.57
8	6	3	7	7	6	2	7	180448.88	.14	180449.41	.53	-769.54	13.57
8	5	3	7	7	5	2	7	181639.48	.17	181639.73	.25	-1941.15	14.39
8	5	4	7	7	5	3	7	181639.37	.17	181639.73	.36	-1941.26	14.39
8	1	7	7	7	1	6	7	183576.51	.16	183576.73	.22	1882.68	-0.11
9	1	9	7	8	1	8	7	193418.66	.19	193418.71	.05	295.09	0.30
9	0	9	7	8	0	8	7	197823.63	.18	197823.86	.23	627.36	0.12
9	4	6	7	8	4	5	7	198429.15	.11	198429.45	.30	3836.43	-8.56
9	4	5	7	8	4	4	7	198473.61	.11	198473.90	.29	3794.69	-8.43
9	2	8	7	8	2	7	7	199661.32	.16	199661.92	.60	1740.78	-0.13
9	3	6	7	8	3	5	7	200648.07	.14	200648.44	.37	1909.37	-2.47
9	3	7	7	8	3	6	7	201568.02	.18	201567.76	-.26	825.84	-8.22
9	2	7	7	8	2	6	7	202873.75	.16	202873.62	.13	2022.36	-0.16
9	6	3	7	8	6	2	7	203012.32	.14	203012.96	.64	-856.52	15.43
9	6	4	7	8	6	3	7	203012.32	.14	203012.96	.64	-856.52	15.43
9	5	4	7	8	5	3	7	204273.36	.17	204273.51	.15	-2085.90	15.68
9	5	5	7	8	5	4	7	204273.01	.17	204273.51	.50	-2085.90	15.68
10	1	10	7	9	1	9	7	214729.52	.27	214729.77	.25	306.07	0.44
10	0	10	7	9	0	9	7	219114.54	.20	219114.69	.15	577.59	0.22
10	4	7	7	9	4	6	7	220966.73	.12	220966.93	.20	3829.64	-9.21
10	4	6	7	9	4	5	7	221043.13	.12	221043.77	.64	3758.63	-8.99
10	2	9	7	9	2	8	7	221627.61	.17	221628.49	.88	1984.76	-0.34
10	3	7	7	9	3	6	7	223192.34	.14	223192.88	.54	2036.31	-2.62



TABLEAU 25 : H<sup>12</sup>COOH  $\nu_7$ (suite)

Transitions								Fréquence	$\sigma$	Fréquence	FM-FC	$\Delta t$	$\Delta 4$
$J'K'_{-1}K'+1 \nu \leftarrow JK_{-1}K+1 \nu$								calculée		mesurée			
10	8	2	7	9	8	1	7	224884.81	.74	224884.77	-.04	-262.11	19.41
10	8	3	7	9	8	2	7	224884.81	.74	224884.77	-.04	-262.11	19.41
10	7	3	7	9	7	2	7	225103.19	.19	225103.82	.63	-481.88	18.05
10	7	4	7	9	7	3	7	225103.19	.19	225103.82	.63	-481.88	18.05
10	6	5	7	9	6	4	7	225578.84	.15	225579.34	.50	-940.79	17.33
10	6	4	7	9	6	3	7	225578.84	.15	225579.34	.50	-940.79	17.33
10	2	8	7	9	2	7	7	225958.41	.16	225958.93	.52	2334.57	-0.31
10	5	6	7	9	5	5	7	226898.63	.12	226898.84	.21	-2212.65	16.96
10	5	5	7	9	5	4	7	226899.53	.12	226899.74	.21	-2213.49	16.96
10	1	9	7	9	1	8	7	228967.56	.19	228968.15	.59	2293.66	-0.44
11	0	11	7	10	0	10	7	240244.00	.74	240244.14	.14	513.15	0.36
11	1	10	7	10	1	9	7	251516.11	.70	251516.82	.71	2490.66	-0.70
12	9	3	7	11	9	2	7	269737.76	.37	269737.11	-.65	-161.31	25.98
12	9	4	7	11	9	3	7	269737.76	.37	269737.11	-.65	-161.35	25.98
12	8	4	7	11	8	3	7	269881.02	.29	269881.61	.59	-311.61	24.00
12	8	5	7	11	8	4	7	269881.02	.29	269881.61	.59	-311.61	24.00
12	7	5	7	11	7	4	7	270152.72	.22	270153.77	1.05	-571.44	22.37
12	7	6	7	11	7	5	7	270152.72	.22	270153.77	1.05	-571.44	22.37
12	6	6	7	11	6	5	7	270723.43	.18	270724.52	1.09	-1101.02	21.32
12	6	7	7	11	6	6	7	270723.41	.18	270724.52	1.11	-1101.02	21.32
12	5	8	7	11	5	7	7	272140.32	.16	272140.60	.28	-2424.96	19.55
12	5	7	7	11	5	6	7	272144.71	.16	272145.07	.36	-2429.01	19.56
12	2	10	7	11	2	9	7	272438.86	.19	272440.08	1.22	2975.01	-0.83
12	1	11	7	11	1	10	7	273941.00	.23	273941.97	.97	2685.32	-1.04
13	7	6	7	12	7	5	7	292683.26	.76	292685.06	1.80	-615.03	24.66

TABLEAU 27 : H<sup>12</sup>COOH Transitions intervibrationnelles  $\nu_7 \leftarrow \nu_9$   
(fréquences en MHz)

Transitions								Fréquence	$\sigma$	Fréquence	FM-FC	$\Delta t$	$\Delta 4$
$J'K'_{-1}K'+1 \nu' \leftarrow JK_{-1}J+1 \nu$								calculée		mesurée			
4	3	1	9	4	4	1	7	31691.07	.52	31689.54	-1.53	62280.33	19.02
8	3	6	7	7	2	6	9	36104.91	.62	36107.04	2.13	42649.09	-20.39
32	4	28	9	31	5	26	9	43992.28	1.19	43991.84	-.44	551839.44	-302.13
6	4	2	9	5	5	0	7	52192.58	.78	52190.64	-1.94	82048.95	-29.97
6	4	3	9	5	5	1	7	52192.64	.78	52190.64	-1.80	82048.94	-29.97
12	2	11	7	11	1	11	9	53168.98	.79	53166.08	-2.90	34428.13	-12.84
7	3	5	9	7	4	3	7	54473.71	.36	54475.71	2.00	85709.24	-33.33
7	3	4	9	7	4	4	7	54545.42	.36	54547.54	2.12	85713.48	-33.33
8	3	5	9	8	4	5	7	62139.10	.40	62141.04	1.94	93917.35	83.34
9	3	7	9	9	4	5	7	69456.25	.45	69457.22	.97	101234.50	83.34
5	4	1	7	4	3	1	9	76697.99	.45	76697.98	-.01	66176.68	-26.92
5	4	2	7	4	3	2	9	76698.44	.45	76697.98	-.46	66178.43	-26.93
10	3	8	9	10	4	6	7	76885.56	.50	76885.22	-.34	108974.24	119.72
10	3	7	9	10	4	7	7	77463.97	.50	77464.00	.03	108999.61	120.06
10	3	8	7	9	2	8	9	79125.98	.48	79128.04	2.06	47083.02	-44.91

TABLEAU 26 : H<sup>12</sup>COOH état v<sub>9</sub> (fréquences en MHz)

Transitions				Transitions				Fréquence calculée	Q	Fréquence mesurée	FM-FC	Δt	Δ4
J'	K'	-1 K' +1	v ← J K -1 K +1 v	J'	K'	-1 K' +1	v ← J K -1 K +1 v						
27	4	23	9	27	4	24	9	8720.76	.73	8718.96	-1.80	11106.02	-26.57
9	2	7	9	9	2	8	9	9517.08	.11	9517.60	.52	-402.04	-0.34
3	1	2	9	3	1	3	9	10179.90	.06	10179.70	-.20	-644.09	0.18
13	3	11	9	14	2	12	9	11648.98	.51	11648.19	-.79	25840.35	62.13
10	2	8	9	10	2	9	9	13974.20	.15	13974.82	.62	-496.89	-0.94
19	3	16	9	19	3	17	9	16276.28	.27	16278.07	1.79	4944.70	-14.42
4	1	3	9	4	1	4	9	16948.43	.10	16948.61	.18	-1057.79	0.30
15	2	13	9	14	3	12	9	17886.20	.52	17887.30	1.10	26948.11	-70.08
11	2	9	9	11	2	10	9	19683.79	.19	19684.00	.21	-567.87	-1.92
20	3	17	9	20	3	18	9	21582.29	.32	21583.80	1.51	6381.85	-20.72
1	0	1	9	0	0	0	9	22574.52	.03	22574.55	-.03	-174.90	0.00
5	1	4	9	5	1	5	9	25374.34	.14	25374.35	-.01	-1545.40	0.53
15	3	12	9	16	2	15	9	25703.85	.55	25702.28	-1.57	26163.32	60.34
4	0	4	9	3	1	3	9	26243.84	.14	26242.90	-.94	1260.74	-0.20
12	2	10	9	12	2	11	9	26765.41	.24	26765.70	.29	-592.05	-3.39
40	6	34	9	39	7	33	9	27476.24	1.12	27478.01	1.77	37197.32	56.32
11	2	9	9	12	1	12	9	28007.55	.52	28006.60	-.95	13206.73	6.26
21	3	18	9	21	3	19	9	28086.30	.37	28086.36	.06	8079.79	-29.12
31	6	26	9	32	5	27	9	28586.81	.71	28586.40	-.41	39841.60	-31.93
9	1	8	9	8	2	7	9	28881.42	.32	28887.61	1.49	7525.68	-5.62
10	2	8	9	11	1	11	9	33510.73	.45	33510.79	-.06	-12216.53	5.34
13	2	11	9	13	2	12	9	35302.35	.28	35302.26	-.09	-540.14	-5.83
6	1	5	9	6	1	6	9	35409.12	.19	35409.17	.05	-2064.68	1.03
22	3	19	9	22	3	20	9	35895.46	.42	35894.84	-.62	10063.06	-40.14
2	1	2	9	1	1	1	9	43485.41	.05	43485.45	.04	-276.25	0.02
15	4	11	9	16	3	14	9	44047.60	.79	44052.90	5.30	60255.76	-314.18
2	0	2	9	1	0	1	9	45119.44	.05	45119.50	.06	348.74	0.00
14	2	12	9	14	2	13	9	45334.70	.32	45334.74	.04	-372.40	-8.12
18	2	16	9	19	1	19	9	45448.53	1.04	45448.50	-.03	-8082.57	-18.38
2	1	1	9	1	1	0	9	46880.17	.05	46880.26	.09	-491.24	0.08
7	1	6	9	7	1	7	9	46952.89	.25	46952.67	-.22	-2528.06	2.15
8	2	6	9	9	1	9	9	50775.40	.36	50776.20	.80	-10119.50	3.52
5	0	5	9	4	1	4	9	51628.25	.15	51627.08	-1.17	940.20	-0.56
5	2	4	9	6	1	5	9	54001.06	.35	54002.08	1.02	-5383.88	0.28
24	3	21	9	24	3	22	9	55647.91	.59	55642.57	-5.34	15057.13	-72.51
15	2	13	9	15	2	14	9	56853.46	.35	56853.08	-.38	-33.05	-11.53
8	1	7	9	8	1	8	9	59798.84	.30	59798.81	-.03	-2746.88	4.62
7	2	5	9	8	1	8	9	62315.54	.34	62316.53	.99	-9139.86	2.72
25	2	24	9	24	3	21	9	63159.39	1.03	63156.31	-3.08	-1688.26	25.32
36	5	32	9	35	6	29	9	63283.35	1.11	63282.53	-.82	34943.99	253.18
24	5	20	9	25	4	21	9	64425.42	.68	64426.14	.72	-48204.22	-40.27
3	1	3	9	2	1	2	9	65203.42	.08	65203.50	.08	-406.32	0.09
3	0	3	9	2	0	2	9	67604.63	.08	67604.69	.06	-520.38	-0.03
16	2	14	9	16	2	15	9	69794.70	.37	69793.28	-1.42	558.25	-15.80
3	2	2	9	2	2	1	9	68015.30	.08	68015.31	.01	-815.08	0.63
3	2	1	9	2	2	0	9	68138.44	.08	68138.47	.03	-824.24	0.65
1	1	0	9	1	0	1	9	69489.92	.13	69490.85	.93	-2245.35	0.02
3	1	2	9	2	1	1	9	70290.49	.08	70290.80	.31	-725.79	0.18
35	7	29	9	36	6	30	9	70975.32	1.08	70976.55	1.23	-34175.57	-18.47
2	1	1	9	2	0	2	9	71250.65	.13	71251.46	.81	-2387.84	0.11
9	1	8	9	9	1	9	9	73491.49	.37	73492.33	.84	-2292.76	9.18
3	1	2	9	3	0	3	9	73936.51	.13	73937.40	.89	-2593.26	0.32
12	3	9	9	13	2	12	9	74633.66	.47	74633.79	.13	-21892.32	48.88
6	0	6	9	5	1	5	9	77489.09	.17	77488.00	-1.09	581.32	-1.18
5	1	5	9	4	1	4	9	108549.12	.12	108549.15	.03	-648.42	0.46
5	4	1	9	4	4	0	9	110732.70	.10	110731.97	-.73	1337.63	-9.59
5	4	2	9	4	4	1	9	110732.68	.10	110731.97	-.71	1337.63	-9.59
5	0	5	9	4	0	4	9	112277.91	.12	112277.91	.00		
5	2	4	9	4	2	3	9	113255.19	.11	113255.04	-.15	-851.30	-0.12
5	2	3	9	4	2	2	9	113860.44	.11	113860.31	-.13	-1321.31	1.26
												-1359.44	1.30

TABLEAU 26 : H<sup>12</sup>COOH état v<sub>9</sub> ( suite )

Transitions				Fréquence	Fréquence	FM-FC	Δt	Δ4	
J'	K'	-1K' <sub>-1</sub> +1	+1K' <sub>+1</sub>	calculée	mesurée				
5	3	3	9	116049.33	.13	116049.90	.57	-3953.40	-1.71
5	3	2	9	116055.11	.13	116055.56	.45	-3952.47	-1.71
5	1	4	9	114975.23	.12	114975.37	.14	-1136.03	0.68
6	4	6	9	130166.01	.13	130166.07	.06	-760.77	0.73
6	4	2	9	132962.76	.11	132961.90	-.86	1539.92	-11.04
6	4	3	9	132962.65	.11	132961.90	-.75	1539.92	-11.04
6	5	1	9	133935.40	.10	133934.49	-.91	550.21	-9.33
6	5	2	9	133935.40	.10	133934.49	-.91	550.21	-9.33
6	0	6	9	134409.97	.13	134410.00	.03	-1007.31	-0.18
6	2	5	9	135823.58	.13	135823.16	-.42	-1557.75	1.67
6	2	4	9	136868.74	.13	136868.48	-.26	-1615.87	1.70
6	3	4	9	138483.79	.12	138484.04	.25	-3937.00	8.04
6	3	3	9	138498.43	.12	138498.68	.25	-3937.00	8.04
6	1	5	9	140200.60	.13	140200.65	.05	-1280.07	1.22
7	1	7	9	151742.44	.15	151742.41	-.03	-871.10	1.18
7	4	3	9	155227.71	.11	155226.78	-.93	1717.33	-12.35
7	5	2	9	156278.90	.11	156277.86	-1.04	635.31	-10.97
7	5	3	9	156278.90	.11	156277.86	-1.04	635.31	-10.97
7	0	7	9	156373.49	.15	156373.50	.01	-1154.93	-0.21
7	6	2	9	156597.83	.12	156597.85	.02	307.00	-11.29
7	2	6	9	158350.05	.14	158349.62	-.43	-1782.11	2.17
7	2	5	9	159993.57	.14	159993.30	-.27	-1860.18	2.17
8	4	5	9	177526.76	.11	177526.10	-.66	1871.42	-13.58
8	4	4	9	177527.66	.11	177527.03	-.63	1871.50	-13.58
8	5	4	9	178151.82	.16	178151.91	.09	-1293.30	-0.19
8	5	3	9	178631.74	.12	178630.50	-1.24	717.64	-12.66
8	5	2	9	178631.74	.12	178630.50	-1.24	717.64	-12.66
8	6	3	9	178987.49	.14	178987.31	-1.18	348.83	-13.06
8	6	2	9	178987.49	.14	178987.31	-1.18	348.83	-13.06
8	7	2	9	179149.54	.17	179148.70	-.84	178.83	-14.15
8	7	1	9	179149.54	.17	179148.70	-.84	178.83	-14.15
8	2	7	9	180829.83	.14	180829.34	-.49	-1994.52	2.74
8	2	6	9	183241.78	.15	183241.01	-.77	-2088.39	2.73
8	3	6	9	183439.53	.12	183439.27	-.26	-3947.54	8.61
8	3	5	9	183501.47	.12	183501.29	-.18	-3929.45	8.61
8	1	7	9	186125.47	.16	186125.69	.22	-1203.48	3.86
9	1	9	9	194781.32	.17	194781.17	-.15	-1108.75	1.82
9	0	9	9	199737.51	.17	199737.94	.43	-1422.77	-0.11
9	4	6	9	199860.02	.12	199859.50	-.52	2004.49	-14.76
9	4	5	9	199862.11	.12	199861.62	-.49	2004.74	-14.76
9	5	5	9	200995.04	.13	200993.88	-1.16	-796.99	-14.37
9	5	4	9	200995.06	.13	200993.88	-1.18	-796.99	-14.37
9	6	4	9	201372.47	.15	201371.28	-1.19	389.76	-14.89
9	6	3	9	201372.47	.15	201371.28	-1.19	389.76	-14.89
9	7	3	9	201553.31	.19	201552.55	-.76	200.00	-16.11
9	7	2	9	201553.31	.19	201552.55	-.76	200.00	-16.11
9	8	2	9	201662.83	.25	201662.98	.15	93.25	-17.64
9	8	1	9	201662.83	.25	201662.98	.15	93.25	-17.64
9	2	8	9	203258.94	.15	203258.32	-.62	-2195.82	3.39
10	1	10	9	216255.16	.18	216254.91	-.25	-1253.37	2.21
10	0	10	9	221134.43	.18	221135.35	.92	-1545.34	0.10
10	4	7	9	222225.98	.17	222225.75	-.23	2119.02	-15.92
10	4	6	9	222230.32	.17	222229.83	-.49	2119.75	-15.92
10	5	6	9	223369.89	.14	223369.05	-.84	873.16	-16.15
10	5	5	9	223369.93	.14	223369.05	-.88	873.16	-16.15
10	6	5	9	223768.38	.17	223767.11	-1.27	429.79	-16.79
10	6	4	9	223768.38	.17	223767.11	-1.27	429.79	-16.79
10	7	4	9	223960.54	.22	223959.80	-.74	220.76	-18.12
10	7	3	9	223960.54	.22	223959.80	-.74	220.76	-18.12
10	8	3	9	224077.23	.28	224077.66	.43	102.71	-19.80
10	8	2	9	224077.23	.28	224077.66	.43	102.71	-19.80
10	9	1	9	224160.42	.35	224162.44	2.02	27.68	-21.67
10	9	2	9	224160.42	.35	224162.44	2.02	27.68	-21.67
10	2	9	9	225634.22	.16	225633.62	-.60	-2387.56	4.14
10	3	7	9	228660.78	.13	228660.31	-.47	-3919.90	9.80
10	2	8	9	230091.34	.16	230090.49	-.85	-2482.41	3.55
11	1	11	9	237711.85	.19	237711.68	-.17	-1429.16	2.60
11	3	8	9	251312.39	.14	251311.75	-.64	-3903.16	10.53
12	6	7	9	268580.33	.22	268579.64	-.69	506.86	-20.80
12	8	5	9	268912.97	.36	268914.05	1.08	120.71	75.66
12	2	11	9	270216.08	.19	270215.38	-.70	-2753.27	5.86
12	3	10	9	273557.10	.17	273556.52	-.58	-4030.70	11.52
12	3	9	9	274022.96	.16	274022.38	-.58	-3874.54	11.27

TABLEAU 28 :  $H^{12}COOH$  Paramètres de rotation et distorsion centrifuge : Etat  $\nu_7$  (fréquences en MHz)

ETAT (Réf. 35) FONDAMENTAL	M.W. NOTRE TRAVAIL	M.W. $\pm$ I.R.	M.W. MODELE 1	M.W. MODELE 2	I.R. (Réf. 62) DEROCHE
A : 77512.2310 (0.0063)	77791.3 (9.6)	77786.54 (0.23)	77542 (100.)	77577. (39.)	77543.8 (1.4)
B : 12055.1045 (0.00008)	12046.83 (0.19)	12047.566 (0.025)	12041.4 (6.1)	12042.90 (0.81)	12040.88 (0.13)
C : 10416.1145 (0.0000)	10394.830 (0.018)	10394.656 (0.016)	10394.8 (1.5)	10395.44 (0.12)	10395.07 (0.05)
$\Delta J$ : 9.9894(0.0015) $10^{-3}$	9.223(0.052) $10^{-3}$	10.390(0.043) $10^{-3}$	9.47 (5.3) $10^{-3}$	11.84(0.24) $10^{-3}$	10.00 $10^{-3}$ (*)
$\Delta JK$ : -86.250(0.62) $10^{-3}$	-85.7(0.56) $10^{-3}$	-107.10(0.49) $10^{-3}$	-56.4 (30.) $10^{-3}$	-85.3(2.5) $10^{-3}$	-53.1(2.2) $10^{-3}$
$\Delta K$ : 1702.29(0.19) $10^{-3}$	1767.7(4.2) $10^{-3}$	1750.4(8.4) $10^{-3}$	1752. (400.) $10^{-3}$	1726. (39.) $10^{-3}$	1668. (12.) $10^{-3}$
$\delta J$ : 1.94920(0.00024) $10^{-3}$	1.661 (0.027) $10^{-3}$	2.366 (0.034) $10^{-3}$	1.70(1.2) $10^{-3}$	1.38(0.17) $10^{-3}$	1.9485 $10^{-3}$ (*)
$\delta K$ : 42.600(0.029) $10^{-3}$	30.6 (3.3) $10^{-3}$	33.84(0.12) $10^{-3}$	97. (200.) $10^{-3}$	20. (21.) $10^{-3}$ (*)	42.811 $10^{-3}$ (*)
HJ : 0.928(0.039) $10^{-8}$	-7.8(0.3) $10^{-7}$	1.323 $10^{-8}$ (*)	0.928. $10^{-8}$ (*)	1.323 $10^{-8}$ (*)	1.323 $10^{-8}$ (*)
HJK: indéterminé	indéterminé	0.158 $10^{-6}$ (*)	-----	0.158 $10^{-6}$ (*)	0.158 $10^{-6}$ (*)
HKJ: -0.1026(0.0014) $10^{-4}$	-0.418 $10^{-5}$ (*)	-0.10318 $10^{-4}$ (*)	-0.1026 $10^{-4}$ (*)	-0.10318 $10^{-4}$ (*)	-0.10318 $10^{-4}$ (*)
HK : 0.1195(0.0018) $10^{-3}$	-0.89 $10^{-3}$ (*)	0.11812 $10^{-3}$ (*)	0.1195 $10^{-3}$ (*)	0.11812 $10^{-3}$ (*)	0.11812 $10^{-3}$ (*)
hJ : 0.6035(0.0048) $10^{-8}$	-0.16 $10^{-6}$ (*)	0.5809 $10^{-8}$ (*)	0.6035 $10^{-8}$ (*)	0.5809 $10^{-8}$ (*)	0.5809 $10^{-8}$ (*)
hJK: indéterminé	indéterminé	0.634 $10^{-7}$ (*)	-----	0.634 $10^{-7}$ (*)	0.634 $10^{-7}$ (*)
hK : 0.1255(0.0048) $10^{-4}$	0.797 $10^{-4}$ (*)	0.1785 $10^{-4}$ (*)	0.1255 $10^{-4}$ (*)	0.1785 $10^{-4}$ (*)	0.1785 $10^{-4}$ (*)
$\sigma$ : 0.10	1.10	2:6 (Pondéré)	30.	9.4	$\sim$ 31. (M.W.) 320 (I.R.)

(\*) Paramètre restant bloqué et non utilisé dans l'optimisation.

TABLEAU 29 :  $H^{12}$  CVOH Paramètres de rotation et distorsion centrifuge : Etat  $\nu_y$  (fréquences en MHz)

	ETAT (Réf.35) FONDAMENTAL	M.W. NOTRE TRAVAIL	M.W. + I.R. NOTRE TRAVAIL	M.W. MODELE 1	M.W. MODELE 2	I.R. (Réf.62) DEROCHE
A	77512.2310 (0.0063)	77648.2 (9.6)	77652.4 (0.4)	77898. (100.)	77850. (39.)	77900.2 (1.3)
B	12055.1045 (0.00008)	11994.64 (0.18)	11994.485 (0.022)	11999.6 (6.5)	11998.81 (0.72)	12000.61 (0.13)
C	10416.1145 (0.0008)	10405.068 (0.017)	10405.064 (0.015)	10404.7 (1.9)	10405.75 (0.10)	10405.14 (0.08)
$\delta J$	9.9894(0.0015) $10^{-3}$	10.111(0.040) $10^{-3}$	12.137(0.055) $10^{-3}$	7.58 (3.7) $10^{-3}$	12.16 (0.19) $10^{-3}$	10.00 $10^{-3}$ (*)
$\Delta JK$	-86.250(0.62) $10^{-3}$	-84.53(0.47) $10^{-3}$	-70.94(0.52) $10^{-3}$	-114. (37.) $10^{-3}$	-84.7 (2.3) $10^{-3}$	-108.9 (1.3) $10^{-3}$
$\Delta K$	1702.29(0.19) $10^{-3}$	1543.3(5.4) $10^{-3}$	1690.7(4.5) $10^{-3}$	1412. (639.) $10^{-3}$	1452. (49.) $10^{-3}$	1792.7 (7.9) $10^{-3}$
$\delta J$	1.94920(0.00024) $10^{-3}$	2.112(0.014) $10^{-3}$	2.161(0.018) $10^{-3}$	2. (1.6) $10^{-3}$	2.24 (0.05) $10^{-3}$	1.9485 $10^{-3}$ (*)
$\delta K$	42.600(0.029) $10^{-3}$	43.2 (3.0) $10^{-3}$	38.21(0.14) $10^{-3}$	-14. (169.) $10^{-3}$	-45. (20.) $10^{-3}$	70.4 (4.1) $10^{-3}$
$HJ$	0.928(0.039) $10^{-8}$	-1.44(0.03) $10^{-6}$	1.323 $10^{-8}$ (*)	0.928 $10^{-8}$ (*)	1.323 $10^{-8}$ (*)	1.323 $10^{-8}$ (*)
$HJK$	Indéterminé	Indéterminé	0.158 $10^{-6}$ (*)	-----	0.158 $10^{-6}$ (*)	0.158 $10^{-6}$ (*)
$HKT$	-0.1026(0.0014) $10^{-4}$	-8.45 $10^{-5}$ (*)	-0.10318 $10^{-4}$ (*)	-0.1026 $10^{-4}$ (*)	-0.10318 $10^{-4}$ (*)	-0.10318 $10^{-4}$ (*)
$HK$	0.1195(0.0018) $10^{-3}$	1.2 $\times 10^{-3}$ (*)	0.11812 $10^{-3}$ (*)	0.1195 $10^{-3}$ (*)	0.11812 $10^{-3}$ (*)	0.11812 $10^{-3}$ (*)
$hJ$	0.6035(0.0048) $10^{-8}$	1. $\times 10^{-6}$ (*)	0.5809 $10^{-8}$ (*)	0.6035 $10^{-8}$ (*)	0.5809 $10^{-8}$ (*)	0.5809 $10^{-8}$ (*)
$hJK$	Indéterminé	Indéterminé	0.634 $10^{-7}$ (*)	-----	0.634 $10^{-7}$ (*)	0.634 $10^{-7}$ (*)
$hK$	0.1255(0.0048) $10^{-4}$	-2.68 $10^{-5}$ (*)	0.1255 $10^{-4}$ (*)	0.1255 $10^{-4}$ (*)	0.1785 $10^{-4}$ (*)	0.1785 $10^{-4}$ (*)
$\sigma$	0.10	1.10	2.6 (Pondéré)	30.	9.4	$\sim$ 320. (I.R.)

(\*) Paramètre restant bloqué et non utilisé dans l'optimisation

TABLEAU 30 :  $^1\text{H}^{12}\text{COOH}$  Paramètres de couplage  $\nu_7 \leftrightarrow \nu_9$  (fréquences en MHz)

(**)	M.W. NOTRE TRAVAIL	M.W. + I.R. NOTRE TRAVAIL	M.W. MODELE 1	M.W. MODELE 2	I.R. (Réf.62) DEROCHE
$\omega_7$	non déterminé	18772071. (26.)	non déterminé	non déterminé	18771749. (35.)
$\omega_9$	non déterminé	19208557.38	non déterminé	non déterminé	19208355.08 (24.0)
$\omega_9 - \omega_7$	436477.5 (1.8)	436486.38 (0.26)	436519.7 (200.)	436452. (12.)	436606.
Ga	31761. (65.)	31738.384 (0.050)	30044. (2000.)	30288. (280.)	29993.2 (8.2)
Gb	8205.5 (5.0)	8214.81 (0.35)	8056. (150.)	8099. (19.)	8044.9 (3.1)
Fac(*)	-2.35 (*)	-2.35 (*)	-2.35 (*)	-2.35 (*)	-----
Fbc	-5.45 (0.43)	-6.52921 (0.000064)	-17. (10.)	-14.8 (.17)	-17.46 (0.24)
Lac	-0.001440 (0.000070)	-0.00858 (0.00010)		-0.00174 (0.00047)	
Lca	-0.112 (0.021)	-0.19079 (0.00074)		-0.153 (0.081)	
Lbc	0.001845 (0.000075)	0.00030 (0.00013)	Paramètres	0.00418 (0.00044)	non utilisés
Lcb	0.001851 (0.000048)	0.00015 (*)	non utilisés	0.00024 (0.00027)	
Mabc*	-0.0005 (*)	0.006 (*)	(fixés à 0.0)	-0.0005 (*)	
Nabc	-0.157 (0.019)	0.1494 (0.0043)		-0.23 (0.12)	
$\sigma$	1.1	2.6 (Pondéré)	30.	9.4	31. (M.W.) 320. (I.R.)

(\*) Paramètre indéterminé

(\*\*) La signification de ces paramètres figure en section I Relation 6.1.1.

TABLEAU 31 :  $D^{12}COOH$  état  $\nu_7$  (fréquences en MHz)

Transitions								Fréquence calculée	$\sigma$	Fréquence mesurée	FM-FC	$\Delta t$	$\Delta 4$
$'K'_{-1}K'_{+1} \leftarrow -^J K_{-1}K_{+1} \nu$													
13	1	13	7	12	2	10	7	10779.83	1.16	10782.79	2.96	25365.07	1.18
3	1	2	7	3	1	3	7	10965.60	.22	10966.06	.46	1688.49	0.59
28	6	22	7	28	6	23	7	11884.74	1.51	11884.78	2.04	-8934.90	244.97
10	2	3	7	9	3	7	7	13525.15	.94	13528.10	2.95	-4949.60	-47.78
15	2	13	7	16	1	16	7	14443.14	1.73	14444.25	1.11	39517.10	-3.62
8	3	6	7	9	2	7	7	14806.45	.88	14801.90	-4.55	5346.32	45.88
4	2	3	7	5	1	4	7	15050.02	.61	15050.30	.28	177.00	0.17
6	2	4	7	7	1	7	7	15166.66	.79	15177.00	5.34	7182.23	1.74
12	3	9	7	12	3	10	7	15275.54	.78	15227.30	-3.24	-8157.62	-77.13
36	7	29	7	36	7	30	7	15316.33	1.79	15315.31	-1.02	-9868.69	694.28
4	1	3	7	4	1	4	7	18276.18	.74	18276.37	.19	2805.31	0.87
9	2	7	7	9	2	8	7	18934.74	.54	18933.14	-1.60	2383.40	-2.22
13	3	10	7	13	3	11	7	20327.27	.76	20321.72	-.55	-9290.86	-82.89
1	0	1	7	0	0	0	7	21773.30	.10	21773.46	.16	200.88	0.00
35	8	28	7	34	9	25	7	23554.57	1.71	23554.55	-.03	26303.62	493.94
14	3	11	7	14	3	12	7	26846.23	.74	26847.00	.77	-10325.53	-87.64
5	1	4	7	5	1	5	7	27404.03	.49	27404.39	.36	4190.71	1.11
10	2	8	7	10	2	9	7	27569.30	.74	27567.18	-2.12	3154.58	-2.73
15	3	12	7	15	3	13	7	35106.22	.76	35107.02	.80	-11271.58	-91.26
14	2	13	7	13	3	10	7	35176.96	1.74	35177.00	.04	-218.47	15.54
6	1	5	7	6	1	6	7	38326.69	.64	38327.20	.51	5836.82	1.24
11	2	9	7	11	2	10	7	38477.87	.97	38426.84	-1.03	3905.74	-3.05
22	5	17	7	21	6	16	7	38458.13	1.70	38458.16	.03	53715.43	378.43
2	1	2	7	1	1	1	7	41697.58	.19	41699.44	1.86	141.25	-0.15
2	0	2	7	1	0	1	7	43491.29	.20	43491.35	.06	385.69	0.02
40	9	31	7	39	10	30	7	43815.07	1.78	43815.00	-.07	-25091.97	653.69
30	5	25	7	29	6	24	7	45287.94	1.81	45287.60	-.34	21374.15	208.53
2	1	1	7	1	1	0	7	45357.48	.20	45357.60	.12	704.95	0.06
16	3	13	7	16	3	14	7	45417.93	.93	45416.91	-1.02	-12183.94	-93.69
2	1	1	7	2	0	2	7	48620.97	.26	48620.95	-.03	1433.27	-0.09
7	1	6	7	7	1	7	7	51001.54	.79	51001.46	-.08	7734.04	1.14
3	1	2	7	3	0	3	7	51515.83	.27	51516.01	.18	1941.18	0.27
4	1	3	7	4	0	4	7	55564.04	.31	55565.18	.24	2670.53	0.40
17	3	14	7	17	3	15	7	58068.71	1.32	58069.04	.33	-13153.25	-94.86
3	1	3	7	2	1	2	7	62509.71	.28	62510.24	.53	204.51	-0.22
3	0	3	7	2	0	2	7	65098.62	.29	65099.25	.63	538.93	-0.06
3	2	2	7	2	2	1	7	65151.39	.25	65151.99	.60	770.00	0.02
3	2	1	7	2	2	0	7	65397.39	.25	65397.81	.42	808.54	-0.04
3	1	2	7	2	1	1	7	67993.53	.28	67994.24	.71	1046.84	0.05
5	2	4	7	4	2	3	7	108407.98	.35	108408.00	.02	1300.64	0.15
5	3	2	7	4	3	1	7	108433.67	.32	108433.44	-.23	1693.36	-0.85
5	3	3	7	4	3	2	7	108738.50	.36	108742.01	3.51	1356.95	-8.03
6	1	6	7	5	1	5	7	124647.44	.43	124646.57	-.87	337.19	-0.39
6	4	3	7	5	4	2	7	127818.11	.46	127820.14	2.03	4259.60	7.04
6	4	2	7	5	4	1	7	127838.77	.45	127840.82	2.05	4239.89	7.05
6	0	6	7	5	0	5	7	128738.45	.44	128737.52	-.93	694.04	0.22
6	2	5	7	5	2	4	7	129942.17	.38	129941.33	-.84	1576.15	0.33
6	3	3	7	5	3	2	7	130355.41	.34	130354.96	-.65	1916.78	0.21
6	5	2	7	5	5	1	7	134899.09	.71	134897.02	-2.07	-2887.50	-25.53
6	5	1	7	5	5	0	7	134899.20	.71	134897.02	-2.18	-2887.50	-25.53
6	1	5	7	5	1	4	7	135570.10	.43	135569.14	-.96	1983.31	-0.26
7	1	7	7	6	1	6	7	145229.16	.44	145226.95	-2.21	358.28	-0.43
7	4	3	7	6	4	2	7	149986.81	.53	149986.74	-.07	4175.97	4.80
7	2	6	7	6	2	5	7	151394.26	.41	151397.10	-2.16	1862.25	0.42
7	2	5	7	6	2	4	7	154690.61	.41	154688.16	-2.45	2310.58	-0.41
7	1	6	7	6	1	5	7	157904.01	.45	157901.63	-2.38	2255.50	-0.52

TABLEAU 32: D<sup>12</sup>COOH état  $\nu_9$  (fréquences en MHz)

Transitions				Fréquence calculée	$\sigma$	Fréquence mesurée	FM-FC	$\Delta t$	$\Delta 4$				
J'K'	-1K'	+1	$\nu \leftarrow J$	K <sub>-1</sub>	K <sub>+1</sub>	$\nu$							
14	3	11	9	14	3	12	9	17877.39	.54	12878.70	1.31	2390.05	26.36
3	1	2	9	3	1	3	9	13335.54	.30	13336.53	.99	-1023.73	0.78
11	2	9	9	12	1	12	9	14384.34	1.09	14389.20	2.86	-10712.39	18.03
4	2	3	9	5	1	4	9	17233.90	.83	17234.22	.32	-1387.78	-14.25
21	4	18	9	20	5	15	9	18500.55	1.75	18499.07	-1.48	30820.42	-348.26
15	3	12	9	15	3	13	9	18687.37	.71	18683.82	.45	3389.12	40.81
7	2	5	9	8	1	8	9	18970.61	.94	18980.56	.95	-6995.53	-10.43
12	2	10	9	13	1	13	9	19995.17	1.53	19993.12	-2.05	-10345.28	36.00
10	3	7	9	11	2	10	9	20170.80	.95	20171.35	.55	-14362.84	-51.75
9	2	7	9	9	2	8	9	21523.89	.62	21523.55	-.34	-1271.61	7.99
1	0	1	9	0	0	0	9	22201.47	.10	22201.38	-0.09	-256.97	0.00
22	4	16	9	23	5	19	9	22223.01	1.41	22221.00	-2.01	25795.36	258.58
16	3	13	9	16	3	14	9	26205.25	.91	26204.28	-.97	4646.28	61.58
10	2	8	9	10	2	9	9	30717.16	.74	30715.65	-1.51	-1483.73	12.91
5	1	4	9	5	1	5	9	32766.77	.67	32766.00	-.77	-2024.55	10.08
17	3	14	9	17	3	15	9	35590.44	1.19	35588.41	-2.03	6217.71	90.92
2	1	2	9	1	1	1	9	42225.57	.19	42229.51	3.99	-388.75	-0.24
6	1	5	9	6	1	6	9	43676.11	.98	43675.93	-.18	-700.61	35.36
2	0	2	9	1	0	1	9	44327.47	.19	44327.57	.10	-505.99	-0.07
29	8	22	9	30	7	23	9	46223.77	1.78	46223.78	.01	-20418.40	271.66
2	1	1	9	1	1	0	9	46676.95	.19	46677.77	.82	-735.71	-0.04
2	1	1	9	2	0	2	9	51192.40	.28	51197.75	-1.65	-1206.03	0.11
8	3	5	9	9	2	8	9	54501.55	1.03	54501.79	.24	-12295.96	-42.70
3	1	2	9	3	0	3	9	54826.11	.30	54825.19	-.92	-1532.96	0.77
3	1	3	9	2	1	2	9	63277.45	.26	63277.51	.06	-564.03	-0.01
3	0	3	9	2	0	2	9	66307.20	.27	66307.35	.15	-738.49	-0.20
3	2	2	9	2	2	1	9	67010.49	.24	67012.53	1.84	-1176.81	-1.37
3	2	1	9	2	2	0	9	67314.44	.24	67316.36	1.92	-1211.44	-1.28
20	6	14	9	21	5	17	9	67956.58	1.61	67957.70	1.12	-24356.03	179.49
3	1	2	9	2	1	1	9	69933.94	.27	69934.81	.90	-1065.41	0.45
5	1	5	9	4	1	4	9	105179.29	.36	105179.58	.29	-869.97	1.16
5	0	5	9	4	0	4	9	109509.03	.37	109508.31	-.72	-1116.10	-0.69
5	2	4	9	4	2	3	9	111430.48	.33	111430.58	2.10	-1859.16	-1.49
5	1	4	9	4	1	3	9	115819.54	.40	115819.04	-.50	-1279.70	8.70
6	1	6	9	5	1	5	9	126021.50	.38	126021.33	-.17	-1016.23	1.77
6	0	6	9	5	0	5	9	130622.36	.40	130622.76	-1.60	-1245.00	-0.92
6	5	1	9	5	5	0	9	130761.68	.74	130761.64	-.04	1080.92	22.90
6	5	2	9	5	5	1	9	130761.68	.74	130761.64	-.04	1080.92	22.90
6	2	5	9	5	2	4	9	133519.13	.36	133520.71	1.58	-2158.56	-1.24
6	2	4	9	5	2	3	9	135998.77	.34	136001.12	2.35	-2357.21	-0.42
6	3	4	9	5	3	3	9	136379.98	.43	136381.72	1.74	-4381.09	-9.41
6	3	3	9	5	3	2	9	136448.97	.43	136450.81	1.84	-4372.96	-9.30
7	1	7	9	6	1	6	9	146801.12	.40	146800.10	-1.02	-1178.78	2.07
7	0	7	9	6	0	6	9	151379.10	.42	151376.55	-2.55	-1332.17	-0.95
7	2	6	9	6	2	5	9	155512.65	.41	155513.31	.66	-2430.54	-0.79
7	3	5	9	6	3	4	9	158460.25	.52	158462.39	2.14	-4376.27	2.06
7	2	5	9	6	2	4	9	159318.30	.41	159319.26	.96	-2683.73	0.50

TABLEAU 33 : D<sup>12</sup>COOH transitions intervibrationnelles  $\nu_7 \longleftrightarrow \nu_9$  (fréquences en MHz)

Transitions				Fréquence calculée	$\sigma$	fréquence mesurée	FM-FC	$\Delta t$	$\Delta 4$				
J'K'	-1K'	+1	$\nu \leftarrow J$	K <sub>-1</sub>	K <sub>+1</sub>	$\nu$							
20	9	12	9	19	10	10	7	22074.83	1.79	22074.53	-.30	144240.24	1605.87
3	2	2	9	4	3	2	7	23600.64	1.44	23601.00	.36	-16938.47	-0.76
27	11	16	9	26	12	14	7	42984.31	1.83	42954.41	-.10	199979.57	3475.21
15	7	9	9	14	8	7	7	47913.43	1.74	47913.25	-.18	91912.97	708.74
6	3	4	9	6	4	2	7	52497.21	1.52	52495.15	-2.06	-51396.73	-66.74
9	8	2	7	10	7	4	9	53529.56	1.79	53529.10	-.46	99745.92	-192.09
7	1	6	9	8	2	6	7	54930.19	1.39	54930.18	-.01	-28452.16	-42.36
6	1	5	9	7	2	5	7	64424.70	1.11	64427.39	2.69	-17450.38	38.78



TABLEAU 34 : D<sup>12</sup>COOH Paramètres de rotation et distorsion centrifuge : Etat  $\nu_7$  (fréquences en MHz)

	ETAT FONDAMENTAL	M.W. NOTRE TRAVAIL	M.W. MODELE 1	M.W. MODELE 2
A	57709.189 (0.013)	57806. (16.)	57933. (10.)	57807. (29.)
B	12055.976 (0.002)	12041.58 (0.68)	12048.03 (0.45)	12041.9 (1.2)
C	9955.609 (0.0019)	9932.615 (0.060)	9932.06 (0.21)	9932.79 (0.18)
$\Delta J$	0.00944 (0.00001)	0.00472 (0.00027)	0.0031 (0.0010)	0.00527 (0.00078)
$\Delta JK$	-0.03965 (0.00009)	0.0293 (0.0032)	-0.034 (0.010)	0.033 (0.010)
$\Delta K$	0.7569 (0.0008)	0.5948 (0.0076)	0.515 (0.017)	0.630 (0.015)
$\delta J$	0.002222 (0.000002)	0.00198 (0.00005)	0.00138 (0.00015)	0.00222 (0.00012)
$\delta K$	0.0378 (0.0002)	-0.0978 (0.0071)	-0.013 (0.010)	-0.173 (0.028)
HJ	non déterminé	0.10x10 <sup>-5</sup> (0.3x10 <sup>-6</sup> )	non utilisé	non utilisé
HJK	non déterminé	-0.16x10 <sup>-4</sup> (0.06x10 <sup>-4</sup> )	non utilisé	non utilisé
HKJ	-0.45 (0.16) x10 <sup>-5</sup>	-0.30x10 <sup>-5</sup> (0.15x10 <sup>-5</sup> )	-0.45x10 <sup>-5</sup> (*)	-0.45x10 <sup>-5</sup> (*)
HK	0.22 (0.14) x20 <sup>-4</sup>	0.22x10 <sup>-4</sup> (*)	0.22x10 <sup>-4</sup> (*)	0.22x10 <sup>-4</sup> (*)
hJ	0.58 (0.20) x10 <sup>-8</sup>	0.58x10 <sup>-8</sup> (*)	0.58x10 <sup>-8</sup> (*)	0.58x10 <sup>-8</sup> (*)
hJK	non déterminé	non déterminé	non utilisé	non utilisé
hk	0.57 (0.49) x10 <sup>-5</sup>	0.57x10 <sup>-5</sup> (*)	0.57x10 <sup>-5</sup> (*)	0.57x10 <sup>-5</sup> (*)
$\sigma$	0.11	1.77	7.9	5.7

(\*) Paramètre restant bloqué et non utilisé dans l'optimisation.

TABLEAU 35 :  $D^{12}$  COOH Paramètres de rotation et distorsion centrifuge : Etat  $\nu_g$  (fréquences en MHz)

	ETAT FONDAMENTAL		M.W. NOTRE TRAVAIL		M.W. MODELÉ 1		M.W. MODELE 2	
A	57709.189	(0.013)	57815.	(16.)	57683.	(10.)	57817.	(29.)
B	12055.976	(0.002)	11998.48	(0.63)	11992.40	(0.44)	11998.3	(1.1)
C	9955.609	(0.0019)	9946.041	(0.054)	9945.25	(0.20)	9946.38	(0.15)
$\Delta J$	0.00944	(0.00001)	0.00689	(0.00034)	0.0059	(0.0011)	0.0087	(0.0010)
$\Delta JK$	-0.03965	(0.00009)	-0.0438	(0.0029)	-0.0010	(0.0011)	-0.011	(0.010)
$\Delta K$	0.7569	(0.0008)	1.034	(0.015)	0.920	(0.036)	1.046	(0.026)
$\delta J$	0.002222	(0.000002)	0.00193	(0.00009)	0.00288	(0.00027)	0.00252	(0.00026)
$\delta K$	0.0378	(0.0002)	0.0376	(0.0069)	0.067	(0.016)	-0.011	(0.019)
HJ	non déterminé		non déterminé		non utilisé		non utilisé	
HJK	non déterminé		$0.21 \times 10^{-4}$	$(0.06 \times 10^{-4})$	non utilisé		non utilisé	
HKJ	$-0.45 (0.16) \times 10^{-5}$		$-0.3 \times 10^{-5}$	(*)	$-0.45 \times 10^{-5}$	(*)	$-0.45 \times 10^{-5}$	(*)
HK	$0.22 (0.14) \times 10^{-4}$		$0.22 \times 10^{-4}$	(*)	$0.22 \times 10^{-4}$	(*)	$0.22 \times 10^{-4}$	(*)
hJ	$0.58 (0.20) \times 10^{-8}$		$0.58 \times 10^{-8}$	(*)	$0.58 \times 10^{-8}$	(*)	$0.58 \times 10^{-8}$	(*)
hJK	non déterminé		non déterminé		non utilisé		non utilisé	
hK	$0.57 (0.49) \times 10^{-5}$		$0.57 \times 10^{-5}$	(*)	$0.57 \times 10^{-5}$	(*)	$0.57 \times 10^{-5}$	(*)
$\sigma$	0.11		1.77		7.9		5.7	

(\*) Paramètre restant bloqué et non utilisé dans l'optimisation.

TABLEAU 36 :  $D^{12}$  COOH Paramètres de couplage  $v_{\gamma} \leftrightarrow v_{\delta}$  (fréquences en MHz)

(**)	M.W. NOTRE TRAVAIL	M.W. MODELE 1	M.W. MODELE 2
$\omega_{\gamma-\delta}^7$	328883.2 (2.3)	328876.3 (9.4)	328880.2 (7.5)
Ga	18569. (143.)	19682. (87.)	18559. (265.)
Gb	8614. (12.)	8736.1 (7.8)	8622. (22.)
Fac(*)	0.0	0.0	0.0
Fbc	-8.9 (1.7)	4.0 (1.0)	-8.7 (3.1)
Lac	0.00567 (0.00039)	Paramètres	0.0044 (0.0011)
Lca	0.1845 (0.0062)		0.114 (0.023)
Lbc	0.00878 (0.00056)	non utilisés	0.0162 (0.0021)
Lcb	0.0060 (0.0003)		0.00196 (0.00091)
Mabc	-0.013 (0.010)		-0.013 (*)
Nabc	-0.46 (0.09)		-0.569 (0.099)
$\sigma$	1.77	7.9	5.7

(\*\*) La signification de ces paramètres figure en section I relations 6.1.1.

(\*) Paramètre restant bloqué et non utilisé dans l'optimisation.

## chapitre 4

### ETUDE NUMERIQUE MIXTE - INFRAROUGE ET MICROONDE - DES ETATS $\nu_7$ ET $\nu_9$ DE $H^{12}COOH$

Nous avons déjà mentionné l'étude des deux bandes infrarouges  $\nu_7$  et  $\nu_9$  de  $H^{12}COOH$  récemment réalisée par J.C. DEROCHE<sup>(62)</sup>. Les résultats publiés révèlent une excellente détermination des paramètres de rotation, ainsi que des deux paramètres  $\Delta_{JK}$  et  $\Delta_K$  pour  $\nu_7$  et des trois paramètres  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$  et  $\delta_K$  pour  $\nu_9$ . Par ailleurs, cette étude a non seulement permis d'obtenir une valeur satisfaisante pour les paramètres de couplage du 1er ordre  $G_a$ ,  $G_b$  et  $F_{bc}$ , mais surtout une première détermination très précise de chacune des fréquences  $\omega_7$  et  $\omega_9$  des deux centres de bande. Ces valeurs vont servir d'éléments de comparaison, et nous les avons, à cet effet, reportées dans la dernière colonne de droite des tableaux 28, 29 et 30.

J.C. DEROCHE nous a aimablement fourni la partie du spectre qu'il a identifiée. Ce spectre a été mesuré à OULU (Finlande) par J. KAUPPINEN et E. KYRÖ à l'aide d'un spectromètre à transformée de FOURIER avec une résolution effective d'environ  $0.025 \text{ cm}^{-1}$ . Les auteurs estiment la précision effective des mesures au mieux à  $0.003 \text{ cm}^{-1}$  (90 MHz).

Dès que nous fûmes en possession de ces résultats, il devint alors tentant de se demander dans quelle mesure ils se révélaient être compatibles avec ceux obtenus à l'aide de notre nouveau modèle, à partir de données microondes de nature différente. C'est cette idée qui a été le point de départ ayant motivé la mise au point du programme de calcul IR CORIOLIS décrit au chapitre 2, de façon à pouvoir utiliser les données infrarouges en notre possession. En fait, cette étude s'est révélée être beaucoup plus délicate qu'il était a priori possible de prévoir. Elle a notamment nécessité la prise en compte simultanée des données infrarouges et microondes, et elle a permis de mettre en évidence quelques erreurs dans l'identification proposée par J.C. DEROCHE.

Le détail et l'analyse critique des résultats de cette étude font l'objet de ce chapitre.

#### 4.1 CARACTERISTIQUES DU SPECTRE INFRAROUGE DES BANDES $\nu_7$ ET $\nu_9$

Les études infrarouges les plus récentes<sup>(60,65)</sup>, dont nous avons résumé les caractéristiques essentielles au paragraphe 1.2.1. de la section 2 (voir aussi le tableau 10), ont révélé la très grande densité spectrale des deux bandes infrarouges  $\nu_7$  et  $\nu_9$ . La bande  $\nu_7$  est une bande hybride de type A + B tandis que la bande  $\nu_9$  est une bande unique de type C. Ces deux bandes sont très proches l'une de l'autre et c'est d'ailleurs l'origine de la très forte résonance qui en perturbe profondément leur spectre. Elles se superposent donc partiellement et leur étude dans la zone de recouvrement, est donc rendue plus difficile.

Dans les extrémités du spectre, la bande  $\nu_9$  est plus intense que la bande  $\nu_7$ . C'est la raison principale qui fait que la plupart des transitions identifiées par J.C. DEROCHÉ appartiennent à la bande  $\nu_9$  (260 transitions pour la bande  $\nu_7$  et 956 transitions pour la bande  $\nu_9$ ). Une autre raison est l'extrême complexité de la résonance de Coriolis affectant, comme nous l'avons vu, d'une façon prépondérante les transitions de faibles valeurs de  $K_{-1}$ . Ces transitions, qui sont de faible intensité en spectroscopie infrarouge, se situent pour la bande  $\nu_7$ , dans la partie du spectre où viennent se superposer les transitions de plus forte intensité de l'état  $\nu_9$ .

Pour résumer, le spectre identifié par J.C. DEROCHÉ comprend des transitions des trois types P, Q et R pour des valeurs de  $K_{-1}$  comprises entre 12 et 5 pour l'état  $\nu_7$ , et entre 19 et 0 pour l'état  $\nu_9$ . Les conditions d'exploitation du centre de calcul numérique de LILLE (durée d'exploitation de 120 mn au maximum) nous ont contraint à nous limiter à des transitions de  $J \leq 30$ . Les transitions infrarouges simultanément utilisées dans nos itérations numériques sont, à titre d'exemple, celles des tableaux 37 et 38.

#### 4.2 EXPLOITATION DES SEULES DONNEES INFRAROUGES

Les paramètres moléculaires obtenus par J.C. DEROCHÉ, et figurant à la dernière colonne des tableaux 28, 29 et 30, reproduisent les transitions infrarouges des tableaux 37 et 38 avec un écart type  $\sigma_{IR}$  de l'ordre de 320 MHz.

En comparaison, ces mêmes paramètres reproduisent notre spectre microonde (tableaux 25, 26, 27) avec un écart type de 31 MHz. Il apparaît, en outre, que les transitions les plus difficiles à reproduire sont les transitions inter-vibrationnelles et les transitions  $Q_a$  et  $R_b$  les plus sensibles à la résonance (en parfait accord avec les critères de résonance dont les résultats sont résumés au tableau 24).

$\sigma_{IR}$  représente sensiblement trois à quatre fois l'erreur de mesure en spectroscopie infrarouge, et c'est donc une valeur tout à fait acceptable. Par contre,  $\sigma_{MW}$  représente 310 fois l'erreur de mesure en spectroscopie Stark. Il ne fait donc aucun doute que les paramètres déduits de l'étude en spectroscopie infrarouge ne sont absolument pas adaptés à une reproduction du spectre microonde de rotation pure, particulièrement lorsqu'il s'agit de transitions très sensibles à la résonance.

Il est peu vraisemblable que cette valeur anormalement élevée de  $\sigma_{MW}$  puisse s'expliquer par les deux seules raisons habituelles que sont les origines et natures différentes des données infrarouges et microondes. Il nous a paru raisonnable d'en estimer l'origine dans les deux causes principales suivantes :

- . les données infrarouges sont, dans leur ensemble, des transitions sans doute relativement moins sensibles à la résonance ( $K_{-1}$  généralement plus élevé)
- . le modèle moléculaire utilisé par J.C. DEROCHE est moins développé que le notre.
- . la valeur  $\omega_9$  de la fréquence du centre de la bande  $\nu_9$  déterminée à partir des seules données infrarouges n'est pas aussi bonne que la valeur précise que nous avons obtenue grâce à la prise en compte de transitions intervibrationnelles.

Nous avons, naturellement, effectué un calcul de ce même spectre infrarouge à l'aide des paramètres moléculaires des tableaux 28, 29 et 30 (2ème colonne) déduits de notre étude microonde. Les paramètres reproduisent le spectre infrarouge avec un écart-type  $\sigma_{IR}$  de 3000 MHz. Une telle valeur n'a plus, dans l'absolu, grande signification et c'est, d'avantage l'aspect du spectre calculé qu'il convient ici d'interpréter.

En fait, les transitions infrarouges qui sont les plus mal reproduites dans ce calcul sont dans leur grande majorité celles ayant une grande valeur du nombre quantique  $K_{-1}$ , et parmi ces dernières ce sont les transitions de la

bande  $\nu_9$  ( $K_{-1} = 19, 18, 17 \dots$ ) dont le calcul est le plus mauvais. Par contre, les transitions de faible valeur de  $K_{-1}$  sont reproduites d'une façon tout à fait satisfaisante. En outre, et d'une façon paradoxale, çà et là, un certain nombre de transitions infrarouges de tous genres et de toutes valeurs de  $K_{-1}$  paraissent également réfractaires au calcul effectué.

La première remarque s'explique aisément si l'on admet que les paramètres obtenus par une étude microonde à l'aide de transitions de faibles valeurs de  $K_{-1}$  sont assez mal adaptés à une reproduction par extrapolation de familles de transitions de hautes valeurs de  $K_{-1}$  (et c'est la bande  $\nu_9$  qui nous offre les valeurs de  $K_{-1}$  les plus élevées).

La deuxième remarque semble, a priori, difficile à interpréter. Cependant, nous soupçonnions déjà d'éventuelles erreurs d'identification (ces soupçons se révélèrent justifiés par la suite), et dans une première étape, nous nous sommes restreints à simplement diminuer l'influence de ces transitions dans le processus d'optimisation, en leur effectant artificiellement un poids statistique moins élevé que leur incertitude de mesure.

Le problème numérique de la détermination de paramètres moléculaires en quelque sorte "universels", c'est-à-dire reproduisant d'une façon satisfaisante les transitions microondes et les bandes infrarouges est donc, dans ces conditions, insoluble tant à partir des seules transitions infrarouges que des seules transitions microondes, puisque les propriétés de ces spectres sont en quelque sorte complémentaires. Ce genre de difficulté a d'ailleurs déjà été mentionné par C. CAMY-PEYRET et J.M. FLAUD, au cours de leur étude sur  $H_2O$ <sup>(30)</sup>.

#### 4.3 EXPLOITATION DU MELANGE DES DONNEES MICROONDES ET INFRAROUGES

L'étude numérique a ensuite été reprise en utilisant l'ensemble des données infrarouges (limitées comme précédemment à  $J = 30$ ) et microondes actuellement en notre possession.

Dans un tel calcul d'optimisation des paramètres à partir de données d'origines expérimentales si différentes, il est primordial d'examiner avec soin la pondération statistique de chacune des données. Il est raisonnable, et

c'est ce qui est fait la plupart du temps, d'affecter un poids égal à la précision expérimentale des mesures. Dans notre cas, divers essais de calculs ont révélé qu'il était souhaitable d'affecter aux données infrarouges un poids égal à 30 MHz, tandis que les transitions microondes conservaient le poids habituel équivalent à la précision effective de mesures ; c'est-à-dire 100 kHz pour les transitions mesurées en spectromètre Stark, et  $n \times 30$  kHz pour les transitions dont la métrologie utilise l'harmonique  $n$  en spectroscopie vidéo. C'est dans ces conditions que l'on obtient la meilleure convergence numérique d'ensemble.

Au cours de ces diverses itérations numériques, les quelques transitions infrarouges, pour lesquelles nous exprimions des réserves quant à leur identification, se sont révélées être de plus en plus mal calculées. Nous avons pris la décision de considérer qu'une erreur d'identification est certaine lorsque le calcul révèle une différence entre fréquence calculée et fréquence mesurée ( $F_M - F_C$ ) supérieure à 1000 MHz. Dans ces conditions les 8 transitions correspondantes ont été retirées du calcul

Pour certaines transitions, dont la valeur de  $J$  est suffisamment faible, il a été possible d'apporter une vérification incontestable à une éventuelle hypothèse de mauvaise identification. Cela s'est effectué par l'intermédiaire de boucles de fréquences identiques à celles décrites au paragraphe 5.2.3. de la section 2. A titre d'illustration d'un exemple d'une erreur d'identification incontestable mise en évidence par cette méthode, nous reproduisons la boucle suivante :

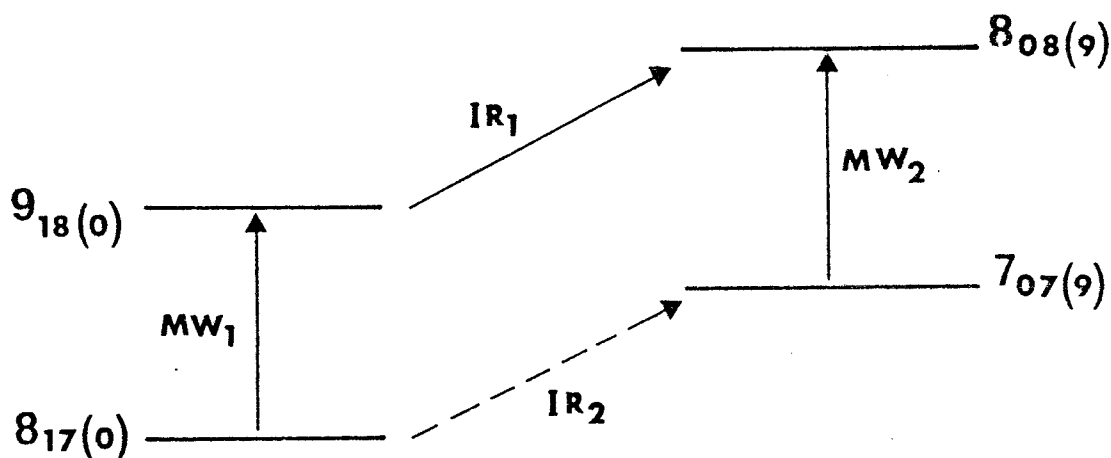


Figure XXXIII : Détection par boucles  
d'une erreur d'identification de transitions infrarouges



Dans cette figure XXXIII, IR1 et IR2 sont des transitions infrarouges, MW1 et MW2 sont des transitions microondes. Leurs fréquences, dans le cas particulier que nous illustrons, sont les suivants :

$$\text{IR1} = 1890\ 3470. \text{ MHz}$$

$$\text{IR2} = 1893\ 3221. \text{ MHz}$$

$$\text{MW1} = 208623.86 \text{ MHz}$$

$$\text{MW2} = 178151.91 \text{ MHz}$$

Dans cet exemple les transitions microondes MW1 et MW2 sont effectivement mesurées. Mais au cas où l'une de ces transitions ne figure pas dans le spectre microonde observé, il est possible de la calculer avec une précision inférieure à 1 MHz pour l'état fondamental et inférieure à 5 MHz environ pour les 2 états excités  $\nu_7$  et  $\nu_9$ , ce qui est bien suffisant pour le test effectué.

$$\text{On a donc } \text{IR2} + \text{MW2} - \text{IR1} - \text{MW1} = 721 \text{ MHz.}$$

La transition  $9_{180} \rightarrow 8_{089}$  (IR1) est bien calculée (voir tableau 38) tandis que la transition  $8_{170} \rightarrow 7_{079}$  était mal calculée ( $F_M - F_C \sim 750 \text{ MHz}$ ). Il ne fait donc aucun doute que la transition observée à la fréquence IR2 ne correspond pas à la transition  $8_{170} \rightarrow 7_{079}$  proposée.

Cette méthode a ainsi permis de détecter avec certitude une quarantaine de transitions infrarouges dont l'identification est fautive et qui ont donc également été retirées du processus d'optimisation.

Pour conclure, le spectre infrarouge effectivement retenu est reporté aux tableaux 37 et 38. Les fréquences calculées correspondent à la meilleure reproduction obtenue avec les paramètres optimisés de la colonne 3 des tableaux 28, 29 et 30. La comparaison des paramètres des colonnes 2 et 3 de ces 3 tableaux met en relief la parfaite cohésion des résultats obtenus, en spectroscopie microonde d'une part, et en mélangeant les données infrarouges et microondes d'autre part.

L'écart-type obtenu par la reproduction du seul spectre infrarouge (300 MHz) est comparable à celui obtenu avec les paramètres de J.C. DEROCHE. Par contre, ces paramètres reproduisent le spectre microonde avec un écart type de 2 MHz environ. Ce résultat est certes un peu moins bon que celui obtenu avec la seule étude microonde (1.1 MHz), mais il est notablement

meilleur que le résultat obtenu (31 MHz) à partir des paramètres de J.C. DEROCHE. L'écart-type pondéré (voir relation [2.3.2]) pour l'ensemble mixte des données infrarouges et microondes est de 2.7 MHz.

Quelques transitions infrarouges demeurent toutefois assez mal calculées. Ces transitions possèdent des valeurs de  $J$  et  $K_{-1}$  trop élevées, et il n'a pas été possible de réaliser des boucles de fréquences qui puissent être considérées comme sérieuses, de façon à pouvoir détecter une éventuelle erreur d'identification. Dans le doute, ces transitions ont été affectées d'un poids statistique de 300 MHz. La dernière colonne des tableaux 37 et 38 (POND.) reproduit le poids statistique effectif calculé à partir de l'incertitude  $\Delta f_i$  de mesure par la relation [1.2.6]. Les quelques transitions mal calculées précédemment mentionnées sont celles qui possèdent les plus faibles valeurs de  $p_i$ .

TABLEAU 37 :  $H^{12}COOH$  BANDE I.R.  $\nu_7$  (fréquences en MHz)

TRANSITIONS				Fréquence				$\sigma_p$	Fréquence		FM-FC	POND
$J'K'_1K'_2$	$-1$	$K'_1+1$	$\nu$	$J''K''_1K''_2$	$-1$	$K''_1+1$	$\nu$		calculée	mesurée		
12	12	1	7	11	11	0	0	20369830.64	87.93	20369524.00	-306.6357	.0048
13	12	2	7	12	11	1	0	20391949.70	87.60	20391508.00	-441.7012	.0048
15	12	4	7	14	11	3	0	20436086.74	87.01	20435703.00	-383.3382	.0048
16	12	5	7	15	11	4	0	20458101.83	86.77	20457627.00	-474.8306	.0048
11	11	1	7	10	10	0	0	20239288.84	63.76	20238589.00	-691.8435	.0048
12	11	2	7	11	10	1	0	20261469.92	63.09	20261127.00	-342.9167	.0048
13	11	3	7	12	10	2	0	20283629.44	62.84	20283226.00	-403.4389	.0048
14	11	4	7	13	10	3	0	20305758.76	62.61	20305437.00	-321.3572	.0048
15	11	5	7	14	10	4	0	20327855.53	62.43	20327692.00	-863.5315	.0048
16	11	6	7	15	10	5	0	20349919.73	62.29	20349603.00	-316.7346	.0048
17	11	7	7	16	10	6	0	20371949.65	62.23	20371631.00	-318.6518	.0048
18	11	8	7	17	10	7	0	20393943.88	62.25	20393594.00	-349.8810	.0048
19	11	9	7	18	10	8	0	20415900.93	62.38	20415500.00	-400.9326	.0048
20	11	10	7	19	10	9	0	20437819.23	62.63	20437256.00	-563.2289	.0048
23	11	13	7	22	10	12	0	20503324.49	64.39	20502902.00	-422.4888	.0048
26	11	16	7	25	10	15	0	20568415.68	68.26	20567183.00	-1232.6801	.0048
27	11	17	7	26	10	16	0	20590011.09	70.18	20589023.00	-988.0913	.0048
20	11	10	7	20	10	11	0	19987864.90	62.63	19987756.00	-108.9049	.0048
29	10	20	7	29	9	21	0	19872709.47	63.21	19871811.00	-898.4739	.0048
30	10	21	7	30	9	22	0	19871670.55	67.85	19870651.00	-1019.5496	.0048
30	10	21	7	29	9	20	0	20546997.42	67.85	20546638.00	-359.4202	.0048
10	10	1	7	9	9	0	0	20108037.95	45.04	20107589.00	-444.9549	.0048
11	10	2	7	10	9	1	0	20130302.55	44.83	20129930.00	-372.5494	.0048
12	10	3	7	11	9	2	0	20152546.97	44.63	20152465.00	-81.9687	.0048
13	10	4	7	12	9	3	0	20174766.07	44.45	20174590.00	-176.0748	.0048
14	10	5	7	13	9	4	0	20196958.62	44.30	20196595.00	-363.6228	.0048
15	10	6	7	14	9	5	0	20219123.26	44.19	20218866.00	-257.2612	.0048
16	10	7	7	15	9	6	0	20241258.53	44.15	20240898.00	-360.5313	.0048
17	10	8	7	16	9	7	0	20263362.87	44.17	20263133.00	-229.8697	.0048
18	10	9	7	17	9	8	0	20285434.60	44.29	20285135.00	-299.6030	.0048
19	10	10	7	18	9	9	0	20307471.95	44.53	20307533.00	61.0468	.0048
20	10	11	7	19	9	10	0	20329473.04	44.92	20329376.00	-97.0350	.0048
21	10	12	7	20	9	11	0	20351435.86	45.50	20351278.00	-157.8558	.0048
22	10	13	7	21	9	12	0	20373358.32	46.32	20373169.00	-189.3161	.0048
23	10	14	7	22	9	13	0	20395238.21	47.42	20395156.00	-82.2086	.0048
24	10	15	7	23	9	14	0	20417073.22	48.87	20416765.00	-308.2186	.0048
21	10	12	7	21	9	13	0	19878928.65	45.50	19878779.00	-149.6496	.0048
22	10	13	7	22	9	14	0	19878328.81	46.32	19878152.00	-176.8111	.0048
23	10	14	7	23	9	15	0	19877683.40	47.42	19877624.00	-59.3975	.0048
24	10	15	7	24	9	16	0	19876989.97	48.87	19876644.00	-345.9668	.0048
27	10	18	7	27	9	19	0	19874595.52	55.84	19874039.00	-556.5243	.0048
28	10	19	7	28	9	20	0	19873683.43	59.22	19872912.00	-771.4311	.0048
9	9	1	7	8	8	0	0	19975982.51	31.98	19975651.00	-331.5142	.0048
11	9	3	7	10	8	2	0	20020692.24	31.70	20020589.00	-103.2428	.0048
12	9	4	7	11	8	3	0	20043021.16	31.57	20042849.00	-172.1606	.0048
13	9	5	7	12	8	4	0	20065330.92	31.47	20065139.00	-191.9247	.0048
15	9	7	7	14	8	6	0	20109886.60	31.36	20109718.00	-168.6007	.0048
16	9	8	7	15	8	7	0	20132128.98	31.38	20132127.00	-1.9758	.0048
17	9	9	7	16	8	8	0	20154345.12	31.48	20154360.00	14.8758	.0048
18	9	10	7	17	8	9	0	20176532.94	31.66	20176475.00	-57.9381	.0048
20	9	12	7	19	8	11	0	20220814.45	32.36	20220680.00	-134.4547	.0048
21	9	13	7	20	8	12	0	20242903.27	32.94	20242613.00	-290.2661	.0048
22	9	14	7	21	8	13	0	20264953.96	33.70	20264707.00	-246.9604	.0048
23	9	15	7	22	8	14	0	20286963.75	34.68	20286574.00	-389.7543	.0048
25	9	17	7	24	8	16	0	20330848.83	37.42	20330653.00	-195.8292	.0048
26	9	18	7	25	8	17	0	20352717.86	39.25	20352975.00	257.1369	.0048
27	9	19	7	26	8	18	0	20374533.50	41.43	20374647.00	113.4999	.0048
28	9	20	7	27	8	19	0	20396292.27	44.00	20396667.00	374.7302	.0048
29	9	21	7	28	8	20	0	20417990.56	46.98	20418273.00	282.4402	.0048
30	9	22	7	29	8	21	0	20439624.61	50.39	20439987.00	362.3873	.0048
23	9	15	7	23	8	16	0	19769267.34	34.68	19768956.00	-311.3449	.0048
25	9	17	7	25	8	18	0	19768030.11	37.42	19767598.00	-441.1093	.0048
8	8	1	7	7	7	0	0	19842983.83	24.59	19842848.00	-135.8285	.0048
9	8	2	7	8	7	1	0	19865467.59	24.49	19865318.00	-149.5852	.0048
10	8	3	7	9	7	2	0	19887946.90	24.40	19887697.00	-249.9024	.0048
12	8	5	7	11	7	4	0	19932885.69	24.24	19932585.00	-300.6899	.0048
13	8	6	7	12	7	5	0	19955341.42	24.19	19955100.00	-241.4217	.0048
14	8	7	7	13	7	6	0	19977785.24	24.17	19977347.00	-438.2413	.0048
15	8	8	7	14	7	7	0	20000214.81	24.19	20000192.00	-22.8142	.0048
16	8	9	7	15	7	8	0	20022622.62	24.26	20022568.00	-59.6234	.0048
17	8	10	7	16	7	9	0	20045020.97	24.41	20044624.00	-396.9767	.0048

TABLEAU 37 : (SUITE)

Transitions				Fréquence calculée	Op	Fréquence mesurée	FM-FC	POND				
J'K'	-1K'	+1V	←JK-1K+1V									
18	8	11	7	17	7	10	0	200673394.98	24.44	20067318.00	-73.9786	.0048
21	8	14	7	20	7	13	0	201343339.52	26.38	20134220.00	-119.5210	.0048
22	8	15	7	21	7	14	0	20156588.84	27.41	20156488.00	-100.8309	.0048
24	8	17	7	23	7	16	0	20200965.35	30.42	20200819.00	-146.3497	.0048
25	8	18	7	24	7	17	0	20227082.46	32.49	202273426.00	341.5411	.0048
26	8	19	7	25	7	18	0	20245151.77	34.98	20245341.00	189.2395	.0048
28	8	21	7	27	7	20	0	20289112.46	41.32	20289494.00	381.3376	.0048
18	8	11	7	18	7	12	0	194627285.97	24.66	19662215.00	-70.9686	.0048
8	7	2	7	7	6	1	0	19731515.48	21.64	19731329.00	-186.4771	.0048
9	7	3	7	8	6	2	0	19754189.45	21.60	19753948.00	-241.4501	.0048
10	7	4	7	9	6	3	0	19774877.44	21.56	19776930.00	52.5949	.0048
12	7	6	7	11	6	5	0	198227282.63	21.49	19822406.00	171.3747	.0048
13	7	7	7	12	6	6	0	19844997.87	21.45	19844353.00	-644.8691	.0048
15	7	9	7	14	6	8	0	19890426.54	21.41	19889949.00	-477.5426	.0048
16	7	10	7	15	6	9	0	19913134.36	21.41	19913078.00	-56.3645	.0048
17	7	11	7	16	6	10	0	19935832.34	21.44	19935637.00	-195.3437	.0048
18	7	12	7	17	6	11	0	19958516.05	21.52	19958236.00	-280.0491	.0048
19	7	13	7	18	6	12	0	19981180.00	21.65	19981203.00	22.2033	.0048
21	7	15	7	20	6	14	0	20026433.38	22.21	20026270.00	-163.3829	.0048
22	7	16	7	21	6	15	0	20049010.51	22.49	20048989.00	-21.5053	.0048
23	7	17	7	22	6	16	0	20071547.18	23.37	20071629.00	81.8181	.0048
24	7	18	7	23	6	17	0	20094032.21	24.27	20094018.00	-19.2070	.0048
27	7	21	7	26	6	20	0	20161158.06	28.81	20161687.00	528.9359	.0048
28	7	22	7	27	6	21	0	20183388.95	31.07	20184090.00	701.0535	.0048
29	7	23	7	28	6	22	0	20205533.10	33.26	20206062.00	528.9022	.0048
30	7	24	7	29	6	23	0	20227579.49	36.91	20228340.00	760.5072	.0048
12	7	6	7	12	6	7	0	19552314.27	21.49	19552664.00	349.7348	.0048
16	7	10	7	16	6	11	0	19552986.15	21.41	19553051.00	64.8505	.0048
18	7	12	7	18	6	13	0	19553221.37	21.52	19553267.00	45.6272	.0048
19	7	13	7	19	6	14	0	19553296.44	21.65	19553336.00	39.5560	.0048
21	7	15	7	21	6	16	0	19553334.25	22.21	19553465.00	130.7488	.0048
24	7	18	7	24	6	19	0	19553023.00	24.27	19553043.00	22.0028	.0048
27	7	21	7	27	6	22	0	19552124.76	28.81	19552667.00	542.2361	.0048
30	7	24	7	30	6	25	0	19550477.73	36.91	19551252.00	774.2702	.0048
6	6	1	7	5	5	0	0	19573411.79	21.62	19573647.00	235.2143	.0048
7	6	2	7	6	5	1	0	19596382.65	21.61	19596029.00	-353.6461	.0048
8	6	3	7	7	5	2	0	19619411.88	21.59	19619326.00	-85.8820	.0048
9	6	4	7	8	5	3	0	19642492.62	21.57	19642602.00	107.3830	.0048
10	6	5	7	9	5	4	0	19665625.45	21.55	19665323.00	-302.4537	.0048
11	6	6	7	10	5	5	0	19688798.53	21.52	19688731.00	-67.5258	.0048
12	6	7	7	11	5	6	0	19717007.54	21.50	19711884.00	-123.5423	.0048
13	6	8	7	12	5	7	0	19735245.82	21.47	19735244.00	-1.8226	.0048
14	6	9	7	13	5	8	0	19758506.32	21.44	19758289.00	-217.3161	.0048
15	6	10	7	14	5	9	0	19781781.60	21.42	19781613.00	-168.6035	.0048
16	6	11	7	15	5	10	0	19805063.87	21.41	19804895.00	-168.8720	.0048
17	6	12	7	16	5	11	0	19828344.86	21.42	19828338.00	-6.8593	.0048
18	6	13	7	17	5	12	0	19851615.76	21.47	19851569.00	-46.7566	.0048
19	6	14	7	18	5	13	0	19874867.06	21.57	19874881.00	13.9389	.0048
20	6	15	7	19	5	14	0	19898088.37	21.75	19897980.00	-108.3648	.0048
21	6	16	7	20	5	15	0	19921268.08	22.04	19921424.00	155.9200	.0048
22	6	17	7	21	5	16	0	19944393.05	22.46	19944625.00	231.9544	.0048
23	6	18	7	22	5	17	0	19967448.07	23.07	19967571.00	122.9316	.0048
24	6	19	7	23	5	18	0	19990415.32	23.88	19990886.00	470.6833	.0048
6	6	1	7	6	5	2	0	19438491.50	21.62	19438539.00	47.4993	.0048
19	6	14	7	19	5	15	0	19446602.75	21.57	19446862.00	259.2477	.0048
20	6	15	7	20	5	16	0	19447174.04	21.75	19447392.00	215.9640	.0048
21	6	16	7	21	5	17	0	19447703.20	22.04	19448109.00	405.7951	.0048
6	5	2	7	5	4	1	0	19460642.41	22.46	19460748.00	105.5874	.0048
7	5	3	7	6	4	2	0	19484700.32	22.46	19484635.00	-65.3186	.0048
8	5	4	7	7	4	3	0	19508886.12	22.46	19508823.00	-63.1175	.0048
10	5	6	7	9	4	5	0	19557544.13	22.43	19557590.00	45.8731	.0048
13	5	9	7	12	4	8	0	19630921.20	22.28	19630853.00	-68.2029	.0048
17	5	13	7	16	4	12	0	19728603.77	21.83	19728834.00	230.2300	.0048
5	5	1	7	5	4	2	0	19324306.32	22.45	19323956.00	-350.3211	.0048
6	5	2	7	6	4	3	0	19325704.01	22.46	19325608.00	-96.0127	.0048
9	5	5	7	9	4	6	0	19330649.57	22.45	19330410.00	-239.5725	.0048
10	5	6	7	10	4	7	0	19332462.96	22.43	19332830.00	367.0360	.0048
12	5	8	7	12	4	9	0	19336205.79	22.35	19336121.00	-84.7866	.0048
13	5	9	7	13	4	10	0	19338099.81	22.28	19338220.00	120.1915	.0048
14	5	10	7	14	4	11	0	19339989.23	22.20	19339992.00	2.7690	.0048
17	5	13	7	17	4	14	0	19345523.69	21.83	19345313.00	-210.6916	.0048
22	5	18	7	22	4	19	0	19354044.72	21.35	19354304.00	257.2751	.0048
23	5	19	7	23	4	20	0	19355671.85	21.47	19356033.00	361.1484	.0048
6	5	2	7	7	4	3	0	19168249.29	22.46	19168264.00	15.7114	.0048
10	5	6	7	11	4	7	0	19084730.83	22.43	19085189.00	408.1705	.0048
12	5	8	7	13	4	9	0	19043259.97	22.35	19043059.00	-200.9690	.0048
13	5	9	7	14	4	10	0	19022459.26	22.28	19022628.00	168.7341	.0048
14	5	10	7	15	4	11	0	19001592.60	22.20	19001481.00	-113.5989	.0048

TABLEAU 38 : H<sup>12</sup>COOH BANDE I.R. ν<sub>9</sub> (Fréquences en MHz)

Transitions J'K' - <sub>1</sub> K' + <sub>1</sub> ν <sub>9</sub> - JK - <sub>1</sub> K + <sub>1</sub> ν				Fréquence calculée	σ <sub>p</sub>	Fréquence mesurée	FM-FC	POND
19 19 0 9	20 20 0 0	16708789.71	*****	16707838.00		-951.3081	.0048	
20 19 1 9	21 20 1 0	16685017.35	*****	16684499.00		-513.8473	.0048	
18 18 0 9	19 19 0 0	16820564.11	95.79	16820041.00		-523.1072	.0048	
19 18 1 9	20 19 1 0	16796857.83	94.62	16796420.00		-437.8291	.0048	
20 18 2 9	21 19 2 0	16773087.30	94.24	16772710.00		-377.3015	.0048	
21 18 3 9	22 19 3 0	16749252.04	94.22	16748768.00		-484.0403	.0048	
23 18 5 9	24 19 5 0	16701385.22	95.42	16701143.00		-242.2276	.0048	
24 18 6 9	25 19 6 0	16677352.54	94.79	16677181.00		-171.5395	.0048	
17 17 0 9	18 18 0 0	16933554.39	75.13	16933321.00		-235.3949	.0048	
18 17 1 9	19 18 1 0	16909911.76	74.35	16909586.00		-325.7598	.0048	
20 17 3 9	21 18 3 0	16862429.82	73.06	16862033.00		-396.8173	.0048	
21 17 4 9	22 18 4 0	16838591.63	72.60	16838274.00		-317.6331	.0048	
22 17 5 9	23 18 5 0	16814688.01	72.31	16814558.00		-130.0086	.0048	
23 17 6 9	24 18 6 0	16790718.43	72.22	16790278.00		-440.4328	.0048	
24 17 7 9	25 18 7 0	16766682.36	72.38	16766612.00		-70.3650	.0048	
25 17 8 9	26 18 8 0	16742579.23	72.84	16742524.00		-55.2349	.0048	
26 17 9 9	27 18 9 0	16718408.44	73.63	16718354.00		131.5573	.0048	
27 17 10 9	28 18 10 0	16694169.36	74.81	16694428.00		258.6413	.0048	
28 17 11 9	29 18 11 0	16669861.32	76.43	16669938.00		76.6763	.0048	
17 17 0 9	16 16 0 0	22164690.56	75.13	22164567.00		-123.5625	.0048	
16 16 0 9	17 17 0 0	17047779.67	58.55	17047563.00		-216.6693	.0048	
17 16 1 9	18 17 1 0	17024193.52	58.03	17023981.00		-212.5202	.0048	
18 16 2 9	19 17 2 0	17000543.20	57.66	17000405.00		-138.1976	.0048	
19 16 3 9	20 17 3 0	16976828.34	57.46	16976566.00		-262.3415	.0048	
20 16 4 9	21 17 4 0	16953048.56	57.43	16952849.00		-199.5648	.0048	
21 16 5 9	22 17 5 0	16929203.45	57.57	16929163.00		-40.4531	.0048	
22 16 6 9	23 17 6 0	16905292.56	57.89	16905104.00		-188.5646	.0048	
23 16 7 9	24 17 7 0	16881315.43	58.39	16881334.00		18.5695	.0048	
24 16 8 9	25 17 8 0	16857271.55	59.09	16857170.00		-101.5546	.0048	
25 16 9 9	26 17 9 0	16833160.41	60.01	16833034.00		-126.4134	.0048	
27 16 11 9	28 17 11 0	16784734.11	62.62	16784947.00		212.8950	.0048	
28 16 12 9	29 17 12 0	16760417.75	64.44	16760631.00		213.2457	.0048	
29 16 13 9	30 17 13 0	16736031.77	66.70	16736240.00		208.2284	.0048	
16 16 0 9	15 15 0 0	21979012.45	58.55	21978705.00		-307.4492	.0048	
18 16 2 9	17 15 2 0	22022084.06	57.66	22021701.00		-383.0550	.0048	
19 16 3 9	18 15 3 0	22043524.74	57.46	22042669.00		-855.7410	.0014	
20 16 4 9	19 15 4 0	22064900.44	57.43	22064706.00		-194.4304	.0048	
21 16 5 9	20 15 5 0	22086209.90	57.57	22085878.00		-331.8970	.0048	
22 16 6 9	21 15 6 0	22107451.80	57.89	22107454.00		2.1963	.0048	
23 16 7 9	22 15 7 0	22128624.79	58.39	22128337.00		-287.7924	.0048	
24 16 8 9	23 15 8 0	22149722.44	59.09	22149616.00		-111.4306	.0048	
15 15 0 9	16 16 0 0	17163252.91	48.10	17163097.00		-155.9095	.0048	
16 15 1 9	17 16 1 0	17139722.31	47.43	17139566.00		-156.3082	.0048	
17 15 2 9	18 16 2 0	17116127.17	46.80	17115882.00		-245.1732	.0048	
18 15 3 9	19 16 3 0	17092467.21	46.23	17092385.00		-82.2075	.0048	
19 15 4 9	20 16 4 0	17068742.09	45.73	17068593.00		-149.0893	.0048	
20 15 5 9	21 16 5 0	17044951.47	45.35	17044852.00		-99.4745	.0048	
21 15 6 9	22 16 6 0	17021094.99	45.10	17021028.00		-66.9945	.0048	
22 15 7 9	23 16 7 0	16997172.25	45.03	16997188.00		15.7533	.0048	
23 15 8 9	24 16 8 0	16973182.32	45.19	16973076.00		-106.8211	.0048	
24 15 9 9	25 16 9 0	16949126.27	45.61	16949330.00		203.7282	.0048	
25 15 10 9	26 16 10 0	16925002.13	46.34	16925121.00		118.5688	.0048	
26 15 11 9	27 16 11 0	16900809.91	47.44	16901021.00		211.0926	.0048	
27 15 12 9	28 16 12 0	16876549.08	48.95	16876723.00		173.9160	.0048	
28 15 13 9	29 16 13 0	16852219.12	50.93	16852575.00		355.8798	.0048	
29 15 14 9	30 16 14 0	16827312.45	53.40	16828420.00		600.5494	.0048	
15 15 0 9	14 14 0 0	21793442.44	48.10	21793370.00		-72.4444	.0048	
16 15 1 9	15 14 1 0	21815043.56	47.43	21814970.00		-73.5605	.0048	
17 15 2 9	16 14 2 0	21836581.51	46.80	21836231.00		-350.5119	.0048	
18 15 3 9	17 14 3 0	21858055.18	46.23	21857628.00		-427.1757	.0048	
21 15 6 9	20 14 6 0	21922078.30	45.10	21921960.00		-118.3036	.0048	
14 14 0 9	15 15 0 0	17280002.52	38.92	17280250.00		247.4825	.0048	
15 14 1 9	16 15 1 0	17254524.59	38.55	17254823.00		293.4052	.0048	
16 14 2 9	17 15 2 0	17229981.47	38.23	17232657.00		324.4693	.0048	
17 14 3 9	18 15 3 0	17209372.91	37.96	17208413.00		-959.9093	.0014	
19 14 5 9	20 15 5 0	17161958.45	37.50	17161805.00		-153.4542	.0048	
21 14 7 9	22 15 7 0	17114273.94	37.13	17114231.00		-42.9505	.0048	
22 14 8 9	23 15 8 0	17090339.02	37.00	17090379.00		39.9778	.0048	
24 14 10 9	25 15 10 0	17042256.99	37.02	17042382.00		125.0150	.0048	
25 14 11 9	26 15 11 0	17018114.11	37.32	17018348.00		233.8901	.0048	

TABLEAU 38 : ( SUITE )

TRANSITIONS				Fréquence calculée	Op	Fréquence mesurée	FM-FC	POND	
J'K'	-1K'	+1	v'←J K <sub>-1</sub> K <sub>+1</sub> v						
26	14	12	9	27 15 12 0	16993907.78	38.00	16994188.00	285.22+3	.0048
27	14	13	9	28 15 13 0	16969627.55	39.70	16969932.00	359.4283	.0048
28	14	14	9	29 15 14 0	16945277.97	41.11	16945567.00	294.0370	.0048
29	14	15	9	30 15 15 0	16920857.55	43.74	16921383.00	529.4540	.0048
14	14	0	9	13 13 0 0	21608064.74	38.97	21607904.00	-162.3350	.0048
15	14	1	9	14 13 1 0	21429699.40	38.55	21629525.00	-117.5996	.0048
16	14	2	9	15 13 2 0	21451268.85	38.73	21651173.00	-95.8624	.0048
17	14	3	9	16 13 3 0	21472777.97	37.96	21672667.00	-110.9654	.0048
18	14	4	9	17 13 4 0	21494210.77	37.77	21694117.00	-98.7629	.0048
19	14	5	9	18 13 5 0	21715581.01	37.50	21715514.00	-67.0117	.0048
20	14	6	9	19 13 6 0	21736887.78	37.31	21736904.00	21.6129	.0048
21	14	7	9	20 13 7 0	21758117.50	37.13	21757887.00	-226.4995	.0048
22	14	8	9	21 13 8 0	21779277.97	37.00	21779157.00	-115.9218	.0048
23	14	9	9	22 13 9 0	21800359.15	36.94	21800415.00	55.8516	.0048
24	14	10	9	23 13 10 0	21821377.59	37.02	21821506.00	135.4055	.0048
25	14	11	9	24 13 11 0	21842305.63	37.37	21842578.00	272.3690	.0048
26	14	12	9	25 13 12 0	21863167.55	38.00	21863591.00	428.4461	.0048
27	14	13	9	26 13 13 0	21883939.60	39.70	21884186.00	246.4078	.0048
13	13	0	9	14 14 0 0	17398064.88	34.71	17398224.00	159.1278	.0048
14	13	1	9	15 14 1 0	17374634.44	33.74	17374753.00	116.3614	.0048
15	13	2	9	16 14 2 0	17351147.15	33.27	17351077.00	-70.1519	.0048
16	13	3	9	17 14 3 0	17327581.27	32.87	17327656.00	74.7338	.0048
17	13	4	9	18 14 4 0	17303957.79	32.39	17304083.00	129.2056	.0048
23	13	10	9	24 14 10 0	17160778.44	31.75	17160830.00	51.3649	.0048
24	13	11	9	25 14 11 0	17136678.70	32.30	17136703.00	24.2967	.0048
25	13	12	9	26 14 12 0	17112510.17	33.15	17112672.00	161.8273	.0048
26	13	13	9	27 14 13 0	17088277.77	34.16	17088670.00	397.2817	.0048
27	13	14	9	28 14 14 0	17063966.00	35.98	17064315.00	349.0010	.0048
28	13	15	9	29 14 15 0	17039589.46	38.06	17040104.00	514.3425	.0048
29	13	16	9	30 14 16 0	17015147.32	40.63	17015758.00	614.6822	.0048
13	13	0	9	12 12 0 0	21427987.27	34.71	21428896.00	-86.2163	.0048
14	13	1	9	13 12 1 0	21444665.77	33.74	21444556.00	-89.7293	.0048
15	13	2	9	14 12 2 0	21466243.97	33.27	21466207.00	-36.9724	.0048
16	13	3	9	15 12 3 0	21487775.87	32.87	21487738.00	-37.8105	.0048
17	13	4	9	16 12 4 0	21509240.08	32.39	21509176.00	-64.0825	.0048
18	13	5	9	17 12 5 0	21530635.49	32.01	21530590.00	-45.4979	.0048
19	13	6	9	18 12 6 0	21551960.71	31.70	21551962.00	1.2875	.0048
20	13	7	9	19 12 7 0	21573214.33	31.48	21573119.00	-95.3305	.0048
21	13	8	9	20 12 8 0	21594394.86	31.19	21594281.00	-113.8649	.0048
22	13	9	9	21 12 9 0	21615500.76	31.47	21615596.00	95.2386	.0048
23	13	10	9	22 12 10 0	21636530.19	31.75	21636345.00	-185.3926	.0048
24	13	11	9	23 12 11 0	21657487.07	32.30	21657594.00	111.9338	.0048
25	13	12	9	24 12 12 0	21678354.01	33.15	21678714.00	359.9889	.0048
26	13	13	9	25 12 13 0	21699144.19	34.16	21699340.00	195.6133	.0048
27	13	14	9	26 12 14 0	21719851.28	35.98	21720260.00	408.7146	.0048
28	13	15	9	27 12 15 0	21740477.77	38.06	21740823.00	350.2803	.0048
29	13	16	9	28 12 16 0	21761006.44	40.63	21761421.00	414.3549	.0048
30	13	17	9	29 12 17 0	21781450.93	43.77	21782122.00	671.0696	.0048
12	12	0	9	13 13 0 0	17517689.65	29.16	17517367.00	-122.6520	.0048
13	12	1	9	14 13 1 0	17494107.72	29.14	17493900.00	-207.7152	.0048
14	12	2	9	15 13 2 0	17470658.03	28.92	17470753.00	94.9738	.0048
15	12	3	9	16 13 3 0	17447140.50	28.68	17446946.00	-194.4977	.0048
16	12	4	9	17 13 4 0	17423555.03	28.41	17423527.00	-28.0324	.0048
17	12	5	9	18 13 5 0	17399901.52	28.11	17399729.00	-172.5276	.0048
18	12	6	9	19 13 6 0	17376179.85	27.78	17375141.00	-38.8510	.0048
19	12	7	9	20 13 7 0	17352389.89	27.47	17352182.00	-207.8897	.0048
20	12	8	9	21 13 8 0	17328531.50	27.07	17328579.00	47.4989	.0048
22	12	10	9	23 13 10 0	17280608.84	26.62	17280354.00	-254.8422	.0048
23	12	11	9	24 13 11 0	17256544.24	26.76	17256881.00	336.7583	.0048
24	12	12	9	25 13 12 0	17232410.56	27.14	17232624.00	213.4363	.0048
25	12	13	9	26 13 13 0	17208207.42	28.59	17208337.00	124.3824	.0048
27	12	15	9	28 13 15 0	17159597.17	33.83	17160384.00	490.8825	.0048
28	12	16	9	29 13 16 0	17135181.14	38.10	17135687.00	505.8679	.0048
29	12	17	9	30 13 17 0	17110699.03	43.57	17111301.00	601.9678	.0048
19	12	7	9	19 13 7 0	17807404.52	27.47	17802371.00	-33.5194	.0048
20	12	8	9	20 13 8 0	17801038.59	27.07	17801028.00	-10.5914	.0048
21	12	9	9	21 13 9 0	17799607.85	26.77	17799823.00	270.1485	.0048
23	12	11	9	23 13 11 0	17796521.01	26.76	17795615.00	-93.9849	.0048
24	12	12	9	24 13 12 0	17794874.44	27.14	17795068.00	193.5644	.0048
25	12	13	9	25 13 13 0	17793157.08	28.59	17793338.00	180.9197	.0048

TABLEAU 38 : (SUITE)

Transitions				Fréquence calculée				Fréquence mesurée				FM-FC		POND		
$J'K'_{-1}K'_{+1} \nu \leftarrow JK_{-1}K_{+1} \nu$							$\sigma_p$									
27	12	15	9	27	13	15	0	17789508.95	33.83	17789879.00		370.0468		.0048		
28	12	16	9	28	13	16	0	17787577.64	38.10	17788161.00		583.3877		.0048		
12	12	0	9	11	11	0	0	21238303.64	29.36	21238250.00		-53.6395		.0048		
13	12	1	9	12	11	1	0	21259995.18	29.14	21259928.00		-67.1758		.0048		
14	12	2	9	13	11	2	0	21281619.48	28.97	21281483.00		-136.6752		.0048		
15	12	3	9	14	11	3	0	21303176.00	28.68	21303138.00		-37.9950		.0048		
16	12	4	9	15	11	4	0	21324667.91	28.41	21324690.00		27.0898		.0048		
17	12	5	9	16	11	5	0	21346079.11	28.11	21346002.00		-77.1142		.0048		
18	12	6	9	17	11	6	0	21367473.77	27.78	21367338.00		-85.2185		.0048		
21	12	9	9	20	11	9	0	21431007.83	26.77	21430945.00		-62.8255		.0048		
22	12	10	9	21	11	10	0	21452048.02	26.62	21452167.00		118.9830		.0048		
23	12	11	9	22	11	11	0	21473007.95	26.76	21473180.00		172.0540		.0048		
24	12	12	9	23	11	12	0	21493885.74	27.34	21494273.00		387.2634		.0048		
25	12	13	9	24	11	13	0	21514679.43	28.59	21514727.00		42.5674		.0048		
27	12	15	9	26	11	15	0	21556006.31	33.83	21556456.00		449.6889		.0048		
28	12	16	9	27	11	16	0	21576535.18	38.10	21577061.00		525.8227		.0048		
29	12	17	9	28	11	17	0	21596971.37	43.57	21597627.00		655.6838		.0048		
30	12	18	9	29	11	18	0	21617317.37	50.27	21617908.00		595.6322		.0048		
11	11	0	9	12	12	0	0	17638344.07	27.10	17638364.00		19.9298		.0048		
12	11	1	9	13	12	1	0	17615004.31	26.83	17614800.00		-204.3070		.0048		
13	11	2	9	14	12	2	0	17591594.65	26.56	17591485.00		-109.6469		.0048		
14	11	3	9	15	12	3	0	17568115.09	26.27	17567840.00		-275.0892		.0048		
15	11	4	9	16	12	4	0	17544565.63	25.98	17544481.00		-84.6315		.0048		
16	11	5	9	17	12	5	0	17520946.27	25.70	17520787.00		-164.2695		.0048		
17	11	6	9	18	12	6	0	17497257.00	25.43	17497215.00		-41.9973		.0048		
18	11	7	9	19	12	7	0	17473497.81	25.19	17473433.00		-64.8072		.0048		
19	11	8	9	20	12	8	0	17449668.69	25.00	17449566.00		-102.6898		.0048		
20	11	9	9	21	12	9	0	17425769.63	24.88	17425658.00		-111.6336		.0048		
21	11	10	9	22	12	10	0	17401800.63	24.85	17401701.00		-99.6258		.0048		
22	11	11	9	23	12	11	0	17377761.65	24.97	17377865.00		103.3485		.0048		
23	11	12	9	24	12	12	0	17353657.69	25.26	17353756.00		103.3056		.0048		
24	11	13	9	25	12	13	0	17329473.74	25.80	17329532.00		58.2638		.0048		
25	11	14	9	26	12	14	0	17305224.76	26.62	17305402.00		177.2427		.0048		
20	11	9	9	20	12	9	0	17898239.13	24.88	17898353.00		113.8674		.0048		
21	11	10	9	21	12	10	0	17896764.49	24.85	17896812.00		47.5095		.0048		
22	11	11	9	22	12	11	0	17895219.76	24.97	17895370.00		150.7422		.0048		
24	11	13	9	24	12	13	0	17891916.81	25.80	17891949.00		32.1949		.0048		
11	11	0	9	10	10	0	0	21054163.74	27.10	21054070.00		-93.7341		.0048		
12	11	1	9	11	10	1	0	21075880.37	26.83	21076303.00		422.6255		.0014		
13	11	2	9	12	10	2	0	21097527.57	26.56	21097192.00		-335.5237		.0048		
14	11	3	9	13	10	3	0	21119104.00	26.27	21118990.00		-113.9982		.0048		
15	11	4	9	14	10	4	0	21140608.52	25.98	21140407.00		-201.5167		.0048		
16	11	5	9	15	10	5	0	21162039.70	25.70	21161847.00		-197.7025		.0048		
17	11	6	9	16	10	6	0	21183396.08	25.43	21183209.00		-187.0831		.0048		
18	11	7	9	17	10	7	0	21204676.09	25.19	21204764.00		87.9091		.0048		
21	11	10	9	20	10	10	0	21268040.77	24.85	21268137.00		96.2251		.0048		
22	11	11	9	21	10	11	0	21288997.71	24.97	21289032.00		34.2859		.0048		
24	11	13	9	23	10	13	0	21330657.55	25.80	21330808.00		155.4521		.0048		
25	11	14	9	24	10	14	0	21351346.07	26.62	21351629.00		262.9264		.0048		
26	11	15	9	25	10	15	0	21371947.27	27.79	21372378.00		430.7322		.0048		
28	11	17	9	27	10	17	0	21412867.88	31.39	21413572.00		709.1206		.0048		
29	11	18	9	28	10	18	0	21433177.17	33.91	21433961.00		788.8329		.0048		
30	11	19	9	29	10	19	0	21453378.86	36.96	21454263.00		884.1348		.0048		
10	10	0	9	11	11	0	0	17760718.47	24.57	17760643.00		-75.4687		.0048		
11	10	1	9	12	11	1	0	17737415.40	24.46	17737295.00		-120.4038		.0048		
12	10	2	9	13	11	2	0	17714039.39	24.34	17713757.00		-287.3872		.0048		
13	10	3	9	14	11	3	0	17690590.57	24.19	17690497.00		-98.5237		.0048		
14	10	4	9	15	11	4	0	17667068.93	24.00	17666964.00		-104.9281		.0048		
15	10	5	9	16	11	5	0	17643474.73	23.76	17643319.00		-155.7254		.0048		
16	10	6	9	17	11	6	0	17619808.05	23.49	17619687.00		-121.0507		.0048		
17	10	7	9	18	11	7	0	17596069.05	23.18	17596039.00		-30.0405		.0048		
18	10	8	9	19	11	8	0	17572257.88	22.86	17572118.00		-139.8770		.0048		
19	10	9	9	20	11	9	0	17548374.70	22.58	17548366.00		-8.6991		.0048		
20	10	10	9	21	11	10	0	17524419.49	22.40	17524421.00		1.3085		.0048		
21	10	11	9	22	11	11	0	17500393.04	22.42	17500489.00		95.9598		.0048		
22	10	12	9	23	11	12	0	17476294.94	22.79	17476443.00		148.0582		.0048		
23	10	13	9	24	11	13	0	17452125.40	23.66	17452300.00		174.3971		.0048		
24	10	14	9	25	11	14	0	17427885.74	25.21	17428251.00		365.7592		.0048		
26	10	16	9	27	11	16	0	17379197.37	30.88	17379536.00		345.6302		.0048		
27	10	17	9	28	11	17	0	17354740.35	35.14	17355183.00		442.6505		.0048		

TABLEAU 38 : (SUITE)

TRANSITIONS				Fréquence				Fréquence				FM-FC		POND	
$J'K'_{-1}K'_{+1} \nu \leftarrow J K_{-1}K_{+1} \nu$				calculée				mesurée							
							$\sigma_p$								
28	10	18	9	29	11	18	0	17330218.28	40.41	17330738.00		519.7142		.0048	
11	10	1	9	11	11	1	0	18007379.33	24.46	18007309.00		-70.3254		.0048	
14	10	4	9	14	11	4	0	18004524.99	24.00	18004644.00		117.0066		.0048	
15	10	5	9	15	11	5	0	18003431.25	23.76	18003205.00		-226.2542		.0048	
16	10	6	9	16	11	6	0	18002267.27	23.49	18002384.00		120.7325		.0048	
19	10	9	9	19	11	9	0	17998327.39	22.58	17998276.00		-51.3901		.0048	
21	10	11	9	21	11	11	0	17995345.28	22.47	17995467.00		121.7158		.0048	
22	10	12	9	22	11	12	0	17993747.35	22.79	17993606.00		-141.3450		.0048	
24	10	14	9	24	11	14	0	17990338.74	25.21	17990611.00		272.2617		.0048	
25	10	15	9	25	11	15	0	17988528.57	27.58	17988384.00		316.4828		.0048	
28	10	18	9	28	11	18	0	17982677.07	40.41	17983338.00		660.9292		.0048	
10	10	0	9	9	9	0	0	20870720.61	24.57	20870627.00		-93.6116		.0048	
11	10	1	9	10	9	1	0	20892458.13	24.46	20892347.00		-111.1301		.0048	
12	10	2	9	11	9	2	0	20914122.73	24.34	20914016.00		-106.7273		.0048	
13	10	3	9	12	9	3	0	20935713.15	24.19	20935580.00		-133.1453		.0048	
14	10	4	9	13	9	4	0	20957228.01	24.00	20957048.00		-180.0102		.0048	
15	10	5	9	14	9	5	0	20978665.83	23.76	20978414.00		-251.8321		.0048	
16	10	6	9	15	9	6	0	21000025.01	23.49	20999861.00		-164.0057		.0048	
17	10	7	9	16	9	7	0	21021307.81	23.18	21021099.00		-204.8098		.0048	
18	10	8	9	17	9	8	0	21042500.41	22.86	21042432.00		-68.4079		.0048	
19	10	9	9	18	9	9	0	21063612.85	22.58	21063633.00		20.1521		.0048	
20	10	10	9	19	9	10	0	21084639.06	22.40	21084565.00		-74.0623		.0048	
21	10	11	9	20	9	11	0	21105574.87	22.47	21105598.00		21.1319		.0048	
22	10	12	9	21	9	12	0	21126427.97	22.79	21126602.00		178.0324		.0048	
24	10	14	9	23	9	14	0	21167836.27	25.21	21168096.00		259.7323		.0048	
25	10	15	9	24	9	15	0	21188394.29	27.58	21188617.00		220.7078		.0048	
9	9	0	9	10	10	0	0	17884733.38	23.26	17884619.00		-114.3822		.0048	
10	9	1	9	11	10	1	0	17861459.14	23.15	17861151.00		-308.1421		.0048	
11	9	2	9	12	10	2	0	17838107.50	23.02	17837944.00		-163.5016		.0048	
12	9	3	9	13	10	3	0	17814678.70	22.88	17814519.00		-159.7039		.0048	
13	9	4	9	14	10	4	0	17791177.02	22.73	17791309.00		135.9795		.0048	
14	9	5	9	15	10	5	0	17767590.75	22.56	17767382.00		-208.7509		.0048	
15	9	6	9	16	10	6	0	17743932.22	22.38	17743798.00		-134.2229		.0048	
16	9	7	9	17	10	7	0	17720197.79	22.20	17720189.00		-8.7924		.0048	
17	9	8	9	18	10	8	0	17696387.84	22.02	17696155.00		-232.8431		.0048	
18	9	9	9	19	10	9	0	17672502.79	21.84	17672555.00		52.2130		.0048	
19	9	10	9	20	10	10	0	17648547.06	21.69	17648521.00		-22.0640		.0048	
20	9	11	9	21	10	11	0	17624509.14	21.59	17624436.00		-73.1422		.0048	
21	9	12	9	22	10	12	0	17600401.52	21.56	17600314.00		-87.5179		.0048	
22	9	13	9	23	10	13	0	17576220.72	21.64	17576262.00		41.2842		.0048	
23	9	14	9	24	10	14	0	17551967.29	21.89	17551984.00		16.7116		.0048	
24	9	15	9	25	10	15	0	17527641.82	22.36	17527848.00		206.1789		.0048	
25	9	16	9	26	10	16	0	17503244.92	23.11	17503358.00		113.0771		.0048	
26	9	17	9	27	10	17	0	17478777.24	24.21	17479291.00		513.7634		.0048	
27	9	18	9	28	10	18	0	17454239.43	25.72	17454663.00		423.5652		.0048	
28	9	19	9	29	10	19	0	17429632.22	27.70	17430197.00		564.7787		.0048	
29	9	20	9	30	10	20	0	17404954.33	30.20	17405518.00		561.6676		.0048	
14	9	5	9	14	10	5	0	18105026.71	22.56	18104715.00		-311.7052		.0048	
15	9	6	9	15	10	6	0	18103869.58	22.38	18104052.00		182.4167		.0048	
17	9	8	9	17	10	8	0	18101331.30	22.02	18101219.00		-112.2987		.0048	
18	9	9	9	18	10	9	0	18099951.05	21.84	18099873.00		-78.0510		.0048	
19	9	10	9	19	10	10	0	18098497.39	21.69	18098491.00		-6.3881		.0048	
20	9	11	9	20	10	11	0	18096970.84	21.59	18096902.00		-68.8350		.0048	
21	9	12	9	21	10	12	0	18095371.94	21.56	18095529.00		157.0556		.0048	
25	9	16	9	25	10	16	0	18088265.02	23.11	18088365.00		389.9740		.0048	
26	9	17	9	26	10	17	0	18086313.71	24.21	18086751.00		437.2926		.0048	
28	9	19	9	28	10	19	0	18082206.54	27.70	18083076.00		869.4620		.0048	
30	9	21	9	30	10	21	0	18077831.85	33.24	18079056.00		1224.1523		.0048	
16	10	7	9	16	9	7	0	20640088.48	23.62	20640051.00		-37.6771		.0048	
17	10	8	9	17	9	8	0	20638858.29	23.41	20638701.00		-157.2899		.0048	
18	10	9	9	18	9	9	0	20637543.33	23.21	20637607.00		63.6652		.0048	
20	10	11	9	20	9	11	0	20634651.28	22.94	20634702.00		50.7247		.0048	
22	10	13	9	22	9	13	0	20631394.46	23.02	20631141.00		-253.4646		.0048	
23	10	14	9	23	9	14	0	20629623.13	23.30	20629420.00		-203.1323		.0048	
24	10	15	9	24	9	15	0	20627753.02	23.80	20628176.00		422.9842		.0048	
25	10	16	9	25	9	16	0	20625781.34	24.59	20626179.00		397.6626		.0048	
26	10	17	9	26	9	17	0	20623705.21	25.72	20624213.00		507.7947		.0048	
28	10	19	9	28	9	19	0	20619227.42	29.26	20619803.00		575.5809		.0048	
29	10	20	9	29	9	20	0	20616819.38	31.76	20617411.00		791.6152		.0048	
19	9	11	9	19	3	11	0	20474449.80	21.37	20474292.00		-157.8017		.0048	



TABLEAU 38 : (SUITE)

Transitions				Fréquences	$\sigma_p$	Fréquence	FM-FC	POND
$J'K'$	$-1K'+1$	$v$	$\leftarrow J K_{-1}K_{+1}v$	calculées		mesurée		
20	9	12	9	20472810.51	21.37	20472600.00	-206.5087	.0048
21	9	13	9	20471068.23	21.51	20471010.00	-58.2341	.0048
22	9	14	9	20469219.90	22.09	20469214.00	-5.8971	.0048
23	9	15	9	20467262.27	23.19	20467298.00	35.7345	.0048
24	9	16	9	20465191.95	24.94	20465230.00	38.0461	.0048
29	9	21	9	20453020.44	46.15	20453718.00	697.3648	.0048
30	9	22	9	20450194.20	53.01	20451100.00	905.7946	.0048
4	9	0	9	20688164.28	23.26	20688014.00	-150.2758	.0048
10	9	1	9	20709916.09	23.15	20709758.00	-158.0897	.0048
11	9	2	9	20731590.05	23.02	20731523.00	-67.0548	.0048
12	9	3	9	20753184.80	22.88	20753120.00	-64.7982	.0048
13	9	4	9	20774698.80	22.73	20774504.00	-194.8000	.0048
14	9	5	9	20796130.39	22.56	20796024.00	-106.3940	.0048
15	9	6	9	20817477.77	22.38	20817339.00	-138.7643	.0048
16	9	7	9	20838738.96	22.20	20838621.00	-117.9586	.0048
17	9	8	9	20859911.86	22.02	20859879.00	-32.8627	.0048
18	9	9	9	20880994.23	21.84	20881036.00	41.7748	.0048
19	9	10	9	20901983.64	21.69	20901946.00	-37.6429	.0048
20	9	11	9	20922877.57	21.59	20922932.00	54.4273	.0048
21	9	12	9	20943673.31	21.56	20943491.00	-182.3109	.0048
22	9	13	9	20964368.01	21.64	20964495.00	126.9877	.0048
23	9	14	9	20984958.68	21.89	20985163.00	204.3209	.0048
24	9	15	9	21005442.16	22.36	21005602.00	159.8383	.0048
25	9	16	9	21025815.16	23.11	21026207.00	391.8472	.0048
26	9	17	9	21046074.21	24.21	21046374.00	299.7924	.0048
27	9	18	9	21066215.49	25.77	21066517.00	301.3092	.0048
28	9	19	9	21086235.83	27.70	21086699.00	463.1660	.0048
29	9	20	9	21106130.49	30.20	21106899.00	768.3080	.0048
30	9	21	9	21125894.45	33.24	21126602.00	705.8480	.0048
3	8	0	8	18010548.39	22.23	18010214.00	-334.3887	.0048
9	8	1	8	17987290.61	22.20	17987064.00	-226.6128	.0048
10	8	2	8	17963948.68	22.15	17963758.00	-190.6815	.0048
11	8	3	8	17940523.04	22.08	17940345.00	-178.0406	.0048
12	8	4	8	17917014.19	21.98	17916757.00	-257.1974	.0048
13	8	5	8	17893422.21	21.85	17893502.00	79.2995	.0048
14	8	6	8	17869749.18	21.68	17869914.00	164.8206	.0048
15	8	7	8	17845994.30	21.48	17845682.00	-312.3044	.0048
16	8	8	8	17822153.81	21.26	17822184.00	30.1977	.0048
17	8	9	8	17798243.27	21.03	17798207.00	-36.4720	.0048
18	8	10	8	17774249.14	20.84	17774167.00	-82.1448	.0048
19	8	11	8	17750176.72	20.72	17749946.00	-270.7220	.0048
20	8	12	8	17726027.17	20.76	17725981.00	-46.1657	.0048
21	8	13	8	17701801.48	21.04	17701866.00	64.5175	.0048
22	8	14	8	17677500.74	21.69	17677552.00	51.2559	.0048
23	8	15	8	17653126.08	22.82	17653275.00	148.9214	.0048
24	8	16	8	17628678.67	24.55	17629040.00	361.3275	.0048
25	8	17	8	17604159.77	26.94	17604529.00	369.2268	.0048
27	8	19	8	17554912.79	33.94	17555438.00	525.2060	.0048
28	8	20	8	17530187.53	38.56	17530681.00	493.4735	.0048
29	8	21	8	17505396.40	43.94	17506110.00	713.6044	.0048
9	8	1	9	18212213.95	22.20	18211858.00	-355.9509	.0048
10	8	2	9	18211369.84	22.15	18211447.00	77.1604	.0048
14	8	6	9	18207178.55	21.68	18207148.00	-30.5469	.0048
15	8	7	9	18205930.63	21.48	18205745.00	-185.6330	.0048
16	8	8	9	18204604.33	21.26	18204321.00	-283.3242	.0048
17	8	9	9	18203200.55	21.03	18202996.00	-204.5451	.0048
18	8	10	9	18201720.26	20.84	18201626.00	-94.2637	.0048
19	8	11	9	18200164.51	20.77	18199902.00	-262.5110	.0048
21	8	13	9	18196830.99	21.04	18196682.00	-148.9875	.0048
22	8	14	9	18195055.56	21.69	18195024.00	-31.5553	.0048
23	8	15	9	18193209.33	22.82	18193336.00	126.6695	.0048
24	8	16	9	18191293.63	24.55	18191481.00	187.3726	.0048
25	8	17	9	18189309.82	26.94	18189544.00	234.1796	.0048
8	8	0	8	20506725.33	22.23	20506517.00	-208.3374	.0048
0	8	1	8	20528480.39	22.20	20528195.00	-285.3901	.0048
10	8	2	8	20550150.21	22.15	20549900.00	-250.2042	.0048
11	8	3	8	20571733.23	22.08	20571554.00	-179.2320	.0048
12	8	4	8	20593227.72	21.98	20592977.00	-250.7221	.0048
13	8	5	8	20614631.74	21.85	20614658.00	26.2642	.0048
14	8	6	8	20635943.14	21.68	20635823.00	-120.1358	.0048

TRANSITIONS				fréquence calculée	$\sigma P_j$	fréquence mesurée	FM-FC	POND				
$J' K' -1 K' +1$	$v' \leftarrow$	$J K -1 K +1$	$v \leftarrow$									
15	8	7	9	14	7	7	0	20657159.59	21.48	20657079.00	-80.5883	.0048
16	8	8	9	15	7	8	0	20678278.56	21.26	20678202.00	-76.5643	.0048
17	8	9	9	16	7	9	0	20699297.32	21.03	20699263.00	-34.3244	.0048
18	8	10	9	17	7	10	0	20720217.95	20.84	20720356.00	143.0534	.0048
25	8	17	9	24	7	17	0	20863444.91	26.94	20863681.00	236.0864	.0048
26	8	18	9	25	7	18	0	20883404.91	30.06	20883926.00	521.0912	.0048
27	8	19	9	26	7	19	0	20903225.80	33.94	20903646.00	420.1999	.0048
30	8	22	9	29	7	22	0	20961800.44	50.06	20962609.00	808.5613	.0048
7	7	0	9	8	8	0	0	18138372.63	21.67	18138253.00	-119.6302	.0048
8	7	1	9	9	8	1	0	18115109.71	21.64	18115079.00	-30.7113	.0048
9	7	2	9	10	8	2	0	18091751.48	21.60	18091560.00	-191.6778	.0048
10	7	3	9	11	8	3	0	18068299.32	21.55	18067978.00	-321.3204	.0048
11	7	4	9	12	8	4	0	18044753.54	21.49	18044576.00	-177.5395	.0048
12	7	5	9	13	8	5	0	18021115.34	21.42	18020953.00	-162.3447	.0048
13	7	6	9	14	8	6	0	17997385.85	21.32	17997209.00	-176.8575	.0048
14	7	7	9	15	8	7	0	17973566.29	21.21	17973250.00	-316.2854	.0048
15	7	8	9	16	8	8	0	17949657.97	21.08	17949320.00	-337.9743	.0048
16	7	9	9	17	8	9	0	17925662.34	20.94	17925984.00	321.6586	.0048
17	7	10	9	18	8	10	0	17901580.93	20.78	17901722.00	141.0692	.0048
18	7	11	9	19	8	11	0	17877415.38	20.62	17877310.00	-105.3772	.0048
19	7	12	9	20	8	12	0	17853167.42	20.46	17853183.00	15.5785	.0048
20	7	13	9	21	8	13	0	17828838.91	20.34	17828777.00	-61.9083	.0048
23	7	16	9	24	8	16	0	17755390.06	20.50	17755496.00	105.9400	.0048
24	7	17	9	25	8	17	0	17730759.90	20.90	17730910.00	150.0949	.0048
25	7	18	9	26	8	18	0	17706060.05	21.59	17706345.00	284.9526	.0048
26	7	19	9	27	8	19	0	17681293.02	22.63	17681911.00	617.9755	.0048
27	7	20	9	28	8	20	0	17656461.50	24.10	17656867.00	405.4957	.0048
8	7	1	9	8	8	1	0	18317523.49	21.64	18317379.00	-144.4949	.0048
9	7	2	9	9	8	2	0	18316663.64	21.60	18316179.00	-484.6374	.0048
15	7	8	9	15	8	8	0	18309618.57	21.08	18309680.00	61.4245	.0048
16	7	9	9	16	8	9	0	18308143.19	20.94	18307965.00	-173.1848	.0048
18	7	11	9	18	8	11	0	18304949.22	20.62	18304886.00	-63.2205	.0048
19	7	12	9	19	8	12	0	18303234.49	20.46	18303162.00	-72.4857	.0048
20	7	13	9	20	8	13	0	18301443.99	20.34	18301334.00	-109.9856	.0048
21	7	14	9	21	8	14	0	18299579.90	20.28	18299514.00	-65.9034	.0048
22	7	15	9	22	8	15	0	18297644.53	20.32	18297454.00	-190.5310	.0048
23	7	16	9	23	8	16	0	18295640.27	20.50	18295746.00	105.7281	.0048
24	7	17	9	24	8	17	0	18293569.65	20.90	18293692.00	122.3530	.0048
25	7	18	9	25	8	18	0	18291435.30	21.59	18291461.00	25.6985	.0048
26	7	19	9	26	8	19	0	18289240.01	22.63	18289277.00	1036.9867	.0014
27	7	20	9	27	8	20	0	18286986.71	24.10	18287423.00	436.2944	.0048
8	7	2	9	8	6	2	0	20168510.30	21.77	20168438.00	-72.2981	.0048
9	7	3	9	9	6	3	0	20167645.97	21.74	20167068.00	-577.9733	.0014
11	7	5	9	11	6	5	0	20165600.88	21.64	20165356.00	-244.8768	.0048
12	7	6	9	12	6	6	0	20164414.41	21.55	20164493.00	78.5918	.0048
16	7	10	9	16	6	10	0	20158496.07	20.91	20158375.00	-78.9333	.0048
17	7	11	9	17	6	11	0	20156703.37	20.73	20156479.00	-224.3641	.0048
19	7	13	9	19	6	13	0	20152709.87	20.49	20152468.00	-241.8690	.0048
20	7	14	9	20	6	14	0	20150498.47	20.55	20150663.00	164.5309	.0048
22	7	16	9	22	6	16	0	20145616.92	21.40	20145852.00	235.0848	.0048
23	7	17	9	23	6	17	0	20142933.62	22.39	20143462.00	528.3791	.0048
24	7	18	9	24	6	18	0	20140078.99	23.86	20140500.00	421.0122	.0048
25	7	19	9	25	6	19	0	20137044.96	25.89	20137550.00	505.0368	.0048
26	7	20	9	26	6	20	0	20133822.71	28.53	20135209.00	1386.2917	.0014
27	7	21	9	27	6	21	0	20130402.44	31.79	20130958.00	555.5575	.0048
28	7	22	9	28	6	22	0	20126773.25	35.68	20127591.00	817.7542	.0048
29	7	23	9	29	6	23	0	20122922.83	40.19	20123886.00	963.1692	.0048
30	7	24	9	30	6	24	0	20118837.21	45.32	20119446.00	608.7865	.0048
7	7	0	9	6	6	0	0	20326685.35	21.67	20326785.00	99.6534	.0048
8	7	1	9	7	6	1	0	20348423.34	21.64	20348326.00	-97.3389	.0048
9	7	2	9	8	6	2	0	20370064.22	21.60	20369755.00	-309.2241	.0048
10	7	3	9	9	6	3	0	20391606.19	21.55	20391424.00	-182.1942	.0048
11	7	4	9	10	6	4	0	20413047.16	21.49	20413024.00	-23.1646	.0048
13	7	6	9	12	6	6	0	20455616.38	21.32	20455981.00	364.6244	.0014
14	7	7	9	13	6	7	0	20476739.05	21.21	20476499.00	-240.0458	.0048
17	7	10	9	16	6	10	0	20539419.94	20.78	20539377.00	-42.8384	.0048
18	7	11	9	17	6	11	0	20560071.66	20.62	20559973.00	-98.6580	.0048
19	7	12	9	18	6	12	0	20580595.45	20.46	20580650.00	54.5465	.0048
20	7	13	9	19	6	13	0	20600986.44	20.34	20600535.00	-451.4440	.0014
21	7	14	9	20	6	14	0	20621230.49	20.28	20621544.00	304.5132	.0048

Transitions $J''K''_1K''_2 \leftarrow J'K'_1K'_2$				Fréquence calculée	$\sigma_p$	Fréquence mesurée	FM-FC	POND
22	7	15	9	20641340.05	20.37	20641460.00	110.9575	.0048
23	7	16	9	20661309.16	20.50	20661525.00	215.8442	.0048
24	7	17	9	20681113.76	20.90	20681335.00	271.6349	.0048
25	7	18	9	20700754.46	21.59	20700971.00	246.3361	.0048
28	7	21	9	20758620.77	26.06	20759440.00	819.2310	.0048
29	7	22	9	20777525.71	28.54	20778687.00	1161.2878	.0048
30	7	23	9	20796220.38	31.60	20796995.00	774.6232	.0048
6	6	0	9	18268476.19	21.73	18268746.00	269.8092	.0048
9	6	3	9	18192196.99	21.71	18198316.00	119.0096	.0048
10	6	4	9	18174545.77	21.67	18174608.00	62.7830	.0048
11	6	5	9	18150783.86	21.67	18150559.00	-274.8635	.0048
12	6	6	9	18124915.11	21.54	18126645.00	-270.1041	.0048
13	6	7	9	18102941.77	21.43	18102706.00	-275.3204	.0048
14	6	8	9	18078865.08	21.30	18078912.00	46.9242	.0048
15	6	9	9	18054689.13	21.14	18054631.00	-58.1311	.0048
16	6	10	9	18030416.43	20.98	18030366.00	-50.4349	.0048
17	6	11	9	18006050.11	20.81	18005984.00	-66.1091	.0048
18	6	12	9	17981593.48	20.66	17981281.00	-312.4809	.0048
19	6	13	9	17957050.06	20.57	17956854.00	-196.0576	.0048
20	6	14	9	17932423.55	20.59	17932514.00	90.4490	.0048
22	6	16	9	17887937.73	21.16	17883138.00	200.7696	.0048
23	6	17	9	17858086.00	21.85	17858159.00	72.9940	.0048
24	6	18	9	17833162.93	22.97	17833355.00	186.0674	.0048
25	6	19	9	17808191.08	24.41	17808355.00	163.9154	.0048
26	6	20	9	17783157.93	26.37	17783634.00	476.0701	.0048
27	6	21	9	17758075.41	28.83	17758610.00	534.5918	.0048
28	6	22	9	17732950.01	31.79	17733623.00	672.9800	.0048
29	6	23	9	17707788.88	35.76	17708551.00	762.1235	.0048
11	6	5	9	18420717.86	21.62	18420339.00	-373.8611	.0048
12	6	6	9	18419359.55	21.54	18419074.00	-285.5576	.0048
13	6	7	9	18417906.32	21.43	18417791.00	-115.3247	.0048
14	6	8	9	18416356.12	21.30	18416133.00	-223.1247	.0048
17	6	11	9	18411156.13	20.81	18411121.00	-35.1309	.0048
18	6	12	9	18409251.40	20.66	18409091.00	-160.4009	.0048
21	6	15	9	18403077.77	20.76	18403026.00	-51.7724	.0048
23	6	17	9	18398623.74	21.85	18398571.00	-52.2325	.0048
24	6	18	9	18396302.99	22.97	18396674.00	365.0116	.0048
26	6	20	9	18391534.47	26.37	18391754.00	219.5277	.0048
27	6	21	9	18389084.82	28.83	18389817.00	730.1845	.0048
29	6	23	9	18384107.02	35.76	18384967.00	859.9752	.0048
30	6	24	9	18381591.91	39.72	18382553.00	961.0880	.0048
6	6	0	9	20148388.05	21.73	20148304.00	-84.0548	.0048
8	6	2	9	20191624.10	21.73	20191390.00	-236.1021	.0048
9	6	3	9	20213065.42	21.71	20212837.00	-228.6246	.0048
10	6	4	9	20234382.95	21.67	20234198.00	-184.2531	.0048
11	6	5	9	20255573.03	21.67	20255195.00	-378.0304	.0048
13	6	7	9	20297562.93	21.43	20297574.00	11.0657	.0048
14	6	8	9	20318353.80	21.30	20318103.00	-250.7997	.0048
15	6	9	9	20339002.72	21.14	20338918.00	-84.2155	.0048
16	6	10	9	20359502.64	20.98	20359277.00	-225.6476	.0048
17	6	11	9	20379848.85	20.81	20379663.00	-185.8532	.0048
18	6	12	9	20400037.82	20.66	20399907.00	-131.8223	.0048
19	6	13	9	20420049.59	20.57	20420327.00	277.4133	.0048
20	6	14	9	20439887.06	20.59	20439723.00	-164.0613	.0048
21	6	15	9	20459535.81	20.76	20459287.00	-253.8053	.0048
22	6	16	9	20478983.73	21.16	20479317.00	333.2707	.0048
23	6	17	9	20498216.73	21.85	20498860.00	643.2669	.0048
25	6	19	9	20535968.80	24.41	20536610.00	641.1990	.0048
26	6	20	9	20554445.77	26.37	20555410.00	964.7752	.0048
29	6	23	9	20607929.62	35.76	20608893.00	943.3779	.0048
30	6	24	9	20624980.71	39.72	20625948.00	967.2875	.0048
5	5	0	9	18401199.98	21.89	18401383.00	183.0179	.0048
6	5	1	9	18377722.97	21.89	18377760.00	37.1768	.0048
7	5	2	9	18354088.53	21.89	18353851.00	-237.5323	.0048
8	5	3	9	18330301.71	21.88	18330057.00	-244.2118	.0048
9	5	4	9	18306365.47	21.87	18306232.00	-133.4650	.0048
10	5	5	9	18282284.35	21.85	18281967.00	-319.3466	.0048
11	5	6	9	18258069.32	21.81	18257912.00	-157.3166	.0048
12	5	7	9	18233720.70	21.75	18233748.00	27.7922	.0048
14	5	9	9	18184650.70	21.59	18184133.00	-517.7021	.0048

TABLEAU 38 : (SUITE)

Transitions				Fréquence				$\sigma_p$	Fréquence	FM-FC	POND
$J'K'$	$-1K'$	$+1V'$	$\leftarrow J.K$	$-1K$	$+K$	calculée	mesurée				
15	5	10	9	16	6	10	0	21.48	18159947.64	-153.6149	.0048
16	5	11	9	17	6	11	0	21.74	18134679.00	-452.0545	.0048
17	5	12	9	18	6	12	0	21.18	18110221.55	-88.5454	.0048
18	5	13	9	19	6	13	0	21.02	18084934.00	-286.0459	.0048
19	5	14	9	20	6	14	0	20.85	18059998.00	-140.0306	.0048
20	5	15	9	21	6	15	0	20.70	18034914.00	-69.5954	.0048
21	5	16	9	22	6	16	0	20.60	18010214.00	447.4178	.0048
22	5	17	9	23	6	17	0	20.58	17984797.75	207.2463	.0048
23	5	18	9	24	6	18	0	20.48	17959188.94	1.0879	.0048
24	5	19	9	25	6	19	0	20.98	17933853.43	96.8778	.0048
25	5	20	9	26	6	20	0	21.55	17908504.88	-186.8876	.0048
26	5	21	9	27	6	21	0	22.45	17883160.76	-22.2555	.0048
27	5	22	9	28	6	22	0	23.77	17857837.01	371.9850	.0048
28	5	23	9	29	6	23	0	25.58	17832554.68	800.3173	.0048
29	5	24	9	30	6	24	0	27.97	17807334.46	1020.5447	.0048
7	5	2	9	7	6	2	0	21.89	18534001.57	-172.5732	.0048
10	5	5	9	10	6	5	0	21.85	18529737.63	-304.6348	.0048
11	5	6	9	11	6	6	0	21.81	18528039.68	-56.6876	.0048
14	5	9	9	14	6	9	0	21.59	18527241.08	-173.0805	.0048
15	5	10	9	15	6	10	0	21.68	18520097.05	-153.0575	.0048
16	5	11	9	16	6	11	0	21.74	18517847.68	-216.6775	.0048
17	5	12	9	17	6	12	0	21.18	18515516.48	-164.1774	.0048
19	5	14	9	19	6	14	0	20.85	18510627.70	-68.2074	.0048
20	5	15	9	20	6	15	0	20.70	18508089.04	-36.0340	.0048
22	5	17	9	22	6	17	0	20.58	18502880.48	255.8145	.0048
24	5	19	9	24	6	19	0	20.98	18497582.48	145.8154	.0048
26	5	21	9	26	6	21	0	22.45	18492324.82	173.1806	.0048
30	5	25	9	30	6	25	0	30.85	18487656.01	774.9972	.0048
5	5	1	9	5	4	1	0	22.02	19859816.73	332.2692	.0048
6	5	2	9	6	4	2	0	22.03	19858813.89	-285.8889	.0048
7	5	3	9	7	4	3	0	22.03	19857637.07	-0.0656	.0048
9	5	5	9	9	4	5	0	22.01	19854744.48	-395.1875	.0048
10	5	6	9	10	4	6	0	21.98	19853027.03	-247.0316	.0048
13	5	9	9	13	4	9	0	21.77	19846644.57	14.4338	.0048
16	5	12	9	16	4	12	0	21.76	19838194.56	202.4416	.0048
17	5	13	9	17	4	13	0	21.19	19834825.48	342.5180	.0048
5	5	0	9	4	4	0	0	21.89	19977249.09	-139.0890	.0048
6	5	1	9	5	4	1	0	21.89	19993752.44	-81.4413	.0048
7	5	2	9	6	4	2	0	21.89	20015092.64	-217.6392	.0048
8	5	3	9	7	4	3	0	21.88	20036268.00	117.0075	.0048
9	5	4	9	8	4	4	0	21.87	20057276.05	-97.0460	.0048
10	5	5	9	9	4	5	0	21.85	20078113.38	-272.3757	.0048
11	5	6	9	10	4	6	0	21.81	20098775.44	-309.4349	.0048
12	5	7	9	11	4	7	0	21.75	20119254.78	249.7207	.0048
13	5	8	9	12	4	8	0	21.68	20139548.22	-355.2243	.0048
14	5	9	9	13	4	9	0	21.59	20159641.44	171.5677	.0048
15	5	10	9	14	4	10	0	21.48	20179523.45	-80.4458	.0048
16	5	11	9	15	4	11	0	21.74	20199178.51	-131.5079	.0048
17	5	12	9	16	4	12	0	21.18	20218584.90	258.1003	.0048
18	5	13	9	17	4	13	0	21.02	20237724.09	598.9062	.0048
20	5	15	9	19	4	15	0	20.70	20275057.22	-19.2275	.0048
22	5	17	9	21	4	17	0	20.58	20310349.98	526.0277	.0048
25	5	20	9	24	4	20	0	21.55	20360599.78	362.6246	.0048
30	5	25	9	29	4	25	0	30.85	20427488.00	870.0000	.0048
4	4	0	9	5	5	0	0	22.55	18536959.44	-34.1096	.0048
5	4	1	9	6	5	1	0	22.56	18512774.62	-288.6189	.0048
6	4	2	9	7	5	2	0	22.57	18488311.61	227.3970	.0048
7	4	3	9	8	5	3	0	22.57	18463606.63	-121.6276	.0048
8	4	4	9	9	5	4	0	22.57	18438683.79	-38.2847	.0048
9	4	5	9	10	5	5	0	22.56	18413566.64	-338.6350	.0048
11	4	7	9	12	5	7	0	22.50	18367844.89	156.1148	.0048
12	4	8	9	13	5	8	0	22.44	18337281.62	-32.6197	.0048
13	4	9	9	14	5	9	0	22.37	18311609.77	-472.3740	.0048
14	4	10	9	15	5	10	0	22.26	18285846.79	-81.7971	.0048
15	4	11	9	16	5	11	0	22.14	18260017.42	-53.4180	.0048
16	4	12	9	17	5	12	0	21.99	18234125.14	-377.1419	.0048
18	4	14	9	19	5	14	0	21.64	18181914.00	-357.5086	.0048
19	4	15	9	20	5	15	0	21.45	18155928.00	-419.8788	.0048
20	4	16	9	21	5	16	0	21.28	18130456.80	-130.8011	.0048
21	4	17	9	22	5	17	0	21.14	18104627.67	-165.6667	.0048

TABLEAU 38 : (SUITE)

Transitions				Fréquence	$\sigma_p$	Fréquence	FM-FC	POND
$J'K'_{-1}K'_{+1}V'$	$\leftarrow$	$J K_{-1}K_{+1}V$		calculée		mesurée		
22 4 18 9		23 5 18 0		18078870.03	21.06	18078912.00	41.9677	.0048
23 4 19 9		24 5 19 0		18053227.73	21.08	18053387.00	164.2600	.0048
5 4 1 9		5 5 1 0		18647691.90	22.56	18647090.00	-601.9023	.0048
9 4 5 9		9 5 5 0		18638543.53	22.56	18638567.00	23.4689	.0048
10 4 6 9		10 5 6 0		18635794.22	22.54	18635716.00	-78.2197	.0048
11 4 7 9		11 5 7 0		18632907.95	22.50	18632766.00	-141.9508	.0048
12 4 8 9		12 5 8 0		18629904.13	22.44	18629513.00	-393.1265	.0048
13 4 9 9		13 5 9 0		18626809.27	22.37	18626566.00	-243.2650	.0048
14 4 10 9		14 5 10 0		18623637.52	22.26	18623224.00	-413.5228	.0048
15 4 11 9		15 5 11 0		18620411.26	22.14	18619995.00	-416.2628	.0048
16 4 12 9		16 5 12 0		18617151.66	21.99	18616925.00	-226.6642	.0048
17 4 13 9		17 5 13 0		18613881.34	21.82	18613520.00	-361.3117	.0048
18 4 14 9		18 5 14 0		18610624.84	21.64	18610348.00	-276.8142	.0048
19 4 15 9		19 5 15 0		18607409.35	21.45	18606924.00	-485.3522	.0048
21 4 17 9		21 5 17 0		18601225.84	21.14	18600964.00	-261.8105	.0048
23 4 19 9		23 5 19 0		18595613.10	21.08	18595757.00	143.9014	.0048
4 4 1 9		4 3 1 0		19708808.40	22.45	19708358.00	-228.5948	.0048
5 4 2 9		5 3 2 0		19707074.32	22.45	19706944.00	-130.3180	.0048
7 4 4 9		7 3 4 0		19702687.79	22.46	19702345.00	-342.7887	.0048
8 4 5 9		8 3 5 0		19700042.14	22.46	19699961.00	-81.1380	.0048
11 4 8 9		11 3 8 0		19690140.34	22.41	19689711.00	-429.3415	.0048
12 4 9 9		12 3 9 0		19686072.30	22.36	19685997.00	-75.2985	.0048
15 4 12 9		15 3 12 0		19670699.58	22.11	19670360.00	-339.5816	.0048
4 4 0 9		3 3 0 0		19798758.96	22.55	19798704.00	-54.9597	.0048
5 4 1 9		4 3 1 0		19819541.39	22.56	19819394.00	-145.3945	.0048
7 4 3 9		6 3 3 0		19860258.99	22.57	19860143.00	-115.9897	.0048
8 4 4 9		7 3 4 0		19880214.79	22.57	19879957.00	-257.7852	.0048
9 4 5 9		8 3 5 0		19899903.73	22.56	19899878.00	-25.7258	.0048
10 4 6 9		9 3 6 0		19919315.95	22.54	19919308.00	-7.9479	.0048
11 4 7 9		10 3 7 0		19938431.09	22.50	19938542.00	110.9144	.0048
12 4 8 9		11 3 8 0		19957217.20	22.44	19957183.00	-34.2048	.0048
13 4 9 9		12 3 9 0		19975629.97	22.37	19975549.00	-80.9688	.0048
14 4 10 9		13 3 10 0		19993612.18	22.26	19993671.00	58.8161	.0048
18 4 14 9		17 3 14 0		20059680.81	21.64	20059625.00	-55.8050	.0048
19 4 15 9		18 3 15 0		20074277.63	21.45	20074531.00	253.3744	.0048
3 3 0 9		4 4 0 0		18676231.28	23.12	18675873.00	-358.2848	.0048
4 3 1 9		5 4 1 0		18657470.10	23.15	18657436.00	-34.0992	.0048
5 3 2 9		6 4 2 0		18638587.29	23.17	18638567.00	-20.2913	.0048
8 3 5 9		9 4 5 0		18581598.71	23.20	18581202.00	-396.7109	.0048
9 3 6 9		10 4 6 0		18562565.62	23.19	18562183.00	-382.6479	.0048
10 3 7 9		11 4 7 0		18543551.88	23.16	18543191.00	-360.8820	.0048
11 3 8 9		12 4 8 0		18524585.51	23.12	18524088.00	-497.5132	.0048
12 3 9 9		13 4 9 0		18505700.07	23.06	18505246.00	-454.0722	.0048
13 3 10 9		14 4 10 0		18486935.57	22.97	18486387.00	-548.5711	.0048
7 3 4 9		7 4 4 0		18780613.35	23.20	18780574.00	-37.3455	.0048
8 3 5 9		8 4 5 0		18784130.22	23.20	18783853.00	-277.2245	.0048
9 3 6 9		9 4 6 0		18787661.23	23.19	18787369.00	-292.2307	.0048
10 3 7 9		10 4 7 0		18791234.02	23.16	18790724.00	-510.0145	.0048
11 3 8 9		11 4 8 0		18794881.93	23.12	18794393.00	-488.9274	.0048
3 3 1 9		3 2 1 0		19560920.10	23.18	19561044.00	123.9007	.0048
4 3 2 9		4 2 2 0		19564424.82	23.19	19564212.00	-212.8185	.0048
3 3 0 9		2 2 0 0		19628456.58	23.12	19628416.00	-40.5762	.0048
4 3 1 9		3 2 1 0		19654591.62	23.15	19654615.00	23.3804	.0048
5 3 2 9		4 2 2 0		19680482.70	23.17	19680469.00	-13.6981	.0048
2 2 0 9		3 3 0 0		18819533.57	23.79	18819027.00	-506.5716	.0048
3 2 1 9		4 3 1 0		18797722.18	23.80	18797466.00	-256.1803	.0048
4 2 2 9		5 3 2 0		18776211.67	23.81	18775782.00	-429.6663	.0048
5 2 3 9		6 3 3 0		18755067.36	23.81	18754383.00	-684.3584	.0048
6 2 4 9		7 3 4 0		18734365.36	23.82	18733898.00	-467.3552	.0048
7 2 5 9		8 3 5 0		18714187.05	23.82	18713695.00	-492.0455	.0048
10 2 8 9		11 3 8 0		18657520.20	23.77	18657388.00	-132.2022	.0048
6 2 5 9		7 3 5 0		18732328.96	23.80	18731890.00	-438.9644	.0048
7 2 6 9		8 3 6 0		18710595.37	23.80	18710131.00	-464.3725	.0048
9 2 8 9		10 3 8 0		18666782.50	23.78	18666445.00	-343.4956	.0048
9 2 7 9		9 3 7 0		18901542.92	23.80	18901734.00	191.0815	.0048
4 2 3 9		4 1 3 0		19410278.42	23.79	19410221.00	-57.4160	.0048

TABLEAU 38 : ( SUITE)

Transitions				fréquence calculée	$\sigma_p$	fréquence mesurée	FM -FC	POND				
J'K' <sub>-1</sub> K' <sub>+1</sub>	V'←J	K' <sub>-1</sub> K' <sub>+1</sub>	V									
5	2	4	9	5	1	4	0	19407227.43	23.79	19406986.00	-236.4269	.0048
6	2	5	9	6	1	5	0	19403564.77	23.80	19403500.00	-64.2773	.0048
7	2	6	9	7	1	6	0	19399315.78	23.80	19399557.00	241.7213	.0048
8	2	7	9	8	1	7	0	19394493.40	23.79	19394317.00	-176.6042	.0048
10	2	9	9	10	1	9	0	19383251.21	23.74	19383405.00	153.7922	.0048
2	2	0	9	1	1	0	0	19461174.78	23.79	19460688.00	-486.2871	.0048
3	2	1	9	2	1	1	0	19487737.01	23.80	19482525.00	-207.0060	.0048
4	2	2	9	3	1	2	0	19503834.55	23.81	19503648.00	-188.5562	.0048
6	2	4	9	5	1	4	0	19545154.13	23.87	19544594.00	-562.1297	.0048
2	2	1	9	1	1	1	0	19467787.15	23.77	19461914.00	-868.1516	.0048
3	2	2	9	2	1	2	0	19487494.75	23.78	19486590.00	-904.2441	.0048
5	2	4	9	4	1	4	0	19539914.13	23.79	19540301.00	382.8646	.0048
7	2	6	9	6	1	6	0	19596297.60	23.80	19596002.00	-290.6070	.0048
8	2	7	9	7	1	7	0	19625944.87	23.79	19625874.00	-70.8153	.0048
1	1	0	9	2	2	0	0	18968095.78	24.73	18968636.00	540.6275	.0048
2	1	1	9	3	2	1	0	18947439.79	24.74	18948445.00	1005.2179	.0048
5	1	4	9	6	2	4	0	18889574.79	24.76	18889847.00	272.2061	.0048
7	1	6	9	8	2	6	0	18857490.47	24.75	18852283.00	-207.4716	.0048
1	1	1	9	2	2	1	0	18966427.77	24.73	18966618.00	190.2793	.0048
2	1	2	9	3	2	2	0	18947494.94	24.73	18943321.00	-822.0929	.0048
3	1	3	9	4	2	3	0	18917841.79	24.74	18918858.00	1016.6057	.0048
6	1	6	9	7	2	6	0	18839423.70	24.74	18839740.00	316.3001	.0048
8	1	8	9	9	2	8	0	18783385.78	24.71	18783184.00	-201.7871	.0048
10	1	10	9	11	2	10	0	18724394.87	24.74	18724209.00	-185.8777	.0048
2	1	1	9	2	2	1	0	19015004.71	24.74	19016132.00	1175.6972	.0074
4	1	3	9	4	2	3	0	19021683.54	24.75	19021549.00	-134.5394	.0048
5	1	4	9	5	2	4	0	19026371.88	24.76	19026592.00	220.1141	.0048
6	1	5	9	6	2	5	0	19031884.06	24.76	19031859.00	-27.0646	.0048
8	1	7	9	8	2	7	0	19044857.76	24.72	19044726.00	-131.7676	.0048
4	1	4	9	4	0	4	0	19270253.15	24.74	19270659.00	405.8572	.0048
5	1	5	9	5	0	5	0	19267055.93	24.74	19267856.00	800.0644	.0048
7	1	7	9	7	0	7	0	19259579.06	24.73	19259512.00	-67.0648	.0048
8	1	8	9	8	0	8	0	19255574.57	24.71	19255576.00	1.4295	.0048
9	1	9	9	9	0	9	0	19251594.65	24.71	19251535.00	-63.6446	.0048
10	1	10	9	10	0	10	0	19247817.74	24.74	19247200.00	-612.2476	.0048
11	1	11	9	11	0	11	0	19244377.69	24.09	19243488.00	-884.6912	.0048
2	1	1	9	1	0	1	0	19325029.88	24.74	19325548.00	518.1198	.0048
3	1	2	9	2	0	2	0	19350409.08	24.75	19350688.00	278.9275	.0048
4	1	3	9	3	0	3	0	19374780.40	24.75	19376686.00	-94.3968	.0048
6	1	5	9	5	0	5	0	19437630.49	24.76	19432433.00	-197.4878	.0048
7	1	6	9	6	0	6	0	19467149.06	24.75	19462070.00	-79.0550	.0048
8	1	7	9	7	0	7	0	19497655.80	24.72	19492418.00	-237.7985	.0048
2	0	2	9	3	1	2	0	19070251.05	24.40	19070271.00	19.9576	.0048
3	0	3	9	4	1	3	0	19044757.79	24.40	19044693.00	-64.7940	.0048
4	0	4	9	5	1	4	0	19018447.71	24.41	19018668.00	220.7919	.0048
5	0	5	9	6	1	5	0	18991243.70	24.41	18990850.00	-393.6982	.0048
8	0	8	9	9	1	8	0	18903304.60	24.39	18903470.00	165.4002	.0048
9	0	9	9	10	1	9	0	18871534.45	24.76	18871653.00	118.5543	.0048
11	0	11	9	12	1	11	0	18803811.06	24.74	18803801.00	-10.0616	.0048
12	0	12	9	13	1	12	0	18767803.11	24.16	18767706.00	-97.1056	.0048
1	0	1	9	1	1	1	0	19143203.73	24.79	19143136.00	-67.2779	.0048
2	0	2	9	2	1	2	0	19145019.76	24.40	19144695.00	-324.3570	.0048
3	0	3	9	3	1	3	0	19147682.70	24.40	19147921.00	232.8074	.0048
4	0	4	9	4	1	4	0	19151147.94	24.41	19151089.00	-53.9145	.0048
5	0	5	9	5	1	5	0	19155294.79	24.41	19155146.00	-148.3854	.0048
6	0	6	9	6	1	6	0	19160032.48	24.41	19159900.00	-132.4773	.0048
7	0	7	9	7	1	7	0	19165220.15	24.40	19164976.00	-253.1400	.0048
8	0	8	9	8	1	8	0	19170744.00	24.39	19170945.00	201.0016	.0048
9	0	9	9	9	1	9	0	19174437.46	24.76	19175990.00	-442.4647	.0048
10	0	10	9	10	1	10	0	19187156.06	24.71	19181704.00	-452.0605	.0048
11	0	11	9	11	1	11	0	19187797.98	24.74	19187958.00	165.0230	.0048
12	0	12	9	12	1	12	0	19193244.45	24.16	19193120.00	-126.6451	.0048
13	0	13	9	13	1	13	0	19198450.09	24.05	19198835.00	434.9093	.0048
14	0	14	9	14	1	14	0	19203365.95	23.97	19203763.00	397.0456	.0048
15	0	15	9	15	1	15	0	19207984.54	23.77	19209489.00	1502.4869	.0074

## chapitre 5

### CRITIQUE DES RESULTATS NUMERIQUES OBTENUS

En s'appuyant sur le modèle moléculaire que nous avons développé dans la section I, l'identification numérique des spectres microonde et infrarouge, dont les différents aspects sont détaillés aux chapitres précédents 3 et 4, a abouti à la détermination des paramètres reproduits en colonnes 2 et 3 des tableaux 28, 29 et 30.

La qualité des résultats de ces études transparaît tout d'abord globalement dans le tableau de l'ensemble des paramètres de ces deux colonnes. Cette impression se complète ensuite par l'impressionnante ressemblance des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge comparés à ceux de l'état fondamental (colonne 1). Enfin, la satisfaisante reproduction des différents spectres expérimentaux est une confirmation supplémentaire de l'amélioration apportée par le modèle que nous proposons.

Ces remarques, si elles sont justifiées, apparaissent toutefois un peu rudimentaires, et une analyse plus fine des résultats obtenus, permettant une critique du modèle proposé, requiert la discussion de tests numériques supplémentaires.

Cette critique de notre étude est l'objet de ce dernier chapitre. La démarche entreprise repose sur :

- quelques tests d'appréciation de la qualité des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge
- une vérification des règles de déterminabilité des paramètres de couplage définies à la section I.
- quelques tests statistiques permettant d'apprécier la cohérence numérique du modèle.

Nous terminerons ce chapitre par une discussion des limites de notre modèle qui apparaissent plus nettement dans l'étude numérique du spectre infrarouge de  $H^{12}COOH$ , et du spectre microonde de  $D^{12}COOH$ .

## 5.1 TESTS VERIFIANT LA QUALITE DES PARAMETRES DE ROTATION ET DE DISTORSION

### CENTRIFUGE

#### 5.1.1. Règles de Sommes

Cette méthode permet une appréciation de la qualité des paramètres de rotation obtenus. Elle a déjà été utilisée dans des études antérieures<sup>(34,69)</sup>, et nous nous contenterons d'en résumer brièvement les caractéristiques.

Il est possible, à partir des mesures de l'ensemble des transitions  $R_a : J = 0 \rightarrow J = 1, J = 1 \rightarrow J = 2, J = 2 \rightarrow J = 3$  de  $K_{-1} = 0$  et 1, et des seules  $Q_a : 3_{13} \rightarrow 3_{12}$  et  $Q_b : 3_{03} \rightarrow 3_{12}, 2_{02} \rightarrow 2_{11}, 1_{01} \rightarrow 1_{10}$ , de connaître avec précision (<0.5 MHz) la valeur de tous les niveaux d'énergie correspondants à  $J = 1$ .

Par ailleurs, la règle d'invariance de la trace d'une matrice, appliquée à la matrice double transformée de WANG de  $J = 1$  (voir Section I, paragraphe 6.2), permet d'obtenir les expressions suivantes :

$$(1) \quad C_7 - C_9 = \frac{1}{2} \left\{ \begin{aligned} &E(1,1,1,7) + E(1,0,1,7) + E(1,1,0,9) - E(1,1,1,9) \\ &- E(1,0,1,9) - E(1,1,0,7) \end{aligned} \right\}$$

$$(2) \quad A_7 + B_7 + C_7 + A_9 + B_9 + C_9 = \frac{1}{2} \left\{ \begin{aligned} &E(1,1,1,7) + E(1,0,1,7) + E(1,1,0,7) + E(1,1,1,9) \\ &+ E(1,0,1,9) + E(1,1,0,9) \end{aligned} \right\}$$

$E(1,i,j,v)$  désignent les niveaux d'énergie correspondants à  $J = 1$ . Il convient de remarquer que, si la première relation n'est valable, en toute rigueur, qu'en négligeant les paramètres de couplage en  $P^2$  et en  $P^4$ , la seconde relation est rigoureusement valable puisqu'elle représente la trace complète de la matrice  $J = 1$ .

Ce sont ces 2 relations qui constituent ce que nous appelons "règles de Sommes".



Ces règles ont été appliquées aux divers ensembles de paramètres rotationnels obtenus pour H<sup>12</sup>COOH et D<sup>12</sup>COOH. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 39 ci-dessous.

Les valeurs des deux relations (1) et (2) obtenues à partir des transitions mesurées sont les suivantes :

Molécule H<sup>12</sup>COOH : (1)  $\frac{1}{2} \sum E(1,i,j,\nu) = - 10.33$  MHz  
 (2)  $\frac{1}{2} \sum E'(1,i,j,\nu) = 200\ 278.17$  MHz  
 Molécule D<sup>12</sup>COOH : (1)  $\frac{1}{2} \sum E(1,i,j, ) = - 11.74$  MHz  
 (\*) (2)  $\frac{1}{2} \sum E'(1,i,j, ) = 159\ 535.78$  MHz

	H <sup>12</sup> COOH					D <sup>12</sup> COOH	
	M.W. Notre travail	MW+IR Notre travail	M.W. Modèle 1	M.W. Modèle 2	IR (Réf 62) Deroche	M.W. Notre travail	M.W. Modèle 2
C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub>	-10.24	-10.41	-9.90	-10.30	-10.07	-13.43	-13.59
A <sub>7</sub> +B <sub>7</sub> +C <sub>7</sub> +A <sub>9</sub> +B <sub>9</sub> +C <sub>9</sub>	200 280.87	200 280.70	200 280.50	200 269.80	200 285.70	159 539.72	159 543.37

TABLEAU 39 : Vérification des règles de Sommes (valeurs en MHz)

Pour la molécule H<sup>12</sup>COOH, l'examen attentif de ce tableau démontre les excellentes valeurs obtenues pour les paramètres de rotation, tant à l'issue de l'étude microonde (colonne 1), qu'en utilisant le mélange des données infrarouges et microondes (colonne 2) dont les résultats semblent un peu meilleurs que ceux obtenus par DEROCHE (colonne 5).

(\*) La transition 1<sub>01</sub> → 1<sub>10</sub> n'ayant pas été mesurée, a été calculée.

Les résultats obtenus pour la molécule D<sup>12</sup>COOH semblent un peu moins bons que pour la molécule H<sup>12</sup>COOH, tout en restant très satisfaisants. C'est effectivement sur cette molécule, dont les états  $\nu_7$  et  $\nu_9$  sont plus perturbés par la résonance, que les limites de notre modèle apparaissent le mieux.

### 5.1.2. Test de planéité de WATSON-DOWLING

Les 5 constantes quartiques de distorsion centrifuge introduites par J.K.G. WATSON ont été choisies par G. STEENBECKELIERS<sup>(28)</sup> pour que la comparaison avec les 6  $\tau$  de KIVELSON et WILSON<sup>(20)</sup> soit la plus rapide possible :

$$\begin{aligned} & \tau'_{xxxx} ; \tau'_{yyyy} ; \tau'_{zzzz} \\ \tau'_1 &= \tau'_{yyzz} + \tau'_{xxzz} + \tau'_{xxyy} \\ \tau'_2 &= \frac{2}{1+\kappa} \tau'_{xxyy} + \tau'_{yyzz} \end{aligned}$$

avec le coefficient d'asymétrie de RAY classique :  $\kappa = \frac{2B-A-C}{A-C}$

Dans le cas de la molécule plane, on peut utiliser ces 5 coefficients  $\tau'$  de WATSON pour réécrire les conditions de planéité de DOWLING<sup>(106)</sup>. On obtient alors une relation qui constitue un test de vérification de la qualité des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge, et c'est ce test que nous appelons "test de planéité de WATSON-DOWLING".

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

Les deux paramètres quartiques de WATSON  $\tau'_{yyyy}$  et  $\tau'_2$  utilisés dans ce test sont calculés, à partir des 5 paramètres plus habituels  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$  et  $\delta_K$  qui sont effectivement déterminés dans cette étude, grâce aux relations de l'annexe XIX.

Les deux tableaux 40 et 41 résument les résultats de ce test appliqué aux deux molécules H<sup>12</sup>COOH et D<sup>12</sup>COOH.

L'examen du tableau 40 révèle l'excellente qualité des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge issus de l'étude en spectroscopie microonde, puisque le critère de planéité  $\Delta_p$  a pour valeurs respectives 1.0339 et 0.9478. Les paramètres obtenus en prenant en compte le mélange des

données infrarouges et microondes sont à peine moins bons. Dans l'ensemble, il pourrait toutefois apparaître que les paramètres de l'état  $\nu_9$  soient d'un peu moindre qualité que ceux de l'état  $\nu_7$ , mais il faut se rappeler que l'état  $\nu_9$  est moins proche d'une molécule plane que l'état  $\nu_7$  puisque la vibration  $\nu_9$  est hors du plan.

L'examen du second tableau 41 révèle que le critère de planéité est mal vérifié pour l'état  $\nu_7$  ( $\Delta_p = 0.1132$ ), mais bien vérifié pour l'état  $\nu_9$  ( $\Delta_p = 0.9708$ ). En fait, les tableaux 34 et 35 montrent que ce sont les paramètres  $\Delta_{JK}$  et  $\delta_K$  qui, pour l'état  $\nu_7$ , sont à l'origine de la mauvaise vérification du critère. L'ensemble des autres paramètres de rotation et de distorsion centrifuge présente des valeurs dont la qualité est très satisfaisante pour ces 2 états vibrationnels.

## 5.2 VERIFICATION A POSTERIORI, DES REGLES DE DETERMINABILITE DES PARAMETRES DE COUPLAGE

Des règles de déterminabilité ont été énoncées au chapitre 5 de la section I. Il est intéressant de vérifier en quelle mesure ces règles sont en accord avec les résultats numériques de notre étude résumés dans les tableaux 30 et 36.

L'application des règles de déterminabilité des relations [5.4.8] sur les résultats numériques des tableaux 30 et 36 donne les résultats ci-dessous :

$$\lambda = \left( \frac{2B}{\omega} \right)^{1/2} \quad \text{vaut } 0.039 \quad \sim \quad 0.04 \text{ tant pour } H^{12}COOH \text{ que pour } D^{12}COOH$$

$$\frac{Ga}{\omega_9 - \omega_7} = \begin{cases} H^{12}COOH : 0.07 \geq \lambda \\ D^{12}COOH : 0.06 \geq \lambda \end{cases} \longrightarrow Ga \text{ est donc déterminé}$$

$$\frac{Gb}{\omega_9 - \omega_7} = \begin{cases} H^{12}COOH : 0.02 \geq \lambda \\ D^{12}COOH : 0.03 \geq \lambda \end{cases} \longrightarrow Gb \text{ est donc déterminé}$$

$$\frac{F_{ac}}{A-C} = \begin{cases} H^{12}COOH : 3.5 \times 10^{-5} < \lambda^2 \\ D^{12}COOH : 1.10^{-4} < \lambda^2 \end{cases} \longrightarrow \text{En considérant l'ordre de grandeur du paramètre } F_{ac}, \text{ voisin de 2 MHz pour les 2 molécules, ce paramètre est indéterminé.}$$

$$\frac{F_{bc}}{B-C} = \begin{cases} H^{12}COOH : 3.3 \times 10^{-3} \sim \lambda \\ D^{12}COOH : 4.3 \times 10^{-3} \sim \lambda \end{cases} \longrightarrow \text{à la limite de la détermination}$$

$$\frac{L_{ac}}{F_{ac}} = \begin{cases} H^{12}COOH : 6.1 \times 10^{-4} > \lambda^3 \\ D^{12}COOH (*) : 2.4 \times 10^{-3} > \lambda^3 \end{cases} \longrightarrow L_{ac} \text{ déterminé}$$

$$\frac{L_{ca}}{F_{ac}} = \begin{cases} H^{12}COOH : 4.7 \times 10^{-3} > \lambda^3 \\ D^{12}COOH (*) : 7.8 \times 10^{-2} > \lambda^3 \end{cases} \longrightarrow L_{ca} \text{ déterminé}$$

$$\frac{L_{bc}}{F_{bc}} = \begin{cases} H^{12}COOH : 3.4 \times 10^{-4} > \lambda^3 \\ D^{12}COOH : 9.9 \times 10^{-4} > \lambda^3 \end{cases} \longrightarrow L_{bc} \text{ déterminé}$$

$$\frac{L_{cb}}{F_{bc}} = \begin{cases} H^{12}COOH : 3.4 \times 10^{-4} > \lambda^3 \\ D^{12}COOH : 6.7 \times 10^{-4} > \lambda^3 \end{cases} \longrightarrow L_{cb} \text{ déterminé}$$

$$\frac{M_{abc}}{F_{bc}} = \begin{cases} H^{12}COOH : 9.1 \times 10^{-5} \sim \lambda^3 \\ D^{12}COOH : 1.4 \times 10^{-3} > \lambda^3 \end{cases} \begin{array}{l} \longrightarrow \text{on ne peut conclure} \\ \longrightarrow M_{abc} \text{ semble déterminé} \end{array}$$

$$\frac{N_{abc}}{F_{bc}} = \begin{cases} H^{12}COOH : 1 \times 10^{-2} > \lambda^3 \\ D^{12}COOH : 5.1 \times 10^{-2} > \lambda^3 \end{cases} \longrightarrow N_{abc} \text{ déterminé}$$

Les règles de déterminabilité sont, à une exception près, en accord avec les résultats de notre étude numérique.

Une difficulté semble se manifester pour le paramètre de couplage  $M_{abc}$  : les diverses itérations nécessaires à l'optimisation de ces paramètres indiquent que le paramètre  $M_{abc}$  n'est pas déterminable pour la molécule  $H^{12}COOH$ . En effet, lorsqu'il est pris en compte dans le processus d'optimisation par moindres carrés, les itérations numériques ne convergent pas vers une valeur

---

(\*) On estime une valeur de  $F_{ac}$  voisine de 2 MHz pour  $D^{12}COOH$  comme pour  $H^{12}COOH$ .

optimisée mais oscillent autour d'une valeur centrée sur 0.0005 MHz. La convergence ne s'effectue convenablement qu'en excluant ce paramètre du processus d'optimisation par blocage. Nous avons choisi de bloquer  $M_{abc}$  sur la valeur 0.0005 MHz car c'est dans ces conditions que l'écart-type de convergence est le plus faible. Le critère de convergence ne permet pas de conclure et il y a là un problème.

Ce paramètre  $M_{abc}$  semble déterminé pour la molécule  $D^{12}COOH$ . Il faut toutefois signaler que la convergence est fort lente et fastidieuse (une dizaine d'itérations sont nécessaires alors que trois suffisent lorsque ce paramètre est bloqué), et que la valeur obtenue est fort imprécise.

### 5.3 TEST DE COHERENCE DU MODELE : EXAMEN DES CORRELATIONS ENTRE LES PARAMETRES

Le principe de l'examen des corrélations a été rappelé au paragraphe 1.3.2 de cette section. Dans la pratique, on procède en deux étapes.

La 1ère étape est rapide, mais fort rudimentaire, puisqu'elle consiste à examiner en détail les valeurs des éléments de la matrice de corrélation. En principe, une valeur hors diagonale "proche de 1" révèle une dépendance linéaire entre deux paramètres. En réalité, cette étape se révèle de peu d'utilité car il est difficile d'apprécier avec exactitude ce que signifie dans l'absolu "proche de 1". Elle donne toutefois une première indication rapide en révélant quels sont les paramètres susceptibles d'être mal déterminés dans le processus d'itération.

Aussi procède-t-on, dans l'étape suivante, à un examen beaucoup plus fin qui consiste à étudier avec soin les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice de corrélation calibrée. Une valeur propre nulle ou très petite, révèle une forte dépendance linéaire entre deux ou plusieurs paramètres et cette éventualité sert surtout de confirmation à ce qu'a précédemment révélé un paramètre de corrélation "proche de 1". Cependant, seul l'examen final des composantes des vecteurs propres permettra de conclure à la cause de cette dépendance linéaire : comme l'a montré R.M. LEES<sup>(100)</sup>, une corrélation dont l'origine est une théorie inadéquate introduisant une réelle combinaison linéaire cachée entre les paramètres se manifeste par l'existence de valeurs

numériques nulles (ou proches d'erreurs d'arrondi), tandis que l'absence de valeurs nulles mais seulement faibles révèle une pauvreté plus ou moins importante dans la variété de l'échantillon des données.

Ainsi qu'il l'a été expliqué dans la description des programmes de calcul utilisés, nous calculons systématiquement la matrice de corrélation ainsi que ses valeurs propres et vecteurs propres. Nous ne reproduirons pas l'ensemble des valeurs qu'il serait fastidieux de recopier. Nous nous contenterons de détailler les résultats et d'en déduire les interprétations concernant la cohérence du modèle utilisé.

### 5.3.1. Matrice de corrélation

#### a) Molécule H<sup>12</sup>COOH

Les corrélations ne sont pas identiques, selon que l'on utilise uniquement les données microondes, ou un mélange de données infrarouges et microondes.

Dans le premier cas (données microondes seules), quelques paramètres de corrélation atteignent des valeurs relativement grandes. Nous reproduisons les valeurs de ces coefficients supérieurs à 0.80 en mettant en évidence les paramètres qu'ils couplent.

$$\begin{aligned} & (0.92 ; \Delta_{J7} - H_{J7}) , (0.84 ; \Delta_{JK7} - \Delta_{K7}) , (0.97 ; \delta_{K7} - h_{J7}) \\ & (0.83 ; H_{J7} - \Delta_{JK9}) , (0.92 ; H_{J7} - \Delta_{J9}) , (0.83 ; F_{bc} - L_{cb}) \\ & (0.85 ; L_{cb} - h_{J7}) , (0.86 ; L_{cb} - \delta_{K7}) \end{aligned}$$

Parmi tous ces résultats, un seul peut paraître significatif et révélateur d'une éventuelle corrélation entre les paramètres  $\delta_{K7}$  et  $h_{J7}$ .

Dans le second cas (mélange microonde infrarouge), les paramètres de corrélation prennent des valeurs nettement plus faibles puisqu'un seul paramètre atteint une valeur supérieure à 0.80.

$$(0.86 ; N_{abc} - L_{cb})$$

L'étude numérique a d'ailleurs révélé une très mauvaise détermination du paramètre  $L_{cb}$  que nous avons préféré bloquer au cours de la dernière itération.

b) Molécule D<sup>12</sup>COOH

Les coefficients de la matrice de corrélation présentent, dans leur ensemble, des valeurs plus élevées que celles résultant de l'étude microonde correspondante de la molécule H<sup>12</sup>COOH. Nous reproduisons les valeurs supérieures à 0.90.

(0.94 ; A<sub>7</sub> - Δ<sub>K7</sub>) , (0.98 ; A<sub>7</sub> - G<sub>a</sub>) , (0.92 ; A<sub>7</sub> - A<sub>9</sub>)  
 (0.96 ; Δ<sub>JK7</sub> - Δ<sub>K7</sub>) , (0.96 ; Δ<sub>JK7</sub> - Δ<sub>J9</sub>) , (0.94 ; Δ<sub>K7</sub> - G<sub>a</sub>)  
 (0.96 ; Δ<sub>JK7</sub> - Δ<sub>J9</sub>) , (0.94 ; Δ<sub>JK7</sub> - H<sub>JK7</sub>) , (0.92 ; H<sub>JK7</sub> - H<sub>J9</sub>)  
 (0.94 ; A<sub>9</sub> - G<sub>a</sub>) , (0.94 ; A<sub>9</sub> - Δ<sub>K9</sub>) , (0.95 ; Δ<sub>J9</sub> - H<sub>JK7</sub>)  
 (0.98 ; Δ<sub>JK9</sub> - Δ<sub>K9</sub>) , (0.93 ; δ<sub>K9</sub> - L<sub>ac</sub>) , (0.97 ; H<sub>JK9</sub> - Δ<sub>JK9</sub>)  
 (0.92 ; H<sub>JK9</sub> - Δ<sub>K9</sub>)

Ces valeurs révèlent l'existence de corrélations visibles entre les paramètres (A<sub>7</sub>, A<sub>9</sub> et G<sub>a</sub>) d'une part, (Δ<sub>JK7</sub> - Δ<sub>K7</sub>) et (Δ<sub>JK9</sub> - Δ<sub>K9</sub>) d'autre part. Les résultats sont cohérents si on se souvient des difficultés rencontrées, au cours de l'étude numérique, et ayant notamment abouti à une moins bonne détermination des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge. Les paramètres de couplage apparaissent peu touchés par ces corrélations (sauf sans doute G<sub>a</sub>), ce qui semble indiquer qu'il convient plutôt d'en rechercher la cause dans une relative pauvreté en données expérimentales plutôt que dans une inadéquation du modèle.

5.3.2. Valeurs propres et vecteurs propres de la matrice de corrélation

Il est connu que le système numérique se résout dans des conditions d'autant meilleures que le rapport de la plus grande à la plus petite valeur propre est petit. Pour en juger, nous donnons, pour chacun des trois problèmes qui nous préoccupent, la plus grande et la plus petite des valeurs propres.

H<sup>12</sup>COOH : Données microondes seules : 9.7 , 1.3x10<sup>-6</sup>

Mélange microonde infrarouge : 4.8 , 0.006

D<sup>12</sup>COOH : 12.1 , 1.4x10<sup>-7</sup>

Ces résultats confirment donc, pour chacun de ces 3 cas, le niveau de l'importance des corrélations mises en évidence au paragraphe précédent. Il apparaît donc bien que la richesse obtenue, en mélangeant dans une même procédure d'optimisation les données infrarouges et microondes que nous possédons, améliore sensiblement les conditions de résolution numérique en atténuant les corrélations entre les paramètres. Dans ce même point de vue, c'est pour la molécule  $D^{12}COOH$ , pour laquelle les données expérimentales sont en moindre nombre et moins variées, que la présence de corrélations plus importantes perturbe le plus la résolution numérique du processus d'optimisation par moindres carrés.

Tous ces résultats sont également en parfait accord avec ce que révèle l'analyse des vecteurs propres de la matrice de corrélation. En effet, il n'apparaît aucune composante nulle (ou proche des valeurs d'arrondi voisines de  $10^{-76}$  pour l'ordinateur CII IRIS 80) parmi les vecteurs propres pour chacune des trois cas étudiés. Le modèle moléculaire utilisé n'est donc pas en cause dans les corrélations mises en évidence au cours de cette étude. Les plus petites valeurs rencontrées sont de l'ordre de  $10^{-16}$ . Des valeurs de cet ordre de grandeur traduisent effectivement un relatif manque de variété dans les données expérimentales utilisées.

En conclusion de ce paragraphe, il est possible d'affirmer que les difficultés rencontrées lors de l'étude numérique de la molécule  $D^{12}COOH$  ont pour origine la limitation volontaire de l'étude spectroscopique que nous avons imposé dans un but de rapidité. Il apparaît, de plus, véritablement avantageux d'associer des données d'origines très diverses (microonde infrarouge). C'est une conclusion analogue que présente R.M. LEES<sup>(100)</sup> en associant également des données microondes et infrarouges dans l'étude numérique de l'alcool méthylique.

## 5.4 DISCUSSION DE L'UTILISATION DU MODELE MOLECULAIRE

### 5.4.1. Cas du spectre microonde

#### a) Mise en évidence de la limite de notre modèle

Lorsqu'avec un peu de recul, on regarde l'ensemble des résultats obtenus à l'issue de l'étude numérique des spectres microondes, la qualité



des paramètres moléculaires, notamment discutée au § 5.1, est l'argument déterminant en faveur de notre modèle moléculaire qui semble donc être particulièrement bien adapté aux cas des très fortes résonances de Coriolis.

Cependant, ce résultat encourageant se trouve être partiellement amoindri par la valeur de l'écart-type obtenue (1.1 MHz) qui, bien que particulièrement faible pour ce genre d'étude, n'en est pas moins dix fois supérieure à l'erreur expérimentale. Pour être plus précis, sur un total de 296 transitions, nous reportons ci-dessous celles dont les différences ( $F_M - F_C$ ) sont supérieures à 1 MHz (voir tableaux 25, 26 et 27).

1 MHz < $F_M - F_C$ < 2 MHz	37 transitions
2 MHz < $F_M - F_C$ < 3 MHz	13 transitions
3 MHz < $F_M - F_C$ < 4 MHz	2 transitions
4 MHz < $F_M - F_C$ < 5 MHz	1 transition
5 MHz < $F_M - F_C$ < 6 MHz	4 transitions

Il est honnête de faire remarquer que notre modèle moléculaire permet une reproduction de la très grande majorité des transitions microondes dans des conditions quasi comparables à celles obtenues en absence de résonance avec le modèle habituel de WATSON, et c'est la première fois qu'un tel résultat est obtenu dans un cas de résonance de Coriolis de cette importance. Néanmoins, ces quelques 57 transitions un peu plus mal reproduites mettent déjà en évidence les limites de ce modèle.

Afin de se faire une idée aussi exacte que possible de ce problème, nous avons calculé l'importance de la contribution des paramètres de couplage à la fréquence de chaque transition. Dans la colonne nommée " $\Delta t$ " de chacun des tableaux, résumant le spectre identifié, nous reproduisons les différences entre les fréquences mesurées et les fréquences calculées, en fixant l'ensemble des 10 paramètres de couplage sur la valeur zéro. La colonne " $\Delta_4$ " présente les résultats homologues lorsque les seuls paramètres quartiques de couplage sont nuls ; les 4 autres paramètres de couplage ayant alors les valeurs finales du tableau 30 (36 pour  $D^{12}\text{COOH}$ ).

Dans l'absolu, les valeurs que révèlent ces deux colonnes sont fort diverses. On notera, cependant, l'énorme importance des paramètres de couplage,

puisque les fréquences de certaines transitions de rotation sont déplacées de plus de 100 GHz par rapport aux transitions fictives correspondant au cas où il n'y aurait pas de résonance. On notera également l'importance, certes beaucoup moindre, des paramètres quartiques (colonne  $\Delta_4$ ), mais cependant non négligeable pour certaines transitions pour lesquelles la non prise en compte de ces paramètres altérerait leur fréquence de plusieurs centaines de MHz.

Quoi qu'il en soit, la théorie développée à la section I révèle que la contribution à la fréquence du couplage dû à la résonance dépend de la valeur des nombres quantiques J et K caractérisant la transition. C'est donc plus exactement les valeurs réduites, obtenues en divisant les valeurs des 2 colonnes  $\Delta_t$  et  $\Delta_4$  par le produit JxK de la transition correspondante, qui permettent de se faire une idée plus exacte de l'importance réelle de la perturbation qu'elle subit du fait de la résonance. L'application de cette remarque montre que dans l'ensemble, à part quelques rares exceptions, ce sont les transitions, pour lesquelles les deux valeurs réduites des colonnes  $\Delta_t$  et  $\Delta_4$  sont en même temps les plus importantes, qui sont les plus mal reproduites ; c'est-à-dire que ce sont les plus sensibles à la résonance. Cette impression est pleinement confirmée par l'examen des critères de résonance dont les résultats sont en partie résumés au tableau 24.

Les limites du modèle utilisé apparaissent donc à ce niveau pour la molécule  $H^{12}COOH$  ; certaines transitions sont tellement sensibles à la résonance que le développement des termes de couplage, dont la limitation au 2ème ordre (paramètres en P4) caractérise l'originalité de notre modèle, s'avère déjà insuffisant pour reproduire les fréquences avec la précision souhaitée.

Ces limites apparaissent beaucoup plus nettement dans le cas de la molécule  $D^{12}COOH$  pour laquelle la résonance se manifeste, comme nous l'avons déjà remarqué, beaucoup plus vivement. Le spectre microonde de cette molécule est, en effet, calculé avec un écart-type sensiblement 2 fois plus élevé (1.77 MHz), et un nombre relativement plus élevé de transitions sont mal reproduites.

Nous reportons ci-dessous les résultats concernant les transitions mal reproduites, sur un total de 111 transitions :

$1 \text{ MHz} < F_M - F_C < 2 \text{ MHz}$	10 transitions
$2 \text{ MHz} < F_M - F_C < 3 \text{ MHz}$	22 transitions
$3 \text{ MHz} < F_M - F_C < 4 \text{ MHz}$	3 transitions
$4 \text{ MHz} < F_M - F_C < 5 \text{ MHz}$	1 transition
$5 \text{ MHz} < F_M - F_C < 6 \text{ MHz}$	1 transition.

Les valeurs réduites des colonnes  $\Delta_t$  et  $\Delta_4$  des tableaux 31, 32 et 33 apparaissent dans l'ensemble comparables à celles de la molécule  $\text{H}^{12}\text{COOH}$ , bien que certaines d'entre elles semblent légèrement plus élevées.

La moindre qualité des paramètres moléculaires obtenus pour  $\text{D}^{12}\text{COOH}$  ne semble toutefois pas imputable aux limites de notre modèle, mais d'avantage à la moindre importance du spectre microonde en notre possession. C'est en effet ce qu'a révélé l'examen précédent des corrélations.

En résumé, il semblerait d'abord souhaitable d'enrichir le spectre microonde de la molécule  $\text{D}^{12}\text{COOH}$  afin d'améliorer les conditions de l'étude numérique. C'est dans ces conditions que pourrait ensuite se poser l'éventualité d'un développement à un ordre plus élevé des termes de couplage.

#### b) Justification de l'emploi du modèle utilisé

A l'issue de ce travail, la question qu'il est légitime de se poser est la suivante : quelle est l'importance de l'amélioration apportée, par le modèle utilisé, en comparaison des études équivalentes qui seraient effectuées avec les modèles antérieurs plus traditionnels ? Nous avons tenté de répondre à cette question en effectuant deux tests.

Dans le premier test, les nouveaux paramètres quartiques de couplage n'ont pas été pris en compte puisqu'ils ont été fixés sur la valeur zéro. Dans ces conditions, une seconde étude numérique a été entreprise à l'aide des seules données microondes. Ce test consiste donc à reprendre l'étude précédente à l'aide du modèle traditionnel qui n'utilise (pour une molécule plane de symétrie  $C_s$ ) que les 4 paramètres de couplage que nous appelons  $G_a$ ,

$G_b$ ,  $F_{ac}$  et  $F_{bc}$ . Nous avons également, pour simplifier l'étude numérique, fixé les valeurs des paramètres sextiques de distorsion centrifuge sur leurs valeurs définitives (1ère colonne des tableaux 28, 29, 34 et 35). Ce test a abouti aux paramètres figurant dans les colonnes intitulées "modèle 1" des tableaux 28, 29 et 30 pour  $H^{12}COOH$  et des tableaux 34, 35 et 36 pour  $D^{12}COOH$ . Ces paramètres reproduisent les spectres microondes de ces 2 molécules avec un écart-type de 30 MHz pour  $H^{12}COOH$  et 7.9 MHz pour  $D^{12}COOH$ .

Une première réponse à notre question est immédiate lorsque l'on examine de près le résultat de cette très mauvaise reproduction des spectres. D'autant plus que les deux écart-types, bien que très élevés, ne rendent pas entièrement compte de la quasi-impossibilité d'identification numérique des transitions les plus affectées par la résonance. En effet, bon nombre d'entre elles présentent une différence  $F_M - F_C$  de l'ordre de 100 à 300 MHz et il va alors de soi qu'aucune d'entre elles n'auraient pu être identifiées sans l'utilisation de notre modèle.

Il convient ensuite d'étudier en détail la qualité des paramètres obtenus. Il est tout d'abord facile d'observer que ces paramètres ont des valeurs sensiblement différentes de ceux des colonnes 1 et 2 obtenues à l'aide de notre modèle, et a fortiori des paramètres correspondant de l'état fondamental.

Pour  $H^{12}COOH$ , les règles de Sommes ont été appliquées aux paramètres de rotation et les résultats sont reproduits en colonne, également intitulée "modèle 1" du tableau 39.

Le test de planéité a enfin été effectué pour les 2 molécules  $H^{12}COOH$  et  $D^{12}COOH$  et les résultats figurent en colonne "Modèle 1" des tableaux 40 et 41.

L'ensemble des résultats de toutes ces remarques et de tous ces tests de vérification met clairement en évidence la médiocre qualité des paramètres ainsi obtenus, et ceci est révélateur, dans ces conditions, de la perte de leur sens physique habituel.

Nous avons ensuite entrepris un second test afin de pouvoir estimer dans quelle mesure il est vraiment nécessaire d'introduire, dans notre étude

numérique, les quatre paramètres sextiques de distorsion centrifuge dont nous proposons les valeurs en colonne 1 des tableaux 28, 29, 34 et 35. Pour cela, une troisième étude numérique a été réalisée en bloquant l'ensemble de tous les paramètres sextiques sur leurs valeurs de l'état fondamental, mais en prenant cette fois en compte l'ensemble des paramètres de couplage de notre nouveau modèle.

Les paramètres obtenus à l'issue de cette nouvelle étude sont rassemblés dans les colonnes intitulées "modèle 2" de tous nos tableaux de résultats. Ces paramètres permettent, dans les conditions numériques que nous avons définies, une reproduction des spectres microondes de  $H^{12}COOH$  et de  $D^{12}COOH$  avec un écart-type respectif de 9.4 MHz et de 5.7 MHz.

Les règles de Sommes et les tests de planéité ont également été réalisés sur les paramètres de rotation et de distorsion centrifuge, et les résultats de ces tests sont également visibles en colonne "modèle 2" des tableaux 39, 40 et 41. Il est indéniable que les résultats de ce test sont meilleurs que les résultats obtenus à l'aide du "Modèle 1" précédent. Mais la nécessité, dans notre étude, de l'introduction de ces quelques paramètres sextiques de distorsion centrifuge apparaît tout aussi nettement.

L'examen des valeurs des 4 paramètres sextiques de distorsion centrifuge, auxquelles notre étude numérique a abouti, révèle qu'ils diffèrent notablement de ceux de l'état fondamental. Nous terminons ce paragraphe relatif aux critiques de cette étude en spectroscopie microonde en faisant part de nos réflexions concernant cette remarque.

Les spectroscopistes qui ont eu l'occasion de résoudre des problèmes de résonance de Coriolis forte ont couramment remarqué que les paramètres quartiques de distorsion centrifuge, qu'il est possible d'obtenir avec les modèles habituels, ont des valeurs foncièrement différentes de celles de l'état fondamental, sans pour autant que l'on puisse espérer un calcul satisfaisant des transitions les plus sensibles à la résonance. C'est, à notre avis, ainsi que se manifeste la traduction de l'inadéquation du modèle physique pour lequel l'insuffisance du développement des opérateurs de couplage ro-vibrationnel rend impossible l'appréhension de la perturbation dans toute sa complexité. Notre étude permet de conclure qu'il suffit de poursuivre le développement du modèle, et cela se traduit alors par l'introduction de 6 opérateurs de

couplage supplémentaires, pour que les paramètres quartiques de distorsion centrifuge reprennent leur sens physique habituel, tout en réalisant une reproduction des spectres microondes dans des conditions dont la qualité est presque comparable à celles à laquelle on est habitué avec les modèles classiques dans les cas où il n'y a pas de résonance. Et cela peut déjà apparaître comme un progrès considérable. Néanmoins pour certaines transitions, et plus particulièrement pour la molécule  $D^{12}COOH$ , les limites du développement sont atteintes. Dans ces conditions, notre modèle apparaît déjà insuffisamment développé pour ce que l'on peut estimer comme un cas limite de résonance. Nous pensons alors que c'est au niveau des paramètres sextiques de distorsion centrifuge que la relative inadéquation de notre modèle se manifeste, et ceci d'une façon donc comparable à ce qui apparaissait au niveau des paramètres quartiques avec les modèles précédents.

#### 5.4.2. Cas du spectre infrarouge

Les quelques essais de calcul numérique entrepris à l'aide des données infrarouges de J.C. DEROCHE ont révélé quelques difficultés supplémentaires de nature différente. Les résultats obtenus en mélangeant l'ensemble des données infrarouges et microondes sont assez satisfaisants au niveau de la qualité des paramètres moléculaires (colonnes MW + IR des tableaux 28, 29 et 30). La difficulté rencontrée au niveau de la reproduction des bandes infrarouges ou des spectres microondes, avec une précision au moins comparable à celle que nous avons obtenues en spectroscopie microonde, reste délicate à interpréter.

Nous pensons que la seule considération de la nature différente, et même complémentaire, des données infrarouges et microondes n'est pas suffisante pour apporter une réponse complète à ce problème.

Un test a donc été réalisé. Deux calculs systématiques jusqu'à  $J = 30$  des niveaux d'énergie de l'état fondamental ont été réalisés, d'une part à l'aide des paramètres sextiques de distorsion centrifuge issus de notre étude microonde (colonne 1), d'autre part avec ceux de DYUBKO qu'utilise J.C. DEROCHE (dernière colonne de droite). Ces deux jeux de paramètres sont excellents et ne sont certainement pas foncièrement différents l'un de l'autre. Et pourtant, la comparaison des deux calculs systématiques révèle, pour les niveaux d'énergie dont la valeur de  $K_{-1}$  est supérieure à  $J/2$  une notable différence entre leurs fréquences. Cette différence atteint même l'ordre de grandeur de 1000 MHz pour les valeurs de  $K_{-1} = 16$  qui figurent parmi nos données infrarouges.

Nous pensons donc que le fait de ne pas posséder au départ, un calcul suffisamment précis des niveaux de haute énergie de l'état fondamental intervient sans aucun doute d'une façon non négligeable dans les difficultés que nous avons rencontrées au niveau de la reproduction des bandes infrarouges. Peut-être faudrait-il alors optimiser les paramètres de l'état fondamental en les introduisant dans le processus de moindres carrés ? L'introduction de 15 paramètres supplémentaires alourdirait considérablement les itérations numériques et n'est de toute façon pas réalisable avec les capacités numériques actuellement offertes par le Centre de Calcul de Lille.

TABLEAU 40 : Test de planéité de Watson-Dowling :  $H^{12}COOH$  (valeurs en MHz)

	ETAT FONDAMENTAL	ETAT $\nu_7$				ETAT $\nu_9$			
		MW Notre travail	MW+IR Notre travail	MW Modèle I	MW Modèle II	MW Notre travail	MW+IR Notre travail	MW Modèle I	MW Modèle II
$\frac{A+B}{B-C}$	54.6479	54.3814	54.3491	54.4051	54.3988	56.3943	56.4022	56.3657	56.4001
$\tau'_{yyyy}$	-0.024364	-0.023604	-0.022632	-0.02428	-0.03632	-0.023548	-0.03126	-0.01432	-0.03072
$\tau'_2$	-1.325024	-1.241527	-1.377006	-1.075	-1.722527	-1.401025	-1.799217	-1.133408	-2.109517
$\Delta_p$	1.0048	1.0339	0.8932	1.2288	1.1470	0.9478	0.9799	0.7121	0.8213

TABLEAU 41 : Test de planéité de Watson-Dowling :  $D^{12}COOH$  (valeurs en MHz)

	ETAT FONDAMENTAL	ETAT $\nu_7$			ETAT $\nu_9$		
		MW Notre travail	MW Modèle I	MW Modèle II	MW Notre travail	MW Modèle I	MW Modèle II
$\frac{A+B}{B-C}$	33.2157	33.1193	33.0728	33.1177	34.0148	34.0353	34.0243
$\tau'_{yyyy}$	-0.019821	-0.003040	-0.001360	-0.003320	-0.012120	-0.00056	-0.0014640
$\tau'_2$	-0.653896	-0.999355	-0.272175	-1.248690	-0.424621	-0.292411	-0.858593
$\Delta_p$	1.0068	0.1132	0.1652	0.0880	0.9708	0.065	0.0580



Les nombreux travaux antérieurs concernant les molécules de type toupie asymétrique, dont les plus caractéristiques sont cités en référence, ont révélé la faiblesse des modèles moléculaires existant lorsqu'il s'agit de traiter des cas de forte résonance de Coriolis. C'est dans ce contexte que nous nous sommes attachés à développer un modèle nouveau qui soit apte à reproduire les spectres moléculaires microondes et millimétriques des rotateurs fortement résonnants (dans des cas proches de la quasi-dégénérescence vibrationnelle) dans des conditions de qualité comparables à celle de la spectroscopie en absence de résonance.

$\text{H}^{12}\text{COOH}$  et  $\text{D}^{12}\text{COOH}$  sont deux molécules présentant des cas typiques de résonance de Coriolis proches de la quasi-dégénérescence vibrationnelle, et ce sont ces deux molécules qui ont donc naturellement servi de test au nouveau modèle que nous proposons. Dans le cas d'une symétrie  $C_s$ , les développements détaillés et discutés en section I ont abouti au schéma suivant : 2 rotateurs déformables classiques de WATSON couplés par 10 paramètres de rotation-vibration. Nous avons également rapidement expliqué de quelle façon cette étude pouvait aisément s'ouvrir et s'appliquer à un cas plus simple de molécule présentant la symétrie  $C_{2v}$ .

De nombreuses études spectroscopiques préliminaires ont été d'abord entreprises puisqu'il est rapidement apparu évident qu'il allait falloir, par mesure de précaution, concentrer ses efforts sur un spectre résiduel de faible intensité ne contenant que les transitions des seuls états  $\nu_7$  et  $\nu_9$  relatives à notre problème.

C'est ainsi qu'ont été réalisées, ou simplement améliorées, les études des états fondamentaux de vibration dont les intensités des transitions de rotation sont visibles dans les échantillons utilisés de nombreuses substitutions isotopiques de l'acide formique :  $\text{H}^{12}\text{COOH}$ ,  $\text{D}^{12}\text{COOH}$ ,  $\text{H}^{13}\text{COOH}$ ,  $\text{D}^{13}\text{COOH}$ ,  $\text{H}^{12}\text{COOD}$ ,  $\text{D}^{12}\text{COOD}$ ,  $\text{H}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{OH}$  et  $\text{H}^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{OH}$ . Les résultats correspondants ont été rapidement exposés dans la section II.

Une attention toute particulière a été réservée à l'étude des 2 états vibrationnels immédiatement supérieurs  $\nu_6$  et  $\nu_8$  de  $\text{H}^{12}\text{COOH}$ . Ce travail

a débouché sur l'identification du laser moléculaire submillimétrique optiquement pompé à acide formique. L'étude microonde des spectres de rotation pure de ces deux états, ainsi que le travail original d'identification du spectre submillimétrique de l'émission laser, ont tous deux fait l'objet d'un développement soigné en section II. Nous avons, à cette occasion, soigneusement explicité de quelle façon la prise en compte simultanée des données microondes d'absorption et submillimétriques d'émission aboutissait à une notable amélioration des paramètres moléculaires, et plus particulièrement, à la détermination précise des fréquences des centres de bandes de ces 2 vibrations  $\nu_6$  et  $\nu_8$ . L'examen des résultats de ces 2 études révèle que la résonance de Coriolis prévisible ne se manifeste, et seulement d'une faible façon, que sur quelques transitions d'émission submillimétrique de  $K_{-1}$  élevé, mais d'aucune façon sur les spectres microondes. Le nombre des données exploitables étant quasi nul, aucune étude sérieuse des manifestations de cette résonance n'a pu être envisagée.

L'étude spectroscopique des deux états fortement résonnants  $\nu_7$  et  $\nu_9$  - ce qui est la partie essentielle de ce travail - n'a été effectivement entreprise d'une façon vraiment sérieuse qu'à l'issue des études préliminaires que nous venons de résumer, c'est-à-dire dès qu'il fut possible d'être en possession d'un spectre résiduel ne contenant que des transitions appartenant à ces deux états. Dans notre cas, la perturbation s'est révélée être d'une telle ampleur que les méthodes spectroscopiques d'identification habituelles sont inopérentes. Il a donc fallu mettre au point 3 méthodes d'identifications originales. La dernière méthode (méthode de boucles de niveaux) a débouché avec succès sur une recherche systématique de transitions intervibrationnelles induites par la résonance.

L'introduction de ce genre de transitions assez inhabituelles en spectroscopie microonde s'est révélée être de toute première importance pour les raisons suivantes :

- Il s'agit d'une nouvelle famille (dipole  $\mu_c$ ) et leur introduction a pour effet d'apporter une amélioration aux paramètres de rotation et de distorsion centrifuge.
- Ces transitions sont très sensibles aux effets de résonance et ont donc une influence notable sur les paramètres de couplage.

*Conclusion*

- L'emploi de ces transitions permet une détermination précise de l'écart  $\omega_9 - \omega_7$  entre les 2 centres de bandes.

Notre travail se termine par une étude numérique qui fait l'objet de la section III. Cette étude numérique s'appuie sur 3 programmes informatiques de base permettant :

- le calcul systématique des transitions de rotation pure et intervibrationnelles de deux rotateurs couplés par une résonance de Coriolis.
- l'optimisation des 20 paramètres de rotation et de distorsion centrifuge de notre problème et des 9 paramètres nécessaires de couplage ( $(\omega_9 - \omega_7) + 8$  paramètres de couplage déterminables), à partir soit des données microondes seules, soit des données infrarouge ou d'un mélange des deux.

Les programmes, ainsi que les procédures de calcul numérique qu'ils utilisent, ont été détaillés dans le 1er chapitre de cette section.

La menée à bien de cette étude numérique à l'aide de ces 3 programmes a rendu nécessaire la recherche systématique de transitions fortement sensibles à la résonance. Cette recherche, qui repose essentiellement sur l'observation fine de l'évolution des courbes de coefficients de mélange d'états, a utilisé la définition d'un critère de résonance.

L'ensemble de tout ce travail spectroscopique et numérique a abouti, en ce qui concerne les états  $\nu_7$  et  $\nu_9$ , à l'identification de 296 transitions microondes pour  $H^{12}COOH$  et 111 transitions microondes pour  $D^{12}COOH$ . Les limites sont sensiblement  $J = 40$  et  $K_{-1} = 10$  pour ces deux molécules. Le modèle que nous proposons a permis l'optimisation de 20 paramètres de rotation et de distorsion centrifuge de 8 paramètres de couplage et de l'écart  $\omega_9 - \omega_7$  entre les fréquences des centres de bandes pour ces deux molécule-tests.

Un calcul mixte incluant la totalité des transitions infrarouges identifiées par J.C. DEROCHE et notre spectre microonde a ensuite été entrepris pour  $H^{12}COOH$ . Les résultats obtenus, qui sont dans l'ensemble satisfaisants, sont comparés à ceux qu'obtient J.C. DEROCHE en spectroscopie infrarouge à l'aide d'un modèle traditionnel. Enfin, une critique approfondie de tout notre travail termine cette 3ème section.

Dans l'ensemble, et pour résumer, deux remarques essentielles et contradictoires concernant l'ensemble de cette étude peuvent être présentées.

La première est positive et résume la considérable amélioration qu'apporte, pour la première fois, notre nouveau modèle pour l'étude des très fortes résonances de Coriolis proches de la quasi-dégénérescence vibrationnelle. A cet effet, les arguments positifs sont les suivants :

- une bonne reproduction d'ensemble des spectres dans des conditions de qualité assez proche de la spectroscopie microonde en l'absence de résonance.
- une excellente détermination des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge dont la qualité a fait l'objet de deux tests probatoires : c'est notamment la première fois que l'on obtient des paramètres quartiques de distorsion centrifuge dont les valeurs sont aussi cohérentes avec celles de l'état fondamental.
- une bonne cohérence d'ensemble entre les résultats obtenus en infrarouge par J.C. DEROCHE et ceux obtenus avec notre modèle en utilisant le mélange des données microondes et infrarouges.

La deuxième remarque est négative et traduit en quelque sorte les limites de notre nouveau modèle. Les critiques des résultats obtenus exposées à la fin de la section III ont mis en évidence les défauts suivants :

- l'ensemble des calculs, bien qu'excellent, révèle quand même dans le meilleur des cas, un écart type tout de même encore 10 fois supérieur à l'erreur moyenne de mesure expérimentale.
- c'est pour la molécule  $D^{12}COOH$  que les résultats sont les moins bons. Or, c'est la molécule dont l'écart  $\omega_9 - \omega_7$  ( $9 \text{ cm}^{-1}$ ) très faible, est le plus proche des conditions de dégénérescence vibrationnelle.
- certaines transitions, très affectées par la résonance, sont encore assez mal calculées puisque les écarts les plus élevés entre les fréquences observées et calculées sont de l'ordre de 5 MHz.
- les 4 paramètres sextiques de distorsion centrifuge obtenus prennent des valeurs très différentes de celles de l'état fondamental sans que cela puisse être imputable uniquement à une mauvaise détermination due à un manque de données.

Qu'est-il donc envisageable de faire pour espérer obtenir des résultats vraiment comparables à ceux que l'on obtient en absence de résonance ? Pour avoir une chance de proposer une réponse sérieuse au problème posé, il faut avoir l'intuition des causes exactes qui sont à l'origine des défauts traduisant la limite actuelle du modèle amélioré proposé.

On peut estimer, et un certain nombre d'arguments semble en partie le confirmer, que la résonance est vraiment très forte et que le modèle au niveau des paramètres de couplage rovibrationnel est alors encore insuffisamment développé. Il suffirait donc de poursuivre le développement jusqu'au 3ème ordre de la théorie des perturbations. Mais cela conduirait à l'introduction d'un nombre important de paramètres supplémentaires. Dans ces conditions, le problème numérique serait considérablement alourdi et ne pourrait d'ailleurs plus être résolu avec les moyens informatiques actuels de notre centre de calcul. Il n'est, de plus, même pas certain que l'on puisse obtenir un nombre suffisant, et suffisamment varié, de transitions fortement résonantes permettant une optimisation satisfaisante de ces nouveaux paramètres.

Si l'on se souvient des remarques et des réserves que nous avons formulées au paragraphe 6.1 de la section I, on peut aussi estimer que c'est la non prise en compte des termes négligés par WATSON dans un cas de symétrie  $C_s$  et dont la prise en compte ne rend plus tridiagonal chacun des sous-blocs  $H_{ii}^{\text{Watson}}$  réduits, qui est en partie responsable des défauts observés. Il s'agirait alors là d'un problème d'ordre théorique sans doute plus fondamental. Il faudrait donc revoir de plus près l'opération de réduction rotationnelle qu'a fait WATSON en l'adaptant à un cas de symétrie  $C_s$  et cela introduirait également des paramètres supplémentaires. Dans ces conditions, quitte à revoir un problème fondamental d'ordre théorique, on pourrait préférer reprendre le problème général de l'interaction rotation-vibration dans un cas de résonance de Coriolis à l'aide du formalisme plus abstrait, mais aussi beaucoup plus rigoureux des opérateurs tensoriels irréductibles en s'inspirant des développements récents proposés par R. WERTHEIMER (107,108). Il serait dans ce cas très intéressant de vérifier dans quelle mesure ce formalisme inhabituel améliore l'ensemble des calculs qui sont les résultats de notre travail.

ANNEXE I

Hamiltonien de rotation-vibration développé par GOLDSMITH, AMAT et NIELSEN (10)

$$\begin{aligned}
 2H &= \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} P_{\alpha} P_{\beta} - \sum_{\alpha\beta} (p_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} + \mu_{\alpha\beta} p_{\alpha}) P_{\beta} + \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} P_{\beta} \\
 &+ \mu^{1/4} \sum_{\alpha\beta} p_{\alpha} \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (p_{\beta} \mu^{1/4}) + \mu^{1/4} \sum_s (p_s^* \mu^{-1/2} (p_s^* \mu^{1/4})) \\
 &+ \sum_s p_s^{*2} + 2V \\
 &= H_0 + H_1 + H_2 \dots\dots\dots
 \end{aligned}$$

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{I_{\alpha}} + \frac{\hbar}{2} \sum_s \lambda_s^{1/2} \left( \frac{P_s^2}{\hbar^2} + q_s^2 \right)$$

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{s\alpha\beta} \frac{\Omega_s^{(1)\alpha\beta}}{I_{\alpha} I_{\beta}} \left( \frac{\hbar^2}{\lambda_s} \right)^{1/4} q_s P_{\alpha} P_{\beta}$$

$$- \sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha} P_{\alpha}}{I_{\alpha}} + hc \sum_{s,s',s''} k_{ss's''} q_s q_{s'} q_{s''}$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{ss'} \sum_{\alpha\beta} \frac{\Omega_{ss'}^{(2)\alpha\beta}}{I_{\alpha} I_{\beta}} \left( \frac{\hbar^4}{\lambda_s \lambda_{s'}} \right)^{1/4} q_s q_{s'} P_{\alpha} P_{\beta}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_s \sum_{\alpha\beta} \frac{\Omega_s^{(1)\alpha\beta}}{I_{\alpha} I_{\beta}} \left( \frac{\hbar^2}{\lambda_s} \right)^{1/4} (p_{\alpha} q_s + q_s p_{\alpha}) P_{\beta}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{I_{\alpha}} + hc \sum_{s s' s'' s'''} k_{s s' s'' s'''} q_s q_{s'} q_{s''} q_{s'''}$$

Les notations sont les suivantes :

$$q_s = \left( \frac{\lambda_s}{\hbar^2} \right)^{1/4} Q_s, \quad p_s = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_s}, \quad \lambda_s = (2\pi c \omega_s)^2 \text{ avec } \omega_s \text{ en cm}^{-1}$$

En se référant au développement des éléments du tenseur effectif d'inertie  $I'$

$$I'_{\alpha\alpha} = I_{\alpha\alpha}^e + \sum_s a_s^{\alpha\alpha} Q_s + \sum_{ss'} A'_{ss'}{}^{\alpha\alpha} Q_s Q_{s'}$$

$$I'_{\alpha\beta} = - \sum_s a_s^{\alpha\beta} Q_s - \sum_{ss'} A'_{ss'}{}^{\alpha\beta} Q_s Q_{s'}$$

on a la correspondance :

$$\Omega_s^{(1)\alpha\beta} = - a_s^{\alpha\beta}$$

$$\Omega_{ss'}^{(2)\alpha\beta} = - A_{ss'}^{\alpha\beta} + \sum_{s''} \zeta_{ss''}^\alpha \zeta_{s's''}^\beta + \sum_{\delta=x,y,z} \frac{a_s^{\alpha\delta} a_s^{\alpha\delta}}{I^\delta}$$

et bien sûr le moment cinétique interne

$$p_\alpha = \sum_{ss'} \zeta_{ss'}^\alpha Q_s p_{s'}^*$$



ANNEXE II

Règles de commutation des variables de vibration

$$p^n q - q p^n = - n i \hbar p^{n-1} \quad n \geq 1$$

$$p q^n - q^n p = - n i \hbar q^{n-1}$$

$$q^n p q - q p q^n = (n-1) i \hbar q^n$$

$$p q p^n - p^n q p = (n-1) i \hbar p^n$$

$$p^3 q^2 - q^2 p^3 = - 3 i \hbar (p^2 q + q p^2)$$

$$p^2 q^3 - q^3 p^2 = - 3 i \hbar (p q^2 + q^2 p)$$

$$p^2 q p q - q p q p^2 = - 2 i \hbar (p^2 q + q p^2)$$

$$p^2 q^2 - q^2 p^2 = - 2 i \hbar (p q + q p)$$

$$p^3 q^3 - q^3 p^3 = - 3 i \hbar [(3/2)(p^2 q^2 + q^2 p^2) + \hbar^2]$$

ANNEXE III

Eléments de matrice des opérateurs de rotation

1°) Eléments  $\langle K | K \rangle$

$$\langle K | P_z^n | K \rangle = \hbar^n K^n$$

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

$$\langle K | P_x^4 | K \rangle = \langle K | P_y^4 | K \rangle = \frac{\hbar^4}{8} [ 3 J^2(J+1)^2 - 2J(J+1)(3K^2+1) + K^2(3K^2+5) ]$$

$$\langle K | P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_x^2 | K \rangle = \frac{\hbar^4}{4} [ J^2(J+1)^2 - 2J(J+1)(K^2-1) + K^2(K^2-5) ]$$

$$\langle K | P_x^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2 | K \rangle = \langle K | P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_y^2 | K \rangle = \hbar^4 [ J(J+1) - K^2 ] K^2$$

2°) Eléments  $\langle K | K \pm 1 \rangle$

$$\langle K | P_y P_z + P_z P_y | K \pm 1 \rangle = \frac{\hbar^2}{2} (2K \pm 1) a_{1,JK}^{\pm}$$

$$\langle K | P_x^3 | K \pm 1 \rangle = \pm i \langle K | P_y^3 | K \pm 1 \rangle = \pm i \frac{\hbar^3}{8} a_{1,JK}^{\pm} (a_{1,JK}^{\pm 2} + a_{1,JK}^{\pm 2} + a_{1,JK}^{\pm 2})$$

$$\langle K | P_x^2 P_y P_z + P_z P_y P_x^2 | K \pm 1 \rangle = \frac{\hbar^4}{8} a_{1,JK}^{\pm} [ J(J+1)(2K \pm 1) + (K \pm 1)^2 (-K \pm 2) - K^2 (K \pm 3) ]$$

$$\langle K | P_y^3 P_z + P_z P_y^3 | K \pm 1 \rangle = \frac{\hbar^4}{8} (2K \pm 1) a_{1,JK}^{\pm} \times (a_{1,JK}^{\pm 2} + a_{1,JK}^{\pm 2} + a_{1,JK}^{\pm 2})$$

$$\langle K | P_y P_z^3 + P_z^3 P_y | K \pm 1 \rangle = \frac{\hbar^4}{2} [ K^3 + (K \pm 1)^3 ] a_{1,JK}^{\pm}$$

3°) Eléments  $\langle K | K \pm 2 \rangle$

$$\langle K | P_x^2 | K \pm 2 \rangle = -\langle K | P_y^2 | K \pm 2 \rangle = -\frac{\hbar^2}{4} a_{2,JK}^{\pm}$$

$$\langle K | P_x^4 | K \pm 2 \rangle = -\langle K | P_y^4 | K \pm 2 \rangle = -\frac{\hbar^4}{8} [ 2J(J+1) - K^2 - (K \pm 2)^2 ] a_{2,JK}^{\pm}$$

$$\langle K | P_x^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2 | K \pm 2 \rangle = -\langle K | P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_y^2 | K \pm 2 \rangle = -\frac{\hbar^4}{4} [ K^2 + (K \pm 2)^2 ] a_{2,JK}^{\pm}$$

$$\langle K | P_x P_y^3 + P_y^3 P_x | K \pm 2 \rangle = \pm i \frac{\hbar^4}{8} a_{2,JK}^{\pm 3}$$

$$\langle K | P_x^3 P_y + P_y P_x^3 | K \pm 2 \rangle = i \frac{\hbar^4}{4} [J(J+1) - (K \pm 1)^2] a_{2,JK}^{\pm}$$

$$\langle K | P_x P_y P_z^2 + P_z^2 P_x P_y | K \pm 2 \rangle = \pm i \frac{\hbar^4}{4} [K^2 + (K \pm 2)^2] a_{2,JK}^{\pm}$$

4°) Eléments  $\langle K | K \pm 3 \rangle$

$$\langle K | P_x^3 | K \pm 3 \rangle = \mp \langle K | P_y^3 | K \pm 3 \rangle = \mp i \frac{\hbar^3}{8} a_{3,JK}^{\pm}$$

$$\langle K | P_y^3 P_z + P_z P_y^3 | K \pm 3 \rangle = - \langle K | P_x^2 P_y P_z + P_z P_y P_x^2 | K \pm 3 \rangle = \frac{\hbar^4}{8} (2K \pm 3) a_{3,JK}^{\pm}$$

5°) Eléments  $\langle K | K \pm 4 \rangle$

$$\langle K | P_x^4 | K \pm 4 \rangle = \langle K | P_y^4 | K \pm 4 \rangle = - \frac{1}{2} \langle K | P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_x^2 | K \pm 4 \rangle = \frac{\hbar^4}{16} a_{4,JK}^{\pm}$$

$$\langle K | P_x P_y^3 + P_y^3 P_x | K \pm 4 \rangle = \mp \langle K | P_x^3 P_y + P_y P_x^3 | K \pm 4 \rangle = \pm i \frac{\hbar^4}{8} a_{4,JK}^{\pm}$$

$$a_{n,JK}^{\pm} = [J(J+1) - K(K+1)]^{1/2} [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{1/2} \dots [J(J+1) - (K \pm (n-1))(K \pm n)]^{1/2}$$

ANNEXE IV

Démonstration de la relation

$$(P_x P_y + P_y P_x)^2 = 2(P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_x^2) + (3P_z^2 - 2P_x^2 - 2P_y^2)$$

La démonstration est simplifiée en choisissant  $\hbar = 1$

On a d'abord

$$\begin{aligned} (P_x P_y + P_y P_x)^2 &= - (P_x P_y - P_y P_x)^2 + 2(P_x P_y)^2 + 2(P_y P_x)^2 \\ &= P_z^2 + 2(P_x P_y)^2 + 2(P_y P_x)^2 \end{aligned} \quad (1)$$

Les termes  $(P_x P_y)^2$  et  $(P_y P_x)^2$  s'obtiennent à partir de la relation de commutation  $P_x P_y - P_y P_x = -i P_z$  suivant le schéma :

$(P_x P_y)^2$  est multiplié à gauche par  $P_x$  et à droite par  $P_y$

$(P_y P_x)^2$  est multiplié à gauche par  $P_y$  et à droite par  $P_x$

On obtient

$$(P_x P_y)^2 = P_x^2 P_y^2 + i P_x P_z P_y$$

$$(P_y P_x)^2 = P_y^2 P_x^2 + i P_x P_z P_y$$

$$(P_y P_x)^2 = P_y^2 P_x^2 - i P_y P_z P_x$$

$$\begin{aligned} i(P_x P_z P_y - P_y P_z P_x) &= i (P_x P_z P_y - P_x P_y P_z) \\ &\quad + i (P_x P_y P_z - P_y P_x P_z) \\ &\quad + i (P_y P_x P_z - P_y P_z P_x) \\ &= -P_x^2 + P_z^2 - P_y^2 \end{aligned}$$

On a

$$(P_x P_y)^2 + (P_y P_x)^2 = P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_x^2 - P_x^2 - P_y^2 + P_z^2$$

que l'on reporte dans (1), ce qui achève la démonstration.

ANNEXE V

Eléments de matrice des opérateurs vibrationnels

$$\langle v_s | q_s | v_s \pm 1 \rangle = \frac{(2v_s + 1 \pm 1)^{1/2}}{2}$$

$$\langle v_s | p_s | v_s \pm 1 \rangle = \mp \frac{i\hbar}{2} (2v_s + 1 \pm 1)^{1/2}$$

$$\langle v_s v_{s'} | q_s q_{s'} | v_s \pm 1, v_{s'} \mp 1 \rangle = \frac{1}{4} \{ (2v_s + 1 \pm 1) (2v_{s'} + 1 \mp 1) \}^{1/2}$$

$$\langle v_s v_{s'} | q_s p_{s'} | v_s \pm 1, v_{s'} \mp 1 \rangle = \mp \frac{i\hbar}{4} \{ (2v_s + 1 \pm 1) (2v_{s'} + 1 \mp 1) \}^{1/2}$$

ANNEXE VI

Eléments de matrice du rotateur déformable de J.K.G. WATSON

$$H_{rot}^{v_s, v_s} = s E + H$$

E est la matrice unité d'ordre  $2J + 1$

H est une matrice dont les éléments non nuls correspondent

à  $\Delta K = 0, \pm 2$

$$S = \frac{A+C}{2} J(J+1) - \Delta_J J^2(J+1)^2 + H_J J^3(J+1)^3$$

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

$$- K^2 \left[ \Delta_{JK} J(J+1) + \Delta_K K^2 \right]$$

$$+ K^2 \left[ H_{JK} J^2(J+1)^2 + H_{KJ} J(J+1) K^2 + H_K K^4 \right]$$

$$H_{K,K+2} = g(J,K+1) \left( \frac{A-C}{2} \right) \left( \frac{K+1}{2} \right)$$

$$- g(J,K+1) \left[ 2\delta_J J(J+1) + \delta_K K^2 \right]$$

$$+ g(J,K+1) \left[ 2h_J J^2(J+1)^2 + h_{JK} J(J+1) K^2 + h_K K^4 \right]$$

avec K paramètre d'asymétrie de RAY

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

$$K_{2N} = K^{2N} + (K+2)^{2N}$$

ANNEXE VII : Etat fondamental de vibration de DCOOH (MHz)

Niv. inf.			Niv. sup.			Fréquence calculée	$\sigma$	Fréquence mesurée	FM-FC	origine	
7	2	6	7	2	5	8559.5024	0.009	8559.5000	0	.0176	49
11	3	8	12	2	11	10766.0579	0.039	10766.2790	0	.2261	35
13	3	11	13	3	10	10917.5306	0.017	10917.5900	0	.0504	49
19	4	16	19	4	15	11121.4949	0.021	11121.5600	0	.0651	49
22	6	17	23	5	18	11827.9240	0.048	11827.7100	0	.2160	(*)
32	6	27	32	6	26	12471.8713	0.043	12471.8800	0	.0087	(*)
3	1	3	3	1	2	12599.1646	0.006	12599.1700	0	.0034	49
5	2	4	6	1	5	13094.7697	0.027	13094.7040	0	.0657	35
3	2	7	8	2	6	13918.9556	0.014	13918.9800	0	.0244	49
26	5	22	26	5	21	14579.2904	0.030	14579.4000	0	.1096	49
20	4	17	20	4	16	16130.8041	0.025	16130.8800	0	.0759	49
14	3	12	14	3	11	16350.9702	0.022	16351.0200	0	.0498	49
14	3	12	13	4	9	17009.7812	0.038	17009.6700	0	.1112	(*)
18	5	14	19	4	15	18718.5677	0.047	18718.5200	0	.0427	(*)
27	5	23	27	5	22	20378.5838	0.036	20378.4600	0	.1238	35
9	2	8	9	2	7	21178.5575	0.018	21178.5800	0	.0275	35
7	1	7	6	2	4	21579.2738	0.031	21579.0900	0	.1838	35
30	7	24	29	8	21	21922.6051	0.049	21922.7000	0	.0949	(*)
2	1	2	3	0	3	22127.6711	0.011	22127.3800	0	.2911	35
15	3	13	15	3	12	23591.6801	0.026	23591.6000	0	.0801	(*)
34	6	29	34	6	28	23668.5807	0.054	23668.5200	0	.0607	(*)
15	4	11	16	3	14	24076.1341	0.051	24076.0200	0	.1141	(*)
31	8	23	32	7	26	26592.4439	0.098	26592.4700	0	.0261	(*)
13	3	10	12	4	9	27275.8959	0.045	27275.8100	0	.0859	35
27	7	20	28	6	23	29195.1037	0.063	29195.1000	0	.0037	(*)
5	1	5	5	1	4	31457.5490	0.014	31457.2600	0	.2890	35
27	7	21	28	6	22	32146.0860	0.062	32146.1800	0	.0940	(*)
16	3	14	16	3	13	32898.9552	0.029	32898.8500	0	.1052	35
6	1	6	5	2	3	33325.1819	0.030	33325.2070	0	.0251	35
42	7	36	42	7	35	34553.7356	0.104	34553.7800	0	.0444	(*)
29	5	25	29	5	24	37529.7675	0.044	37529.5200	0	.2475	35
17	4	14	16	5	11	38665.6120	0.048	38665.4500	0	.1620	35
6	2	5	7	1	6	41741.6143	0.028	41741.5700	0	.0443	35
1	1	1	2	1	2	41922.8874	0.008	41922.8800	0	.0024	49
11	2	10	11	2	9	42063.2023	0.027	42063.2500	0	.0477	35
25	6	19	24	7	18	42209.0944	0.062	42209.5100	0	.4106	(*)
23	4	20	23	4	19	42226.7207	0.034	42226.8200	0	.0993	35
25	6	20	24	7	17	43005.5341	0.062	43005.4180	0	.1181	35
1	0	1	2	0	2	43952.0717	0.008	43952.0800	0	.0083	49
6	1	6	6	1	5	43971.8978	0.019	43971.9600	0	.0622	49
17	3	15	17	3	14	44469.0228	0.031	44469.0900	0	.0612	35
29	7	22	28	8	21	45613.6563	0.051	45613.2350	0	.4243	35
1	1	0	2	1	1	46123.1711	0.008	46123.1800	0	.0069	49
5	1	3	4	0	4	46628.7643	0.012	46628.2000	0	.0357	35
5	1	5	4	2	2	47273.5917	0.030	47273.4900	0	.1017	35
1	0	1	1	1	0	47752.8126	0.012	47752.5700	0	.2466	35
33	8	25	32	9	24	48854.2578	0.109	48854.3710	0	.1182	35
30	5	26	30	5	25	49470.0673	0.046	49470.2100	0	.1427	35
2	0	2	2	1	1	49923.9201	0.012	49923.6100	0	.3101	35
12	3	9	11	4	8	53269.7948	0.054	53269.8700	0	.0752	35
3	0	3	3	1	2	53311.8748	0.012	53311.9300	0	.0532	35
37	6	32	37	6	31	54809.4372	0.069	54809.3690	0	.0632	35
12	2	11	12	2	10	55821.7718	0.030	55821.6500	0	.1218	35
4	0	4	4	1	3	58069.0096	0.013	58069.0400	0	.0304	35
18	3	16	18	3	17	58419.1053	0.033	58419.1900	0	.0847	35
7	1	7	7	1	6	58481.2197	0.023	58481.2700	0	.0503	35
2	1	2	3	1	3	62240.3813	0.011	62240.4000	0	.0187	49
31	5	27	31	5	26	63978.7474	0.051	63978.8300	0	.0876	35
5	0	5	5	1	4	64385.1201	0.014	64385.1500	0	.0299	35
2	0	2	3	0	3	65751.1017	0.012	65751.1400	0	.0383	49
2	2	1	3	2	2	66034.6824	0.011	66034.6000	0	.0884	49
2	2	0	3	2	1	66317.3240	0.010	66317.2800	0	.0440	49
2	1	1	3	1	2	69139.0584	0.011	69139.1400	0	.0816	49
25	4	22	25	4	21	71303.2457	0.040	71303.3000	0	.0543	35
13	2	12	13	2	11	71766.3694	0.033	71766.4200	0	.0506	35

(\*) Nouvelle transition non publiée

N <sup>o</sup> .	N <sup>o</sup> .	N <sup>o</sup> .	Fréquence	Fréquence	Fréquence	Fréquence	Fréquence
inf.	sup.	sup.	mesurée	calculée	calculée	calculée	calculée
6	6	6	72468,3341	72468,3341	72468,3341	72468,3341	72468,3341
6	5	5	104509,9131	104509,9131	104509,9130	104509,9130	104509,9130
6	4	5	108661,4032	108661,4032	108661,4300	108661,4300	108661,4300
6	4	5	109897,6608	109897,6608	109897,6800	109897,6800	109897,6800
6	4	5	110216,8805	110216,8805	110216,8000	110216,8000	110216,8000
6	4	5	110284,7533	110284,7533	110284,7800	110284,7800	110284,7800
6	4	5	110316,0145	110316,0145	110316,0230	110316,0230	110316,0230
6	4	5	111289,2546	111289,2546	111289,2700	111289,2700	111289,2700
6	4	5	111497,5138	111497,5138	111497,4900	111497,4900	111497,4900
6	4	5	1124302,6102	1124302,6102	1124302,6800	1124302,6800	1124302,6800
6	3	4	126419,9358	126419,9358	126420,3100	126420,3100	126420,3100
6	3	4	125471,7100	125471,7100	125471,8900	125471,8900	125471,8900
6	3	4	127105,2903	127105,2903	127105,3600	127105,3600	127105,3600
6	3	4	129668,802	129668,802	129668,6700	129668,6700	129668,6700
6	3	4	131661,4904	131661,4904	131661,4600	131661,4600	131661,4600
6	3	4	131745,3501	131745,3501	131745,3800	131745,3800	131745,3800
6	3	4	132249,9446	132249,9446	132249,7500	132249,7500	132249,7500
6	3	4	132269,9458	132269,9458	132269,7500	132269,7500	132269,7500
6	3	4	132309,1949	132309,1949	132309,1500	132309,1500	132309,1500
6	3	4	132414,3465	132414,3465	132414,2400	132414,2400	132414,2400
6	3	4	132497,4527	132497,4527	132497,4600	132497,4600	132497,4600
6	3	4	134136,9528	134136,9528	134136,9600	134136,9600	134136,9600
6	3	4	134218,1899	134218,1899	134218,1400	134218,1400	134218,1400
6	3	4	137752,0152	137752,0152	137752,1400	137752,1400	137752,1400
6	3	4	140194,7824	140194,7824	140194,8900	140194,8900	140194,8900
6	3	4	143901,373	143901,373	143901,3500	143901,3500	143901,3500
6	3	4	145882,8619	145882,8619	145882,9500	145882,9500	145882,9500
6	3	4	146671,2327	146671,2327	146671,2700	146671,2700	146671,2700
6	3	4	150345,1321	150345,1321	150345,0700	150345,0700	150345,0700
6	3	4	151900,4844	151900,4844	151900,5700	151900,5700	151900,5700
6	3	4	153521,6143	153521,6143	153521,6800	153521,6800	153521,6800
6	3	4	154285,7543	154285,7543	154285,6600	154285,6600	154285,6600
6	3	4	154533,0100	154533,0100	154533,2,9400	154533,2,9400	154533,2,9400
6	3	4	154428,0244	154428,0244	154427,8400	154427,8400	154427,8400
6	3	4	154757,1997	154757,1997	154757,1800	154757,1800	154757,1800
6	3	4	155096,2542	155096,2542	155096,2100	155096,2100	155096,2100
6	3	4	157241,512	157241,512	157241,4800	157241,4800	157241,4800
6	3	4	158165,2375	158165,2375	158165,3500	158165,3500	158165,3500
6	3	4	160392,1837	160392,1837	160392,0700	160392,0700	160392,0700
6	3	4	175215,2981	175215,2981	175215,3100	175215,3100	175215,3100
6	3	4	176323,6342	176323,6342	176323,6800	176323,6800	176323,6800
6	3	4	176362,6024	176362,6024	176362,6100	176362,6100	176362,6100
6	3	4	176362,6024	176362,6024	176362,6100	176362,6100	176362,6100
6	3	4	176435,1226	176435,1226	176435,1700	176435,1700	176435,1700
6	3	4	176435,1226	176435,1226	176435,1700	176435,1700	176435,1700
6	3	4	176576,9682	176576,9682	176576,9700	176576,9700	176576,9700
6	3	4	176585,5240	176585,5240	176585,5500	176585,5500	176585,5500
6	3	4	177119,4955	177119,4955	177119,5100	177119,5100	177119,5100
6	3	4	180574,6943	180574,6943	180574,7200	180574,7200	180574,7200
6	3	4	182864,4340	182864,4340	182864,4500	182864,4500	182864,4500
6	3	4	186911,9842	186911,9842	186912,0400	186912,0400	186912,0400
6	3	4	198363,4684	198363,4684	198363,4600	198363,4600	198363,4600
6	3	4	198396,0372	198396,0372	198396,0500	198396,0500	198396,0500
6	3	4	198453,8548	198453,8548	198453,8500	198453,8500	198453,8500
6	3	4	198559,0642	198559,0642	198559,2100	198559,2100	198559,2100
6	3	4	198559,3545	198559,3545	198559,2100	198559,2100	198559,2100
6	3	4	198759,0444	198759,0444	198759,0700	198759,0700	198759,0700
6	3	4	198779,5071	198779,5071	198779,5200	198779,5200	198779,5200
6	3	4	198943,0548	198943,0548	198943,0700	198943,0700	198943,0700
6	3	4	199612,8059	199612,8059	199612,8200	199612,8200	199612,8200
6	3	4	205130,9328	205130,9328	205130,9500	205130,9500	205130,9500
7	7	7	72468,3341	72468,3341	72468,3300	72468,3300	72468,3300
7	7	7	104509,9131	104509,9131	104509,9100	104509,9100	104509,9100
7	7	7	108661,4032	108661,4032	108661,4300	108661,4300	108661,4300
7	7	7	109897,6608	109897,6608	109897,6800	109897,6800	109897,6800
7	7	7	110216,8805	110216,8805	110216,8000	110216,8000	110216,8000
7	7	7	110284,7533	110284,7533	110284,7800	110284,7800	110284,7800
7	7	7	110316,0145	110316,0145	110316,0230	110316,0230	110316,0230
7	7	7	111289,2546	111289,2546	111289,2700	111289,2700	111289,2700
7	7	7	111497,5138	111497,5138	111497,4900	111497,4900	111497,4900
7	7	7	1124302,6102	1124302,6102	1124302,6800	1124302,6800	1124302,6800
7	7	7	126419,9358	126419,9358	126420,3100	126420,3100	126420,3100
7	7	7	125471,7100	125471,7100	125471,8900	125471,8900	125471,8900
7	7	7	127105,2903	127105,2903	127105,3600	127105,3600	127105,3600
7	7	7	129668,802	129668,802	129668,6700	129668,6700	129668,6700
7	7	7	131661,4904	131661,4904	131661,4600	131661,4600	131661,4600
7	7	7	131745,3501	131745,3501	131745,3800	131745,3800	131745,3800
7	7	7	132249,9446	132249,9446	132249,7500	132249,7500	132249,7500
7	7	7	132269,9458	132269,9458	132269,7500	132269,7500	132269,7500
7	7	7	132309,1949	132309,1949	132309,1500	132309,1500	132309,1500
7	7	7	132414,3465	132414,3465	132414,2400	132414,2400	132414,2400
7	7	7	132497,4527	132497,4527	132497,4600	132497,4600	132497,4600
7	7	7	134136,9528	134136,9528	134136,9600	134136,9600	134136,9600
7	7	7	134218,1899	134218,1899	134218,1400	134218,1400	134218,1400
7	7	7	137752,0152	137752,0152	137752,1400	137752,1400	137752,1400
7	7	7	140194,7824	140194,7824	140194,8900	140194,8900	140194,8900
7	7	7	143901,373	143901,373	143901,3500	143901,3500	143901,3500
7	7	7	145882,8619	145882,8619	145882,9500	145882,9500	145882,9500
7	7	7	146671,2327	146671,2327	146671,2700	146671,2700	146671,2700
7	7	7	150345,1321	150345,1321	150345,0700	150345,0700	150345,0700
7	7	7	151900,4844	151900,4844	151900,5700	151900,5700	151900,5700
7	7	7	153521,6143	153521,6143	153521,6800	153521,6800	153521,6800
7	7	7	154285,7543	154285,7543	154285,6600	154285,6600	154285,6600
7	7	7	154533,0100	154533,0100	154533,2,9400	154533,2,9400	154533,2,9400
7	7	7	154428,0244	154428,0244	154427,8400	154427,8400	154427,8400
7	7	7	154757,1997	154757,1997	154757,1800	154757,1800	154757,1800
7	7	7	155096,2542	155096,2542	155096,2100	155096,2100	155096,2100
7	7	7	157241,512	157241,512	157241,4800	157241,4800	157241,4800
7	7	7	158165,2375	158165,2375	158165,3500	158165,3500	158165,3500
7	7	7	160392,1837	160392,1837	160392,0700	160392,0700	160392,0700
7	7	7	175215,2981	175215,2981	175215,3100	175215,3100	175215,3100
7	7	7	176323,6342	176323,6342	176323,6800	176323,6800	176323,6800
7	7	7	176362,6024	176362,6024	176362,6100	176362,6100	176362,6100
7	7	7	176362,6024	176362,6024	176362,6100	176362,6100	176362,6100
7	7	7	176435,1226	176435,1226	176435,1700	176435,1700	176435,1700
7	7	7	176435,1226	176435,1226	176435,1700	176435,1700	176435,1700
7	7	7	176576,9682	176576,9682	176576,9700	176576,9700	176576,9700
7	7	7	176585,5240	176585,5240	176585,5500	176585,5500	176585,5500
7	7	7	177119,4955	177119,4955	177119,5100	177119,5100	177119,5100
7	7	7	180574,6943	180574,6943	180574,7200	180574,7200	180574,7200
7	7	7	182864,4340	182864,4340	182864,4500	182864,4500	182864,4500
7	7	7	186911,9842	186911,9842	186912,0400	186912,0400	186912,0400
7	7	7	198363,4684	198363,4684	198363,4600	198363,4600	198363,4600
7	7	7	198396,0372	198396,0372	198396,0500	198396,0500	198396,0500
7	7	7	198453,8548	198453,8548	198453,8500	198453,8500	198453,8500
7	7	7	198559,0642	198559,0642	198559,2100	198559,2100	198559,2100
7	7	7	198559,3545	198559,3545	198559,2100	198559,2100	198559,2100
7	7	7	198759,0444	198759,0444	198759,0700	198759,0700	



ANNEXE VIII : Transitions microonde et submillimétrique de l'Etat  $v_6$   
(fréquence en MHz)

Niv. Inf.			Niv. Sup.			Fréquence calculée	$\sigma$ MHz	Fréquence mesurée	FM-FC	incertitud. de mesures
J	K <sub>-1</sub>	K <sub>+1</sub>	J	K <sub>-1</sub>	K <sub>+1</sub>					
9	2	8	9	2	7	9775,43	0,05	9775,67	0,24	0,5
3	1	3	3	1	2	9902,40	0,02	9902,61	0,21	0,5
17	3	15	17	3	14	12710,08	0,08	12710,10	0,02	0,1
10	2	9	10	2	8	14440,87	0,06	14440,89	0,02	0,5
4	1	4	4	1	3	16501,44	0,04	16501,81	- 0,37	0,5
11	2	10	11	2	9	20460,58	0,07	20460,29	- 0,29	0,5
0	0	0	1	0	1	22355,25	0,01	22355,24	0,01	0,5
5	1	5	5	1	4	24744,71	0,06	24745,12	0,41	0,5
12	2	11	12	2	10	27979,48	0,08	27979,55	0,07	0,5
20	3	18	20	3	17	30779,45	0,11	30779,43	- 0,02	0,1
6	1	6	6	1	5	34624,64	0,08	34624,22	- 0,42	0,5
13	2	12	13	2	11	37109,67	0,10	37109,73	0,06	0,1
1	1	1	2	1	2	43060,13	0,03	43060,29	0,16	0,5
1	0	1	2	0	2	44679,62	0,03	44679,84	0,22	0,5
7	1	7	7	1	6	46128,28	0,11	46128,08	- 0,20	0,5
8	1	8	8	1	7	59235,31	0,14	59235,47	0,16	0,5
2	1	2	3	1	3	64570,75	0,04	64070,79	0,04	0,1
2	0	2	3	0	3	66942,31	0,04	66042,31	0,00	0,1
2	2	1	3	2	2	67066,98	0,04	67066,26	0,28	0,1
2	2	0	3	2	1	67189,43	0,04	67189,77	0,34	0,5
2	0	2	2	1	1	69180,80	0,05	69181,03	0,23	0,1
2	1	1	3	1	2	69521,62	0,04	69521,84	0,22	0,5
3	0	3	3	1	2	71760,10	0,05	71760,12	0,02	0,1
4	0	4	4	1	3	75304,78	0,06	75304,75	- 0,03	0,1
5	1	4	4	2	3	76052,48	0,11	76052,48	0,00	0,1
5	0	5	5	1	4	79902,69	0,06	79902,48	- 0,21	0,1
6	6	0	7	6	1	156604,56	0,08	156604,80	0,24	0,2
6	5	2	7	5	3	156613,64	0,06	156613,78	0,14	0,2
6	5	1	7	5	2	156613,64	0,06	156613,78	0,14	0,2
6	4	2	7	4	3	156646,27	0,06	156646,10	- 0,17	0,2
6	4	3	7	4	4	156645,86	0,06	156646,10	0,24	0,2
6	3	4	7	3	5	156717,33	0,07	156716,76	- 0,57	0,2
6	3	3	7	3	4	156761,93	0,07	156761,75	- 0,17	0,2
7	2	5	8	2	6	180939,69	0,09	180939,43	- 0,25	0,2
8	7	2	9	7	3	201371,36	0,14	201371,28	- 0,08	0,2
8	7	1	9	7	2	201371,36	0,14	201371,28	- 0,08	0,2
16	3	14	17	3	15	381336,91	0,41	381336,90	- 0,01	1,0
17	3	15	18	3	16	403721,65	0,50	403721,60	- 0,05	1,0
29	1	28	30	1	29	653817,12	1,36	653822,20	5,08	3,0
31	0	31	32	0	32	672335,62	0,73	672335,50	- 0,12	1,0
32	0	32	33	0	33	692949,62	0,81	692949,50	- 0,12	1,0
17*	8	9	18	8	10	402930,95		402919,6	-11,35	
25*	5	21	26	5	22	584378,41		584388,2	9,8	
22*	5	18	23	5	19	516573,42		516538,7	-34,7	
25*	12	13	26	12	14	581951,06		581930,3	-20,7	
29*	12	18	30	12	19	671445,17		671419,5	-25,6	
30*	12	19	31	12	20	693816,03		693788,5	-27,5	
31*	12	20	32	12	21	716185,73		716155,8	-29,9	
32*	9	24	33	9	25	739191,14		739161,0	30,4	
33*	9	25	34	9	26	761641,21		761607,6	-33,6	
43*	6	38	44	6	39	991685,86		991776,9	91,0	

\* Transitions non introduites dans les itérations numériques

ANNEXE VIII : Transitions microonde et submillimétrique de l'Etat  $v_8$   
(fréquence en MHz)

J	Niv. Inf.		J	Niv. Sup.		Fréquence calculée	$\sigma$ MHz	Fréquence mesurée	FM-FC	incertitudes de mesures
	$K_{-1}$	$K_{+1}$		$K_{-1}$	$K_{+1}$					
9	2	8	9	2	7	9150,81	0,03	9150,96	0,15	0,5
3	1	3	3	1	2	9488,25	0,02	9488,35	0,10	0,5
10	2	9	10	2	8	13527,33	0,04	13527,44	0,11	0,5
4	1	4	4	1	3	15811,45	0,04	15811,60	0,15	0,5
18	3	16	18	3	15	15987,05	0,08	15987,19	0,14	0,1
11	2	10	11	2	9	19181,93	0,05	19181,19	- 0,73	1,0
19	3	17	19	3	16	21484,87	0,08	21484,59	- 0,28	0,1
0	0	0	1	0	1	22421,33	0,02	22421,26	- 0,07	0,5
5	1	5	5	1	4	23710,42	0,06	23710,06	- 0,36	0,5
12	2	11	12	2	10	26255,65	0,08	26255,47	- 0,17	0,5
20	3	18	20	3	17	28299,04	0,08	28299,16	0,12	0,1
6	1	6	6	1	5	33178,28	0,09	33178,02	- 0,26	0,5
13	2	12	13	2	11	34859,60	0,11	34859,71	0,11	0,1
1	1	1	2	1	2	43261,22	0,04	43261,12	- 0,10	0,5
7	1	7	7	1	6	44203,24	0,13	44203,24	0,00	0,5
1	0	1	2	0	2	44813,78	0,04	44813,55	- 0,23	0,1
1	1	0	2	1	1	46424,14	0,04	46425,08	0,94	1,0
31	4	28	31	4	27	52935,17	0,13	52935,17	0,00	0,1
8	1	8	8	1	7	56766,77	0,18	56766,34	- 0,43	0,5
15	2	14	15	2	13	56936,65	0,22	56936,16	- 0,49	0,5
2	1	2	3	1	3	64873,59	0,06	64873,28	- 0,31	0,5
2	0	2	3	0	3	67148,55	0,06	67148,63	0,07	0,1
2	2	1	3	2	2	67264,58	0,06	67264,89	0,30	0,1
2	2	0	3	2	2	67379,03	0,06	67379,01	- 0,02	0,1
2	0	2	2	1	1	67913,46	0,07	67913,59	0,13	0,1
2	1	1	3	1	2	69617,42	0,06	69617,42	0,00	0,1
3	0	3	3	1	2	70382,33	0,07	70382,42	0,09	0,1
4	0	4	4	1	3	73772,87	0,07	73772,86	- 0,01	0,1
27	5	23	28	4	24	77128,40	0,13	77128,40	0,00	0,1
5	0	5	5	1	4	78167,35	0,07	78167,17	- 0,18	0,1
4	1	3	5	1	4	115926,60	0,07	115926,25	- 0,35	0,2
6	1	6	7	1	7	151048,05	0,10	151047,84	- 0,21	0,2
6	0	6	7	0	7	155363,21	0,10	155363,19	- 0,02	0,2
6	2	5	7	2	6	156716,76	0,08	156716,76	0,00	0,2
6	5	1	7	5	2	157059,98	0,16	157059,98	0,00	0,2
6	5	2	7	5	3	157059,98	0,16	157059,98	0,00	0,2
6	4	3	7	4	4	157092,46	0,10	157092,64	0,18	0,2
6	4	2	7	4	3	157092,83	0,10	157092,64	- 0,19	0,2
6	3	4	7	3	5	157161,56	0,07	157161,54	- 0,02	0,2
6	3	3	7	3	4	157202,23	0,07	157202,17	- 0,06	0,2
7	2	5	8	2	6	181331,61	0,13	181331,74	0,13	0,2
7	1	6	8	1	7	185059,76	0,14	185059,83	0,07	0,2
10*	4	7	11	4	8	247075,1		247075,8	0,7	
24*	7	18	25	7	19	561730,2		561748,6	18,4	
29*	4	25	30	4	26	685295,6		685316,6	21,0	

\* Transitions non introduites dans les itérations numériques.

ANNEXE IX : Procédure de triangalisation TRED 4

```

SUBROUTINE TRED4(A,Z,D,E,N,NMAX,TOL)
DIMENSION A(3655),D(NMAX),E(3655),Z(NMAX,NMAX)
K=0;DO1I=1,N;DO1JT=1,I;K=K+1
1 Z(I,JT)=A(K)
N2=N+2;DO6I=2,N;II=N2-I;L=II-2;F=Z(II,II-1);G=0.;IF(L.EQ.0)GOTO3
DO 4 K=1,L
4 G=Z(II,K)**2+G
3 H=F*F+G
IF(G.GT.TOL) GOTO 5
E(II)=F;H=0.0;GOTO 6
5 L=L+1;G=SQRT(H);IF(F.GE.0.0) G=-G
E(II)=G;H=-F*G+H;Z(II,II-1)=F-G;F=0.;DO10JT=1,L
Z(JT,II)=Z(II,JT)/H
G=0.E0
DO 11 K=1,JT
11 G=Z(JT,K)*Z(II,K)+G
JT1=JT+1;IF(JT1.GT.L)GOTO12
DO 13 K=JT1,L
13 G=Z(K,JT)*Z(II,K)+G
12 E(JT)=G/H
10 F=Z(JT,II)*G+F
HH=F*0.5/H;DO14JT=1,L;F=Z(II,JT);E(JT)=-HH*F+E(JT)
G=E(JT);DO14K=1,JT
14 Z(JT,K)=-E(K)*F-Z(II,K)*G+Z(JT,K)
6 D(II)=H;D(1)=0.;DO15K=2,N
15 E(K-1)=E(K)
DO16I=1,N;L=I-1;IF(D(I).EQ.0.)GOTO19
DO17JT=1,L;G=0.;DO18K=1,L
18 G=Z(I,K)*Z(K,JT)+G
DO 17 K=1,L
17 Z(K,JT)=-Z(K,I)*G+Z(K,JT)
19 D(I)=Z(I,I)
Z(I,I)=1.
IF(L.EQ.0) GOTO 16
DO 20 JT=1,L
Z(I,JT)=0.E0
20 Z(JT,I)=0.E0
16 CONTINUE
RETURN
END

```

Légende :

*A* : Matrice ligne à tridiagonaliser  
*E* : Matrice ligne triadiagonale  
*S* : Matrice de Manoeuvre  
*UG* : Matrice de Manoeuvre  
*N* : Dimension de la matrice carrée à tridiagonaliser  
*NMAX* : Dimension maximale de *N*  
*Tol* : Tolérance des erreurs d'arrondi

ANNEXE X : Procédure de diagonalisation TQL2

```
SUBROUTINE TQL2(D,E,Z,N,NMAX,EPS)
DIMENSION Z(NMAX,NMAX),D(NMAX),E(3655)
E(N)=0.E0
B=0.E0
F=0.
DO 4 L=1,N
JT=0
H=(ABS(D(L))+ABS(E(L)))*EPS
IF(B.LT.H) B=H
C LOOK FOR SMALL SURDIAGONAL ELEMENTS
DO 2 M=L,N
IF(ABS(E(M)).LE.B) GOTO 3
2 CONTINUE
3 IF(M.EQ.L) GOTO 4
5 IF(JT.NE.30) GOTO 6
WRITE(108,100)
100 FORMAT('JT.GT.30')
STOP
C FORM SHIFT
6 JT=JT+1
P=(D(L+1)-D(L))*0.5E0/ABS(E(L))
IF(P.GT.0.E0) P=-P
R=SQRT(P*P+1.E0)
G=P+R
IF(P.LT.0.E0) Q=P-R
H=-E(L)/G+D(L)
DO 9 I=L,N
9 D(I)=D(I)-H
F=F+H
C QL-TRANSFORMATION
P=D(M)
C=1.E0
ST=0.E0
K=0
MM=M-1
IF(MM.LT.L) GOTO 10
DO 11 I=L,MM
KK=MM-K
G=E(KK)*C
H=C*P
IF(ABS(P).LT.ABS(E(KK))) GOTO 12
C=E(KK)/P
R=SQRT(C*C+1.E0)
E(KK+1)=ST*P*R
ST=C/R
C=1.E0/R
GOTO 13
12 C=P/E(KK)
R=SQRT(C*C+1.E0)
```

ANNEXE X : (SUITE)

```
E(KK+1)=E(KK)*ST*R
ST=1.E0/R
C=C/R
13 P=D(KK)*C-ST*G
D(KK+1)=(D(KK)*ST+G*C)*ST+H
FORM VECTOR
DO 14 II=1,N
H=Z(II,KK+1)
Z(II,KK+1)=Z(II,KK)*ST+C*H
14 Z(II,KK)=Z(II,KK)*C-ST*H
11 K=K+1
10 E(L)=ST*P
D(L)=C*P
IF(ABS(E(L)).GT.8) GOTO 5
4 D(L)=D(L)+F
CONTINUE
RETURN
END
```

Légende :

D : Tableau de sortie contenant les valeurs propres  
E : Tableau d'entrée de la matrice tridiagonale à diagonaliser  
Z : Tableau de sortie contenant les vecteurs propres  
N : Dimension de la matrice à diagonaliser  
NMAX : Dimension maximale de N  
EPS : Valeur du test de convergence

ANNEXE XII : Procédure EXCLUSION

```
SUBROUTINE EXCLUSION(I)
INTEGER S
DIMENSION KTAB(85)
GLOBAL S,KTAB,KMEM
DO 1 K=KMEM+1,S-1
DO 2 L=K+1,S
2 IF(KTAB(K).EQ.KTAB(L)) GOTO 3
1 CONTINUE
3 I=KMEM=K
WRITE(108,4) K,L,KTAB(K)
4 FORMAT(3X,'TAB(K)=TAB(L)',2X,'K=',I3,2X,'L=',2X,I3
S,2X,'TAB(K)',I3)
WRITE(108,5)
5 FORMAT(3X,'EXCLURE LE NIVEAU NUMERO TAB(K)')
RETURN
END
```

Légende :

I : Numéro du niveau d'énergie à exclusion du processus d'optimisation des paramètres

ANNEXE XI : Procédure HMAT

```

SUBROUTINE HMAT
INTEGER PAR,S
REAL JJ1,JJ2
LOGICAL BIMP
DIMENSION AR(85,85),U(85),X(42),AR7(85),AR9(85),TAB(85),LL(85)
S,IND(85),EH(3655),KTAB(85)
GLOBAL J,J1,J2,S,AR,U,X,AR7,AR9,LL,EH,KTAB,BIMP
PAR(N)=1+(4*(N/2))-2*N
H(N,KP)=((X(2+N)+X(3+N))*JJ1)/2+(X(1+N)-(X(2+N)+X(3+N))/2)*KP-X(4+
SN)*JJ2-X(5+N)*JJ1*KP-X(6+N)*KP*KP+X(9+N)*JJ1*JJ2+X(10+N)*JJ2*KP+X(
S11+N)*JJ1*KP*KP+X(12+N)*KP*KP*KP
G(N,K)=(X(2+N)-X(3+N))/2-2*X(7+N)*JJ1-X(8+N)*((K-2)*(K-2)+K*K)+2*X
S(13+N)*JJ2+X(14+N)*JJ1*((K-2)*(K-2)+K*K)+X(15+N)*((K-2)*(K-2)*(K-2
S)*(K-2)+K*K*K*K)
JJ1=FLOAT(J1)
JJ2=FLOAT(J2)
DO 3 I=1,S
DO 3 L=1,S
3 AR(I,L)=0.0
A=X(34)/SQRT(2)
B=X(32)/SQRT(2)
C=X(39)/SQRT(2)
D=X(38)/SQRT(2)
E=X(40)/SQRT(2)
IF(J.EQ.1) GOTO 14
DO 6 K=2,J
KP=K*K
K1=K-1
K2=K-2
KP1=2*K-1
KP3=2*K-3
KK1=K*(K-1)
KK2=K*(K+1)
AA=(JJ1-K*K1)/2
FK1=SQRT(AA)
AA=(JJ1-K1*K2)/2
FK2=SQRT(AA)
AA=(JJ1-K2*(K2-1))/2
FK3=SQRT(AA)
AA=(JJ1-(K2-1)*(K2-2))/2
FK4=SQRT(AA)
AR(K,K)=H(0,KP)+X(42)
AR(J+K+1,J+K+1)=H(15,KP)+X(31)
AR(K,J+K+1)=PAR(K+1)*X(33)*K
IF(K.EQ.2)AR(K,J+K+1)=AR(K,J+K+1)+FK1*FK2*FK3*FK4
S*(X(37)-X(36))/2
AR(K-1,J+K+1)=FK1*(B-KP1*A-C*(K*KP+K1*K1*K1)-D*KP1*
S(3*JJ1-KK1-KK2-K1*K2)/4-E*(JJ1*KP1-K1*K1*(K+2)-KP*(K2-1))/4)
IF(K.EQ.2)AR(K-1,J+K+1)=AR(K-1,J+K+1)+JJ1*SQRT((JJ1-2)/2)*(D-E)/4
AR(K,J+K)=FK1*(-B-KP1*A-C*(K*KP+K1*K1*K1)-D*KP1*(3*JJ1-KK1
S-KK2-K1*K2)/4-E*(JJ1*KP1-K1*K1*(K+2)-KP*(K2-1))/4)
IF(K.EQ.2)AR(K,J+K)=AR(K,J+K)-JJ1*SQRT((JJ1-2)/2)*(D-E)/4
IF(K.EQ.2) GOTO 6
AR(K-2,K)=-G(0,K)*FK1*FK2
AR(J+K-1,J+K+1)=-G(15,K)*FK1*FK2
AR(K-2,J+K+1)=PAR(K+1)*FK1*FK2*(X(35)+X(37))*(2+JJ1-K*K1
S-K1*K2)/4+X(36)*(JJ1-K1*K1)/2+X(41)*(KP+K2*K2)/2)
IF(K.EQ.3)AR(K-2,J+K+1)=AR(K-2,J+K+1)+(X(36)-X(37))*JJ1
S*SQRT(JJ1-2)*SQRT(JJ1-6)/8
AR(K,J+K-1)=-AR(K-2,J+K+1)
IF(K.EQ.3) GOTO 6
AR(K-3,J+K+1)=KP3*FK1*FK2*FK3*(E-D)/2.
AR(K,J+K-2)=AR(K-3,J+K+1)
IF(K.EQ.4) GOTO 6
AR(K-4,J+K+1)=PAR(K+1)*(X(37)-X(36))*FK1*FK2*FK3*FK4/2
AR(K,J+K-3)=-AR(K-4,J+K+1)

```

ANNEXE XI : (SUITE)

```

6 CONTINUE
14 CONTINUE
  AR(1,1)=H(0,1)+(JJ1/2)*G(0,1)+X(42)
  AR(J+2,J+2)=H(15,1)-(JJ1/2)*G(15,1)+X(31)
  AR(J+1,J+1)=(X(17)+X(18))*JJ1/2-X(19)*JJ2+X(24)*JJ1+JJ2+X(31)
  AR(1,J+1)=- (A+B+C+D*(3*JJ1-2))/4+E*(JJ1+2)/4)*SQRT(JJ1)
  AR(1,J+2)=X(33)-(JJ1*X(35))/2-JJ2*(X(36)+X(37))/4-X(41)*
  SJJ1/2
  AA=(JJ1-2)/2
  IF(J-1) 7,8,7
8 AR(2,J+1)=SQRT(AA)*SQRT(JJ1)*(X(35)+(JJ1-1)*(X(36)+X(37)))/2
  S+2*X(41))+
  S(X(17)+X(18))*JJ1/2-X(19)*JJ2+X(24)*JJ1+JJ2+X(31)
  GOTO 9
7 AR(2,J+1)=SQRT(AA)*SQRT(JJ1)*(X(35)+(JJ1-1)*(X(36)+X(37)))/2+
  S2*X(41))
  AA=2*JJ1*(JJ1-2)
  AR(J+1,J+3)=-G(15,2)*SQRT(AA)/2
  IF(J.GE.3) AR(3,J+1)=-3*SQRT(2)*SQRT(JJ1/2)*SQRT((JJ1-2)
  S/2)*SQRT((JJ1-6)/2)*(D-E)/2
  IF(J.GE.4) AR(4,J+1)=SQRT(2)*(X(37)-X(36))*SQRT(JJ1/2)
  S*SQRT((JJ1-2)/2)*SQRT((JJ1-6)/2)*SQRT((JJ1-12)/2)/2
9 DO 10 I=1,S
  DO 10 L=1,S
10 AR(L,I)=AR(I,L)
  I=0
  DO 1 L=1,S
  DO 1 K=1,L
  I=I+1
1 EH(I)=AR(K,L)
  CALL TRED4(EH,AR,U,EH,S,85,1E-74)
  CALL TQL2(U,EH,AR,S,85,5E-12)
  DO 23 K=1,S
  P7=0.0
  DO 21 L=1,J
21 P7=P7+AR(L,K)*AR(L,K)
  AR7(K)=100*P7
  P7=0.0
  DO 22 L=J+1,S
22 P7=P7+AR(L,K)*AR(L,K)
  AR9(K)=100*P7
23 CONTINUE
  DO 24 I=1,S
  DO 25 K=1,S
25 TAB(K)=ABS(AR(K,I))
  CALL DRANG(S,TAB,IND)
  K=IND(1)
  KI=IND(2)
  KTAB(I)=K
  IF(BIMP) GOTO 24
  WRITE(108,5)K,KI,TAB(1),TAB(2)
5 FORMAT(3X,'K=',2X,I3,2X,'KI=',2X,I3,2X,2(E10.4,2X))
24 LL(K)=I
  RETURN
  END

```

Légende : il n'y a pas de paramètres formels

Les tableaux importants figurant en "COMMON" sont :

AR : Matrice Hamiltonienne en entrée, vecteurs propres en sortie

U : Valeurs propres de cette matrice

X : Paramètres moléculaires

ANNEXE XIII : Procédure de calcul du Jacobien : DERH

```
SUBROUTINE DERH(IN,LQ,Y,P)
INTEGER P,Y,PAR
REAL JJ1,JJ2
DIMENSION T1(380,27),AR(85,85)
GLOBAL T1,AR,J,J1,J2
PAR(L)=1+(4*(L/2))-2*L
AB(I)=(JJ1-I*(I-1))*(JJ1-(I-1)*(I-2))
AD(I)=(JJ1-(I-2)*(I-3))*(JJ1-(I-3)*(I-4))
AC=2*JJ1*(JJ1-2.0)
BB=0.0
JJ1=FLOAT(J1)
JJ2=FLOAT(J2)
GOTO (1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,
S24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42) IN
1 DO 107 I=1,J
107 BB=BB+I*I*AR(I,P)*AR(I,P)
GOTO 80
2 BB=BB+((3*JJ1-2.0)/4)*AR(1,P)*AR(1,P)
IF(J.EQ.1) GOTO 80
DO 108 I=2,J
108 BB=BB+((JJ1-I*I)/2.0)*AR(I,P)*AR(I,P)
IF(J.LT.3) GOTO 80
DO 109 I=3,J
109 BB=BB-((SQRT(AB(I)))/2)*AR(I,P)*AR(I-2,P)
GOTO 80
3 BB=BB+((JJ1-2)/4)*AR(1,P)*AR(1,P)
IF(J.EQ.1) GOTO 80
DO 110 I=2,J
110 BB=BB+((JJ1-I*I)/2.0)*AR(I,P)*AR(I,P)
IF(J.LT.3) GOTO 80
DO 85 I=3,J
85 BB=BB+((SQRT(AB(I)))/2)*AR(I,P)*AR(I-2,P)
GOTO 80
4 DO 89 I=1,J
89 BB=BB-JJ2*AR(I,P)*AR(I,P)
GOTO 80
5 DO 43 I=1,J
43 BB=BB-JJ1*I*I*AR(I,P)*AR(I,P)
GOTO 80
6 DO 44 I=1,J
44 BB=BB-I*I*I*AR(I,P)*AR(I,P)
GOTO 80
7 BB=BB-JJ2*AR(1,P)*AR(1,P)
IF(J.LE.2) GOTO 80
DO 45 I=3,J
45 BB=BB+2*JJ1*SQRT(AB(I))*AR(I,P)*AR(I-2,P)
GOTO 80
8 BB=BB-JJ1*AR(1,P)*AR(1,P)
IF(J.LE.2) GOTO 80
DO 46 I=3,J
46 BB=BB+SQRT(AB(I))*(I*I+(I-2)*(I-2))*AR(I,P)*AR(I-2,P)
GOTO 80
9 DO 47 I=1,J
47 BB=BB+JJ1*JJ2*AR(I,P)*AR(I,P)
GOTO 80
10 DO 48 I=1,J
48 BB=BB+JJ2*I*I*AR(I,P)*AR(I,P)
GOTO 80
11 DO 49 I=1,J
49 BB=BB+JJ1*I*I*I*AR(I,P)*AR(I,P)
GOTO 80
12 DO 50 I=1,J
50 BB=BB+I*I*I*I*AR(I,P)*AR(I,P)
GOTO 80
13 BB=BB+JJ1*JJ2*AR(1,P)*AR(1,P)
```



ANNEXE XIII : (SUITE)

```
IF(J.LE.2) GOTO 80
00 51 I=3,J
51 88=88-2*JJ2*SQRT(AB(I))*(I*I+(I-2)*(I-2))*AR(I,P)*AR(I-2,P)
GOTO 80
14 88=88+JJ2*AR(1,P)*AR(1,P)
IF(J.LE.2) GOTO 80
00 52 I=3,J
52 88=88-JJ1*SQRT(AB(I))*(I*I+(I-2)*(I-2))*AR(I,P)*AR(I-2,P)
GOTO 80
15 88=88+JJ1*AR(1,P)*AR(1,P)
IF(J.LE.2) GOTO 80
00 53 I=3,J
53 88=88-SQRT(AB(I))*(I*I*I*I+(I-2)*(I-2)*(I-2))*AR(I,P)*AR(I-2
S,P)
GOTO 80
16 00 54 I=1,J
54 88=88+I*I*AR(I+J+1,P)*AR(I+J+1,P)
GOTO 80
17 88=88+(JJ1/2)*AR(J+1,P)*AR(J+1,P)+((JJ1-2.0)/4)*AR(J+2,P)*AR
S(J+2,P)
IF(J.EQ.1) GOTO 80
88=88-((SQRT(AC))/2)*AR(J+1,P)*AR(J+3,P)
00 55 I=2,J
55 88=88+(JJ1-I*I)/2.0)*AR(I+J+1,P)*AR(I+J+1,P)
IF(J.LT.3) GOTO 80
00 56 I=3,J
56 88=88-((SQRT(AB(I)))/2)*AR(I+J-1,P)*AR(I+J+1,P)
GOTO 80
18 88=88+(JJ1/2)*AR(J+1,P)*AR(J+1,P)+((3*JJ1-2.0)/4)*AR(J+2,P)
S*AR(J+2,P)
IF(J.EQ.1) GOTO 80
88=88+((SQRT(AC))/2)*AR(J+1,P)*AR(J+3,P)
00 57 I=2,J
57 88=88+(JJ1-I*I)/2.0)*AR(I+J+1,P)*AR(I+J+1,P)
IF(J.LT.3) GOTO 80
00 58 I=3,J
58 88=88+((SQRT(AB(I)))/2)*AR(I+J-1,P)*AR(I+J+1,P)
GOTO 80
19 00 59 I=1,J+1
59 88=88-JJ2*AR(I+J,P)*AR(I+J,P)
GOTO 80
20 00 60 I=1,J
60 88=88-JJ1*I*I*AR(I+J+1,P)*AR(I+J+1,P)
GOTO 80
21 00 61 I=1,J
61 88=88-I*I*I*AR(I+J+1,P)*AR(I+J+1,P)
GOTO 80
22 88=88+JJ2*AR(J+2,P)*AR(J+2,P)
IF(J.EQ.1) GOTO 80
88=88+2*JJ1*SQRT(AC)*AR(J+1,P)*AR(J+3,P)
IF(J.LT.3) GOTO 80
00 62 I=3,J
62 88=88+2*JJ1*SQRT(AB(I))*AR(I+J-1,P)*AR(I+J+1,P)
GOTO 80
23 88=88+JJ1*AR(J+2,P)*AR(J+2,P)
IF(J.EQ.1) GOTO 80
88=88+4*SQRT(AC)*AR(J+1,P)*AR(J+3,P)
IF(J.LT.3) GOTO 80
00 63 I=3,J
63 88=88+SQRT(AB(I))*(I*I+(I-2)*(I-2))*AR(I+J-1,P)*AR(I+J+1,P)
GOTO 80
24 00 64 I=1,J+1
64 88=88+JJ1*JJ2*AR(I+J,P)*AR(I+J,P)
GOTO 80
25 00 65 I=1,J
```

ANNEXE XIII : (SUITE)

```
65 BB=BB+JJ2*I*I*AR(I+J+1,P)*AR(I+J+1,P)
   GOTO 80
26 DO 66 I=1,J
66 BB=BB+JJ1*I*I*I*I*AR(I+J+1,P)*AR(I+J+1,P)
   GOTO 80
27 DO 67 I=1,J
67 BB=BB+I*I*I*I*I*I*AR(I+J+1,P)*AR(I+J+1,P)
   GOTO 80
28 BB=BB-JJ1*JJ2*AR(J+2,P)*AR(J+2,P)
   IF(J.EQ.1) GOTO 80
   BB=BB-2*JJ2*SQRT(AC)*AR(J+1,P)*AR(J+3,P)
   IF(J.EQ.2) GOTO 80
   DO 68 I=3,J
68 BB=BB-2*JJ2*SQRT(AB(I))*AR(I+J-1,P)*AR(I+J+1,P)
   GOTO 80
29 BB=BB-JJ2*AR(J+2,P)*AR(J+2,P)
   IF(J.EQ.1) GOTO 80
   BB=BB-4*JJ1*SQRT(AC)*AR(J+1,P)*AR(J+3,P)
   IF(J.EQ.2) GOTO 80
   DO 69 I=3,J
69 BB=BB-JJ1*SQRT(AB(I))*AR(I+J-1,P)*AR(I+J+1,P)*(I*I+(I-2)*(I-2))
   GOTO 80
30 BB=BB-JJ1*AR(J+2,P)*AR(J+2,P)
   IF(J.EQ.1) GOTO 80
   BB=BB-16*SQRT(AC)*AR(J+1,P)*AR(J+3,P)
   IF(J.EQ.2) GOTO 80
   DO 70 I=3,J
70 BB=BB-SQRT(AB(I))*AR(I+J-1,P)*AR(I+J+1,P)*(I*I*I*I+(I-2)*(I-2)*(I-2)
   S2)*(I-2))
   GOTO 80
31 DO 71 I=1,J+1
71 BB=BB+AR(I+J,P)*AR(I+J,P)
   GOTO 80
32 BB=BB-2*SQRT(JJ1/2)*AR(1,P)*AR(J+1,P)
   IF(J.EQ.1) GOTO 80
   DO 72 I=2,J
   AE=(JJ1-I*(I-1))/4
72 BB=BB-2*SQRT(AE)*AR(I,P)*AR(I+J,P)+2*SQRT(AE)*AR(I-1,P)*AR(I+J+1,P)
   S)
   GOTO 80
33 DO 73 I=1,J
73 BB=BB+2*I*PAR(I+1)*AR(I,P)*AR(I+J+1,P)
   GOTO 80
34 BB=BB-2*SQRT(JJ1/2)*AR(1,P)*AR(J+1,P)
   IF(J.EQ.1) GOTO 80
   DO 74 I=2,J
   AE=(JJ1-I*(I-1))/4
74 BB=BB-2*SQRT(AE)*(2*I-1)*AR(I-1,P)*AR(I+J+1,P)-2*SQRT(AE)*(2*I-1)*
   SAR(I,P)*AR(I+J,P)
   GO TO 80
35 AF=JJ1*(JJ1-2.0)/2
   BB=BB-JJ1*AR(1,P)*AR(J+2,P)+2*SQRT(AF)*AR(2,P)*AR(J+1,P)
   IF(J.LT.3) GOTO 80
   DO 75 I=3,J
75 BB=BB+PAR(I)*SQRT(AB(I))*AR(I,P)*AR(I+J-1,P)+PAR(I+1)*SQRT(AB(I))*
   SAR(I-2,P)*AR(I+J+1,P)
   GOTO 80
36 BB=BB-(JJ2/2)*AR(1,P)*AR(J+2,P)+SQRT((JJ1-2)/2)*(JJ1-1)
   S*AR(2,P)*AR(J+1,P)
   IF(J.EQ.1) GOTO 80
   BB=BB-JJ1*((JJ1-2)/4)*AR(2,P)*AR(J+3,P)
   IF(J.EQ.2) GOTO 80
   BB=BB+JJ1*SQRT((JJ1-2)*(JJ1-6))*(AR(1,P)*AR(J+4,P)+AR(3,P)
   S*AR(J+2,P))/4
```

ANNEXE XIII : (SUITE)

```
DO 86 I=3,J
86 BB=BB+(SQRT(AB(I))*(JJ1-(I-1)*(I-1))/2)*(PAR(I+1)*AR(I-2,P)
S*AR(J+I+1,P)+PAR(I)*AR(I,P)*AR(I+J-1,P))
IF(J.EQ.3) GOTO 80
BB=BB-SQRT(2.0)*SQRT(JJ1*(JJ1-2.0)*(JJ1-6.0)*(JJ1-12.0))*AR(4,P)
S*AR(J+1,P)/4
IF(J.EQ.4) GOTO 80
DO 200 I=5,J
200 BB=BB+SQRT(AB(I)*AD(I)) *(-PAR(I+1)*AR(I-4,P)*AR(I+J+1,P)
S-PAR(I)*AR(I,P)*AR(I+J-3,P))/4
GOTO 80
37 BB=BB-(JJ2/2)*AR(1,P)*AR(J+2,P)+SQRT(JJ1)*SQRT((JJ1-2.0)/2)
S*(JJ1-1.0)*AR(2,P)*AR(J+1,P)
IF(J.EQ.1) GOTO 80
BB=BB+JJ1*((JJ1-2)/4)*AR(2,P)*AR(J+3,P)
IF(J.EQ.2) GOTO 80
BB=BB-JJ1*SQRT((JJ1-2)*(JJ1-6))*(AR(1,P)*AR(J+4,P)+AR(3,P)
S*AR(J+2,P))/4
DO 87 I=3,J
87 BB=BB+(SQRT(AB(I))*(JJ1-(I-1)*(I-1))/2)*(PAR(I+1)*AR(I-2,P)
S*AR(I+J+1,P)+PAR(I)*AR(I,P)*AR(I+J-1,P))
IF(J.EQ.3) GOTO 80
BB=BB+SQRT(2.0)*SQRT(JJ1*(JJ1-2.0)*(JJ1-6.0)*(JJ1-12.0))*AR(4,P)
S*AR(J+1,P)/4
IF(J.EQ.4) GOTO 80
DO 201 I=5,J
201 BB=BB+SQRT(AB(I)*AD(I)) *( PAR(I+1)*AR(I-4,P)*AR(I+J+1,P)
S+PAR(I)*AR(I,P)*AR(I+J-3,P))/4
GOTO 80
38 BB=BB-SQRT(2*JJ1)*(3*JJ1-2.0)*AR(1,P)*AR(J+1,P)/4
IF(J.EQ.1) GOTO 80
BB=BB+JJ1*SQRT(JJ1-2)*(AR(1,P)*AR(J+3,P)-AR(2,P)*AR(J+2,P))/4
DO 78 I=2,J
78 BB=BB-SQRT(JJ1-I*(I-1))*(2*I-1)*(3*JJ1-I*(I+1)-I*(I-1)-(I-1)
S*(I-2))*(AR(I-1,P)*AR(I+J+1,P)+AR(I,P)*AR(I+J,P))/4
IF(J.EQ.2) GOTO 80
BB=BB-3*SQRT(2*JJ1*(JJ1-2)*(JJ1-6))*AR(3,P)*AR(J+1,P)/4
IF(J.EQ.3) GOTO 80
DO 88 I=4,J
88 BB=BB-(2*I-3)*SQRT(AB(I)*(JJ1-(I-2)*(I-3))) *(AR(I-3,P)*
SAR(I+J+1,P)+AR(I,P)*AR(I+J-2,P))/4
GOTO 80
39 BB=BB-2*SQRT(JJ1/2)*AR(1,P)*AR(J+1,P)
IF(J.EQ.1) GOTO 80
DO 79 I=2,J
79 BB=BB-SQRT(JJ1-I*(I-1))*(I*I*I+(I-1)*(I-1)*(I-1))*
S(AR(I-1,P)*AR(I+J+1,P)+AR(I,P)*AR(I+J,P))
GOTO 80
40 BB=BB-SQRT(2*JJ1)*(JJ1+2)*AR(1,P)*AR(J+1,P)/4
IF(J.EQ.1) GOTO 80
BB=BB+JJ1*SQRT(JJ1-2)*(AR(2,P)*AR(J+2,P)-AR(1,P)*AR(J+3,P))/2
DO 82 I=2,J
82 BB=BB-SQRT(JJ1-I*(I-1))*((2*I-1)*JJ1-(I-1)*(I-1)*(I+2)
S-I*I*(I-3))*(AR(I-1,P)*AR(I+J+1,P)+AR(I,P)*AR(I+J,P))/4
IF(J.EQ.2) GOTO 80
BB=BB+3*SQRT(2*JJ1*(JJ1-2)*(JJ1-6))*AR(3,P)*AR(J+1,P)/4
```

ANNEXE XIII : (SUITE et FIN)

```
IF(J.EQ.3) GOTO 80
DO 83 I=4,J
83 BB=BB+(2*I-3)*SQRT(AR(I)*(JJ1*(I-2)*(I-3)))*(AR(I-3,P)
S*AR(I+J+1,P)+AR(I,P)*AR(I+J-2,P))/4
GOTO 80
41 BB=BB-JJ1*AR(1,P)*AR(J+2,P)+2*SQRT(AC)*AR(2,P)*AR(J+1,P)
IF(J.LT.3) GOTO 80
DO 84 I=3,J
84 BB=BB+PAR(I+1)*SQRT(AB(I))*(I*I+(I-2)*(I-2))*(AR(I-2,P)
S*AR(I+J+1,P)-AR(I,P)*AR(I+J-1,P))/2
GOTO 80
42 DO 81 I=1,J
81 BB=BB+AR(I,P)*AR(I,P)
80 T1(LQ,Y)=BB
RETURN
END
```

Légende :

*IN* : Numéro du paramètre de dérivation  
*LQ* et *Y* : Index de ligne et colonne dans le tableau contenant la matrice jacobienne  
*P* : Numéro de la valeur propre et du vecteur propre associé  
*AR* : Tableau contenant les vecteurs propres de la matrice hamiltonienne  
*T1* : Tableau de sortie contenant la matrice jacobienne

ANNEXE XIV : Procédure d'optimisation CORREL

```
SUBROUTINE CORREL(A,B,X,VR,K,L,KOD)
  INTEGER TEST,R
  DIMENSION A(310,27),R(310),X(42),VR(41,41),D(41),C(41,41)
  S,P(310),EH(3655),AR(85,85),U(85)
  GLOBAL EH,AR,U,TEST
CALCUL DE LA MATRICE DE CORRELATION
  DO 2 I=1,K
  2 P(I)=1.
  DO 1 I=1,L
  DO 1 JK=I,L
  VR(I,JK)=0.
  DO 3 M=1,K
  3 VR(I,JK)=VR(I,JK)+A(M,I)*A(M,JK)*P(M)*P(M)
  1 VR(JK,I)=VR(I,JK)
  DO 4 I=1,L
  IF(VR(I,I).EQ.0.) GOTO 999
  D(I)=SQRT(VR(I,I))
  DO 6 JK=1,L
  VR(I,JK)=VR(I,JK)/D(I)
  6 VR(JK,I)=VR(I,JK)
  4 VR(I,I)=VR(I,I)/D(I)
C'EST A CE STADE QUE VR EST LA MATRICE DE CORRELATION
  WRITE(108,90)
C IMPRESSION DE LA MATRICE DE CORRELATION
  I=1
  16 LL=I+9
  IF(LL.GT.L) LL=L
  WRITE(108,17) (JK,JK=I,LL)
  DO 18 KK=1,L
  18 WRITE(108,19) KK,(VR(KK,JK),JK=I,LL)
  I=I+10
  IF(LL.NE.L) GOTO 16
  17 FORMAT(1H0,4X,10(SX,I2,SX),/)
  19 FORMAT(1H ,I4,10E12.5)
  IF(KOD.LT.0) GOTO 7
  M=0
  DO 5 I=1,L
  DO 5 JK=1,I
  M=M+1
  5 EH(M)=VR(I,JK)
  CALL TRED4(EH,AR,U,EH,L,41,1E-74)
  CALL TQL2(U,EH,AR,L,41,5E-12)
  SS=0.
  DO 8 I=1,L
  8 SS=SS+U(I)
  OUTPUT 'TRACE =',SS
  WRITE(108,20) (I,U(I),I=1,L)
  20 FORMAT(/,(1H ,I4,F25.15))
  IF(KOD.EQ.1) GOTO 7
C IMPRESSION DES VECTEURS PROPRES DE AR
  I=1
  21 LL=I+9
  IF(LL.GT.L) LL=L
  WRITE(108,17) (JK,JK=I,LL)
  DO 22 KK=1,L
  22 WRITE(108,19) KK,(AR(KK,JK),JK=I,LL)
  I=I+10
  IF(LL.NE.L) GOTO 21
  7 CONTINUE
  CALL INVERT(VR,L)
  IF(TEST.EQ.0) GOTO 997
```

ANNEXE XIV : (SUITE)

```

DO 10 I=1,L
DO 10 JK=1,I
VR(JK,I)=VR(JK,I)/D(JK)/D(I)
10 VR(I,JK)=VR(JK,I)
CALCUL DES VARIATIONS DES PARAMETRES
DO 11 I=1,L
SS=0.
DO 12 JK=1,K
12 SS=SS+A(JK,I)*B(JK)*P(JK)*P(JK)
11 D(I)=SS
TX=0.
DO 13 I=1,L
SS=0.
DO 14 JK=1,L
14 SS=SS+VR(I,JK)*D(JK)
X(I)=SS
13 TX=TX+SS*D(I)
CALCUL DE LA VARIANCES DES MESURES
M=0
SS=0.
DO 15 I=1,K
IF(P(I).EQ.0.) M=M+1
15 SS=SS+B(I)*B(I)*P(I)*P(I)
R=K-L-M
SIG2=(SS-TX)/R
WRITE(108,91)K,L,M,R,SS,TX,SIG2
IF(R.LE.0) GOTO 998
KOD=0
RETURN
CAS DU SYSTEME IMPOSSIBLE
997 WRITE(108,94) TEST
RETURN
998 WRITE(108,92)R
KOD =-1
RETURN
999 WRITE(108,93)I
KOD=1
SIG2=0.
DO 901 I=1,L
X(I)=0.
VR(I,I)=0.
DO 901 JK=1,L
901 VR(I,JK)=0.
RETURN
90 FORMAT(1H1,'RESOLUTION DU MOINDRE CARRE',2(/),
S 'MATRICE DE CORRELATION',2(/))
91 FORMAT(2(/),'MESURES',I17,/, 'PARAMETRES',I14,/,
S 'MESURES EJECTEES',I8,/, 'DEGRES DE LIBERTE',I7,
S2(/), 'Y*W*Y',E15.5,10X, 'BET*X*W*Y',E15.5,10X,
S 'SIGMA CARRE',E15.5,/)
92 FORMAT(1H0,20('*'),'ATTENTION DEGRES DE LIBERTE',I6,/)
93 FORMAT('PAS D INVERSE CONSTANTES',I6,/)
94 FORMAT(2X,'INVERTION IMPOSSIBLE',2X,I6,/)
END

```

Légende :

- A : Matrice jacobienne relative aux fréquences des transitions
- B : Matrice a représentant les différence  $d f_i$  entre les fréquences observées  $f_i^o$  en fréquences calculées  $f_i$
- X : Matrice d représentant les accroissements  $x_i - x_i^o$  des paramètres, après résolution du moindre carré
- K : Nombre de transitions
- L : Nombre de paramètres à optimiser

ANNEXE XV : Procédure d'inversion INVERT

```
SUBROUTINE INVERT(B,N)
INTEGER TEST
DIMENSION B(41,41),T(41)
GLOBAL TEST
TEST=1
DO 2 I=1,N
2 T(I)=I
DO 16 I=1,N
K=I
A=B(I,I)
DO 6 J=I+1,N
C=B(J,I)
IF (ABS(A).GT.ABS(C)) GO TO 6
A=C
K=J
6 CONTINUE
IF (ABS(A).LT.1.0E-12) GO TO 24
IF (K.EQ.I) GO TO 10
J=T(I)
T(I)=T(K)
T(K)=J
DO 8 J=1,N
Z=B(I,J)
B(I,J)=B(K,J)
8 B(K,J)=Z
10 CONTINUE
Z=B(I,I)
B(I,I)=1.0
DO 12 J=1,N
12 B(I,J)=B(I,J)/Z
DO 14 K=1,N
IF(K.EQ.I) GO TO 14
Z=B(K,I)
B(K,I)=0.0
DO 13 J=1,N
13 B(K,J)=B(K,J)-Z*B(I,J)
14 CONTINUE
16 CONTINUE
DO 22 I=1,N
IF (T(I).EQ.I) GO TO 22
DO 20 J=I+1,N
IF (T(J).NE.I) GO TO 20
DO 18 K=1,N
Z=B(K,J)
B(K,J)=B(K,I)
18 B(K,I)=Z
T(J)=T(I)
T(I)=I
20 CONTINUE
22 CONTINUE
GO TO 26
24 OUTPUT 'INVERT IMPOSSIBLE'
TEST=0
26 CONTINUE
RETURN
END
```

Légende :

B : Matrice carrée à inverser  
N : Dimension de la matrice carrée

ANNEXE XVI : Programme CALRES

```
LOGICAL BIMP
INTEGER MJ(40),S,PAS,PAR
INTEGER*4 J1,J2,MM,NW7(182),NWT(182)
DOUBLE PRECISION X(42),JJ1,JJ2,US(182),UT(182),FI,FS,FC,AR7(91)
S,AR9(91),AR(91,91),HR,U(91),P,GR,EH(4186)
COMMON EH,X,JJ1,JJ2,HR,GR,J,S,KTAB(91),KMEM,LL(91),U,AR,AR7,AR9
COMMON/L/BIMP
EXTERNAL Z1TRP1
CALL Z1TRP1(1)
READ(1,*) NV7,NV9,BIMP
WRITE(4,*) NV7
READ(1,*) (X(I),I=1,15)
WRITE(4,1) (X(I),I=1,15)
1 FORMAT(1X,3(F12.4,5X),/,1H ,5(E15.7,3X),/,1H ,7(E11.4,3X),/)
WRITE(4,*) NV9
READ(1,*) (X(I),I=16,41)
X(42)=0.D0
WRITE(4,1) (X(I),I=16,30)
WRITE(4,2) (X(I),I=31,42)
2 FORMAT(1H , 'DELTA=',F12.3,5X,'GB=',F10.3,5X,'GA=',F10.3,5X,'FAC=',
SF10.3,5X,'FBC=',F10.3,/, 'LCB=',F10.3,5X,'LBC=',F10.3,5X,
S'LAC=',F10.3,5X,'LCA=',F10.3,'MABC=',F10.3,5X,'NABC=',
SF10.3,/,2X,'X0=',F4.1,/)
READ(1,*) NJ
READ(1,*) (MJ(I),I=1,NJ)
READ(1,*) FI,FS
PAS=1
41 J=MJ(PAS)
IF(PAS.EQ.1) GOTO 16
DO 17 I=1,2*S
NWT(I)=NW7(I)
17 UT(I)=US(I)
16 S=2*J+1
J1=J*(J+1)
J2=J1*J1
JJ1=DFLT4(J1)
JJ2=DFLT4(J2)
MN=0
WRITE(4,*) 'J =',J
DO 3 I=1,S
3 LL(I)=0
DO 9 M=0,J
MN=MN+1
IF(M-1) 10,10,11
11 K=M-1
GOTO 12
10 K=0
12 DO 9 L=K,M
IF(PAR(J-L)+PAR(J)) 14,15,14
14 NW7(S+J+MN)=MM(J,M,J-L,NV7)
NW7(J+MN)=NW7(S+J+MN)+NV9-NV7
GOTO 9
15 NW7(MN-1)=MM(J,M,J-L,NV7)
NW7(S+MN-1)=NW7(MN-1)+NV9-NV7
9 CONTINUE
CALL HMAT
WRITE(4,*) 'NIVEAUX D ENERGIE'
KMEM=0
DO 23 I=1,S
NH=LL(I)
IF(NH.EQ.0) CALL EXCLU(NH)
IF(LL(I).EQ.0) GOTO 6
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I))
```



ANNEXE XVI : (SUITE)

```
WRITE(4,19)J,KA,KC,NV,U(NH),AR7(NH),AR9(NH)
GOTO 23
6 CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I))
LL(I)=NH
WRITE(4,7)J,KA,KC,NV,U(NH),AR7(NH),AR9(NH)
7 FORMAT(3X,'EXCLU',7X,4(1X,I2),3X,F12.2,1X,F6.2,1X,F6.2)
23 CONTINUE
19 FORMAT(4(1X,I2),3X,F12.2,1X,F6.2,1X,F6.2)
DO 4 I=1,S
NH=LL(I)
4 US(I)=U(NH)
DO 44 I=1,15
P=X(I)
X(I)=X(I+15)
44 X(I+15)=P
P=X(42)
X(42)=X(31)
X(31)=P
X(32)=-X(32)
X(33)=-X(33)
DO 5 I=1,S
5 LL(I)=0
CALL HMAT
KMEM=0
DO 92 I=1,15
P=X(I)
X(I)=X(I+15)
92 X(I+15)=P
P=X(42)
X(42)=X(31)
X(31)=P
X(32)=-X(32)
X(33)=-X(33)
DO 30 I=1,S
NH=LL(I)
IF(NH.EQ.0) CALL EXCLU(NH)
IF(LL(I).EQ.0) GOTO 8
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I+S))
WRITE(4,19)J,KA,KC,NV,U(NH),AR9(NH),AR7(NH)
GOTO 30
8 CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I+S))
LL(I)=NH
WRITE(4,7)J,KA,KC,NV,U(NH),AR7(NH),AR9(NH)
30 CONTINUE
DO 18 I=1,S
NH=LL(I)
18 US(I+S)=U(NH)
WRITE(4,*) 'BRANCHE QA'
DO 20 I=1,J
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I))
DO 20 L=1,J+1
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NW7(S+J+L))
IF(KA.NE.KAI) GOTO 20
FC=US(I)-US(S+J+L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
22 FORMAT(/,2X,4(2X,I2),2X,4(2X,I2),2X,F12.3)
20 CONTINUE
DO 21 I=1,J+1
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I+J))
DO 21 L=1,J
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NW7(L+S))
IF(KA.NE.KAI) GOTO 21
FC=US(I+J)-US(L+S)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
```

ANNEXE XVI : (SUITE )

```
21 CONTINUE
WRITE(4,*) 'BRANCHE QB'
DO 24 I=1,J
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I))
DO 24 L=1,J+1
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NW7(S+J+L))
KT=KA-KAI
IKT=IABS(KT)
IF(IKT.NE.1)GOTO 24
FC=US(I)-US(S+J+L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
24 CONTINUE
DO 25 I=1,J+1
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I+J))
DO 25 L=1,J
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NW7(S+L))
KT=KA-KAI
IKT=IABS(KT)
IF(IKT.NE.1)GOTO 25
FC=US(I+J)-US(S+L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
25 CONTINUE
WRITE(4,*) 'BRANCHE RA'
DO 26 I=1,J
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I))
DO 26 L=1,J-1
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NW7(L))
IF(KA.NE.KAI) GOTO 26
FC=US(I)-UT(L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
26 CONTINUE
DO 27 I=1,J+1
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I+J))
DO 27 L=1,J
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NW7(L+J-1))
IF(KA.NE.KAI) GOTO 27
FC=US(I+J)-UT(L+J-1)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
27 CONTINUE
DO 35 I=1,J
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(S+I))
DO 35 L=1,J-1
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NW7(S-2+L))
IF(KA.NE.KAI)GOTO 35
FC=US(I+S)-UT(S-2+L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
35 CONTINUE
DO 36 I=1,J+1
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(S+J+I))
DO 36 L=1,J
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NW7(S-3+J+L))
IF(KA.NE.KAI) GOTO 36
FC=US(S+J+I)-UT(S-3+J+L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
36 CONTINUE
WRITE(4,*) 'BRANCHES RB ET PB'
DO 28 I=1,J
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I))
DO 28 L=1,J-1
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NW7(L))
```

ANNEXE XVI : (SUITE)

```
KT=KA-KAI
IKT=IABS(KT)
IF(IKT.NE.1) GOTO 2A
FC=US(I)-UT(L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
28 CONTINUE
DO 29 I=1,J+1
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I+J))
DO 29 L=1,J
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NWT(J-1+L))
KT=KA-KAI
IKT=IABS(KT)
IF(IKT.NE.1) GOTO 29
FC=US(I+J)-UT(J-1+L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
29 CONTINUE
DO 37 I=1,J
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(S+I))
DO 37 L=1,J-1
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NWT(S-2+L))
KT=KA-KAI
IKT=IABS(KT)
IF(IKT.NE.1) GOTO 37
FC=US(I+S)-UT(S-2+L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
37 CONTINUE
DO 38 I=1,J+1
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I+S+J))
DO 38 L=1,J
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NWT(S-3+J+L))
KT=KA-KAI
IKT=IABS(KT)
IF(IKT.NE.1) GOTO 38
FC=US(I+J+S)-UT(S-3+J+L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
38 CONTINUE
WRITE(4,*) 'INTERVIBRATIONNELLES BRANCHE Q'
DO 31 I=1,J
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I))
DO 31 L=1,J
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NW7(S+L))
KT=KA-KAI
IKT=IABS(KT)
IF(IKT.NE.1) GOTO 31
FC=US(I)-US(J+L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
31 CONTINUE
DO 32 I=1,J+1
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I+J))
DO 32 L=1,J+1
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NW7(S+J+L))
KT=KA-KAI
IKT=IABS(KT)
IF(IKT.NE.1) GOTO 32
FC=US(I+J)-US(S+J+L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
32 CONTINUE
WRITE(4,*) 'INTERVIBRATIONNELLES BRANCHES R ET P'
DO 33 I=1,J
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I))
```

ANNEXE XVI : (SUITE et FIN)

```
DO 33 L=1,J
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NWT(J+L-1))
KT=KA-KAI
IKT=IABS(KT)
IF(IKT.NE.1) GOTO 33
FC=US(I)-UT(L+J-1)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
33 CONTINUE
DO 34 I=1,J+1
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(I+J))
DO 34 L=1,J-1
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NWT(L))
KT=KA-KAI
IKT=IABS(KT)
IF(IKT.NE.1) GOTO 34
FC=US(I+J)-UT(L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
34 CONTINUE
DO 39 I=1,J
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(S+I))
DO 39 L=1,J
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NWT(S-3+J+L))
KT=KA-KAI
IKT=IABS(KT)
IF(IKT.NE.1) GOTO 39
FC=US(S+I)-UT(S-3+J+L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
39 CONTINUE
DO 40 I=1,J+1
CALL DECODE(J,KA,KC,NV,NW7(S+J+I))
DO 40 L=1,J-1
CALL DECODE(JI,KAI,KCI,NVI,NWT(S-2+L))
KT=KA-KAI
IKT=IABS(KT)
IF(IKT.NE.1) GOTO 40
FC=US(S+J+I)-UT(S-2+L)
IF((DABS(FC).GE.FI).AND.(DABS(FC).LE.FS)) WRITE(4,22)
S J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FC
40 CONTINUE
PAS=PAS+1
IF(PAS.EQ.NJ) GOTO 42
GOTO 41
42 CONTINUE
END
```

ANNEXE XVII: Programme CCORLIOLIS2

```
LOGICAL BT,BIMP
INTEGER PAR,S,DTG,COMP,PAS,CLS,TEST
DIMENSION X(42),DF(310),NW7(170),NF(620),MJ(40),VR(41,41)
S,LL(85),U(85),NW4(380),TG(380),AR(85,85),NWU(380),FM(310),
SAR7(85),NN(41),AR9(85),OX(27),BT(41),T1(380,27),T(310,27),
SINE(40),EH(3655),KTAB(85)
GLOBAL J,J1,J2,S,AR,U,AR7,AR9,X,T1,LL,EH,KTAB,KMEM,BIMP
S,TEST
MM(J,KA,KC,NV)=100000*J+1000*KA+10*KC+NV
PAR(J)=1+(4*(J/2))-2*J
INPUT NMC,NV7,NV9,BIMP,KOD
OUTPUT NV7
INPUT X(I),I=1,15
WRITE(108,1)X(I),I=1,15
1 FORMAT (1X,3(F12.4,5X),/,1H ,5(E10.4,3X),/,1H ,7(E10.4,3X),//)
OUTPUT NV9
INPUT X(I),I=16,41
X(42)=0.0
WRITE(108,1)X(I),I=16,30
WRITE(108,2)X(I),I=31,42
2 FORMAT(1H,'DELTA=',F12.3,5X,'GB=',F10.3,5X,'GA=',F10.3,5X,'FAC=',F
S10.3,5X,'FBC=',F10.3,/,,'LCB=',F10.4,5X,'LRC=',F10.4,5X,
S'LAC=',F10.4,5X,'LCA=',F10.4,5X,'MABC=',F10.4,5X,'NABC=',
SF10.4,/,2X,'X0=',F4.1,///)
INPUT BT(I),I=1,41
INPUT NT
M=1
MJ(1)=0
REPEAT 4, FOR I=(1,NT)
INPUT J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FM(I)
DO 300 K=1,M
300 IF(J.EQ.MJ(K)) GOTO 301
M=M+1
MJ(M)=J
301 CONTINUE
DO 303 K=1,M
303 IF(JI.EQ.MJ(K)) GOTO 302
M=M+1
MJ(M)=JI
302 CONTINUE
NF(I)=MM(J,KA,KC,NV)
4 NF(NT+I)=MM(JI,KAI,KCI,NVI)
CALL RANG(M,MJ,INE)
NJ=M
I=0
DO 200 L=1,2*NT-1
DO 201 K=L+1,2*NT
201 IF(NF(L).EQ.NF(K)) GOTO 200
I=I+1
NWU(I)=NF(L)
200 CONTINUE
DTG=I+1
NWU(DTG)=NF(2*NT)
OUTPUT 'DTG =',DTG
COMP=1
```

ANNEXE XVII : (SUITE)

```
SIGMA=0.0
DO 47 I=1,41
DO 47 K=1,41
47 VR(I,K)=0.0
NW4(1)=NV7
NW4(2)=NV9
I=1
DO 60 L=1,41
IF(BT(L)) GOTO 60
T1(1,I)=0.0
T1(2,I)=0.0
NN(I)=L
NNA=I
I=I+1
60 CONTINUE
DO 70 I=1,NNA
IF(NN(I).EQ.31) T1(2,I)=1.0
70 CONTINUE
5 A1=B1=0.0
LQ=2
PAS=1
TG(1)=X(42)
TG(2)=X(31)
41 J=MJ(NJ-PAS)
S=2*J+1
J1=J*(J+1)
J2=J1*J1
MN=0
OUTPUT J
DO 17 I=1,S
17 LL(I)=0
DO 9 M=0,J
MN=MN+1
IF(M-1) 10,10,11
11 K=M-1
GOTO 12
10 K=0
12 DO 9 L=K,M
IF(PAR(J-L)+PAR(J)) 14,15,14
14 NW7(S+J+MN)=MM(J,M,J-L,NV7)
NW7(J+MN)=NW7(S+J+MN)+NV9-NV7
GOTO 9
15 NW7(MN-1)=MM(J,M,J-L,NV7)
NW7(S+MN-1)=NW7(MN-1)+NV9-NV7
9 CONTINUE
CALL HMAT
KMEM=0
DO 23 I=1,S
NH=LL(I)
IF(NH.EQ.0) CALL EXCLUSION(NH)
IF(LL(I).EQ.0) GOTO 3
CALL DECODAGE(J,KA,KC,NV,NW7(I))
IF(COMP.NE.NMC)GOTO 150
WRITE(108,19)J,KA,KC,NV,U(NH),AR7(NH),AR9(NH)
150 CONTINUE
GOTO 23
3 CALL DECODAGE(J,KA,KC,NV,NW7(I))
LL(I)=NH
WRITE(108,13)J,KA,KC,NV,U(NH),AR7(NH),AR9(NH)
13 FORMAT(3X,'EXCLU',7X,4(1X,I2),3X,F12.2,1X,F6.2,1X,F6.2)
23 CONTINUE
19 FORMAT(4(1X,I2),3X,F12.2,1X,F6.2,1X,F6.2)
DO 22 L=1,S
CLS=LL(L)
DO 24 K=1,DTG
24 IF(NW7(L).EQ.NWU(K)) GOTO 20
```

ANNEXE XVII : (SUITE)

```
GOTO 22
20 LQ=LQ+1
   NW4(LQ)=NW7(L)
   TG(LQ)=U(CLS)
   DO 6 I=1,NNA
     NK=NN(I)
     CALL DERH(NK,LQ,I,CLS)
6   CONTINUE
22 CONTINUE
   DO 44 I=1,15
     P=X(I)
     X(I)=X(I+15)
44  X(I+15)=P
     P=X(42)
     X(42)=X(31)
     X(31)=P
     X(32)=-X(32)
     X(33)=-X(33)
     DO 16 I=1,S
16  LL(I)=0
     CALL HMAT
     KMEM=0
     DO 92 I=1,15
       P=X(I)
       X(I)=X(I+15)
92  X(I+15)=P
       P=X(42)
       X(42)=X(31)
       X(31)=P
       X(32)=-X(32)
       X(33)=-X(33)
       DO 30 I=1,S
30  NH=LL(I)
     IF(NH.EQ.0) CALL EXCLUSION(NH)
     IF(LL(I).EQ.0) GOTO 18
     CALL DECODAGE(J,KA,KC,NV,NW7(I+S))
     IF(COMP.NE.NMC)GOTO 151
     WRITE(108,19)J,KA,KC,NV,U(NH),AR9(NH),AR7(NH)
151 CONTINUE
     GOTO 30
18  CALL DECODAGE(J,KA,KC,NV,NW7(I+S))
     LL(I)=NH
     WRITE(108,13)J,KA,KC,NV,U(NH),AR7(NH),AR9(NH)
30  CONTINUE
     DO 32 L=1,S
       CLS=LL(L)
       DO 132 K=1,DTG
132  IF(NW7(L+S).EQ.NWU(K)) GOTO 34
       GOTO 32
34  LQ=LQ+1
     NW4(LQ)=NW7(L+S)
     TG(LQ)=U(CLS)
     NPB=0
     DO 63 LM=1,30
       IF(BT(LM)) NPB=NPB+1
       IF(.NOT.BT(LM)) GOTO (64,65) LM/16+1
       GOTO 63
64  CALL DERH(LM+15,LQ,LM-NPB,CLS)
     GOTO 63
65  CALL DERH(LM-15,LQ,LM-NPB,CLS)
63  CONTINUE
     DO 7 LM=31,35
       IF(BT(LM)) NPB=NPB+1
       IF(.NOT.BT(LM)) GOTO (67,68,69) LM/2-14
       GOTO 7
67  CALL DERH(LM+11,LQ,LM-NPB,CLS)
```

ANNEXE XVII : (SUITE et FIN)

```

GOTO 7
68 CALL DERH(LM,LQ,LM-NPB,CLS)
T1(LQ,LM-NPB)=-T1(LQ,LM-NPB)
GOTO 7
69 CALL DERH(LM,LQ,LM-NPB,CLS)
7 CONTINUE
DO 8 LM=36,41
IF(BT(LM)) NPB=NPB+1
IF(.NOT.BT(LM)) CALL DERH(LM,LQ,LM-NPB,CLS)
8 CONTINUE
32 CONTINUE
PAS=PAS+1
IF(PAS.EQ.NJ) GOTO 42
GOTO 41
42 OUTPUT 'CALCUL DES FREQUENCES'
DO 38 I=1,NT
DO 40 L=1,LQ
IF(NW4(L).EQ.NF(NT+I)) M=L
IF(NW4(L).EQ.NF(I)) N=L
40 CONTINUE
FC=TG(N)-TG(M)
DO 79 K=1,41-NPB
79 T(I,K)=T1(N,K)-T1(M,K)
DF(I)=FM(I)-FC
A1=A1+ABS(DF(I))
B1=B1+(DF(I)*DF(I))/(NT-41+NPB)
EF=0.0
DO 48 K=1,41-NPB
DO 48 JK=1,41-NPB
48 EF=EF +T(I,K)*VR(K,JK)*T(I,JK)
EF=SIGMA*SQRT(EF)
CALL DECODAGE(JP,KA,KC,NV,NF(I))
CALL DECODAGE(JPI,KAI,KCI,NVI,NF(NT+I))
100 WRITE(108,39)JP,KA,KC,NV,JPI,KAI,KCI,NVI,FC,EF,FM(I),FM(I)-FC
38 CONTINUE
39 FORMAT(1H ,7X,4I3,2X,4I3,F13.2,3X,F5.2,F13.2,4X,F7.2)
A1=A1/NT
B1=SQRT(B1)
WRITE(108,53)A1,B1
SIGMA=B1
53 FORMAT(1H1,'VALEUR MOYENNE',3X,F6.2,6X,'E.Q.M.',3X,F6.2)
CALL CORREL(T,DF,DX,VR,NT,NNA,KOD)
IF(TEST.EQ.0)GOTO 84
NPB=0
DO 80 I=1,41
IF(BT(I)) GOTO 81
P=X(I)
X(I)=X(I)+DX(I-NPB)
FX=B1*SQRT(VR(I-NPB,I-NPB))
WRITE(108,82)I,P,DX(I-NPB),X(I),FX
82 FORMAT(2X,I2,4(2X,F17.8))
GOTO 80
81 NPB=NPB+1
WRITE(108,83)I,X(I)
83 FORMAT(2X,I2,2X,F17.8,5X,'PARAMETRE BLOQUE')
80 CONTINUE
IF(COMP.EQ.NMC) GOTO 84
COMP=COMP+1
GOTO 5
84 CONTINUE
END

```



ANNEXE XVIII PROGRAMME IRCORIOLIS

```
LOGICAL BT,BIMP
INTEGER PAR,S,DTG,COMP,PAS,CLS,DUGS,TEST
DIMENSION X(58),DF(1160),VR(42,42),U(81),TG(1250),AR(81,81)
S,FM(1160),AR7(81),AR9(81),DX(28),EH(3321),UGS(961),UG(61)
S,POND(1160),BT(42),NW7(162),NF(2320),MJ(41),LL(81)
S,NW4(1250),NWU(1250),NN(42),INE(41),KTAB(81),NWG(961)
GLOBAL BIMP,TEST,J,J1,J2,S,KMEM,LL,KTAB,X,U,AR7,AR9,UG,EH,AR
COMMON T1(1250,28),T(1160,28)
MM(J,KA,KC,NV)=100000*J+1000*KA+10*KC+NV
PAR(J)=1+(4*(J/2))-2*J
INPUT NMC,NV7,NV9,BIMP,KOO,JG
OUTPUT NV7
INPUT X(I),I=1,15
WRITE(108,25)
25 FORMAT(1H0,5X,'ETAT EXCITE 1')
WRITE(108,1)X(I),I=1,15
1 FORMAT (1X,3(F12.4,5X),/,1H ,5(E10.4,3X),/,1H ,7(E10.4,3X),//)
OUTPUT NV9
INPUT X(I),I=16,42
WRITE(108,85)
85 FORMAT(1H0,5X,'ETAT EXCITE 2')
INPUT X(I),I=43,57
WRITE(108,1)X(I),I=16,30
WRITE(108,26)
26 FORMAT(1H0,5X,'ETAT FONDAMENTAL')
WRITE(108,1)X(I),I=43,57
WRITE(108,27)
27 FORMAT(1H0,5X,'PARAMETRES DE COUPLAGE')
WRITE(108,2)X(I),I=31,42
2 FORMAT(1H0,3X,'NU7 =',F12.3,/,3X,'GB =',F10.4,5X,'GA =',F10.4,
SSX,'FAC =',F10.4,5X,'FBC =',F10.4,/,3X,'LCB =',F10.4,5X,'LBC =',
SF10.4,5X,'LAC =',F10.4,5X,'LCA =',F10.4,5X,'MABC =',F10.4,5X,
S'NABC =',F10.4,/,3X,'NU9-NU7 =',F12.3,///)
INPUT BT(I),I=1,42
INPUT NT
MJ(1)=NVG=0
X(58)=SOM=0.0
M=1
REPEAT 4, FOR I=(1,NT)
INPUT J,KA,KC,NV,JI,KAI,KCI,NVI,FM(I),POND(I)
POND(I)=1.0/POND(I)
SOM=SOM+POND(I)*POND(I)
DO 300 K=1,M
300 IF(J.EQ.MJ(K)) GOTO 301
M=M+1
MJ(M)=J
301 CONTINUE
DO 303 K=1,M
303 IF(JI.EQ.MJ(K)) GOTO 302
M=M+1
MJ(M)=JI
302 CONTINUE
NF(I)=MM(J,KA,KC,NV)
4 NF(NT+I)=MM(JI,KAI,KCI,NVI)
CALL RANG(M,MJ,INE)
```

ANNEXE XVIII : (SUITE)

```
NJ=M
I=0
DO 200 L=1,2*NT-1
DO 201 K=L+1,2*NT
201 IF(NF(L).EQ.NF(K)) GOTO 200
I=I+1
NWU(I)=NF(L)
200 CONTINUE
DTG=I+1
NWU(DTG)=NF(2*NT)
WRITE(108,86)DTG
86 FORMAT(1H0,5X,'DIMENSION NWU',2X,I4)
DO 500 I=1,NT
500 POND(I)=POND(I)*SQRT(NT/SOM)
COMP=1
SIGMA=SIGMAP=0.0
DO 47 I=1,42
DO 47 K=1,42
47 VR(I,K)=0.0
NW4(1)=NV6
NW4(2)=NV7
NW4(3)=NV9
DUGS=MS=I=IL=0
DO 60 L=1,42
IF(BT(L)) GOTO 60
I=I+1
T1(3,I)=T1(2,I)=T1(1,I)=0.0
60 NN(I)=L
NNA=I
DO 70 I=1,NNA
IF(NN(I).EQ.31) T1(3,I)=T1(2,I)=1.0
IF(NN(I).EQ.42) T1(3,I)=1.0
70 CONTINUE
5 A1=81=81P=0.0
LQ=3
PAS=1
J=IR=0
TG(1)=0.0
TG(2)=X(31)
TG(3)=X(31)+X(42)
OUTPUT J
41 J=MJ(NJ-PAS)
S=2+J+1
IF(COMP.EQ.1) DUGS=DUGS+S
J1=J*(J+1)
J2=J1*J1
MN=0
OUTPUT J
DO 17 I=1,S
17 LL(I)=0
DO 9 M=0,J
MN=MN+1
IF(M=1) 10,10,11
11 K=M-1
GOTO 12
10 K=0
12 DO 9 L=K,M
IF(PAR(J=L)+PAR(J)) 14,15,14
14 NW7(S+J+MN)=MM(J,M,J=L,NV7)
NW7(J+MN)=NW7(S+J+MN)+NV9-NV7
GOTO 9
15 NW7(MN-1)=MM(J,M,J=L,NV7)
NW7(S+MN-1)=NW7(MN-1)+NV9-NV7
9 CONTINUE
IF(COMP.GT.1) GOTO 43
IF(J.GT.J6) GOTO 45
```

ANNEXE XVIII : (SUITE)

```
DO 21 M=0,J
IF(M=1) 28,28,29
29 K=M-1
GOTO 31
28 K=0
31 DO 21 L=K,M
MS=MS+1
21 NWG(MS)=MM(J,M,J-L,NVG)
CALL HGROUND
WRITE(108,26)
DO 33 I=1,S
IL=IL+1
UGS(IL)=UG(I)
CALL DECODAGE(J,KA,KC,NV,NWG(IL))
33 WRITE(108,35)J,KA,KC,NV,UG(I)
35 FORMAT(1H0,4(1X,I2),3X,F12.2)
43 DO 22 I=1,S
IR=IR+1
DO 32 K=1,DTG
32 IF(NWG(IR).EQ.NWU(K)) GOTO 96
GOTO 22
96 LQ=LQ+1
NW4(LQ)=NWG(IR)
TG(LQ)=UGS(IR)
DO 37 L=1,NNA
37 T1(LQ,L)=0.0
22 CONTINUE
45 CONTINUE
CALL HMAT
KMEM=0
DO 23 I=1,S
NH=LL(I)
IF(NH.EQ.0) CALL EXCLUSION(NH)
IF(LL(I).EQ.0) GOTO 3
CALL DECODAGE(J,KA,KC,NV,NW7(I))
IF(COMP.NE.NMC) GOTO 150
WRITE(108,19)J,KA,KC,NV,U(NH),AR7(NH),AR9(NH)
150 CONTINUE
GOTO 23
3 CALL DECODAGE(J,KA,KC,NV,NW7(I))
LL(I)=NH
WRITE(108,13)J,KA,KC,NV,U(NH),AR7(NH),AR9(NH)
13 FORMAT(3X,'EXCLU',7X,4(1X,I2),3X,F12.2,1X,F6.2,1X,F6.2)
23 CONTINUE
19 FORMAT(4(1X,I2),3X,F12.2,1X,F6.2,1X,F6.2)
DO 6 L=1,S
CLS=LL(L)
DO 24 K=1,DTG
24 IF(NW7(L).EQ.NWU(K)) GOTO 20
GOTO 6
20 LQ=LQ+1
NW4(LQ)=NW7(L)
TG(LQ)=U(CLS)
DO 6 I=1,NNA
NK=NN(I)
CALL DERH(NK,LQ,I,CLS)
6 CONTINUE
DO 44 I=1,15
P=X(I)
X(I)=X(I+15)
44 X(I+15)=P
P=X(58)
X(58)=X(42)
X(42)=P
X(32)=-X(32)
X(33)=-X(33)
```

ANNEXE XVIII : (SUITE)

```
DO 16 I=1,S
16 LL(I)=0
CALL HMAT
KMEM=0
DO 92 I=1,15
P=X(I)
X(I)=X(I+15)
92 X(I+15)=P
P=X(58)
X(58)=X(42)
X(42)=P
X(32)=-X(32)
X(33)=-X(33)
DO 30 I=1,S
NH=LL(I)
IF(NH.EQ.0) CALL EXCLUSION(NH)
IF(LL(I).EQ.0) GOTO 18
CALL DECODAGE(J,KA,KC,NV,NW7(I+S))
IF(COMP.NE.NMC) GOTO 151
WRITE(108,19)J,KA,KC,NV,U(NH),AR9(NH),AR7(NH)
151 CONTINUE
GOTO 30
18 CALL DECODAGE(J,KA,KC,NV,NW7(I+S))
LL(I)=NH
WRITE(108,13)J,KA,KC,NV,U(NH),AR7(NH),AR9(NH)
30 CONTINUE
DO 36 L=1,S
CLS=LL(L)
DO 132 K=1,DTG
132 IF(NW7(L+S).EQ.NWU(K)) GOTO 34
GOTO 36
34 LQ=LQ+1
NWA(LQ)=NW7(L+S)
TG(LQ)=U(CLS)
NPB=0
DO 63 LM=1,30
IF(BT(LM)) NPB=NPB+1
IF(.NOT.BT(LM)) GOTO (64,65) LM/16+1
GOTO 63
64 CALL DERH(LM+15,LQ,LM-NPB,CLS)
GOTO 63
65 CALL DERH(LM-15,LQ,LM-NPB,CLS)
63 CONTINUE
DO 7 LM=31,35
IF(BT(LM)) NPB=NPB+1
IF(.NOT.BT(LM)) GOTO (67,68,67)LM/2-14
GOTO 7
67 CALL DERH(LM,LQ,LM-NPB,CLS)
GOTO 7
68 CALL DERH(LM,LQ,LM-NPB,CLS)
T1(LQ,LM-NPB)=-T1(LQ,LM-NPB)
7 CONTINUE
DO 8 LM=36,41
IF(BT(LM)) NPB=NPB+1
IF(.NOT.BT(LM)) CALL DERH(LM,LQ,LM-NPB,CLS)
8 CONTINUE
LM=42
IF(BT(LM)) NPB=NPB+1
IF(.NOT.BT(LM)) CALL DERH(58,LQ,LM-NPB,CLS)
36 CONTINUE
PAS=PAS+1
IF(PAS.EQ.NJ) GOTO 42
GOTO 41
42 OUTPUT 'CALCUL DES FREQUENCES'
DO 38 I=1,NT
DO 40 L=1,LQ
```

ANNEXE XVIII : (SUITE et FIN)

```
IF(NW4(L).EQ.NF(NT+I)) M=L
IF(NW4(L).EQ.NF(I)) N=L
40 CONTINUE
CALL DECODAGE(JP,KA,KC,NV,NF(I))
CALL DECODAGE(JPI,KAI,KCI,NVI,NF(NT+I))
FC=TG(N)-TG(M)
DO 79 K=1,42-NPB
T(I,K)=T1(N,K)-T1(M,K)
79 T(I,K)=T(I,K)*POND(I)
DF(I)=FM(I)-FC
A1=A1+ABS(DF(I))
B1=B1+(DF(I)*DF(I))/(NT-42+NPB)
EF=0.0
DO 48 K=1,42-NPB
DO 48 JK=1,42-NPB
48 EF=EF +T(I,K)*VR(K,JK)*T(I,JK)
EF=SIGMAP*SQRT(EF)
EF=EF/POND(I)
100 WRITE(108,39)JP,KA,KC,NV,JPI,KAI,KCI,NVI,FC,EF,FM(I),FM(I)-FC
S,POND(I)
DF(I)=DF(I)*POND(I)
B1P=B1P+(DF(I)*DF(I))/(NT-42+NPB)
38 CONTINUE
39 FORMAT(1H ,7X,4I3,2X,4I3,F13.2,3X,F5.2,F13.2,4X,F11.4,4X,F9.4)
A1=A1/NT
B1=SQRT(B1)
B1P=SQRT(B1P)
WRITE(108,53)A1,B1
SIGMA=B1
SIGMAP=B1P
OUTPUT SIGMAP
53 FORMAT(1H1,'VALEUR MOYENNE',3X,F10.2,6X,'E.O.M.',3X,F10.2)
CALL CORREL(DF,DX,VR,NT,NNA,KOO)
IF(TEST.EQ.0) GOTO 84
NPB=0
DO 80 I=1,42
IF(BT(I)) GOTO 81
P=X(I)
X(I)=X(I)+DX(I-NPB)
FX=B1P*SQRT(VR(I-NPB,I-NPB))
WRITE(108,82)I,P,DX(I-NPB),X(I),FX
82 FORMAT(2X,I2,4(2X,F17.8))
GOTO 80
81 NPB=NPB+1
WRITE(108,83)I,X(I)
83 FORMAT(2X,I2,2X,F17.8,5X,'PARAMETRE BLOQUE')
80 CONTINUE
IF(COMP.EQ.NMC) GOTO 84
COMP=COMP+1
GOTO 5
84 CONTINUE
END
```

ANNEXE XIX

Relations de passage entre

$(\tau'_{yyyy}, \tau'_2)$  et  $(\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K)$

La définition des 5 constantes de WATSON  $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J$  et  $\delta_K$  est la suivante :

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

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

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

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

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

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

on en déduit facilement les 2 relations suivantes :

$$\tau'_{yyyy} = 8\delta_J - 4\Delta_J$$

$$\tau'_2 = -4(\nu+1) \Delta_J - 2\Delta_{JK} + 4\delta_J + 4\delta_K$$

ANNEXE XX

Relations de passage entre les paramètres de distorsion centrifuge de KIVELSON et ceux de NIELSEN

1°) Les coefficients de KIVELSON d'une molécule plane

Dans le cas d'une molécule plane, les relations de planéité permettent d'écrire les 5 relations

$$\begin{aligned} \tau_{xyxy} &= \tau_{zyyz} = 0 \\ \tau_{yyyy} &= \tau_{xxxx} \frac{C^4}{B^4} + \tau_{zzzz} \frac{C^4}{A^4} + 2\tau_{xxzz} \frac{C^4}{A^2 B^2} \\ \tau_{xxyy} &= \tau_{xxxx} \frac{C^2}{B^2} + \tau_{xxzz} \frac{C^2}{A^2} \\ \tau_{yyzz} &= \tau_{zzzz} \frac{C^2}{A^2} + \tau_{xxzz} \frac{C^2}{B^2} \end{aligned}$$

ce qui ne laisse que 4 $\tau$  indépendants qui sont les 4 coefficients de distorsion centrifuge de KIVELSON d'une molécule plane :

$$\tau_{xxxx}, \tau_{zzzz}, \tau_{xxzz} \text{ et } \tau_{zxzx}$$

Le passage de ces coefficients  $\tau$  aux coefficients  $\tau'$  de KIVELSON est le suivant

$$\begin{aligned} \tau'_{zzzz} &= \tau_{zzzz} & \tau'_{xxxx} &= \tau_{xxxx} \\ \tau'_{yyyy} &= \tau_{yyyy} & \tau'_{xxyy} &= \tau_{xxyy} \\ \tau'_{yyzz} &= \tau_{yyzz} & \tau'_{xxzz} &= \tau_{xxzz} + 2\tau_{zxzx} \end{aligned}$$

On a aussi la relation entre ces coefficients :

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

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

2°) Les coefficients de WATSON

Les 5 constantes quartiques de distorsion centrifuge introduites par WATSON sont choisies pour que la comparaison avec les coefficients  $\tau'$  de KIVELSON soient la plus rapide possible :

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

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

$$\tau'_2 = \frac{2}{1+K} \tau'_{xxyy} + \tau'_{yyzz} \quad \text{avec } K = \frac{2B-A-C}{A-C}$$

Les 5 constantes  $\Delta$  quartiques de distorsion centrifuge sont définies à partir des  $\tau'$  précédents à l'annexe 19.

3°) Les coefficients de NIELSEN

Pour une molécule plane, on peut calculer le coefficient  $R_6$  de NIELSEN en fonction des  $\tau'$  :

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

ce qui permet d'en déduire les autres constantes :

$$D_J = \Delta_J + 2R_6$$

$$D_K = \Delta_K + 10R_6$$

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

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



BIBLIOGRAPHIE

=====

- (1) M. BORN, R. OPPENHEIMER  
Ann. der Phys. 84, 457 (1927)
- (2) A. MESSIAH  
Mécanique quantique, DUNOD, Paris (1964) p. 674
- (3) J.C. DOMMECENT  
Doctorat de 3ème cycle, Lille (1970)
- (4) C. ECKART  
Phys. Rev, 47, 552 (1935)
- (5) S. FLÜGGE, A. WEIGUNY  
Z. Physik, 171, 171 (1963)
- (6) J.T. HOUGEN, P.R. BUNKER, J.W.C. JONES  
J. Mol. Spectrosc. 34, 136 (1970)
- (7) R. WERTHEIMER  
Mol. Phys. 27, 1673 (1974)
- (8) E. Bright WILSON Jr., J.B. HOWARD  
J. Chem. Phys. 4, 262 (1936)
- (9) B.T. DARLING, D.M. DENNISON  
Phys. Rev. 57, 128 (1940)
- (10) M. GOLDSMITH, G. AMAT, H.H. NIELSEN  
J. Chem. Phys. 24, 1178 (1956)
- (11) L.E. SNYDER, T.H. EDWARDS,  
J. Mol. Spectrosc. 31, 347 (1969)

- (12) J.K.G. WATSON  
Mol. Phys. 15, 479 - 490 (1968)
- (13) J.H. VAN VLECK  
Phys. Rev. 33, 467 (1929)
- (14) W.H. SCHAFFER, H.H. NIELSEN, L.H. THOMAS  
Phy. Rev. 56, 895 (1939)
- (15) R.C. HERMAN, W.H. SCHAFFER  
J. Chem. Phys. 16, 453 (1948)
- (16) R.S. MULLIKEN  
Phys. Rev. 59, 873 (1941)
- (17) S.C. WANG  
Phys. Rev. 34, 243 (1929)
- (18) H.H. NIELSEN  
Phys. Rev. 68, 181 (1945)  
Rev. Mod. Phys. 23, 90 (1951)
- (19) E. *Bright* WILSON Jr  
J. Chem. Phys. 4, 313 (1936)
- (20) D. KIVELSON, E. *Bright* WILSON Jr.  
J. Chem. Phys. 20, 1575 (1952)
- (21) D. KIVELSON, E. *Bright* WILSON Jr.  
J. Chem. Phys. 21, 1229 (1953)
- (22) H. DREIZLER, G. DENDL  
Z. Naturf. 20, 30 (1965)
- (23) H. DREIZLER, H.D. RUDOLPH  
Z. Naturf. 20, 749 (1965)
- (24) J.K.G. WATSON  
J. Chem. Phys. 48, 181 (1968)

- (25) J.K.G. WATSON  
J. Chem. Phys. 46, 1935 (1967)
- (26) J.K.G. WATSON  
J. Chem. Phys. 48, 4517 (1968)
- (27) G. STEENBECKELIERS  
Ann. Soc. Scient. Bruxelles 82, 331 (1968)
- (28) H.A. JAHN  
Phys. Rev. 36, 680 (1939)
- (29) C. CAMY-PEVRET, J.M. FLAUD  
Thèse de Doctorat és Sciences Paris (1975)
- (30) V.I. PEREVALOV, VL. G. TYUTEREV  
J. Mol. Spectrosc. 96, 56 (1982)
- (31) G. AMAT, H.H. NIELSEN, G. TARRAGO  
Rotation Vibration of Polyatomic Molécules. Dekker, New-York (1971)
- (32) B. ZUCKERMAN, J.A. BALL and A. GROTTLIEB  
Astrophys. J. 163, 141 (1971)
- (33) G. WINNEWISSER and L. CHURCHWELL  
Astrophys. J. Letters 200, 33 (1975)
- (34) E. WILLEMOT,  
Thèse doctorat de 3ème cycle - Université de Lille (1972)
- (35) E. WILLEMOT, D. DANGOISSE, N. MONNANTEUIL and J. BELLET  
J. Phys. Chem. Réf. Data 9, 59 (1980)
- (36) D. DANGOISSE  
Thèse doctorat d'état és sciences - Université de Lille (1980)
- (37) E. WILLEMOT, D. DANGOISSE and J. BELLET  
J. Mol. Spectrosc. 77, 161 (1979)

- (38) RAMSPERGER and PARKER  
J. Am. Chem. Soc. 48, 1267 (1926)
- (39) LEY and ARENDS  
Z. Physik. Chem. 17 B, 177 (1932)
- (40) S. KISHIDA and K. NAKAMOTO  
J. Chem. Phys. 41, 1558 (1964)
- (41) W.H. HÖCKING  
Z. Naturforsch A 31, 1113 (1976)
- (42) E. BJARNOV and W.H. HÖCKING  
Z. Naturforsch A33, 610 (1978)
- (43) C.W. BOCK and M. TRACHTMAN  
J. Mol. Spectrosc. 80, 131 (1980)
- (44) I.L. KARLE and J. KARLE  
J. Chem. Phys. 22, 43 (1954)
- (45) V.Z. WILLIAMS  
J. Chem. Phys. 15, 232 (1947)  
15, 243 (1947)
- (46) G.H. KWEI and R.F. CURL Jr.  
J. Chem. Phys. 32, 1592 (1960)
- (47) A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN and T. MOTZFELDT  
Acta Chem. Scand. 23, 2848 (1969)
- (49) J. BELLET, A. DELDALLE, C. SAMSON, G. STEENBECKELIERS and R. WERTHEIMER  
J. Mol. Struct 9, 65 (1971)
- (50) J.E. DELBENE, G.T. WORTH, F.T. MARCHESE and M.B. CONRAD  
Theor. chim. acta 36, 195 (1975)

- (51) P. BOSI, G. ZERBI and E. CLEMENTI  
J. Chem. Phys. 66, 3376 (1977)
- (52) M.R. PETERSON and I.G. CSIZMADIA  
J. Amer. Chem. Soc. 101, 1076 (1979)
- (53) J. COOLIDGE  
J. Am. Chem. Soc. 52, 1877 (1930)
- (54) TIMMERMANS and HENNAUT-ROLAND  
J. Chem. Phys. 27, 401 (1930)
- (55) J. PETERSON  
Prakt. Chem. 24, 299 (1881)
- (56) R. WELLINGTON DAVIS, A.G. ROBIETTE, M.C.L. GERRY, E. BJARNOV,  
G. WINNEWISSER  
J. Mol. Spectros. 81, 93 (1980)
- (57) H. KIM, R. KELLER and W.D. GWINN  
J. Chem. Phys. 37, 2748 (1962)
- (58) K. TAKAGI  
J. Phys. Soc. Japan 25 (3), 824 (1968)
- (59) S.G. KUKOLICH  
J. Chem. Phys. 51 -1, 358 (1969)
- (60) I.C. HISATSUNE and J. HEICKLEN  
Canad. J. Spectrosc. 18, 135 (1973)
- (61) R.L. REDINGTON  
J. Mol. Spectrosc. 65, 171 (1977)
- (62) J.C. DEROCHE, J. KAUPPINEN and E. KYRÖ  
J. Mol. Spectrosc. 78, 379 (1979)

- (63) J.K. WILMSHURST  
J. Chem. Phys. 25, (3), 478 (1956)
- (64) R.C. MILLIKAN and K.S. PITZER  
J. Chem. Phys. 27 (6), 1305 (1957)
- (65) T. MIYAZAWA and K.S. PITZER  
J. Chem. Phys. 30 (4), 1076 (1959)
- (66) C.H. TOWNES and A.L. SCHAWLOW  
Microwave spectroscopy M.C. GRAW HILL, New-York (1955)
- (67) G. ERLANDSSON  
J. Chem. Phys. 25, 379 (1956)  
J. Chem. Phys. 28, 71 (1958)
- (68) R. WERTHEIMER  
Thèse de doctorat és sciences, Paris (1956)  
C.R. Acad. Sciences 242, 1591 (1956)
- (69) C. SAMSON  
Thèse de doctorat és sciences, Lille (1971)
- (70) J. BELLET, C. SAMSON, G. STEENBECKELIERS and R. WERTHEIMER  
J. Mol. Struct. 9, 49 (1971)
- (71) S.P. BELOV, A.V. BURENIN, V.P. KAZAROV, E.N. KARYAKIN and  
A.F. KRUPNOV  
J.E.T.P. Letters 18, 167 (1973)
- (72) R. WERTHEIMER  
Archives des sciences 10, 184 (1957)
- (73) R. TRAMBARULO, A. CLARK, C. HEARNS  
J. Chem. Phys. 26, 736 (1958)

- (74) E. WILLEMOT  
Rapport de D.E.A. Lille (1970)
- (75) C. SAMSON, J. BELLET, E. WILLEMOT et G. STEENBECKELIERS  
Bull. Acad. Roy. Belgique 56, 921 (1970)
- (76) M. TAKAMI et K. SHIMODA  
Jap. Journal of Appl. Phys. 13, 1699 (1974)
- (77) M. TAKAMI  
J. of Phys. Soc. Japan 24, 372 (1968)
- (78) J.C. CHARDON, C. GENTY, D. GUICHON et J.G. THEOBALD.  
J. Chem. Phys. 64, 1437 (1976)
- (79) D.J.E. INGRAM,  
Spectroscopy at radio and microwave frequencies  
BUTTERWORTHS London (1955)
- (80) J.E. WOLLRAB,  
Rotational spectra and molecular structure, Academic press, New-york (1967)
- (81) A. MOÏSES  
Rapport de D.E.A. Lille (1965)
- (82) J.L. DESTOMBES  
Thèse de doctorat de 3ème cycle, Lille (1970)
- (83) J. BURIE  
Thèse de doctorat de 3ème cycle, Lille (1968)
- (84) O.I. BASKAKOV, S.F. DYUBKO, M.V. MOSKIENKO et L.D. FESENKO  
Sov. J. Quantum Elect. 7, 445 (1977)
- (85) E. WILLEMOT, D. DANGOISSE, J. BELLET,  
J. Mol. Spectrosc. 73, 96 (1978)

- (86) E. WILLEMOT, D. DANGOISSE, J. BELLET  
C.R. Acad. Sciences 279, 247 (1974)
- (87) J. HOURIEZ  
Thèse de 3ème cycle, Lille (1972)
- (88) M. LYSZYK  
Thèse de 3ème cycle, Lille (1977)
- (89) J. LEMAIRE  
Thèse de doctorat és sciences, Lille (1974)
- (90) T.Y. CHANG,  
I.E.E.E. Trans. on micro and techn., Vol. MTT 22 n°12, 983, (1974)
- (91) J.O. HENNINGSEN  
I.E.E.E. J. Quant. Electron. Vol. QE 13 n°6, 435 (1977)
- (92) D. DANGOISSE, E. WILLEMOT, A. DELDALLE, J. BELLET  
Opt. Com. 28, 111, (1979)
- (93) S.F. DYUBKO, A. SVICH, L.D. FESENKO  
Sov. Phys. Tech. Phys. 20, 1536 (1976)
- (94) G. KRAMER, C.O. WEISS  
Appl. Phys. 10, 187 (1976)
- (95) H.E. RADFORD, F.R. PETERSEN, D.A. JENNINGS, J.A. MUCHA  
I.E.E.E. J. Quant. Elect. Vol. QE 13, 92 (1977)
- (96) D. DANGOISSE, P. GLORIEUX  
Reviews in infrared and millimeter waves, Vol. 2, optically pumped far -  
infrared, p. 429 - 465, Plenum Publ. Corp. (1983)
- (97) J.C. DEROCHE, P. PINSON  
6ème colloque sur la spectroscopie moléculaire à haute résolution  
Tours (1979)



- (98) T. TANAKA, Y. MORINO  
J. Chem. Phys. 49, 2877 (1968)
- (99) D. BOUCHER  
Thèse de doctorat és sciences, Lille (1980)
- (100) R.M. LEES  
J. Mol. Spectrosc. 33, 124 (1970)
- (101) P.R. BEVINGTON  
Data reduction and error analysis for physical Sciences, Mc. Graw Hill,  
New-York, (1969)
- (102) J.K.G. WATSON  
J. Mol. Spectrosc. 66, 500, (1977)
- (103) R.S. MARTIN, C. REINSCH, J.H. WILKINSON  
Num. Math. 11 , 181 (1968)
- (104) H. BOWDLER, R.S. MARTIN, C. REINSCH, J.H. WILKINSON  
Num. Math. 11, 293 (1968)
- (105) H. RUTISHAUSER  
App. Math. Ser, Nat. Bur. Stand. 49, 47 (1958)
- (106) J.M. DOWLING  
J. Mol. Spectrosc. 6, 550 (1961)
- (107) R. WERTHEIMER  
J. de Physique. 38, 291, (1977)
- (108) R. WERTHEIMER  
Notion de Hamiltonien Rotationnel effectif - Rapport interne L.S.H.(1983)
- (109) T. NAKAGAWA, Y. MORINO  
J. Mol. Spectros. 38, 84 (1971)

- (110) A. BARBE, C. SECROUN, P. JOUVE, N. MONNANTEUIL, J.C. DEPANNEMAECKER  
B. DUTERAGE, J. BELLET, P. PINSON  
J. Mol. Spectrosc. 64, 343 (1977)
- (111) W.L. SMITH, I.M. MILLS  
J. Chem. Phys. 40, 2095 (1964)
- (112) M. ALLEGRIANI, J.W.C. JOHNS, A.R.W. Mc. KELLAR  
Canad. J. Phys. 56, 859 (1978)
- (113) M. DE VLESSCHOUWER  
Thèse de doctorat, Université catholique de Louvain (1984)
- (114) V.W. LAURIE  
J. Chem. Phys. 31, 1500 (1959)
- (115) H. SHOJI, T. TANAKA, E. HIROTA  
J. Mol. Spectrosc. 47, 268 (1973)
- (116) E. HIROTA  
J. Mol. Spectrosc. 7, 242 (1961)
- (117) J. DEMAISON, D. SCHWOCH, B.T. TAN, H.D. RUDOLPH  
J. Mol. Spectrosc. 68, 97 (1977)
- (118) T. TANAKA, Y. MORINO  
J. Mol. Spectrosc. 5, 436 (1969)
- (119) D. DANGOISSE, E. WILLEMOT, J. BELLET  
J. Mol. Spectrosc. 75, 474 (1979)
- (120) D. DANGOISSE, E. WILLEMOT, J. BELLET  
J. Mol. Spectrosc. 71, 414 (1978)
- (121) S.A. CLOUGH, F.X. KNEIZYS  
J. Chem. Phys. 44, 1855 (1966)
- (122) B.M. LANDSBERG, D. CRÖCKER, R.J. BUTCHER  
J. Mol. Spectrosc. 92, 67 (1982)

