

50376
1985
33

N° d'ordre : 1255

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE
(U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE)

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3^e CYCLE

par

Georges WLODARCZAK

**SPECTROSCOPIE SUB-DOPPLER DE CH₃³⁵ CI :
ETUDE COMBINEE MILLIMETRIQUE ET LASER
STARK DE LA BANDE V₆**



Soutenue le 20 février 1985 devant la Commission d'Examen

Président :	M. MACKÉ	Professeur à l'Université de Lille I
Rapporteur :	M. DEMAISON	Maître de Recherches au CNRS
Examineurs :	M. DUBRULLE	Professeur à l'Université de Lille I
	M. FAYT	Professeur à l'Université de Louvain-la-Neuve
	M. MORET-BAILLY	Professeur à l'Université de Dijon
	M. ROBERT	Professeur à l'Université de Franche-Comté
	M. VAN EIJK	Professeur à l'Université d'Utrecht, Professeur associé à Lille I

à Béatrice,

à Marie et Mathieu

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Université de Lille I, dirigé par Monsieur le Professeur MACKÉ, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui m'a accueilli dans ce Laboratoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur DUBRULLE qui m'a accueilli au sein de son équipe et à Monsieur DEMAISON, Maître de Recherches au CNRS qui a dirigé ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur FAYT pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son Laboratoire et de l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur MORET-BAILLY et à Monsieur le Professeur ROBERT qui ont accepté de se joindre au jury pour examiner ce travail.

Monsieur le Professeur VAN EIJCK a accepté de critiquer le manuscrit et de se joindre au jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Les résultats présentés ont été obtenus avec la collaboration amicale de D. BOUCHER, J. BURIE, J. LEGRAND, B. SEGARD et F. HERLEMONT, que je tiens tous à remercier.

Mes remerciements vont aussi au personnel technique du Laboratoire et de l'U.E.R. ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce manuscrit, en particulier M.T. WALASIAK qui a accepté de consacrer une partie de son temps de loisirs à la dactylographie de ce mémoire.

PLAN

INTRODUCTION.

A. Aspects théoriques de la rotation - vibration des molécules symétriques.

I. Hamiltonien de rotation - vibration.

1. Expression.
2. Approximations de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide.

II. Toupies symétriques de type C_{3v} .

1. Etats propres du hamiltonien de vibration à l'ordre zéro H_v^0
2. Etats propres du hamiltonien de rotation à l'ordre zéro H_R^0
3. Symétrie des niveaux de vibration - rotation.

III. Classification des différents termes du hamiltonien H .

IV. Obtention du hamiltonien de vibration - rotation transformé \tilde{H} .

1. But de cette transformation
2. Méthode de la transformation de Van Vleck

V. Expression des termes principaux de \tilde{H} .

1. Termes vibrationnels
2. Termes d'interaction rotation - vibration quartiques
3. Termes de distorsion centrifuge
4. Interaction de Coriolis

VI. Termes diagonaux du hamiltonien effectif de rotation \tilde{H} .

1. Energie de vibration
2. Energie de rotation
3. Interaction de Coriolis
4. Règles de sélection.

- VII. Termes non diagonaux en l_t et k du hamiltonien effectif de rotation \hat{H} .
- VIII. Résonances rotationnelles de type l .
 - 1. Interaction de type q_t
 - 2. Interaction de type r_t
- IX. Résonances rotationnelles de type K .
- X. Interaction quadrupolaire électrique.
- XI. Interaction spin-rotation.
- XII. Expression des niveaux d'énergie et des fréquences des transitions.

B. Rappel des résultats antérieurs concernant CH_3Cl .

- I. Structure.
- II. Modes de vibration
- III. Etudes microondes relatives à CH_3Cl
- IV. Etudes dans le domaine infrarouge
- V. CD_3Cl
- VI. Moment dipolaire de CH_3Cl .

C. Aspects expérimentaux.

- I. Spectromètre millimétrique
- II. Spectromètre à absorption saturée
- III. Spectromètre laser Stark
- IV. Laser à CO_2 guide d'onde.

D. Résultats et analyses.

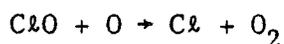
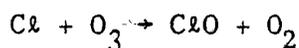
- I. Programmes de calcul utilisés
- II. Spectres millimétriques de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ dans l'état fondamental, l'état $v_3 = 1$, l'état $v_6 = 1$ et de $^{13}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $^{13}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ dans l'état fondamental.
- III. Mesure du moment dipolaire de CH_3Cl dans l'état fondamental de vibration.
 - 1. Etalonnage du résonateur
 - 2. Effet Stark sur la transition $J = 3 + 2$ de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$.

IV. Etude de la bande ν_6 de CH_3Cl en spectroscopie laser-Stark.

CONCLUSION.

Introduction

Le chlorure de méthyle est le seul composé naturel contenant du chlore dont la concentration dans l'atmosphère est assez élevée (500 à 1000 ppt) [80 RAS], [80 PEN]. Il contient environ 30 % du Cl atmosphérique. Sous l'effet du rayonnement UV il libère le radical Cl qui joue un rôle dans la destruction de l'ozone atmosphérique suivant le processus :



Néanmoins la production de radicaux Cl est limitée par la réaction troposphérique entre CH_3Cl et le radical OH, dont la constante est assez élevée ($\approx 36 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$) [76 HOW].

Les sources de chlorure de méthyle sont diverses : activité volcanique, combustion de la biomasse, activité océanique (la concentration de CH_3Cl est plus élevée au dessus des océans).

CH_3Cl présente plusieurs bandes d'absorption dans l'I.R situées dans les "fenêtres atmosphériques" où les constituants mineurs sont ceux qui absorbent le plus le rayonnement réémis par la terre. D'après [82 CHA] CH_3Cl pourrait jouer un rôle dans l'augmentation de la température de la surface terrestre car l'augmentation du taux de CO dans l'atmosphère provoque une diminution de la concentration de OH ce qui implique une augmentation de la concentration de CH_3Cl . La détermination des constantes spectroscopiques permet des mesures plus précises concernant les concentrations de CH_3Cl dans l'atmosphère.

Parmi ces paramètres, la force de raie (S_v) a été récemment mesurée pour les bandes situées entre 600 et 3100 cm^{-1} en T-F [84 ELK] avec une résolution de 0.06 cm^{-1} et vers 3000 cm^{-1} en TF avec une résolution de 0.0074 cm^{-1} [81 DAN, 82 DAN].

La spectroscopie infra-rouge n'a pas permis jusqu'à présent de détecter CH_3Cl dans l'atmosphère.

Les bandes d'absorption sont proches de celles d'autres constituants mineurs et parfois de celles de l'eau ou du méthane qui sont beaucoup plus intenses.

Selon [84 ELK] une exploration à l'aide de diodes lasers accordables de la bande ν_3 (centrée vers 730 cm^{-1}) pourrait permettre de détecter CH_3Cl malgré la présence de raies de l'ozone dans cette région car cette bande est l'une des plus intenses et la largeur Doppler des transitions est inférieure à celle des transitions vers 3000 cm^{-1} .

Par ailleurs l'étude de CH_3Cl présente un intérêt au niveau spectroscopique. C'est une molécule symétrique, dont le groupe de symétrie est C_{3v} , relativement simple et qui présente des spectres d'absorption assez intenses. Vis à vis des modèles théoriques elle peut donc servir de molécule test, grâce aux techniques de spectroscopie en haute résolution : spectroscopie par transformée de Fourier haute résolution, spectroscopie laser Stark qui exploite la coïncidence des fréquences de transition de l'état fondamental vers l'état $\nu_6 = 1$ avec les fréquences du laser à CO_2 .

Malgré les nombreuses études consacrées à cette molécule, les constantes moléculaires proposées permettent de rendre compte soit des spectres de rotation (par exemple dans l'état fondamental et dans l'état excité $\nu_6 = 1$) soit des spectres de rotation - vibration (transitions de $\nu = 0$ vers $\nu_6 = 1$). Les résultats en infrarouge et en microondes sont souvent incompatibles, comme le montrent les récentes études de DEROCHE et GRANER [84 DER] pour la bande ν_6 et de MORILLON et coll. [84 MOR] pour les bandes ν_2 et ν_5 . Ces incompatibilités se retrouvent pour d'autres toupies symétriques telles CH_3Br [80 GRA] par exemple.

L'un des buts de cette étude est de proposer un ensemble de constantes moléculaires capables de prévoir à la fois les spectres de rotation dans l'état fondamental et l'état $\nu_6 = 1$ et le spectre de rotation - vibration correspondant à la bande ν_6 . A cet effet nous avons complété les études précédentes en millimétrique par les mesures des spectres de rotation de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$

dans l'état fondamental et dans l'état $v_6 = 1$ jusqu'à 320 GHz (ce qui correspond à des valeurs de $J < 11$). Nous avons aussi mesuré le spectre de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ dans l'état $v_3 = 1$ et dans la variété isotopique ^{13}C dans l'état fondamental, les données microondes antérieures étant peu nombreuses, limitées à des faibles valeurs de J et de plus parfois très anciennes.

Une étude de la bande v_6 de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ en spectroscopie laser Stark sub doppler a ensuite été entreprise. Puis une analyse globale des transitions microondes et infrarouge a été effectuée conduisant à un ensemble de paramètres capables de rendre compte des spectres mesurés dans les domaines microondes et infrarouge.

Par ailleurs nous avons mesuré le moment dipolaire de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ dans l'état fondamental en spectroscopie millimétrique Stark sub Doppler. Cette valeur est ensuite comparée au moment dipolaire déduit de l'analyse du spectre laser Stark.

Les résultats expérimentaux et leur analyse sont précédés de rappels théoriques concernant la théorie de la vibration - rotation des toupies symétriques, du rappel des résultats antérieurs concernant CH_3Cl ainsi qu'une brève description des dispositifs expérimentaux utilisés.

CHAPITRE A

ASPECTS THEORIQUES DE LA ROTATION - VIBRATION DES MOLECULES SYMETRIQUES

Le hamiltonien de rotation-vibration d'une molécule peut se mettre sous la forme $H = H_R^0 + H_V^0 + H_{RV}$, où H_R^0 = hamiltonien de rotation à l'ordre zéro, H_V^0 = hamiltonien de vibration à l'ordre zéro et H_{RV} = hamiltonien d'interaction entre la rotation et la vibration. Le calcul des valeurs propres et des vecteurs propres de H étant trop complexe, on calcule les valeurs et vecteurs propres de H_R^0 et H_V^0 . Dans le cas des toupies symétriques ce calcul est assez simple et conduit à des expressions du type :

$$H_R^0 |J,K,M\rangle = E_R^0 |J,K,M\rangle$$

et
$$H_V^0 \prod_i |v_i, \ell_i\rangle = E_V^0 \prod_i |v_i, \ell_i\rangle$$

où $|J,K,M\rangle$ états propres de H_R^0 où J, K, M = nombres quantiques de rotation

E_R^0 = valeur propre de H_R^0 = énergie de rotation à l'ordre 0

et $\prod_i |v_i, \ell_i\rangle$ = états propres de H_V^0

E_V^0 = énergie de vibration à l'ordre 0.

Les éléments de matrice de H_{RV} exprimés dans la base des vecteurs propres $|J,K,M\rangle \otimes \prod_i |v_i, \ell_i\rangle$ ne sont pas tous diagonaux. On obtient ainsi une matrice infinie, que l'on peut rendre diagonale en v . Il faut pour cela appliquer une transformation de Van Vleck au hamiltonien de départ H , qui va le transformer en \tilde{H} , appelé aussi hamiltonien effectif de rotation. On pourra ainsi calculer l'énergie de rotation vibration pour chaque état de vibration de la molécule. Ce hamiltonien transformé \tilde{H} va avoir des éléments de matrice diagonaux en K et ℓ ainsi que des éléments non diagonaux

en K et ℓ . Ces derniers seront traités par une méthode de perturbations. L'énergie de rotation-vibration pourra ainsi être obtenue à l'ordre d'approximation voulu grâce à cette suite de transformations.

D'autres effets seront ensuite pris en compte : effet quadrupolaire, interaction spin rotation et effet Stark.

I - HAMILTONIEN DE ROTATION - VIBRATION

1. Expression.

Son expression classique pour une molécule polyatomique semi-rigide fut donnée par WILSON et HOWARD [36 WIL].

DARLING et DENNISON [40 DAR] dérivèrent ensuite son expression quantique, WATSON [68 WAT] a plus récemment reconsidéré le problème pour mettre le hamiltonien sous la forme :

$$(I-1) \quad H = \frac{1}{2} \hbar^2 \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - \Pi_{\alpha}) (J_{\beta} - \Pi_{\beta}) + \frac{1}{2} \sum_r P_r^2 + V(Q_r) + U$$

où * α, β représentent x, y ou z,

* Q_r est la coordonnée normale r

$P_r = -i \hbar \frac{\partial}{\partial Q_r}$ est le moment conjugué de Q_r .

P_r et Q_r peuvent être remplacés par les expressions sans dimension p_r et q_r données par :

$$(I-2) \quad q_r = \frac{1}{\gamma_r} Q_r$$

$$p_r = \frac{P_r}{\frac{1}{\gamma_r} \hbar}$$

$$(I-3) \quad \text{avec } \gamma_r = \frac{2\pi c \omega_r}{\hbar} = \frac{\lambda_r}{\hbar}$$

où ω_r = nombre d'onde du mode normal de vibration r.

* $V(Q_r)$ représente l'énergie potentielle de vibration, que l'on peut développer suivant les puissances de q :

$$(I-4) \quad \frac{V}{\hbar c} = \sum_r \frac{1}{2} \omega_r q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_{rst} \phi_{rst} q_r q_s q_t$$

$$+ \frac{1}{24} \sum_{rstu} \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u + \dots$$

où les ϕ_{rst} sont les constantes de force cubiques
et les ϕ_{rstu} les constantes de force quartiques.

La somme $\frac{1}{2} \sum_r P_r^2 + V(Q_r)$ représente la partie vibrationnelle du hamiltonien. On la notera H_{vib} .

* La partie rotationnelle H_{rot} est donnée par :

$$(I-5) \quad H_{rot} = \frac{1}{2} \hbar^2 \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - \Pi_\alpha) (J_\beta - \Pi_\beta)$$

où J_α est une composante du moment cinétique total de la molécule,
et Π_α une composante du moment cinétique de vibration.

Π_α est défini par la relation (I-6) :

$$(I-6) \quad \Pi_\alpha = \sum_{r,s} \zeta_{r,s}^\alpha Q_r P_s / \hbar = \sum_{r,s} \zeta_{r,s}^\alpha q_r p_s \left(\frac{\omega_s}{\omega_r} \right)^{1/2}$$

où $\zeta_{r,s}^\alpha$ est la constante de Coriolis couplant Q_r et Q_s dans la rotation autour de l'axe α , qui s'exprime en fonction des éléments de la matrice ℓ qui permet le passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées normales [67 OKA].

* $\mu_{\alpha\beta}$ est un élément de la matrice du tenseur (μ), inverse du tenseur (I').

$$(I-7) \quad \mu_{\alpha\beta} = (I'^{-1})_{\alpha\beta}$$

Le tenseur (I') est lié au tenseur moment d'inertie (I) par la relation (I-8) :

$$(I-8) \quad I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{rst} \zeta_{r,t}^\alpha \zeta_{s,t}^\beta Q_r Q_s$$

$I_{\alpha\beta}$ s'exprime en fonction des coordonnées normales suivant la relation (I-9) :

$$(I-9) \quad I_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^e + \sum_r a_r^{\alpha\beta} Q_r + \sum_{r,s} A_{r,s}^{\alpha\beta} Q_r Q_s$$

$$\text{où} \quad a_r^{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial Q_r} \right)_e \quad \text{et} \quad A_{r,s}^{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 I_{\alpha\beta}}{\partial Q_r \partial Q_s} \right)_e$$

sont des constantes dépendant de la structure de la molécule, des masses des atomes composant la molécule et des constantes de force harmoniques.

* L'expression du terme U a été donnée par WATSON [68 WAT] :

$$(I-10) \quad U = - \frac{1}{8} \hbar^2 \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}$$

C'est une fonction des coordonnées normales qui agit comme un terme correctif, dépendant des masses des atomes, à l'expression de l'énergie potentielle.

Ce terme apporte une correction aux constantes de rotation et aux fréquences de vibration de la molécule.

Les ordres de grandeurs de ces corrections sont discutés dans l'annexe I.

De nombreux travaux permettant de relier cette expression théoriques aux observations de spectres de rotation-vibration ont été réalisés par NIELSEN ([51 NIE] , [59 NIE]) et par AMAT et ses collaborateurs ([58 AMA] , [60 HEN] , [60 MAE] , [60 GRE] , [62 GRE] , [65 MAE]).

Des relations entre les coefficients $I_{\alpha\beta}^e$, $\zeta_{r,s}^{\alpha}$, $a_r^{\alpha\beta}$ et $A_{r,s}^{\alpha\beta}$ ont été établies par AMAT et HENRY ([58 AMA] , [60 HEN]) et OKA et MORINO [61 OKA] .

HOUGEN [62 HOU] a classé les fonctions propres du hamiltonien suivant le groupe de symétrie de la molécule. Enfin OKA [67 OKA] a classé les différents termes du hamiltonien suivant leur ordre de grandeur. Nous adopterons cette classification dans cet exposé.

2. Approximation de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide.

L'équation de Schrödinger contenant ce hamiltonien est trop complexe à résoudre. Des approximations sont nécessaires pour le calcul des valeurs propres et des états propres.

On considère que les déplacements des noyaux lors des vibrations sont des mouvements de petite amplitude autour de la configuration d'équilibre. On peut alors négliger la dépendance vibrationnelle des coefficients $I'_{\alpha\beta}$ (qui sont fonctions des coordonnées normales de vibration Q_k).

Les éléments de matrice $\mu_{\alpha\beta}$ deviennent alors $\mu_{\alpha\beta}^e$ (valeurs dans la configuration d'équilibre).

En se plaçant dans le système d'axes principaux de la molécule, les produits d'inertie deviennent nuls et on a :

$$\mu_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} (I_{\alpha\alpha}^e)^{-1} \quad \text{où} \quad \alpha = x, y, z$$

Le hamiltonien de rotation-vibration devient :

$$(I-11) \quad H = \frac{1}{2} \hbar^2 \sum_{\alpha=x,y,z} (J_{\alpha} - \Pi_{\alpha})^2 / I_{\alpha\alpha}^e + \frac{1}{2} \sum_r P_r^2 + V$$

Le moment cinétique de vibration Π_{α} étant petit devant le moment cinétique de rotation J_{α} et l'anharmonicité des vibrations étant négligée en première approximation :

$$(I-12) \quad \begin{aligned} \text{on obtient : } H_{vr}^{\circ} &= \frac{1}{2} \hbar^2 \left(\frac{J_x^2}{I_{xx}^e} + \frac{J_y^2}{I_{yy}^e} + \frac{J_z^2}{I_{zz}^e} \right) + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} P_r^2 \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N-6} \lambda_r Q_r^2 \\ &= H_r^{\circ} + H_v^{\circ} \end{aligned}$$

où H_r° correspond à l'approximation du rotateur rigide,
 H_v° correspond à l'approximation de l'oscillateur harmonique,
 λ_r a été défini dans la relation (I-3).

Les états propres de H_V° et H_R° vont constituer une base d'états dans laquelle seront exprimés et calculés les éléments de matrice des termes d'ordre plus élevé du hamiltonien de rotation-vibration. Nous allons considérer le cas des toupies symétriques, pour lesquelles nous allons exprimer ces états propres et leur symétrie.

II - TOUPIES SYMETRIQUES DE TYPE C_{3V} .

Le chlorure de méthyle CH_3Cl possède un axe de symétrie d'ordre 3 et appartient au groupe des toupies symétriques C_{3V} .

1. Etats propres du hamiltonien de vibration à l'ordre zéro H_V° .

Le hamiltonien de vibration à l'ordre zéro H_V° , défini dans la relation (I-12) se met sous la forme :

$$(II-1) \quad H_V^{\circ} = \sum_{r=1}^{3N-6} \frac{1}{2} (P_r^2 + \lambda_r Q_r^2).$$

Une toupie symétrique de type C_{3V} présente des modes de vibration non dégénérés ainsi que des modes de vibration doublement dégénérés. La relation (II-1) devient :

$$(II-2) \quad H_V^{\circ} = \frac{1}{2} \sum_s (P_s^2 + \lambda_s Q_s^2) + \frac{1}{2} \sum_t [(P_{t_1}^2 + P_{t_2}^2) + \lambda_t (Q_{t_1}^2 + Q_{t_2}^2)]$$

$$= \frac{1}{2} hc [\sum_s \omega_s (p_s^2 + q_s^2) + \sum_t \omega_t (p_{t_1}^2 + p_{t_2}^2 + q_{t_1}^2 + q_{t_2}^2)]$$

où s désigne un mode de vibration non dégénéré,
t désigne un mode de vibration doublement dégénéré.

t_1 et t_2 représentent les 2 composantes de la vibration t.

A l'ordre zéro les énergies de vibration seront les valeurs propres de H_V° . Leur expression sera, en cm^{-1} :

$$(II-3) \quad G_{(v)}^{\circ} = \sum_s \omega_s (v_s + \frac{1}{2}) + \sum_t \omega_t (v_t + 1).$$

Les états propres de H_v° sont choisis simultanément états propres de l'opérateur moment cinétique de vibration L_t défini par la relation (II-4) dans le cas des vibrations doublement dégénérées.

$$(II-4) \quad L_t = (Q_{t_1} P_{t_2} - Q_{t_2} P_{t_1}) = \hbar (q_{t_1} p_{t_2} - q_{t_2} p_{t_1}).$$

Les états propres seront notés : (II-5) $\psi_v^{\circ} = \prod_s |v_s\rangle \prod_t |v_t, \ell_t\rangle$

Ils vérifient les relations suivantes :

$$(II-6) \quad H_v^{\circ} \psi_v^{\circ} = hc G_{(v)}^{\circ} \psi_v^{\circ}$$

$$(II-7) \quad L_t |v_t, \ell_t\rangle = \ell_t |v_t, \ell_t\rangle.$$

Les nombres entiers v sont les nombres quantiques de vibration ; ℓ_t est un nombre entier de même parité que v_t , tel que $-\ell_t \leq v_t \leq \ell_t$.

La dégénérescence d'un état $|v_t, \ell_t\rangle$ est donc $(v_t + 1)$.

2. Etats propres du hamiltonien de rotation à l'ordre zéro H_r° .

Dans le cas des toupies symétriques, le hamiltonien de rotation H_r° , défini dans la relation (I-12), s'exprime sous la forme :

$$(II-8) \quad \frac{H_r^{\circ}}{hc} = A_0 J_z^2 + B_0 (J_x^2 + J_y^2)$$

où * J_x, J_y, J_z représentent les composantes cartésiennes de l'opérateur moment cinétique dans le système d'axes principaux d'inertie.

* z est l'axe de symétrie de la molécule

$$(II-9)* \quad A_0 = \frac{h}{8\pi^2 c I_{zz}^e} \quad \text{et} \quad B_0 = \frac{h}{8\pi^2 c I_{xx}^e} \quad (\text{valeurs exprimées en cm}^{-1})$$

Les états propres de H_r^0 seront notés $|J, k, M\rangle$ où J est le nombre quantique principal (J est un entier ≥ 0), k représente la projection du moment cinétique sur l'axe de symétrie de la molécule et M représente la projection du moment cinétique sur un axe fixe Z de l'espace.

k et M sont des entiers prenant toutes les valeurs comprises entre $-J$ et $+J$ (bornes incluses).

Les états propres $|J, k, M\rangle$ vérifient les relations suivantes :

$$\begin{aligned} J^2 |J, k, M\rangle &= J(J+1) |J, k, M\rangle \\ J_z |J, k, M\rangle &= k |J, k, M\rangle \end{aligned} \quad \text{(II-10)}$$

Les valeurs propres de H_r^0 seront les énergies de rotation à l'ordre zéro. On les note $F^0(J, k) = A_0 k^2 + B_0 (J(J+1) - k^2)$ en cm^{-1} .

En l'absence de champ électrique ou magnétique extérieur, la dégénérescence de l'état $|J, k, M\rangle$ sera donc $(2J+1) \times (2-\delta_{k,0})$. On notera K la valeur absolue de k ($K = |k|$).

A l'ordre zéro, l'énergie de rotation-vibration d'une toupie symétrique sera donnée par la somme $G_{(v)}^0 + F^0(J, k)$. Dans le cas d'un oscillateur non harmonique et d'un rotateur non rigide, des termes supplémentaires apparaîtront dans l'énergie de vibration-rotation, qui seront exprimés suivant les puissances successives des nombres quantiques J , v , k , ℓ . De plus les interactions vibro-rotationnelles permettront la levée des dégénérescences en k et ℓ de certains états.

3. Symétrie des niveaux de vibration-rotation.

Les états propres de rotation-vibration d'une toupie symétrique C_{3v} ont pour symétrie A_1 , A_2 ou E .

Soit (x, y, z) le système d'axes principaux d'inertie de la molécule et soit z l'axe de symétrie d'ordre 3.

Les opérations de symétrie sont les rotations C_3^n d'angle $2\pi/3 \times n$ autour de l'axe z et les symétries par rapport aux plans σ_v contenant l'axe z .

Soit x un axe perpendiculaire à l'axe z appartenant au plan σ_v . Soit y un axe perpendiculaire au plan (x,z) .

Dans un état de vibration doublement dégénéré de symétrie E , les coordonnées normales q_1 et q_2 seront choisies de façon à se comporter comme x et y dans les opérations de symétrie.

Les composantes J_x et J_y du moment cinétique total vont se comporter comme q_1 et q_2 respectivement dans une rotation C_3 et comme q_2 et q_1 respectivement dans une réflexion par rapport aux plans σ_v .

Soit X,Y,Z un système d'axes fixes de l'espace, on définit les opérateurs suivants :

$$\begin{aligned}
 q^\pm &= q_1 \pm i q_2 \\
 p^\pm &= p_1 \pm i p_2 \\
 J^\pm &= J_x \pm i J_y \\
 J'^\pm &= J_X \pm i J_Y
 \end{aligned}
 \tag{II-11}$$

Leur comportement dans les opérations de symétrie est le suivant :

$$\begin{aligned}
 C_3 q^\pm &= \varepsilon^{\mp 1} q^\pm \\
 \sigma_v q^\pm &= q^\mp \\
 C_3 J^\pm &= \varepsilon^{\mp 1} J^\pm \\
 \sigma_v J^\pm &= -J^\mp \\
 C_3 J'^\pm &= J'^\pm \\
 \sigma_v J'^\pm &= J'^\pm
 \end{aligned}
 \tag{II-12}$$

où $\varepsilon = \exp\left(\frac{2\pi i}{3}\right)$

L'expression des fonctions propres de l'oscillateur harmonique en fonction des coordonnées normales montre que la fonction propre $|v,l\rangle$ se transforme comme $(q^\pm)^l$ dans les opérations de symétrie [82 PAP]. On a alors :

$$\begin{aligned}
 C_3 |v,l\rangle &= \varepsilon^{-l} |v,l\rangle \\
 \sigma_v |v,l\rangle &= |v,-l\rangle
 \end{aligned}
 \tag{II-13}$$

Les états propres du rotateur rigide peuvent se mettre sous la forme ([62 HOU]) :

$$(II-14) \quad \begin{aligned} |J, \pm K, \pm |M| \rangle &= N'^{\pm} (J_x \mp i J_y)^K (J_x \pm i J_y)^{|M|} |J, 0, 0 \rangle \\ |J, \pm K, \mp |M| \rangle &= N''^{\pm} (J_x \mp i J_y)^K (J_x \mp i J_y)^{|M|} |J, 0, 0 \rangle \end{aligned}$$

avec $N'^{\pm} \geq 0$ et $N''^{\pm} \geq 0$.

Les fonctions propres $|J, 0, 0 \rangle$ sont proportionnelles aux polynômes de Legendre. De leurs propriétés on déduit :

$$(II-15) \quad \begin{aligned} C_3 |J, 0, 0 \rangle &= |J, 0, 0 \rangle \\ \sigma_v |J, 0, 0 \rangle &= (-1)^J |J, 0, 0 \rangle \end{aligned}$$

Des relations précédentes (II-12), (II-14) et (II-15) on déduit les propriétés suivantes :

$$(II-16) \quad \begin{aligned} C_3 |J, k, M \rangle &= \epsilon^k |J, k, M \rangle \\ \sigma_v |J, k, M \rangle &= (-1)^{J-k} |J, -k, M \rangle \end{aligned}$$

Les relations (II-13) et (II-16) permettent d'écrire :

$$(II-17) \quad \begin{aligned} C_3 |J, k, v, \ell \rangle &= \epsilon^{(k-\ell)} |J, k, v, \ell \rangle \\ \sigma_v |J, k, v, \ell \rangle &= (-1)^{J-k} |J, -k, v, -\ell \rangle \end{aligned}$$

Seuls les états tels que $(k-\ell) = 3n$ (où n est entier) auront la symétrie A. Si $(k-\ell) \neq 3n$, les états correspondants seront de symétrie E.

Lorsque $(k-\ell) = 3n$, on définit les combinaisons linéaires $|+ \rangle$ et $|- \rangle$ suivant la relation (II-18) :

$$(II-18) \quad |\pm \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |J, k, v, \ell \rangle \pm |J, -k, v, -\ell \rangle \}$$

Lorsque J sera pair l'état $|+ \rangle$ aura la symétrie A_1 et l'état $|- \rangle$ la symétrie A_2 . Lorsque J sera impair, $|+ \rangle$ aura la symétrie A_2 et $|- \rangle$ la symétrie A_1 .

Dans le cas particulier où $k=l=0$, la symétrie sera A_1 pour les états de J pair et A_2 pour les états de J impair.

Les interactions rotation-vibration ne mélangeront pas les états de symétrie A_1 et A_2 , ni les états de J différents.

Avant d'exprimer les éléments de matrice du hamiltonien H dans la base des états propres définis précédemment, nous allons classer les différents termes du hamiltonien suivant leurs ordres de grandeur, de façon à pouvoir opérer par approximations successives pour le calcul des énergies de rotation-vibration de la molécule.

III - CLASSIFICATION DES DIFFERENTS TERMES DU HAMILTONIEN H.

L'expression de H exprimée dans la relation (I-1) est rigoureuse. Néanmoins des approximations interviennent lorsqu'on exprime le tenseur (μ) en fonction du tenseur (I') (relation I-7), c'est-à-dire lorsqu'on inverse le tenseur (I').

Les relations (I-8) et (I-9) ainsi que les relations entre les coefficients $I_{\alpha\beta}^e$, $\zeta_{r,s}^\alpha$, $a_r^{\alpha\beta}$ et $A_{r,s}^{\alpha\beta}$ établies dans [58 AMA], [60 HEN] et [61 OKA] permettent d'exprimer $I'_{\alpha\beta}$ sous la forme :

$$(III-1) \quad I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^e + \sum_r a_r^{\alpha\beta} Q_r + \sum_{\xi} \left(\frac{(\sum_r a_r^{\alpha\xi} Q_r) (\sum_r a_r^{\beta\xi} Q_r)}{4 I_{\xi\xi}^e} \right)$$

Dans cette expression le rapport du 2nd terme au premier $\frac{\sum_r a_r^{\alpha\alpha} Q_r}{I_{\alpha\alpha}^e}$ est de l'ordre de grandeur de K où :

$$K = \text{cste de Born-Oppenheimer} = \left(\frac{m}{M} \right)^{1/4} \approx 10^{-1},$$

où m = masse de l'électron,

M = masse d'un noyau.

Cette constante relie les ordres de grandeur de H_{rot} et H_{vib} [27 BOR] :

$$\frac{H_{\text{rot}}}{H_{\text{vib}}} \approx K^2.$$

Cette constante étant $\ll 1$, on peut développer le hamiltonien suivant les puissances de K . On retiendra les termes de vibration jusqu'à l'ordre $K^2 T_v$, où T_v représente l'ordre de grandeur de l'énergie de vibration et les termes de rotation jusqu'à l'ordre $K^4 T_v$.

A cet ordre d'approximation, l'expression de $\mu_{\alpha\beta}$ est donnée par :

$$(III-2) \quad \mu_{\alpha\beta} = (I_{\alpha\alpha}^e \ I_{\beta\beta}^e)^{-1} \left[I_{\alpha\beta}^e - \sum_r a_r^{\alpha\beta} Q_r + 3 \sum_{\xi} \frac{(\sum_r a_r^{\alpha\xi} Q_r)(\sum_r a_r^{\beta\xi} Q_r)}{4 I_{\xi\xi}^e} + o(Q_r^3) \right]$$

Suivant OKA [67 OKA] et MILLS [72 MIL] on peut classer les différents termes du hamiltonien suivant les puissances de K et les réarranger suivant les puissances de l'opérateur moment cinétique J . (voir tableau I).

Ordre de grandeur	Termes de H/hc contenant		
	J^0	J^1	J^2
$K^0 T_v$	$\sum_r \frac{1}{2} \omega_r (p_r^2 + q_r^2)$		
$K^1 T_v$	$\frac{1}{6} \sum_{rst} \phi_{rst} q_r q_s q_t$		
$K^2 T_v$	$\frac{1}{24} \sum_{rstu} \phi_{rstu} q_r q_s q_t q_u + \sum_{\alpha} B_{\alpha}^e [\Pi_{\alpha}^2$	$- 2 \Pi_{\alpha} J_{\alpha}$	$+ J_{\alpha}^2]$
$K^3 T_v$	$\frac{\hbar^2}{2hc} \sum_{\alpha\beta r} \mu_{\alpha\beta}^r q_r [\Pi_{\alpha} \Pi_{\beta}$ + termes anharmoniques quintiques	$-(\Pi_{\alpha} J_{\beta} + \Pi_{\beta} J_{\alpha})$	$+ J_{\alpha} J_{\beta}]$
$K^4 T_v$	$\frac{\hbar^2}{2hc} \sum_{\alpha\beta rs} \mu_{\alpha\beta}^{rs} q_r q_s [\Pi_{\alpha} \Pi_{\beta}$ + termes anharmoniques sextiques	$-(\Pi_{\alpha} J_{\beta} + \Pi_{\beta} J_{\alpha})$	$+ J_{\alpha} J_{\beta}]$

Tableau I

Les coefficients B_{α}^e , $\mu_{\alpha\beta}^r$ et $\mu_{\alpha\beta}^{rs}$ sont définis par les relations suivantes :

$$(III-3) \quad B_{\alpha}^e = \left(\frac{\hbar^2}{2hc} \right) \mu_{\alpha\alpha}^e = \frac{\hbar^2}{2hc I_{\alpha}} = \text{constante de rotation à l'équilibre}$$

où I_{α} représente le moment d'inertie à l'équilibre $I_{\alpha\alpha}^e$.

$$(III-4) \quad \mu_{\alpha\beta}^r = \frac{\partial \mu_{\alpha\beta}^e}{\partial q_r} = - \frac{a_r^{\alpha\beta}}{I_{\alpha} I_{\beta}} \gamma_r^{-1/2}$$

$$(III-5) \quad \mu_{\alpha,\beta}^{r,s} = \frac{\partial^2 \mu_{\alpha\beta}^e}{\partial q_r \partial q_s} = \sum_{\xi} \frac{3(a_r^{\alpha\xi} a_s^{\beta\xi} + a_r^{\beta\xi} a_s^{\alpha\xi})}{4 I_{\alpha} I_{\beta} I_{\xi}} \times (\gamma_r \gamma_s)^{-1/2}$$

Les coefficients apparaissant dans ce développement sont les $a_r^{\alpha\beta}$ et les ζ_{rs}^{α} . Des relations existent entre ces coefficients, qui ne dépendent pas du champ de force. De plus le hamiltonien devant être invariant dans toute opération appartenant au groupe de symétrie de la molécule, certains de ces coefficients deviennent nuls ([58 AMA], [60 HEN]).

Une notation symbolique, due à WATSON permet de repérer les différents termes de cette classification [72 MIL]. On notera $H_{m,n}$ le terme contenant l'expression $(q_r, p_r)^n J_{\alpha}^m$, d'où la correspondance avec le tableau précédent :

Ordre de grandeur	Termes contenant l'opérateur J classés suivant les puissances de J		
	J^0	J^1	J^2
$K^0 T_v$	H_{20}	-	-
$K T_v$	H_{30}	-	-
$K^2 T_v$	H_{40}	H_{21}	H_{02}
$K^3 T_v$	H_{50}	H_{31}	H_{12}
$K^4 T_v$	H_{60}	H_{41}	H_{22}

Tableau II

H_{02} représente l'approximation du rotateur rigide,
 H_{12} et H_{22} les opérateurs de distorsion centrifuge, et
 H_{21} décrit l'interaction de Coriolis entre la rotation et la vibration.
 H_{20} représente l'approximation de l'oscillateur harmonique,
 H_{30} et H_{40} l'anharmonicité des vibrations moléculaires.

Un autre schéma de classification a été proposé par NIELSEN [51 NIE] il est basé sur le paramètre $\epsilon = (B/\omega)^{1/2}$,

où B = valeur moyenne de la cste de rotation,
 ω = valeur moyenne des fréquences de vibration.

La correspondance entre les 2 classifications est donnée dans le tableau suivant :

Opérateur	OKA	NIELSEN
H_{m0}	$K^{m-2} T_v$	$\epsilon^{m-2} T_v$
H_{m2}	$K^{m+2} T_v$	$\epsilon^m T_v$
H_{m1}	$K^m T_v$	$\epsilon^{m-1} T_v$

Dans le cas des molécules semi-rigides, la convergence du développement précédent est assez rapide. Par exemple, la convergence des termes de distorsion centrifuge $H_{m,2}$ ($m = 1, 2, \dots$) est donnée par le

rapport :
$$\frac{H_{m+1,2}}{H_{m,1}} \leq 10^{-1}.$$

IV - OBTENTION DU HAMILTONIEN DE VIBRATION - ROTATION TRANSFORME \tilde{H} .

1. But de cette transformation.

L'approximation de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide est nettement insuffisante. Le calcul des énergies de vibration-rotation nécessite des corrections d'ordre supérieur dues à l'interaction rotation-vibration et aux termes anharmoniques de l'énergie potentielle. Le développement du hamiltonien de rotation-vibration suivant les puissances des coordonnées normales, des moments conjugués et des composantes de l'opérateur moment cinétique défini précédemment et l'utilisation d'une base d'états propres constituée par les états propres du rotateur rigide et de l'oscillateur harmonique permettent de traiter le problème suivant une méthode de perturbations.

On peut utiliser soit la méthode de Rayleigh-Schrödinger, soit la méthode basée sur la transformation de contact de Van-Vleck. Ces deux méthodes sont équivalentes et aboutissent toutes deux à des résultats identiques. Nous développerons ici la méthode basée sur la transformation de Van-Vleck. La méthode de Rayleigh-Schrödinger est décrite dans l'article de revue de MILLS [72 MIL]. De nombreux exemples d'applications y sont donnés.

La matrice du hamiltonien H , écrite dans la base des états propres de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide, présente des éléments non diagonaux en v . Les contributions de ces éléments de matrice sont en général petites dans le cas où les fréquences des modes de vibration ne sont pas trop proches. Dans ce cas, en traitant les contributions comme des perturbations, on supprime les termes non diagonaux en v . On obtient alors un hamiltonien transformé \tilde{H} , appelé aussi hamiltonien effectif de rotation, équivalent au hamiltonien H mais plus simple à manipuler. Dans le cas contraire (c'est-à-dire quand les fréquences des modes de vibration sont trop proches) les méthodes citées précédemment ne sont plus valables. Les types les plus importants de ces résonances accidentelles sont :

a) La résonance de Fermi : dont l'origine est dans les termes anharmoniques cubiques de l'énergie potentielle.

b) La résonance de Coriolis : dont l'origine est dans le terme H_{21} (voir tableaux I et II). Il existe 2 types d'interaction de Coriolis, l'interaction entre 2 modes dégénérés ω_t et ω_t , due à la rotation autour de l'axe de symétrie z, et l'interaction entre un mode non dégénéré ω_s et un mode dégénéré ω_t due à la rotation autour des axes x et y.

Pour le chlorure de méthyle, les 6 modes de vibration (notés ν_1, \dots, ν_6) classés en 3 modes non dégénérés (ν_1, ν_2, ν_3) et en 3 modes dégénérés doublement (ν_4, ν_5, ν_6), peuvent être représentés sur un diagramme des niveaux d'énergie (Fig. 1). Notre étude concerne l'état fondamental ainsi que les 2 états de vibration d'énergies les plus basses $\nu_3 = 1$ et $\nu_6 = 1$. On remarque sur le diagramme des niveaux d'énergie que ces 2 modes sont isolés et n'interagissent donc pas avec d'autres modes de vibration. Les méthodes de perturbation s'appliquent donc dans ce cas.

2. Méthode de la transformation de Van-Vleck.

Le hamiltonien initial H subit une transformation unitaire U qui le transforme en

$$(IV-1) \quad \tilde{H} = U H U^{-1} = \exp(i S) H \exp(-i S) \text{ où } S = \text{opérateur hermitique.}$$

H peut être développé en série convergente suivant les puissances du paramètre d'expansion λ :

$$(IV-2) \quad H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots$$

Dans la représentation des états propres de H_0 , les termes H_1, H_2 ont des éléments non diagonaux.

Une première transformation de contact transforme H en $H^{(1)} = U_1 H U_1^{-1} = \exp(i S_1) H \exp(-i S_1)$. $H^{(1)}$ peut s'écrire :

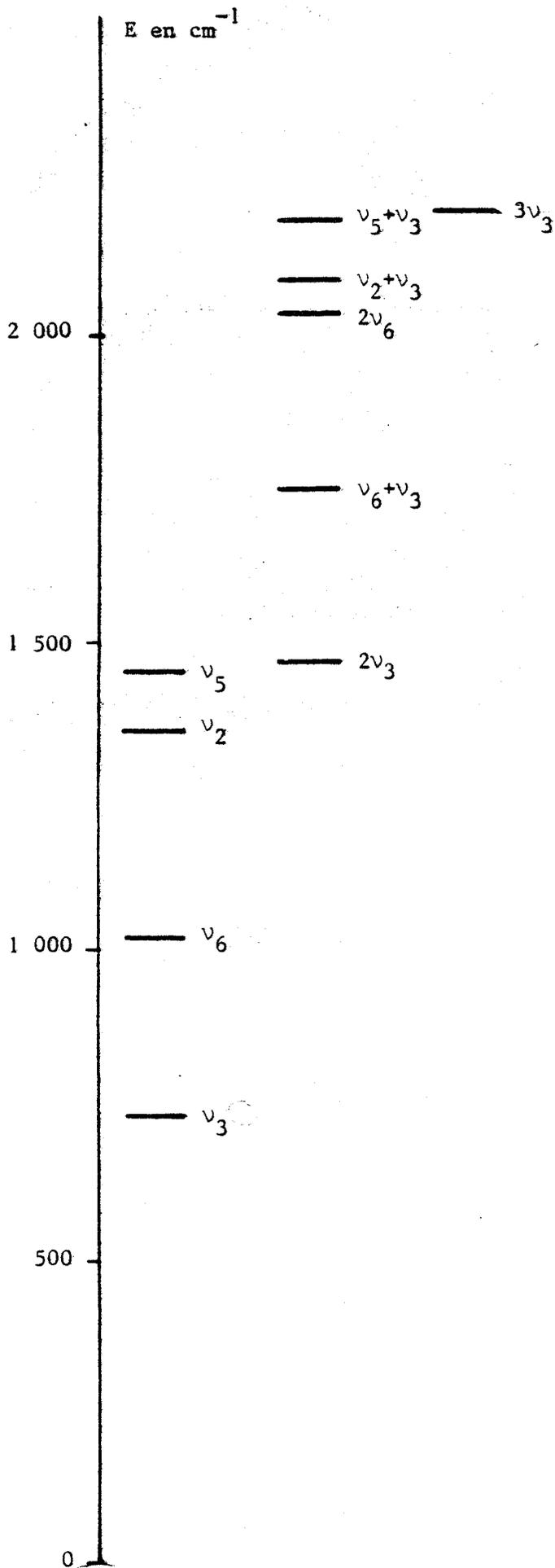


Figure 1 - Niveaux d'énergie de vibration de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$

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

S_1 est choisi de façon à ce que $H_0^{(1)} + \lambda H_1^{(1)}$ soit diagonal dans la base des états propres de $H_0^{(1)}$.

La procédure peut être répétée et une deuxième transformation de contact, caractérisée par l'opérateur S_2 transforme $H^{(1)}$ en $H^{(2)}$ de façon à ce que $H_0^{(2)} + \lambda H_1^{(2)} + \lambda^2 H_2^{(2)}$ soit diagonal.

Cette méthode a été utilisée par AMAT et coll [71 AMA] pour obtenir une expansion du hamiltonien jusqu'au 4ème ordre. On obtient alors une expression polynomiale pour les différents termes d'interaction vibration dont les coefficients sont des fonctions complexes des paramètres moléculaires tels le champ de force moléculaire et des paramètres dérivés (fréquences de vibration, coefficients ζ_{rr}^α , et $a_r^{\alpha\beta}$).

Les termes du hamiltonien transformé \tilde{H} seront notés \tilde{H}_{mn} . Les problèmes généraux liés à la transformation de contact et à la détermination des fonctions de transformation S ont été discutés par PAPOUSEK et ALIEV [82 PAP]. Cette méthode donne des expressions intéressantes des termes \tilde{H}_{mn} dans le cas où la base des états propres de l'oscillateur harmonique est utilisée.

V - EXPRESSION DES TERMES PRINCIPAUX DE \tilde{H} .

Nous allons donner ici les expressions des termes les plus importants du hamiltonien de rotation-vibration \tilde{H} ou hamiltonien effectif.

1. Termes vibrationnels.

La partie vibrationnelle H_v du hamiltonien initial H se met sous la forme $H_v = H_{20} + H_{30} + H_{40}$.

H_{30} présentant des éléments non diagonaux en v , une transformation de contact permet de transformer H_v en $\tilde{H}_v = H_{20} + \tilde{H}_{40}$ dont l'expression est la suivante : [82 PAP]

$$\begin{aligned}
 (V-1) \quad \tilde{H}_V &= \frac{1}{2} \sum_k \omega_k (p_k^2 + q_k^2) + \frac{1}{24} \sum_{k,\ell,m,n} \phi_{k\ell mn} q_k q_\ell q_m q_n \\
 &\quad - \frac{1}{8} \sum_{k,\ell,m,n,r} \phi_{knr} \phi_{k\ell m} \Omega_{k\ell m}^{-1} [2\omega_k \omega_\ell \omega_m q_n q_r p_\ell p_m \\
 &\quad + \omega_k (\omega_\ell^2 + \omega_m^2 - \omega_k^2) q_\ell q_m q_n q_r] + \sum_\alpha B_\alpha \Pi_\alpha^2
 \end{aligned}$$

$$\text{où } \Omega_{k\ell m} = (\omega_k + \omega_\ell + \omega_m)(-\omega_k + \omega_\ell + \omega_m)(\omega_k - \omega_\ell + \omega_m)(\omega_k + \omega_\ell - \omega_m). \quad (V-2)$$

Les éléments diagonaux de \tilde{H}_V donnent l'expression de l'énergie de vibration contenant la contribution anharmonique. Le traitement précédent n'est pas valable si $\omega_\ell \approx \omega_m + \omega_n$ (résonance de Fermi).

2. Termes d'interaction vibration-rotation quartiques

Ils proviennent du traitement de la partie du hamiltonien H initial notée H_{vr} et correspondant au terme suivant :

$$H_{vr} = H_{20} + H_{02} + H_{30} + H_{12} + H_{21} + H_{22}.$$

On en déduit le terme d'interaction \tilde{H}_{22} dont la partie diagonale en v a pour expression [82 PAP] :

$$\begin{aligned}
 (V-3) \quad \tilde{H}_{22} \text{ diag} &= \sum_{\alpha\beta} B_\alpha B_\beta J_\alpha J_\beta \sum_{k,\ell} \omega_k^{-1} \left[\frac{3}{8} \sum_\gamma (a_k^{\alpha\gamma} a_\ell^{\beta\gamma} + a_\ell^{\alpha\gamma} a_k^{\beta\gamma}) I_{\gamma\gamma}^{-1} \right. \\
 &\quad + \Pi \left(\frac{c}{h} \right)^{1/2} \sum_m k_{k\ell m} a_m^{\alpha\beta} \omega_k \omega_m^{-3/2} \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_m^* (\zeta_{km}^\alpha \zeta_{\ell m}^\beta + \zeta_{\ell m}^\alpha \zeta_{km}^\beta) (3\omega_k^2 + \omega_m^2)(\omega_k^2 - \omega_m^2)^{-1} \right] \\
 &\quad (q_k q_\ell + p_k p_\ell)
 \end{aligned}$$

Ce terme décrit la dépendance vibrationnelle des constantes de rotation ainsi que le dédoublement de type ℓ .

3. Termes de distorsion centrifuge (quartiques et sextiques).

Ce sont les termes de degré 4 et 6 respectivement suivant les composantes du moment cinétique total. Ils sont notés \tilde{H}_{04} et \tilde{H}_{06} respectivement. Le hamiltonien de rotation réduit \tilde{H}_{rot} s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 (V-4) \quad \tilde{H}_{rot} &= H_{02} + \tilde{H}_{04} + \tilde{H}_{06} \\
 &= \sum_{\alpha} \tilde{B}_{\alpha} J_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} \tilde{T}_{\alpha\alpha} J_{\alpha}^4 + \sum_{\alpha \neq \beta} \tilde{T}_{\alpha\beta} (J_{\alpha}^2 J_{\beta}^2 + J_{\beta}^2 J_{\alpha}^2) \\
 &\quad + \sum_{\alpha} \tilde{\phi}_{\alpha\alpha\alpha} J_{\alpha}^6 + \sum_{\alpha \neq \beta} \tilde{\phi}_{\alpha\alpha\beta} (J_{\alpha}^4 J_{\beta}^2 + J_{\beta}^2 J_{\alpha}^4) + \tilde{\phi}_{xyz} (J_x^2 J_y^2 J_z^2 + J_z^2 J_y^2 J_x^2)
 \end{aligned}$$

Les expressions des paramètres \tilde{B} , \tilde{T} et $\tilde{\phi}$ en fonction des paramètres moléculaires sont données dans [82 PAP] et [76 ALI].

4. Interaction de Coriolis.

Elle se présente dans les états de vibration doublement dégénérés des toupies symétriques. Une contribution du 1er ordre apparaît dans les termes du type H_{21} .

La dépendance rotationnelle est donnée par le terme \tilde{H}_{23} dont l'expression générale est donnée dans [79 ALI] :

$$(V-5) \quad \tilde{H}_{23} = \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{kl} Y_{kl}^{\alpha\beta\gamma} q_k p_l J_{\alpha} J_{\beta} J_{\gamma}$$

où les coefficients Y sont des fonctions des paramètres moléculaires tabulées dans [79 ALI] , [82 PAP].

Les éléments diagonaux de ces différents termes exprimés dans la base des états propres du rotateur rigide et de l'oscillateur harmonique vont donner des contributions à l'énergie de rotation-vibration. De plus, l'existence de termes non diagonaux en k et l va donner des termes correctifs à l'expression précédente, provoquant soit des déplacements de niveaux soit des dédoublements.

VI - TERMES DIAGONAUX DU HAMILTONIEN EFFECTIF DE ROTATION \tilde{H} .

1. Energie de vibration.

Elle est donnée par les termes diagonaux de $H_{20} + \tilde{H}_{40}$ et se met sous la forme :

$$\begin{aligned}
 \text{(VI-1)} \quad G(v, l) = & \sum_s \omega_s (v_s + \frac{1}{2}) + \sum_t \omega_t (v_t + 1) + \sum_{s \gg s'} x_{ss'} (v_s + \frac{1}{2})(v_{s'} + \frac{1}{2}) \\
 & + \sum_{s, t} x_{st} (v_s + \frac{1}{2})(v_t + 1) + \sum_{t \gg t'} x_{tt'} (v_t + 1)(v_{t'} + 1) \\
 & + \sum_{t \gg t'} g_{tt'} l_t l_{t'}
 \end{aligned}$$

où s désigne un mode de vibration non dégénéré,
et t désigne un mode de vibration doublement dégénéré.

L'expression des coefficients $x_{rr'}$, et $g_{tt'}$, en fonction des paramètres moléculaires a été donnée par MILLS [72 MIL] .

2. Energie de rotation.

Elle est donnée par les éléments diagonaux du hamiltonien de rotation $H_{rot} = H_{02} + \tilde{H}_{04} + \tilde{H}_{06}$, et la dépendance vibrationnelle des constantes de rotation et de distorsion centrifuge est donnée par les éléments diagonaux de $\tilde{H}_{22} + \tilde{H}_{24} + \dots$. Son expression peut être déterminée facilement suivant la méthode utilisée par WATSON [77 WAT] . H_{rot} doit être invariant dans les opérations de symétrie du groupe de symétrie moléculaire (il doit appartenir à l'espèce totalement symétrique du groupe de symétrie moléculaire). \tilde{H}_{on} se comporte comme J^n dans ces opérations de symétrie. Le nombre de termes non nuls dans \tilde{H}_{on} sera égal au nombre de fois que l'espèce totalement symétrique est contenue dans la représentation de J^n . Les représentations des parties symétriques de J^n ($n = 2, 4, 6$) dans le groupe O_3 des

rotation réflexions sont données dans [67 HER]. Les groupes de symétries des toupies symétriques sont des sous-groupes de $D_{\infty h}$. Les corrélations entre les espèces de O_3 et de $D_{\infty h}$ sont données dans [67 HER]. Elles permettent de déduire la représentation de J^n suivant les espèces de symétries de $D_{\infty h}$. On obtient :

$$\begin{aligned}
 (VI-2) \quad [\Gamma(J^2)]_{\text{sym}} &= 2 \Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g \\
 [\Gamma(J^4)]_{\text{sym}} &= 3 \Sigma_g^+ + 2\Pi_g + 2\Delta_g + \phi_g + \Gamma_g \\
 [\Gamma(J^6)]_{\text{sym}} &= 4 \Sigma_g^+ + 3\Pi_g + 3\Delta_g + 2\phi_g + 2\Gamma_g + H_g + I_g.
 \end{aligned}$$

L'espèce Σ_g^+ correspond toujours aux espèces totalement symétriques des sous-groupes de $D_{\infty h}$. Les termes Σ_g^+ dans H_{rot} invariants dans toute rotation autour de l'axe Oz sont J^2 et J_z , ainsi que tout produit de ces 2 opérateurs.

Les termes différents de Σ_g^+ et qui sont corrélés avec des espèces totalement symétriques d'un sous-groupe de $D_{\infty h}$ donnent des éléments de matrice non diagonaux en k, qui peuvent provoquer soit des dédoublements soit des déplacements des niveaux d'énergie. Dans l'approximation sextique, H_{rot} contiendra donc 2 termes de degré 2, 3 termes de degré 4, et 4 termes de degré 6.

L'expression de l'énergie de rotation est alors :

$$\begin{aligned}
 (VI-3) \quad E_{\text{rot}} &= B_x J(J+1) + (B_z - B_x)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK} J(J+1)K^2 \\
 &\quad - D_K K^4 + H_J J^3(J+1)^3 + H_{JK} J^2(J+1)K^2 + H_{KJ} J(J+1)K^4 \\
 &\quad + H_K K^6 + \dots
 \end{aligned}$$

Les termes non diagonaux en K sont discutés ultérieurement.

L'expression des termes sextiques de distorsion centrifuge en fonction des paramètres moléculaires est donnée dans [76 ALI] et [76 GEO].

La dépendance vibrationnelle des constantes de rotation et de distorsion centrifuge, si on se limite aux éléments diagonaux de \tilde{H}_{22} , est donnée par des relations du type :

$$(VI-4) \quad B_{\beta}^v = B_{\beta}^e - \sum_s \alpha_s^{\beta} (v_s + \frac{1}{2}) - \sum_t \alpha_t^{\beta} (v_t + 1)$$

où $\beta = x, z$.

Les expressions des coefficients α_t^{β} en fonction des paramètres moléculaires sont données dans [72 MIL].

3. Interaction de Coriolis.

Le terme H_{21} connecte les états v_k et v_l (ainsi que $n v_k$ et $n v_l$) quand $\omega_k \approx \omega_l$. Entre deux modes dégénérés ω_t et ω_t' , cette interaction est due à la rotation autour de l'axe z de symétrie de la molécule. Si $\omega_t = \omega_t'$, elle contribue au 1er ordre à l'expression de l'énergie de rotation-vibration sous la forme :

$$(VI-5) \quad E_c = - 2 B_z \zeta_t^z l_t k \quad (\text{où } \zeta_t^z = \zeta_{t_1 t_2}^z)$$

dans l'état de vibration $|v_t, l_t\rangle$.

La dépendance rotationnelle de ce terme est donné par les éléments diagonaux de \tilde{H}_{23} . Elle est du type :

$$(VI-6) \quad (\eta_{tJ} J(J+1) + \eta_{tK} K^2) l_t K$$

où les coefficients η_{tJ} et η_{tK} sont de la forme :

$$(VI-7) \quad \eta_{tJ} = Y_{tatb}^{xzx} + 2 Y_{tatb}^{xxz}$$

$$\eta_{tK} = Y_{tatb}^{zzz} + \eta_{tJ}$$

Les coefficients $Y_{tatb}^{\alpha\beta\gamma}$ sont tabulés dans [79 ALI] en fonction des paramètres moléculaires.

La contribution de l'interaction de Coriolis dans un état de vibration doublement dégénéré v_t est donc du type :

$$(VI-8) \quad [-2 A \zeta_{t_1 t_2}^z + \eta_{tJ} J(J+1) + \eta_{tK} K^2] \lambda_t K$$

pour CH_3Cl .

Les coefficients η_{tJ} et η_{tK} sont du même ordre de grandeur que les constantes quartiques de distorsion centrifuge D_J , D_{JK} et D_K .

La dépendance vibrationnelle de $A \zeta_{t_1 t_2}^z$ est donnée par une relation du type (VI-4). Son expression est donnée dans [72 MIL]. ζ_{t_1, t_2}^z sera simplement noté ζ dans la suite de l'exposé.

4. Règles de sélection.

Une transition entre 2 états de rotation-vibration $|\psi\rangle$ et $|\psi'\rangle$ est possible si l'élément de matrice $\langle \psi | \mu_z | \psi' \rangle$ est non nul (μ_z représente la projection du moment dipolaire $\vec{\mu}$ sur un axe fixe Z de l'espace).

Cet élément de matrice diffère de 0 si le produit direct des représentations de ψ et ψ' $\Gamma(\psi) \times \Gamma(\psi')$ contient la représentation $\Gamma(\mu_z)$ dans le groupe de symétrie de la molécule.

Pour les transitions de rotation pure les règles de sélection sont $\Delta J = \pm 1$, $\Delta k = 0$ et $\Delta \ell = 0$ dans un état de vibration doublement dégénéré. Les transitions de rotation-vibration correspondent à $v = 1$. Dans le cas d'une transition de l'état fondamental vers un état de vibration non dégénéré (bande parallèle) les règles de sélection sont $\Delta k = 0$: $\Delta J = \pm 1$ pour $k = 0$; et $\Delta J = 0, \pm 1$ pour $k \neq 0$.

Dans le cas de transitions vers un état de vibration doublement dégénéré ces règles deviennent $\Delta \ell = \Delta k = \pm 1$, $\Delta J = 0, 1$ (bandes perpendiculaires).

Dans les spectres infrarouges les transitions correspondant à $\Delta J = 0, +1, -1$ sont notés respectivement Q, R, P. Les règles de sélection sur k sont notées de la même façon. Une transition sera repérée par son symbole $(\Delta k)(\Delta J)_K(J)$. Dans le cas des spectres de rotation pure, dans un état de vibration doublement dégénéré, il faut signaler la possibilité de transition entre les 2 composantes du doublet- ℓ correspondant à la règle de sélection $\Delta k = \Delta \ell = \pm 2$, $\Delta J = 0$. Ces règles de sélection ne sont qu'approchées (sauf pour J) et décrivent les transitions les plus intenses du spectre. Quand on prend en compte des effets d'ordre supérieur tels le mélange des états de rotation-vibration du aux interactions entre la rotation et la vibration, la dépendance anharmonique de μ en fonction des coordonnées normales, d'autres transitions sont alors possibles, d'intensité moindre en général.

VII - TERMES NON DIAGONAUX EN ℓ_t ET k DU HAMILTONIEN EFFECTIF
DE ROTATION \tilde{H} .

Hormis les termes diagonaux définis précédemment, le hamiltonien transformé \tilde{H} présente des termes non diagonaux en k et ℓ dans la base $|J, k\rangle |v_t, \ell_t\rangle$. L'expression de l'énergie de vibration-rotation donnée dans le paragraphe précédent est donc incomplète.

Ces termes sont liés aux résonances rotationnelles de type ℓ (ou dédoublement ℓ) et aux résonances rotationnelles de type K (ou dédoublement K).

Les toupies symétriques dans un état de vibration dégénéré peuvent présenter 3 types de résonances rotationnelles de type ℓ , auxquels correspondent 3 constantes de dédoublement ℓ . Les différences entre ces 3 types de résonances sont dues aux règles de sélection en k et ℓ_t différentes permettant d'obtenir des éléments non diagonaux non nuls : [70 CART]

- a) $\Delta\ell_t = \pm 2$, $\Delta k = \pm 2$: interaction de type q_t^+
- b) $\Delta\ell_t = \pm 2$, $\Delta k = \mp 2$: interaction de type q_t^-
- c) $\Delta\ell_t = \pm 2$, $\Delta k = \mp 1$: interaction de type r_t .

Ces termes proviennent de l'opérateur \tilde{H}_{22} . Les règles de sélection donnant les éléments de matrice non nuls sont donnés par la règle d'AMAT [71 AMA] :

$$(VII-1) \quad -\Delta k + \sum_t \eta_t \Delta\ell_t = p N$$

où N est l'ordre de l'axe de symétrie de la molécule ($N = 3$ pour les toupies C_{3v}),
 p est un entier et η_t vaut 1 pour les espèces E_1 (ou E) et 2 pour les espèces E_2 .

Dans le cas des toupies symétriques de type C_{3v} , cette règle devient :

$$(VII-2) \quad -\Delta k + \sum_t \Delta\ell_t = 3p.$$

On en déduit que seules les interactions de type q_t^+ ou r_t^+ ont lieu dans ce cas car leurs règles de sélections en k et l_t obéissent à la relation (VII-2). Dans ce cas, la constante q_t^+ est notée simplement q_t . La constante r_t est souvent notée q_{12} .

L'interaction de type q_t^- se produit pour les molécules dont l'axe de symétrie est d'ordre pair (axe d'ordre 2 ou 4 par exemple) dans les états de vibration de symétrie E_m tels que $m = n-2/2$ (par exemple E pour le groupe D_{2h} , $E_{g,u}$ pour le groupe D_{4h} ...). Cet effet a peu été étudié compte tenu du fait que peu de molécules appartiennent à ces groupes de symétrie.

L'effet des interactions de type q_t^+ et r_t sera étudié dans le paragraphe suivant pour une molécule symétrique de type C_{3v} dans un état de vibration dégénéré $v_t = 1$, ce qui est le cas de CH_3Cl dans l'état $v_6 = 1$.

Les résonances rotationnelles de type K sont dues à des termes non diagonaux du type $\langle k | \hat{H} | k \pm 3 \rangle$ pour les molécules ayant un axe de symétrie d'ordre 3 et $\langle k | \hat{H} | k \pm 4 \rangle$ pour les molécules ayant un axe de symétrie d'ordre 4. Dans ce dernier cas, un dédoublement de type K affectera les niveaux tels que $k = \pm 2$ [60 AMA]. Cet effet sera discuté au paragraphe IX.

VIII - RESONANCES ROTATIONNELLES DE TYPE l .

1. Interaction de type q_t .

L'élément de matrice non nul responsable de cette interaction est du type :

$$(VIII-1) \quad \langle l_t, k | \hat{H}_{2,2} | l_t \pm 2, k \pm 2 \rangle = -\frac{q_t}{4} \{ [J(J+1) - K(K \pm 1)] \times [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)] \\ \times (v_t \pm l_t \pm 2)(v_t \mp l_t) \}^{1/2}$$

où q_t est la constante de dédoublement - l suivant la définition de OKA [67 OKA], plus grande d'un facteur 4 que celle définie par AMAT et coll [71 AMA].

Cette interaction sera traitée par un calcul de perturbations au 2ème ordre sauf dans le cas où $k\ell_t = +1$, où une diagonalisation directe est nécessaire. Nous traiterons le cas particulier où $v_t = 1$, car notre étude de CH_3Cl se limite à l'état de vibration dégénéré $v_6 = 1$.

a) Cas particulier où $k \times \ell_t = +1$.

Nous avons une interaction entre les niveaux $k = \ell_t = -1$ et $k = \ell_t = +1$. L'élément de matrice $\langle -1, -1 | \hat{H}_{22} | 1, 1 \rangle$ est alors donné par la relation :

$$(VIII-2) \quad \langle -1, -1 | \hat{H}_{22} | +1, +1 \rangle = -\frac{q_t}{4} J(J+1)(v_t+1)$$

La matrice de \hat{H} dans ce sous-espace particulier s'écrit :

$$\begin{pmatrix} E_0 & -\frac{q_t}{4} J(J+1)(v_t+1) \\ -\frac{q_t}{4} J(J+1)(v_t+1) & E_0 \end{pmatrix} \quad \text{où } E_0 \text{ représente les termes diagonaux de } \hat{H}.$$

Les valeurs propres de cette matrice sont $E = E_0 + E_1$ où :

$$(VIII-3) \quad E_1 = \pm \frac{q_t}{4} J(J+1)(v_t+1) = \pm \frac{q_t}{2} J(J+1) \text{ dans le cas où } v_t = 1.$$

Cette interaction lève la dégénérescence du niveau $k.\ell_t = +1$, de symétrie A , qui se dédouble (dédoublément ℓ) en 2 niveaux de symétrie A_1 et A_2 .

Le signe de q_t est obtenu en utilisant la convention de phase de HOUGEN [62 HOU] pour les états propres de H_r^0 et la convention de phase de CARTWRIGHT et MILLS [70 CAR], concernant la symétrie des deux composantes du doublet- ℓ ; lorsque $v_t = 1$, le niveau $k\ell_t = +1$ se dédouble en 2 niveaux de symétrie A_1 et A_2 suivant le schéma ci-dessous, lorsque q_t a une valeur positive :



L'expression de q_t a d'abord été donnée par [60 GRE] puis le problème a été reconsidéré par OKA [67 OKA]. Plus récemment WATSON [83 WAT] a exprimé q_t en tenant compte des termes d'ordre supérieur dans le cas de molécules linéaires.

b) Cas où $k \ell_t \neq 1$.

Suivant un calcul de perturbations au 2ème ordre, la correction E_1 apportée à E_0 a pour expression :

$$(VIII-4) \quad E_1 = \frac{|\langle \ell_t, k | \hat{H}_{22} | \ell_t + 2, k + 2 \rangle|^2}{E_{J, k, \ell_t} - E_{J, k + 2, \ell_t + 2}} + \frac{|\langle \ell_t, k | \hat{H}_{22} | \ell_t - 2, k - 2 \rangle|^2}{E_{J, k, \ell_t} - E_{J, k - 2, \ell_t - 2}}$$

Lorsque $v_t = 1$ (ce qui est le cas de CH_3Cl dans l'état de vibration $v_6 = 1$ que nous étudierons), ℓ_t ne peut prendre que les valeurs ± 1 , donc seul l'un des 2 termes de l'expression précédente est non nul, si $\ell_t = +1$ alors

$$(VIII-5) \quad E_{J, k, 1} - E_{J, k - 2, -1} = 4(A_v - B_v - A_v \zeta)(K - 1)$$

et

$$(VIII-6) \quad E_1 = \frac{q_t^2}{16} \frac{[J(J+1) - K(K-1)][J(J+1) - (K-1)(K-2)]}{(A_v - B_v - A_v \zeta)(K-1)}$$

Un calcul analogue peut être fait dans le cas où $\ell_t = -1$.

Ces calculs ne sont valables qu'en l'absence de dégénérescences rotationnelles, c'est-à-dire lorsque :

$$(VIII-7) \quad |E_{J, k} - E_{J, k \pm 2}| \gg |\langle k, \ell_t | \hat{H}_{22} | k \pm 2, \ell_t \pm 2 \rangle|$$

Dans le cas de CH_3Cl , dans l'état $v_6 = 1$, nous avons $A_v - B_v - A_v \zeta \approx 104\,292$ MHz et $|q_t| \approx 14.56$ MHz. Dans ce cas, la relation (VIII-7) cesse d'être valable pour des valeurs de J de l'ordre de 170 quand $K = 2$. Cette valeur est nettement supérieure aux valeurs de J correspondant aux transitions mesurées.

La relation (VIII-7) n'est pas satisfaite dans le cas où $k.l_t = +1$ d'où la nécessité d'une diagonalisation directe.

Donc dans les cas où $k.l_t \neq 1$ les niveaux d'énergie sont simplement déplacés d'une quantité E_1 ayant pour expression :

$$(VIII-8) E_1 = \frac{q_t^2 [J(J+1) - K.l_t(K.l_t - 1)] [J(J+1) - (K.l_t - 1)(K.l_t - 2)]}{16 (A_v - B_v - A_v \zeta) (K.l_t - 1)}$$

2. Interaction de type r_t .

L'élément de matrice responsable de cette interaction est :

$$(VIII-9) \langle l_t, k | \hat{H}_{2,2} | l_t \pm 2, k \mp 1 \rangle = q_{12} (2K \mp 1) \{ [J(J+1) - K(K \mp 1)] \\ \times (v_t \pm l_t + 2)(v_t \mp l_t) \}^{1/2}$$

Un calcul de perturbation au 2ème ordre montre que ce terme apporte une correction E_1' à l'énergie dont l'expression est la suivante :

$$(VIII-10) E_1' = \frac{4 q_{12}^2 (2 k l_t + 1) [J(J+1) - k l_t (k l_t + 1)]}{(A_v - B_v + 2 A_v \zeta)}$$

IX - RESONANCES ROTATIONNELLES DE TYPE K.

Nous traiterons ici uniquement du cas des toupies symétriques dont la symétrie est du type C_{3v} . Les termes responsables de cette interaction, mis en évidence par AMAT et HENRY [60 AMA], sont du type $\langle k | \hat{H} | k \pm 3 \rangle$, dus à la présence dans \hat{H} du terme : [77 HEL] :

$$(IX-1) \hat{H}' = \left(\frac{\hbar^4}{4} \tau_{xxxx} \right) \{ (J_+^3 + J_-^3) J_z + J_z (J_+^3 + J_-^3) \}$$

où τ_{xxxx} = cste de distorsion centrifuge,
 J_z, J_+, J_- = opérateurs moment cinétique.

Cette interaction mélange légèrement les états $|J, k\rangle$ et $|J, k\pm 3\rangle$. En l'absence de ce terme, les niveaux rotationnels sont doublement dégénérés quand $k \neq 0$. L'existence de ce terme provoque un déplacement des niveaux tels que $K \neq 3n$ (niveaux de symétrie E) et dédouble les niveaux tels que $K = 3n$ en 2 composantes de symétrie A_1 et A_2 respectivement.

Les corrections à l'énergie de vibration-rotation apportées par ce terme sont données par [60 AMA]. Leur calcul nécessite le calcul préalable de la constante τ_{xxxz} . Ce dernier est détaillé dans l'annexe II.

Il donne pour τ_{xxxz} la valeur $\tau_{xxxz} = -0.317$ kHz.

La contribution à l'énergie de vibration-rotation des termes en $\langle k|k\pm 3\rangle$ est alors négligeable aux fréquences étudiées. Elle est de l'ordre de quelques kHz pour des valeurs de $J \approx 50$.

Il faut noter en outre que l'existence de ces termes permet la possibilité de transitions "interdites" correspondant à la règle de sélection $\Delta J = 0$, $\Delta K = \pm 3$, observées sur PH_3 et PD_3 [77 HEL], AsH_3 [72 MAK] et NH_3 [76 CAU], [84 URB]. Une revue du problème des transitions interdites a été effectuée par OKA [76 OKA].

X - INTERACTION QUADRUPOLAIRE ELECTRIQUE

Le noyau de l'atome de chlore possède un spin $I = 3/2$ et son moment quadrupolaire électrique est alors non nul. La distribution des charges électriques autour du noyau n'est plus sphérique et il en résulte une interaction entre le moment quadrupolaire du noyau et le gradient du champ électrique autour du noyau. En l'absence de champs extérieurs, le spin nucléaire \vec{I} est couplé au moment cinétique de rotation \vec{J} . Le moment cinétique total est alors $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$.

F est alors un bon nombre quantique, qui prend les valeurs allant de $|I-J|$ à $I+J$. Chaque niveau d'énergie se subdivise donc ici en 4 niveaux.

L'expression de la correction quadrupolaire à l'énergie se calcule en exprimant l'énergie d'interaction entre le noyau et le champ électrique

électronique. Ce calcul peut se faire soit par une voie classique en traitant le développement multipolaire du hamiltonien d'interaction [70 GOR] soit en utilisant le formalisme des opérateurs tensoriels irréductibles (O.T.I.) [79 WER] .

Les éléments de matrice de H_Q dans la base couplée $|J,k,I,F\rangle$ ont été calculés par BENZ et coll [66 BEN] . L'influence de la distorsion centrifuge et de l'interaction rotation-vibration sur la correction quadrupolaire a été considérée par [72 HOU] . et récemment réexaminée par [84 ALI] dans un cadre plus général. On montre qu'en employant des méthodes analogues à celles permettant le calcul des corrections à l'énergie de rotation-vibration (transformations de contact successives jusqu'à l'obtention de l'ordre d'approximation recherché) on obtient une dépendance en J et k et en v et λ des corrections à l'énergie quadrupolaire similaire à la dépendance des corrections à l'énergie de rotation-vibration. On obtient alors :

$$(X-1) \quad E_Q = \left\{ eqQ_0 \left(\frac{3 K^2}{J(J+1)} - 1 \right) + \chi_J J^2(J+1)^2 + \chi_{JK} J(J+1)K^2 + \chi_K K^4 \right\} \times Y(I,J,F)$$

si l'on tient compte de la distorsion centrifuge uniquement [84 ALI] :

- eqQ_0 est la constante de couplage quadrupolaire,

- $Y(I,J,F)$ est la fonction de CASIMIR définie par :

$$Y(I,J,F) = \frac{3/4 [C(C+1) - I(I+1) J(J+1)]}{2I (2I-1) (2J-1) (2J+3)}$$

avec $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$.

- χ_J , χ_{JK} et χ_K décrivent les effets de la distorsion centrifuge sur l'interaction quadrupolaire.

De même, dans les états dégénérés de vibration, on peut définir une correction analogue aux termes en η_J et η_K dans l'énergie de rotation-vibration et pour les états tels que $k \lambda_t = +1$ une correction similaire à la correction de dédoublement λ .

Les règles de sélection sur F sont $\Delta F = 0, \pm 1$.

Les intensités relatives des composantes hyperfines sont tabulées dans [55 TOW] ou [70 GOR]. Dans la plupart des cas, les composantes telles que $\Delta F = \Delta J$ sont les plus intenses et donc les plus facilement détectables.

XI - INTERACTION SPIN ROTATION.

C'est l'interaction entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ associé à un spin nucléaire \vec{I} et le champ magnétique \vec{H} créé par la rotation moléculaire. Cette interaction étant faible, J sera considéré comme un bon nombre quantique. De plus la rotation moléculaire étant plus rapide que la précession du spin \vec{I} , le champ magnétique effectif sera :

$$(XI-1) \quad \vec{H}_{\text{eff}} = \langle H_J \rangle \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|} = \langle H_J \rangle \frac{\vec{J}}{[J(J+1)]^{1/2}} \quad [70 GOR].$$

Le hamiltonien classique d'interaction a pour expression :

$$(XI-2) \quad H_M = - \vec{\mu} \cdot \vec{H}_{\text{eff}} \quad \text{où} \quad \vec{\mu} = g_I \beta_I \vec{I} \quad (XI-3) \quad \text{avec} \quad g_I = \text{facteur gyromagnétique ;}$$

$\beta_I = \text{magnéton nucléaire de Bohr.}$

Dans une toupie symétrique, les axes principaux magnétiques sont confondus avec les axes principaux d'inertie (x,y,z). De plus le champ \vec{H} étant produit par la rotation moléculaire, on peut considérer que les composantes de \vec{H} seront proportionnelles aux composantes du moment cinétique de rotation \vec{J} , on aboutit alors à l'expression de H_M suivante [70 GOR] :

$$(XI-4) \quad H_M = C_{J,K} \vec{I} \cdot \vec{J} \quad \text{avec}$$

$$(XI-5) \quad C_{J,K} = \frac{1}{J(J+1)} \sum_{g=x,y,z} C_{gg} \langle J,K | J_g^2 | J,K \rangle$$

$$\text{où} \quad C_{gg} = - g_I \beta_I H_{gg}$$

La convention de signe utilisée est celle utilisée par [74 FLY]. Les constantes C_{gg} sont indépendantes de l'état de rotation : ce sont les éléments principaux du tenseur "spin-rotation".

En l'absence de champs extérieurs, \vec{I} et \vec{J} sont couplés et en posant $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$, on obtient la correction de spin-rotation au 1er ordre :

$$(XI-6) \quad E_M = \frac{C_{J,K}}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]$$

Dans une toupie symétrique on a $C_{xx} = C_{yy} = C_N$ et en posant $C_{zz} = C_K$, on obtient :

$$(XI-7) \quad C_{J,K} = C_N + (C_N - C_K) \frac{K^2}{J(J+1)}$$

En présence d'un champ électrique \vec{E} extérieur, \vec{J} et \vec{I} peuvent être découplés et alors $\vec{I} \cdot \vec{J} = I_z \cdot J_z$ (la rotation moléculaire étant plus rapide que la précession du spin \vec{I} , la valeur moyenne des composantes $\perp \vec{J}$ est nulle). L'énergie de correction E_M s'exprime alors suivant :

$$(XI-8) \quad E_M = C_{J,K} M_I M_J$$

Il sera tenu compte de cette interaction dans l'analyse du spectre de CH_3F lors de l'étalonnage du résonateur.

Par contre, pour CH_3Cl cette interaction sera considérée comme négligeable.

Les valeurs de $C_N = - 2.70$ kHz et $C_K = - 7.0$ kHz [77 DUB] donnent lieu à des corrections de quelques kHz (2 à 4) sur les fréquences des transitions étudiées, corrections inférieures aux précisions des mesures effectuées.

XII - EFFET STARK.

L'effet Stark en présence d'un quadrupolaire nucléaire dans les toupies symétriques fut traité par LOW et TOWNES [49 LOW] puis par BUCKINGHAM et STEPHENS [63 BUC]. Ces auteurs ont tenu compte dans le calcul de perturbations, dans le cas de quadrupoles élevés, des termes croisés $H_Q \times H_S$.

Le hamiltonien total H_T peut s'écrire :

$$(XII-1) \quad H_T = H_R + H_Q + H_S \quad \text{où } H = \text{hamiltonien effectif de rotation,}$$

$$H_Q = \text{hamiltonien d'interaction quadrupolaire,}$$

$$H_S = \text{hamiltonien Stark.}$$

Suivant les ordres de grandeurs respectifs de H_S et H_Q , 3 cas peuvent se présenter :

- hypothèse du champ faible : $H_S \ll H_Q$
- hypothèse du champ fort : $H_S \gg H_Q$
- hypothèse du champ intermédiaire : $H_S \sim H_Q$

La valeur du quadrupole, peu élevée, du chlore ($eqQ \approx -75$ MHz) ainsi que les valeurs des champs appliqués dans nos expériences nous permettent de nous placer dans l'hypothèse du champ fort. Le champ \vec{E} est assez fort pour découpler \vec{I} et \vec{J} . F n'est plus un bon nombre quantique et nous utiliserons la base des états découplée $|J, k, M_J, I, M_I\rangle$ pour le calcul des éléments de matrice de H_R , H_S et H_Q .

L'énergie classique d'interaction entre le moment dipolaire $\vec{\mu}$ d'une molécule et un champ électrique extérieur \vec{E} est :

$$(XII-2) \quad H_S = - \vec{\mu} \cdot \vec{E} = - \mu \cdot E \cdot \phi_{zZ}$$

si l'on suppose que \vec{E} est dirigé suivant une direction fixe de l'espace notée Z ; dans une toupie symétrique C_{3v} , $\vec{\mu}$ est dirigé suivant l'axe

de symétrie z.

ϕ_{zZ} représente le cosinus directeur de la direction z par rapport à la direction Z, prise comme référence.

E sera considéré comme fixe dans la suite de l'exposé.

H_S est diagonal en K et M_J et présente des éléments de matrices non nuls pour $J' = J, J \pm 1$ dont l'expression est la suivante :

$$(XII-3) \quad \langle J, K, M_J | H_S | J', K, M_J \rangle = - \mu.E. [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} (-1)^{M_J-K} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -K & 0 & K \end{pmatrix} \\ \times \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_J & 0 & M_J \end{pmatrix}$$

La correction Stark peut être calculée par un calcul de perturbations à l'ordre voulu d'approximation mais pour de grandes valeurs du champ \vec{E} ainsi que pour les valeurs de J faibles, il est préférable d'effectuer une diagonalisation directe de la matrice représentant H_T dans la représentation découplée.

En ce qui concerne H_Q , seule la correction au 1er ordre est nécessaire pour CH_3Cl . Son expression est donnée par [49 LOW] :

$$(XII-4) \quad \langle JKM_J I M_I | H_Q | JKM_J I M_I \rangle = E_Q = \frac{eqQ}{4(2J-1)(2J+3)I(2I-1)} \times \left(\frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right) \\ \times (3M_J^2 - J(J+1)) (3M_I^2 - I(I+1))$$

Chaque niveau $|J, K\rangle$ sera donc divisé en $(2J+1)$ sous-niveaux Stark caractérisés par une valeur du nombre quantique M_J . Chaque sous-niveau Stark va ensuite se subdiviser en 2 niveaux hyperfins correspondant à $|M_I| = 1/2, 3/2$ dans le cas de CH_3Cl .

Si la polarisation du rayonnement microonde ou laser est parallèle au champ Stark \vec{E} , la règle de sélection sur M_J est $\Delta M_J = 0$. Elle devient $\Delta M_J = \pm 1$ si le champ Stark est perpendiculaire à la polarisation du rayonnement utilisé. C'est cette dernière configuration qui sera utilisée dans nos expériences.

En posant $M_T = M_I + M_J$, les règles de sélection sur M_T et M_J étant les mêmes, on observe donc la règle de sélection $\Delta M_T = 0$. Dans le spectre observé, chaque composante Stark va donc se dédoubler en 2 composantes quadrupolaires. Nous n'avons pas tenu compte dans H_S du terme d'interaction du à l'anisotropie de polarisabilité α , que nous notons :

$$(XII-5) \quad H_\alpha = -\frac{1}{2} \alpha E^2 \left(\phi_{ZZ}^2 - \frac{1}{3} \right) \quad \text{avec} \quad \alpha = \alpha_{//} - \alpha_{\perp}$$

Les éléments de matrice de H_α dans la base découplée sont :

$$(XII-6) \quad \langle J, K, M_J | H_\alpha | J', K, M_J \rangle = -\frac{1}{3} \alpha E^2 [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} (-1)^{M_J-K} \\ \times \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -K & 0 & K \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -M_J & 0 & M_J \end{pmatrix}$$

Ce terme sera négligé dans notre étude.

Nous négligerons aussi la dépendance rotationnelle du moment dipolaire [71 WAT]. Cette dépendance est due à la non rigidité de la molécule et a pour effet de remplacer μ par l'expression [79 WAT] :

$$(XII-7) \quad \mu_S (J, K) = \mu_0 - \theta_x^{xz} + (\theta_z^{xx} + 2 \theta_x^{xz}) J(J+1) + (\theta_z^{zz} - \theta_z^{xx} - 2 \theta_x^{xz}) K^2$$

où

$$(XII-8) \quad \theta_\alpha^{\beta\gamma} = \frac{\hbar^2}{2I_\beta I_\gamma} \sum_k \frac{1}{\lambda_k} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial Q_k} \right)_e \left(\frac{\partial I_{\beta\gamma}}{\partial Q_k} \right)_e$$

où Q_k = coordonnée normale k.

Cette contribution, très faible dans la plupart des molécules ($\theta_\alpha^{\beta\gamma} < 10^{-5} D$) sera négligée dans cette étude.

Les intensités relatives des composantes Stark sont données dans [55 TOW].

	$\Delta J = +1$	$\Delta J = 0$	$\Delta J = -1$
$\Delta M = 0$	$J'^2 - M'^2$	M'^2	$J'^2 - M'^2$
$\Delta M = +1$	$(J'+M'-1)(J'+M')$	$(J'+M')(J'-M'+1)$	$(J'-M')(J'-M'+1)$
$\Delta M = -1$	$(J'-M')(J'-M'+1)$	$(J'+M')(J'-M'+1)$	$(J'+M')(J'+M'-1)$

où J' est le plus grand des deux nombres quantiques caractérisant la transition (il en est de même pour M').

Tableau III - Intensités relatives des composantes Stark.

XIII - EXPRESSION DES ENERGIES DES ETATS ROVIBRATIONNELS.

Compte tenu des considérations qui précèdent et des approximations licites, l'énergie de rotation-vibration sera considérée sous la forme :

$$\begin{aligned}
 \text{(XIII-1) } E(J,K,M,M_I) = & B''J(J+1) + (A''-B'')K^2 - D_J'' J^2(J+1)^2 - D_{JK}'' J(J+1)K^2 \\
 & - D_K'' K^4 + H_J'' J^3(J+1)^3 + H_{JK}'' J^2(J+1)^2 K^2 \\
 & + H_{KJ}'' J(J+1)K^4 + H_K'' K^6 + E_Q + E_S + E_{SR}
 \end{aligned}$$

dans l'état fondamental de la vibration ou dans un état excité non dégénéré ($v_3 = 1$ par exemple),

où E_Q = correction quadrupolaire (voir VII),
 E_S = correction Stark (celle-ci peut résulter soit d'un calcul de perturbations soit d'un calcul de diagonalisation du hamiltonien),
 E_{SR} = correction de spin rotation (pour la molécule CH_3F uniquement).

$$\begin{aligned}
 \text{(XIII-2)} \quad E(J,K,M,M_I) &= B'J(J+1) + (A'-B')K^2 - 2A'\zeta K\ell - D'_J J^2(J+1)^2 \\
 &- D'_{JK} J(J+1)K^2 - D'_K K^4 + \eta_J J(J+1) K\ell + \eta_K K^3 \ell \\
 &+ H'_J J^3(J+1)^3 + H'_{JK} J^2(J+1)^2 K^2 + H'_{KJ} J(J+1) K^4 \\
 &+ H'_K K^6 + E_Q + E_S \\
 &- 4q_{12}^2 \frac{(2K\ell+1) [J(J+1) - K\ell(K\ell+1)]}{(A'-B'+2A'\zeta)} \\
 &\pm \frac{q_t}{2} J(J+1) \text{ si } K\ell = +1 \\
 &+ \frac{q_t^2}{16} \frac{[J(J+1) - K\ell(K\ell-1)] [J(J+1) - (K\ell-1)(K\ell-2)]}{(A'-B'-A'\zeta)(K\ell-1)}
 \end{aligned}$$

si $K\ell \neq 1$ dans un état de vibration doublement dégénéré tel que $v_6 = 1$ par exemple.

Les transitions de rotation pure obéissent aux règles de sélection $\Delta J = 1$, $\Delta K = 0 = \Delta \ell$, les fréquences de ces transitions ont les expressions suivantes :

- dans l'état fondamental ou dans un état de vibration non dégénéré :

$$\begin{aligned}
 \text{(XIII-3)} \quad \nu &= 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \\
 &+ H_J(J+1)^3 [(J+2)^3 - J^3] + 4H_{JK}(J+1)^3 K^2 + 2H_{KJ}(J+1)K^4
 \end{aligned}$$

- dans un état de vibration doublement dégénéré avec $v = 1, \ell = \pm 1$:

$$\begin{aligned}
 \text{(XIII-4)} \quad \nu &= 2B^*(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)(K\ell-1)^2 \\
 &+ H_J(J+1)^3 [(J+2)^3 - J^3] + 4H_{JK}(J+1)^3 K^2 + 2H_{KJ}(J+1)K^4 \\
 &+ 2\rho^*(J+1)(K\ell-1) \\
 &\pm q_t(J+1) \text{ si } K\ell = 1 \\
 &+ \frac{q_t^2(J+1)^3}{4(K\ell-1)(A-B-A\zeta)} \text{ si } K\ell \neq 1
 \end{aligned}$$

où

$$(XIII-5) \quad B^* = B - D_{JK} + \eta_J - \frac{12 q_{12}^2}{A-B+2A\zeta}$$

et

$$(XIII-6) \quad \rho^* = \eta_J - 2D_{JK} - \frac{q_t^2}{8(A-B-A\zeta)} - \frac{8 q_{12}^2}{A-B+2A\zeta}$$

Les transitions entre l'état fondamental et l'état doublement dégénéré $v_6 = 1$ obéissent aux règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ et $\Delta K = \pm 1$. Des expressions donnant les fréquences de ces transitions sont données dans [71 AMA].

Les constantes déterminables à partir du spectre de rotation pure sont donc, pour l'état fondamental ou un état de vibration non dégénéré : $B, D_J, D_{JK}, H_J, H_{JK}$ et H_{KJ} , et pour un état de vibration doublement dégénéré : $B^*, D_J, D_{JK}, \rho^*, H_J, H_{JK}, H_{KJ}, q_t$.

Il est impossible de déterminer simultanément B, η_J et q_{12} par l'étude de l'état $v = 1$ uniquement. Ces paramètres peuvent être déterminés par une étude complémentaire de l'état $v = 2$. Le spectre de rotation-vibration correspondant à des transitions entre l'état fondamental et l'état de vibration doublement dégénéré $v_6 = 1$ permet de déterminer B et η_J dans l'état excité, ainsi que les grandeurs $A_6 - A_0, A_6 - (A\zeta)_6, v_6 + A_6 - 2(A\zeta)_6$ et $(D_{K6} - D_{K0})$.

La connaissance des paramètres de l'état excité $A_6, (A\zeta)_6$ et v_6 dépend donc de la valeur de A_0 , qui n'est pas déterminable directement par la spectroscopie infra-rouge. Une analyse simultanée des spectres d'absorption infrarouge et Raman (transitions telles que $|\Delta K| = 2$) permet de déterminer A_0 [81 JEN]. De même les trois constantes D_{K0}, D_{K6} et η_K sont trop corrélées pour être toutes les trois déterminées en spectroscopie infra-rouge uniquement. L'analyse des bandes de vibration perpendiculaires permet de déterminer les paramètres $(D_K)_t - 1/4 (\eta_K)_t$ et $(D_K)_0 - 1/4 (\eta_K)_t$ [71 SAR].

D_{K0} peut être déterminée lors de l'analyse simultanée des spectres infra-rouge et Raman. Cette technique permet de réduire les corrélations entre D_K et η_K [81 JEN]. La précision sur D_K reste néanmoins plus faible que celle atteinte dans la détermination de D_J et D_{JK} .

Pour les halogénures de méthyle, dans la plupart des études spectroscopiques en infra-rouge (spectroscopie laser Stark, par diode laser ou par transformée de Fourier), l'un des paramètres D_{KO} , D_{K6} ou η_K est fixé. Souvent D_{KO} est fixé à sa valeur calculée à partir du champ de force harmonique, par exemple dans l'étude de la bande ν_6 de CD_3I [80 KOI] ou de la bande ν_5 de CD_3Cl [77 YAM], ce qui permet de déterminer D_K et η_K dans l'état excité.

Dans certaines études, comme celle de la bande ν_6 de CH_3I [81 DAS] on fait l'hypothèse $D_{K6} = D_{KO}$ et on détermine directement la grandeur $(D_{K6} - 1/4 \eta_K)$. Dans l'étude de la bande ν_6 de CH_3Br [82 HER], D_{KO} et D_{K6} sont déterminés simultanément, le paramètre η_K étant maintenu constant. ALIEV et WATSON [79 ALI] ont montré la règle des sommes suivante pour les molécules symétriques de type CH_3X :

$$(XIII-7) \quad \sum_{t=4}^6 \left[(D_{KO} - \frac{1}{4} \eta_{tK}) - \frac{1}{4} \eta_{tJ} \right] = 3 D_{KO} - \frac{1}{4} D_{JKO} - \frac{1}{2} D_{JO}.$$

Dans le cas de CH_3Cl , les valeurs de $(D_{KO} - 1/4 \eta_{tK})$ et η_{tJ} ont été déterminées par JENSEN et coll [81 JEN] pour l'état $\nu_4 = 1$, par MORILLON et coll [84 MOR] pour l'état $\nu_5 = 1$ et dans ce travail pour l'état $\nu_6 = 1$ *. Les constantes D_{JKO} et D_{JO} sont déterminées à partir de l'analyse du spectre de rotation pure (voir chapitre D). On en déduit une valeur de D_{KO} :

$$D_{KO} = 2.559(80) \text{ MHz.}$$

Cette méthode a d'abord été appliquée pour CH_3I [83 MAT]. Cette valeur est en bon accord avec celle de JENSEN et coll ($D_{KO} = 2.653(40)$ MHz) et avec la valeur calculée par DUNCAN à partir du champ de forces harmonique : $D_{KO} = 2.631$ MHz [84 DUN]. Il faut remarquer que la valeur calculée par DUNCAN l'a été à partir de données expérimentales contenant la valeur de D_K mesurée par JENSEN et coll. Ces 2 valeurs sont donc assez voisines. La précision sur la valeur de D_{KO} déterminée à partir de la relation d'ALIEV et WATSON pourrait être améliorée par une étude de l'état $\nu_4 = 1$ plus précise que celle de JENSEN et coll.

* ces valeurs sont rassemblées dans le tableau IV.

t	$D_{K0} - \frac{1}{4} \eta_{tK}$	η_{tJ}	Références
4	2.653(39)	-0.3678(117)	[81 JEN]
5	3.2721(52)	-0.3747(30)	[84 MOR]
6	1.6245(6)	.47210(14)	Ce travail

Tableau IV - Valeurs de $(D_{K0} - \frac{1}{4} \eta_{tK})$ et η_{tJ} pour $CH_3^{35}Cl$ en MHz.

La valeur de A_0 , pour les toupies symétriques, peut être obtenue à partir de l'analyse des transitions telles que $\Delta k \neq 0, \pm 1$. Ce problème a été discuté par K. SARKA [76 SAR]. Les règles de sélection $\Delta k = 0$ ou $\Delta k = \pm 1$ concernant les transitions de rotation-vibration ne sont qu'approchées car k n'est pas un "bon" nombre quantique pour les molécules symétriques. Suivant HOUGEN [63 HOU], on définit le nombre quantique G , qui dans le cas des molécules dont le groupe de symétrie est C_{3v} , a pour expression $G = G_v - k$ où $G_v = \sum_j s_j \ell_j$ (cette relation est valable si la molécule est dans un état électronique totalement symétrique).

Dans l'état fondamental $G'' = -k$ et dans un état de vibration doublement dégénéré, $G_v = \pm \ell$ d'où $G' = \pm \ell - k$. Les transitions de rotation-vibration peuvent être classées en 3 catégories :

- a) Transitions strictement interdites : $\Delta G \neq t n$ (où $n = 3$ pour les toupies de type C_{3v}) ;
- b) Transitions permises : $\Delta G = t n$ et $\Delta k = 0$ ou ± 1 ;
- c) Transitions interdites à l'approximation zéro (oscillateur harmonique + rotateur rigide) mais permises dans une approximation supérieure : $\Delta G = t n$.

Les transitions de type c) sont dans certains cas observables et dans ce cas il est possible de déterminer A_0 à partir des différences de fréquences entre une transition permise et une transition "interdite" (c'est-à-dire du type c)) aboutissant à un niveau commun. Par exemple, si S_1'' représente

un niveau rotationnel de l'état fondamental de vibration, si la transition $S_1'' \rightarrow S_1'$ est permise et la transition $S_2'' \rightarrow S_1'$ "interdite" (voir Fig. 2), la différence des 2 fréquences de transitions est :

$$(XIII-8) \Delta\nu = (A_0 - B_0)(k_1''^2 - k_2''^2) - D_{JKO} J''(J''+1)(k_1''^2 - k_2''^2) - D_{KO}(k_1''^4 - k_2''^4)$$

(si S_1'' et S_2'' sont des niveaux de même J).

B_0 et D_{JKO} sont en général connues d'après la spectroscopie microonde. La mesure d'un nombre suffisant de transitions "interdites" permet de déterminer A_0 et D_{KO} (si $k_1'' \neq k_2''$).

La transition "interdite" $S_2'' \rightarrow S_1'$ est induite par une perturbation entre S_1' et un niveau S_2' , tel que la transition $S_2'' \rightarrow S_2'$ soit permise (alors la transition $S_1'' \rightarrow S_2'$ est aussi du type c)).

Les conditions nécessaires à l'observation de ces transitions interdites sont les suivantes :

a) Les nombres quantiques G des différents états concernés doivent vérifier les relations suivantes :

$$\begin{aligned} G_1' - G_1'' &= t_1 n \\ G_2' - G_2'' &= t_2 n \\ G_1' - G_2' &= t_3 n \end{aligned} \quad \begin{aligned} &\text{où } t_1, t_2, t_3 \text{ entiers} \\ &(n = 3 \text{ pour les toupies du type } C_{3v}). \end{aligned}$$

b) Les états S_1' et S_2' doivent être résonnants ;

c) L'opérateur couplant S_1' et S_2' doit être l'un des opérateurs suivants : $H_{21}, H_{31}, H_{22}, H_{04}$.

Pour les molécules de symétrie C_{3v} , l'observation de transitions telle que $\Delta k = \pm 3, \pm 6 \dots$ est possible (le couplage est dû à H_{04}) dans le cas où $A \sim B$ ce qui est le cas de PH_3 par exemple. La résonance rotationnelle de type r_t permet, dans le cas où $(A-B+2A\zeta) \sim 0$, l'observation de transitions telles que $\Delta l = \pm 1, \Delta k = \mp 2$. (exemple $A_S H_3$).

L'étude de niveaux couplés par une interaction de Coriolis (résonance accidentelle) permet aussi d'observer des transitions "interdites".

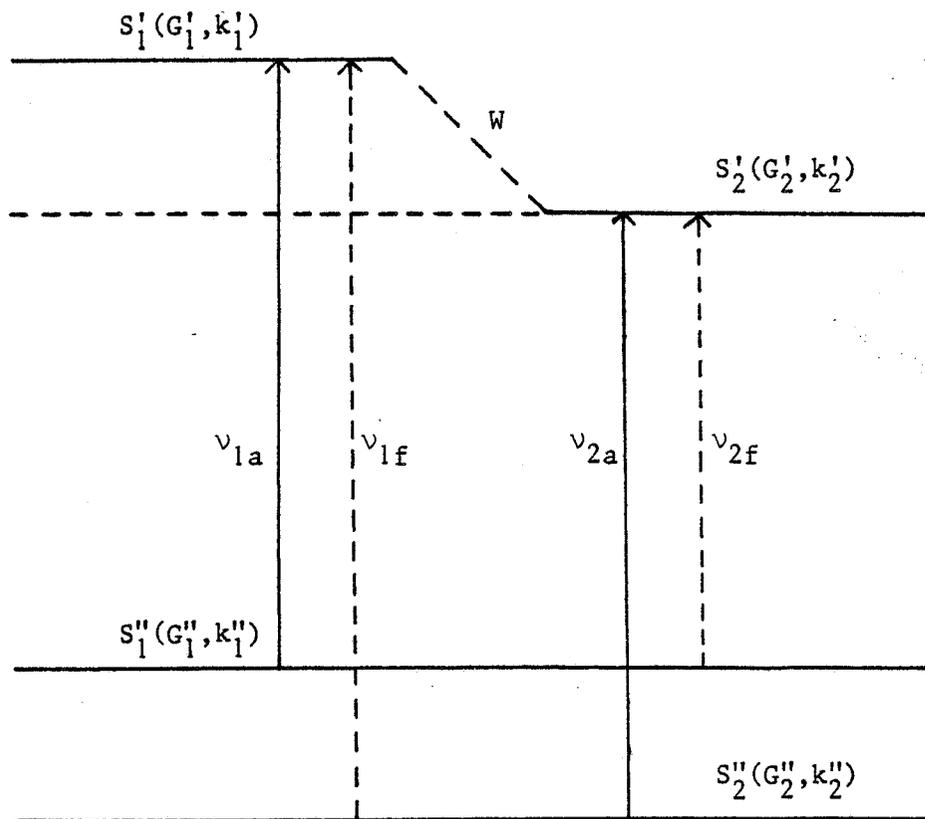


Figure 2 - Transitions interdites v_{1f} et v_{2f} induites par l'interaction W entre les états S_1' et S_2' .

Par exemple, l'étude simultanée des bandes $\nu_2 + \nu_6$ et $\nu_5 + \nu_6$ de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ [80 LAU], couplées par une interaction de Coriolis, a permis, à l'aide des transitions $\Delta K = \pm 2$ permises par cette interaction, de déterminer une relation entre A_0 et D_{K0} :

$$A_0 - 117 D_{K0} = 5.1955 \text{ cm}^{-1}.$$

Sur $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, une étude des déplacements des niveaux couplés par l'interaction de Coriolis des bandes $\nu_2 + \nu_6$ et $\nu_5 + \nu_6$ en fonction de leur séparation à l'ordre 0 (en l'absence de couplage) [80 LAU] a permis la détermination de A dans l'état excité. A_0 fut ensuite déduit de la connaissance de $(A - A_0)$.

Une méthode plus récente de détermination de A_0 et D_{K0} est donnée par [84 BUR]. L'analyse simultanée des bandes $\nu_t^{\pm 1}$, $2\nu_t^{\pm 2}$ et $2\nu_t^{\pm 2} - \nu_t^{\pm 1}$ et plus particulièrement de transitions entre états connectés permet de trouver des relations entre A_0 , B_0 , D_{J0} , D_{JK0} et D_{K0} . En fixant les valeurs de B_0 , D_{J0} et D_{JK0} à leurs valeurs déterminées en spectroscopie microonde et millimétrique, on détermine les valeurs de A_0 et D_{K0} . Cette méthode, valable pour les toupies symétriques C_{3v} , peut être étendue à d'autres groupes de symétrie, et peut permettre la détermination de constantes sextiques de distorsion centrifuge. Cette méthode a été appliquée à l'analyse des bandes $\nu_6^{\pm 1}$, $2\nu_6^{\pm 2}$ et $2\nu_6^{\pm 2} - \nu_6^{\pm 1}$ de $\text{SiH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{SiH}_3^{37}\text{Cl}$.

CHAPITRE B

RAPPEL DES RESULTATS ANTERIEURS CONCERNANT CH₃Cl

Les études spectroscopiques microondes, infrarouge et Raman faites à ce jour sur CH₃Cl sont assez nombreuses. Elles concernent principalement les variétés isotopiques CH₃³⁵Cl et CH₃³⁷Cl. La variété CH₃³⁶Cl a été peu étudiée, (³⁶Cl est un isotope radioactif). Les études concernant les espèces deutérées symétriques CD₃Cl et asymétriques CH₂DCl et CDH₂Cl sont moins nombreuses que celles concernant CH₃Cl.

Nous résumons ici les principaux résultats concernant les différentes variétés isotopiques du chlorure de méthyle.

I - STRUCTURE.

CH₃Cl est une toupie symétrique du type C_{3v}, dont l'axe de symétrie est l'axe C-Cl.

Les structures à l'équilibre (r_e-structures) les plus récentes sont proposées par DUNCAN [70 DUN], IMACHI et coll [76 IMA] et JENSEN et coll [81 JEN].

Réf. Paramètre	[70 DUN]	[76 IMA]	[81 JEN]
r _{C-H} (Å)	1.086(4)	1.0872(50)	1.0854(5)
r _{C-Cl} (Å)	1.778(2)	1.7756(20)	1.7760(3)
HCH (°)	110.40(40)	110.21(19)	110.35(5)

Tableau V

	[81 JEN]	[70 MOR]	[81 BENI]	[78 DER]	[84 DER]	[84 MOR]	[64 HOL]	[83 SNA]	[84 GOL]	ce travail
ν_1		2 967.777 (2)								
ν_2			1 354.90 (2)			1 354.8804 (3)		1 354.713 (39)		
ν_3			732.850 (2)				732.76 (1)	732.829 (5)		
ν_4	3 039.28639 (92)	3 039.30								
ν_5			1 452.395 (15)			1 452.1816 (2)	1 488.23 (1)			1 52
ν_6				1 018.0685 (36)	1 018.0692 (3)				1 018.07156 (4)	1 018.07117 (3)

Tableau VI - Fréquences de vibration de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ (en cm^{-1})

DUNCAN ne tient pas compte de l'interaction de Coriolis entre les états $v_2 = 1$ et $v_5 = 1$. JENSEN et coll ont proposé une nouvelle géométrie après avoir déterminé A_0 à partir de l'analyse simultanée du spectre IR et Raman de la bande v_4 .

II - MODES DE VIBRATIONS.

La molécule possède 3 modes de vibrations de type A_1 (v_1, v_2, v_3) non dégénérées et 3 modes de vibrations doublement dégénérées du type E (v_4, v_5, v_6). En première approximation, v_1 et v_4 sont des vibrations des liaisons C-H, v_3 de la liaison C-Cl, v_6 caractérise la déformation de l'ensemble de la molécule tandis que v_2 et v_5 sont des vibrations de déformation du groupe méthyle. Les fréquences de vibration sont consignées dans le Tableau VI.

III - ETUDES MICROONDES RELATIVES A CH_3Cl .

Les premières études en spectroscopie microonde relatives au chlorure de méthyle datent de 1947. Le spectre de rotation dans l'état fondamental de vibration fut d'abord étudié. La transition $J = 0 \rightarrow 1$ fut mesurée [47 GOR]. Des transitions correspondant à des valeurs de J plus élevées furent ensuite mesurées [50 SIM], [54 ORV], [71 SUL], conduisant à la détermination des constantes de rotation B, D_J , D_{JK} et de la constante de couplage quadrupolaire eQq pour les 2 isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl .

Ces constantes furent connues avec une précision meilleure grâce à des mesures effectuées à l'aide d'un spectromètre à jet moléculaire [77 DUB], (spectroscopie sub-Doppler). Ces mêmes mesures ont conduit à la détermination de la constante de distorsion centrifuge sextique H_{KJ} .

Par ailleurs la constante de couplage quadrupolaire eQq ainsi que les constantes de spin rotation, déterminées par [77 DUB] furent

calculées à l'aide des mesures effectuées à l'aide d'un maser à jet moléculaire [73 KUK] et du spectre Zeeman de la transition $J = 0 \rightarrow 1$ ([78 ELL], [81 ELL]). DUNCAN [76 DUN] a par ailleurs calculé les valeurs des constantes de distorsion centrifuge à partir de leur expression en fonction des $\tau_{\alpha\beta\gamma\gamma}$ et de la structure de la molécule.

Dans les états excités de vibration, les spectres de rotation pure furent obtenus dès 1954 pour les états $v_3 = 1$ et $v_6 = 1$ par KRAITCHMAN et DAILEY [54 KRA]. D'autres études ([71 SUL], [76 IMA], [81 DUB]) faites sur des transitions de J plus élevés ont déterminé les constantes de rotation et de distorsion centrifuge, ainsi que la constante de dédoublement ℓ dans l'état $v_6 = 1$. Pour les états $v_2 = 1$ et $v_5 = 1$, la transition $J = 0 \rightarrow 1$ fut d'abord mesurée [68 JON] puis une étude plus complète tenant compte de l'interaction de Coriolis entre ces 2 états fut réalisée [76 IMA], permettant une meilleure connaissance de ces derniers.

Les états $v_1 = 1$ et $v_4 = 1$, situés trop haut en énergie et donc trop peu peuplés, n'ont pas été étudiés en microondes. Parmi les autres espèces isotopiques étudiés, il faut signaler $^{13}\text{CH}_3\text{Cl}$ [52 KIS] et $\text{CH}_3^{36}\text{Cl}$ dont la transition $J = 0 \rightarrow 1$ fut mesurée ([51 JON], [52 GIL]) ainsi que son spectre Zeeman ([55 AAR]).

IV - ETUDES DANS LE DOMAINE INFRA-ROUGE.

Les premiers travaux dans le domaine infra-rouge concernant le chlorure de méthyle datent de 1928 [28 BEN]. La très faible résolution des premières études ne permettait pas la séparation des bandes correspondant aux 2 variétés isotopiques $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$. Les bandes v_2 , v_3 , v_5 , v_6 furent réexaminées par HOLLADAY et NIELSEN [64 HOL] avec une meilleure résolution, sans toutefois résoudre la structure en K .

1. Les états v_2 et v_5 sont couplés par une interaction de Coriolis de type xy [66 LAU], ce qui rend leur analyse plus délicate. Les travaux de HOLLADAY et NIELSEN, ainsi que ceux de JONES et coll [66 JON] concernant la bande v_5 (résolution = $0,3 \text{ cm}^{-1}$) furent réinterprétés en tenant compte de

cette interaction par N. BENSARI-ZIZI [81 BEN1]. Une étude récente en haute résolution, utilisant la spectroscopie par transformée de Fourier (résolution = $0,005 \text{ cm}^{-1}$), et tenant compte de la résonance de Coriolis supplémentaire entre les états ν_5 et $2\nu_3$, a permis une meilleure connaissance de ces états [84 MOR]. Par ailleurs de nombreuses bandes correspondant à des combinaisons d'états excités incluant ν_2 et ν_5 ont été étudiées (parmi les études les plus récentes ([81BEN1], [77 BEN], [80 LAU], [81 BEN2], [82 BEN1], [82 BEN2], [82 BEN3]) entre 2000 et 4000 cm^{-1} en spectroscopie par transformée de Fourier.

Le spectre d'absorption infrarouge d'un jet supersonique de chlorure de méthyle a été analysé en transformée de Fourier, pour les 2 espèces isotopiques, dans l'état ν_2 . La résolution de $0,06 \text{ cm}^{-1}$ n'a pas permis d'observer la structure en K [83 SNA].

2. La bande ν_3 n'a pas été étudiée directement en haute résolution. Les études directes de la bande ν_3 sont peu nombreuses [64 HOL], et n'ont pas permis d'observer la structure en K [83 SNA]. Par contre l'étude en haute résolution (transformée de Fourier) de la bande $\nu_1-\nu_3$ a permis la détermination des paramètres de la bande ν_3 ([81 BEN1], [81 BEN3]).

3. La bande ν_1 vers 3000 cm^{-1} a été étudiée en SISAM [69 MOR] et son interaction avec la bande $2\nu_5^0$ précisée (résonance de Fermi) [81 BEN2].

4. La bande ν_4 a été étudiée récemment à plusieurs reprises [68 MAK], [70 MOR]. Cette bande est perturbée par la bande $3\nu_6^{\pm 1}$ (résonance de Fermi et résonance de Coriolis de type z). Elle a été réexaminée en spectroscopie par transformée de Fourier ainsi qu'en spectroscopie Raman [81 JEN]. Cette étude a par ailleurs permis la détermination de A_0 (constante de rotation de l'état fondamental) pour les 2 variétés isotopiques $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$.

5. La bande ν_6 présente la particularité de se situer dans les régions d'émission des lasers à CO_2 et N_2O . Une première coïncidence entre la raie $^9\text{P}_{26}$ du laser à CO_2 et la transition $^{\text{R}}\text{Q}_3(6)$ de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ fut mise en évidence [73 MEY] et la structure quadrupolaire de cette transition résolue.

Une étude en spectroscopie laser Stark a tout d'abord été effectuée sur $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ uniquement par SHIMIZU [75 SHI]. Plus récemment, une étude parallèle à la nôtre a été effectuée sur les 2 variétés isotopiques $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ [84 GOL], avec une résolution comparable à la nôtre.

D'autre part, en pompant optiquement le chlorure de méthyle par un laser à CO_2 , des transitions dans l'infrarouge lointain (FIR) furent observées (voir l'article de revue [84 DER]). Une première analyse fut effectuée [78 DER], puis complétée avec des mesures du spectre d'absorption infrarouge des 2 variétés isotopiques [84 DER] permettant l'identification des émissions FIR, dont seules les longueurs d'onde et non les fréquences ont été mesurées.

Quelques coïncidences ont été mesurées à l'aide d'un laser à CO_2 guide d'onde ([84 HER]). Mis à part l'étude des bandes fondamentales, de nombreuses bandes de combinaisons ont été étudiées et le domaine $2000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ est entièrement connu en haute résolution [81 BENI].

Dans l'infrarouge lointain, un spectre de rotation pure a été enregistré dans le domaine $6\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ en transformée de Fourier [83 DUR]. Des identifications ont été faites concernant les 2 variétés isotopiques dans l'état fondamental de vibration et dans l'état $\nu_3 = 1$. La structure en K n'a pas été résolue.

V - CD_3Cl .

Dans le domaine microonde les études concernant les isotopes deutérés du chlorure de méthyle ont débuté en 1949 avec la transition $J = 0 \rightarrow 1$ [49 SIM]. Des transitions de J plus élevés furent ensuite mesurées sur $\text{CD}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CD}_3^{37}\text{Cl}$ [62 ALE], [65 SIM] permettant la détermination des constantes B, DJ, D_{JK} et eqQ. Une étude en spectroscopie par maser à jet moléculaire [71 KUK] a permis de déterminer les constantes de couplage quadrupolaire du chlore et du deutérium ainsi que les constantes de spin rotation. Une étude récente [76 IMA] concerne les molécules $\text{CD}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CD}_3^{37}\text{Cl}$.

dans différents états excités (ν_2 , ν_3 , $\nu_3 = 2$, ν_5 , ν_6). La résonance de Coriolis entre les états ν_2 et ν_5 est discutée. Des transitions directes entre les 2 composantes du doublet- ℓ ont été mesurées dans l'état $\nu_5 = 1$.

Quelques transitions de la variété $^{13}\text{CD}_3^{35}\text{Cl}$ sont mesurées dans l'état de vibration $\nu_3 = 1$ [76 IMA], la transition $J = 0 \rightarrow 1$ ayant été par ailleurs étudiée [50 MAT].

Les variétés isotopiques asymétriques ont peu été étudiées [50 MAT]: mesure de la transition $J = 0 \rightarrow 1$ de la variété $\text{CH}_2\text{D}^{35}\text{Cl}$ [71 KUK], étude des variétés $\text{CHD}_2^{35}\text{Cl}$ et $\text{CHD}_2^{37}\text{Cl}$ et détermination des constantes moléculaires [77 MAL].

Dans le domaine infrarouge, des études en faible résolution [66 JON], [65 MOR] ont été réalisées sur les bandes fondamentales de CD_3Cl . La bande ν_1 [70 BET], puis les bandes ν_4 et $2\nu_4$ [71 PET] ont été analysées en plus haute résolution ($0,05 \text{ cm}^{-1}$). Les bandes ν_2 et ν_5 ont été analysées en spectroscopie laser Stark [77 YAM]. Les bandes fondamentales de la variété isotopique CHD_2Cl ont été analysées par DUNCAN et coll [73 DUN].

VI - MOMENT DIPOLAIRE DE CH_3Cl .

Il a été déterminé par plusieurs méthodes et pour différents états de la substance.

En phase gazeuse, le moment dipolaire fut déterminé à partir de l'effet Stark sur la transition $J = 0 \rightarrow 1$, [49 TOW], [49 KAR], [68 JON] de l'état fondamental, ainsi que pour les états excités $\nu_3 = 1$ et $\nu_6 = 1$ [69 JON]. Une étude en laser Stark de l'état $\nu_6 = 1$ [75 SHI] a donné lieu à une estimation du moment dipolaire de l'état fondamental. Une étude récente en spectroscopie laser Stark [84 GOL] donne les moments dipolaires de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ dans l'état fondamental et dans l'état $\nu_6 = 1$ avec une grande précision.

D'autre part la mesure en phase gazeuse de la constante diélectrique du chlorure de méthyle entre 50 et 143°C et son étude en fonction de la

pression a permis une mesure du moment dipolaire et de la polarisabilité de cette molécule. Le développement de la fonction de Clausius-Massotti suivant les puissances de d s'écrit sous la forme :

$$\frac{\epsilon-1}{(\epsilon+2)d} = A_{\epsilon} + B_{\epsilon}d + C_{\epsilon}d^2 \dots$$

Les coefficients A_{ϵ} et B_{ϵ} (C_{ϵ} étant posé égal à 0 dans cette étude) ont été déterminés expérimentalement pour différentes températures [70 SUT]. La théorie classique de Debye permet de relier A_{ϵ} au moment dipolaire μ_0 et à la polarisabilité α_0 :

$$A = \frac{4\pi N_A}{3} \left[\alpha_0 + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right] \text{ où } N_A = \text{nombre d'Avogadro.}$$

En phase liquide on peut mentionner une étude faite à des températures différentes [68 MUL], ainsi qu'une mesure concernant le chlorure de méthyle en solution dans le cyclohexane [68 LEF].

Réf. Cstes	[77 DUB] MO	[80 LAU] IR	[81 JEN] IR + Raman	[84 DUN] calcul	Ce travail
A		156 051.268(3300)	156 051.088(2908)		
B	13 292.87630(7)	13 292.9205(180)	13 292.8755(360)		13 292.87658(13)
$D_J \times 10^3$	18.089(1)	18.122(12)	18.078(24)	18.297	18.094(2)
$D_{JK} \times 10^3$	198.764(14)	199.09(51)	196.5(16)	200.53	198.787(25)
$D_K \times 10^3$			2 653.4(390)	2 631.	* 2 588(80)
$H_{KJ} \times 10^6$	8.9(5)				10.12(21)

* Voir chapitre A.

Tableau VII - Constantes de rotation de l'état fondamental - $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ (en MHz)

Réf. Cstes	[80 LAU] IR	[81 JEN] IR + Raman	[84 DUN] calcul	Ce travail
A (MHz)	155 987.112(5700)	156 437.700(29980)		
B (MHz)	13 088.189(60)			13 088.17043(29)
D _J (kHz)	17.72(6)		17.765	17.5569(34)
D _{JK} (kHz)	193.7(17)		195.2	193.526(20)
D _K (kHz)			2 637.	
H _{KJ} (Hz)				9.90(15)

Tableau VIII - Constantes de rotation de l'état fondamental - CH₃³⁷Cl (en MHz)

Réf. Cstes	[76 IMA] MO	[81 BENI] IR	[83 SNA] IR	Ce travail MO
A		155 796.145(3000)	156 051.08 (fixé)	
B	13 177.67(15)	13 177.437(240)	13 178.067(390)	13 177.6387(12)
D _J	0.02(2)	0.0182(2)	0.0185(13)	0.0181203(53)
D _{JK}	0.16(6)	0.2093(54)		0.199043(43)
10 ⁶ x H _{KJ}				10.126(56)

Tableau IX - Constantes de rotation de CH₃³⁵Cl dans l'état $\nu_3 = 1$ (en MHz)

Réf. Cstes	[76 IMA] MO	[83 SNA] IR	Ce travail MO
B	12 975.87(9)	12 973.159(180)	12 975.8176(13)
D _J	0.025(11)	0.0115(16)	0.0176054(55)
D _{JK}	0.16(3)		0.193950(55)
H _{KJ} x 10 ⁶			13.130(705)

Tableau X - Constantes de rotation de CH₃³⁷Cl dans l'état $\nu_3 = 1$ (en MHz)

Réf. Constantes	[76 IMA] MO	[81 DUB] MO	[84 DER] IR	[84 GOL] Laser Stark	Ce travail
A			156 813.490(150)	156 809.803(30)	156 810.474(34)
B	13 243.90(1)	(1) } 13 244.1677(29)	13 243.907(9)	13 243.8583(15)	13 243.8906(22)
Aζ			39 271.613(1500)	39 276.979(150)	39 276.466(103)
D _J	0.0183(2)	0.018238(20)	0.0180(1)	0.018122(9)	.0181646(70)
D _{JK}	0.2039(11)	.203881(149)	0.20321(15)	0.200741(3)	.2004008(78)
D _K			2.5803(3)	2.7398(9)	2.7381(4)
H _{JK} x 10 ⁶					1.54(14)
H _{KJ} x 10 ⁶		22.3(27)			16.65(87)
q _t	-14.56(2)	-14.5474(54)	-14.435(138)	-14.36(3)	-14.5482(76)
η _J			.4935(12)	.4674(3)	0.47210(14)
η _K			3.2587(360)	4.188(9)	4.1143(23)
ρ* x 10 ³		63.80(41)			
$\frac{q^2}{(A-B-A\zeta)} \times 10^3$		1.60(28)			

(1) il s'agit dans ce cas de B*

Tableau XI - Constantes de rotation-vibration de CH₃³⁵Cl dans l'état ν₆ = 1 (en MHz)

Réf. Constantes	[76 IMA] MO	[81 DUB] MO	[84 DER] IR	[84 GOL] Laser Stark	Ce travail MO
A			156 817.477 (900)	157 197.135(60)	
B	13 040.13(16)	(1) 13 040.2390(17)	13 039.812(6)	13 039.9676(27)	(1) 13 040.2403(31)
Aζ			39 195.465(2100)	39 560.643(150)	
D _J	0.04(2)	0.0176319(115)	0.0176	0.0176572(27)	0.017627(13)
D _{JK}	0.2(6)	0.19802(43)	0.1970(3)	0.19708(12)	0.197519(503)
D _K			2.5836	2.5785(9)	
H _{KJ} x 10 ⁶		42.(27)			
q	-14.30(2)	-14.3128(21)	-14.435 *	-14.288(27)	-14.3063(30)
η _J			.4737(21)	.46078(90)	
η _K			3.1928(480)	3.3846(90)	
ρ* x 10 ³		64.33(117)			66.82(108)
$\frac{q^2}{(A-B-A\zeta)} \times 10^3$		1.71(38)			1.51(19)

* fixé à la valeur de CH₃³⁵Cl

(1) il s'agit de B*

Tableau XII - Constantes de rotation-vibration de CH₃³⁷Cl dans l'état v₆ = 1 (en MHz)

Réf. Cstes	eqQ (GS)		eqQ $v_3 = 1$		eqQ $v_6 = 1$		eqQ $^{13}\text{CH}_3\text{Cl}$ (GS)	
	^{35}Cl	^{37}Cl	^{35}Cl	^{37}Cl	^{35}Cl	^{37}Cl	^{35}Cl	^{37}Cl
[76 IMA]			-74.800 (500)	-59.200 (300)	-75.000 (300)	-58.800 (500)		
[77 DUB]	-74.7496 (13)							
[73 KUK]	-74.753 (2)	-58.910 (2)						
[78 ELL]	-74.7433 (14)							
[81 DUB]					-74.866 (99)	-59.093 (49)		
ce travail	-74.7514 (11)	-58.9116 (34)	-74.809 (45)	-59.058 (45)			-74.745 (101)	-58.961 (120)

Tableau XIII - Constantes de couplage quadrupolaire (en MHz)

Cstes RÉF.	C _N		C _K
	³⁵ Cl	³⁷ Cl	
[77 DUB]	-2.70(14)		-7.0(16)
[73 KUK]	-2.4(5)	-1.4(6)	

Tableau XIV - Constantes de spin rotation (en kHz)

Référence	Technique	Etat fondamental	$\nu_3 = 1$	$\nu_6 = 1$	Anisotropie de polarisabilité (\AA^3)
[49 TOW]	M.O.	1.869(10)			
[69 JON]	M.O.	1.892(1)	1.923(2)	1.897(4)	
[75 SHI]	Laser Stark	1.91		1.91	
[84 GOL]	Laser Stark	^{35}Cl	1.8989(2)	1.8998(2)	
		^{37}Cl	1.8949(6)	1.8962(5)	
[70 SUT]	cste diélectrique	1.895(5)			4.72(5)
[68 MUL]	Phase liquide				
	$t_1 = -97.7^\circ\text{C}$	1.74			
	$t_2 = -35.9^\circ\text{C}$	1.78			
[68 LEF]	en solution dans le cyclohexane	1.76			
Ce travail	{ M.O. laser Stark	1.8959(15)			
		1.8963(2)		1.8974(2)	

Tableau XV - Moment dipolaire de CH_3Cl (en D)

CHAPITRE C

ASPECTS EXPERIMENTAUX

La nécessité de disposer de bons paramètres (constantes de rotation et de distorsion centrifuge) de départ pour l'analyse du spectre laser Stark nous a amené à étudier des transitions de rotation pure de J élevés (jusqu'à $J = 11$ dans notre étude). Ces enregistrements ont été réalisés à l'aide du spectromètre millimétrique du laboratoire.

La détermination précise du moment dipolaire de CH_3Cl dans l'état fondamental (toujours en vue d'une meilleure exploitation du spectre laser Stark) a nécessité l'utilisation de la spectroscopie sub-doppler. Nous décrirons ici le résonateur plan-cylindrique qui a servi à cette étude.

L'étude de la bande ν_6 et la détermination des moments dipolaires dans l'état fondamental et l'état excité s'est faite à l'aide du spectromètre du laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de l'Université de Louvain-La-Neuve, dirigé par le Professeur A. FAYT. Les caractéristiques principales de ce dispositif sont ici décrites.

Pour terminer, nous décrirons rapidement le laser guide d'onde à CO_2 qui a permis à F. HERLEMONT de nous communiquer quelques fréquences de transitions rovibrationnelles entre l'état fondamental et l'état $\nu_6 = 1$.

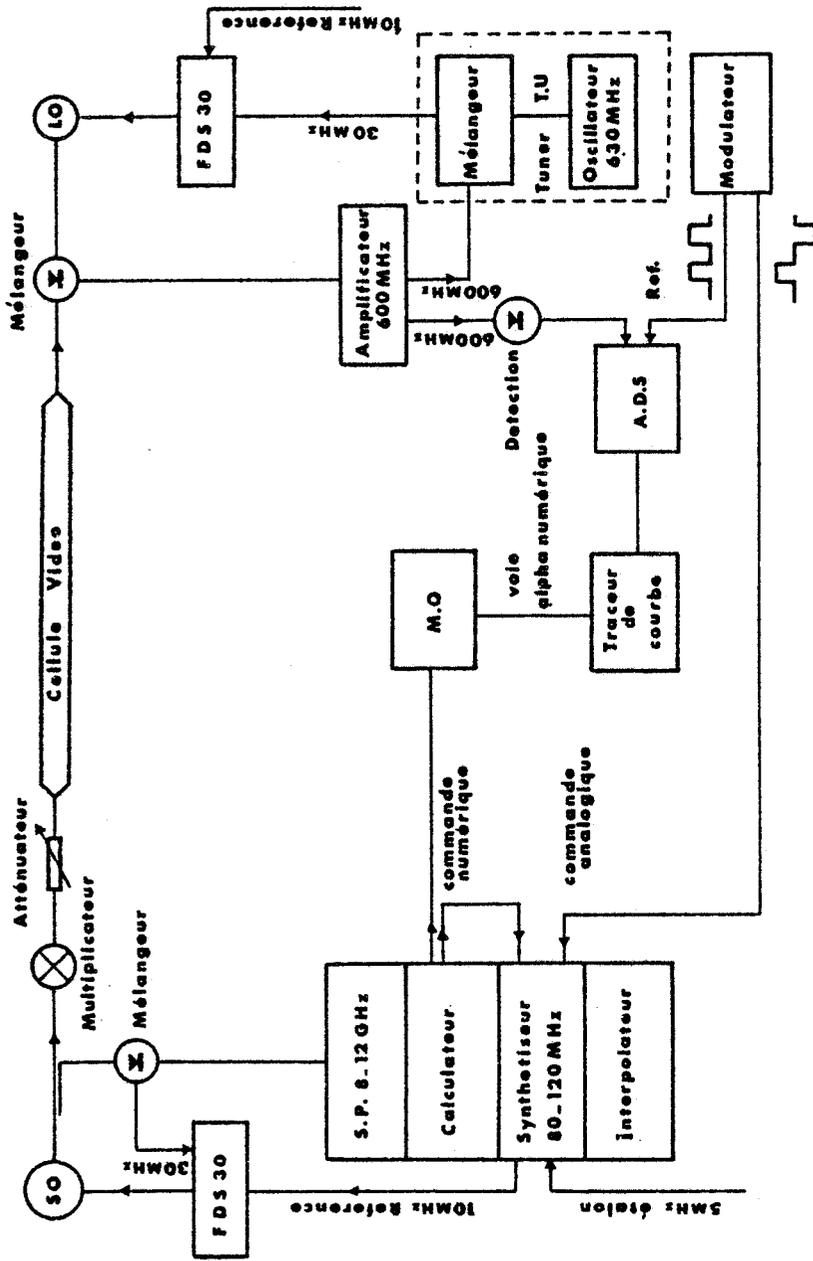


Figure 3 - Spectromètre double modulation. SO : Oscillateur source ; LO : Oscillateur local ;
 FDS 30 : Synchroniseur Schomandl type FDS 30 ; M.O. : Micro-ordinateur I.T.T. type 20.20 ;
 A.D.S. : Détection synchrone E.G.G. Brookdeal type 9503.SC ; Traceur de courbe Kipp and
 Zonnen type BD 50.

I - SPECTROMETRE MILLIMETRIQUE

Ce spectromètre, décrit par ailleurs dans [80 BOU] et [82 BUR] , a été conçu comme un instrument d'investigation systématique, opérant avec un minimum de réglages dans le domaine millimétrique. La source de rayonnement est un klystron verrouillé en phase sur une source étalon programmable. Les fréquences supérieures à 100 GHz sont obtenues à l'aide de multiplicateurs générant les harmoniques des fréquences d'oscillation du klystron source.

Dans le cas de CH_3Cl , des mesures ont été effectuées jusqu'à 320 GHz. Deux modes de fonctionnement sont possibles :

→ le relevé de spectres en défilement continu (spectromètre à double modulation de la source), qui permet d'obtenir une vue d'ensemble du spectre ;

→ l'enregistrement d'intervalles spectraux réduits à quelques largeurs de raies (spectromètre vidéo).

Dans les 2 cas une détection super-hétérodyne permet d'augmenter la sensibilité du dispositif. Le traitement du signal est presque entièrement automatisé.

1. Spectromètre à double modulation (figure 3)

Le calculateur pilote la source en défilement continu tandis qu'une tension de modulation en "double créneau" est appliquée sur la commande analogique du synthétiseur de fréquences. La fréquence de modulation est 5 kHz ; la détection synchrone s'effectue à une fréquence double, ce qui permet d'éliminer une partie du fond continu.

Des relevés des spectres peuvent être effectués sur une gamme de plusieurs centaines de MHz, ce qui permet d'observer des structures

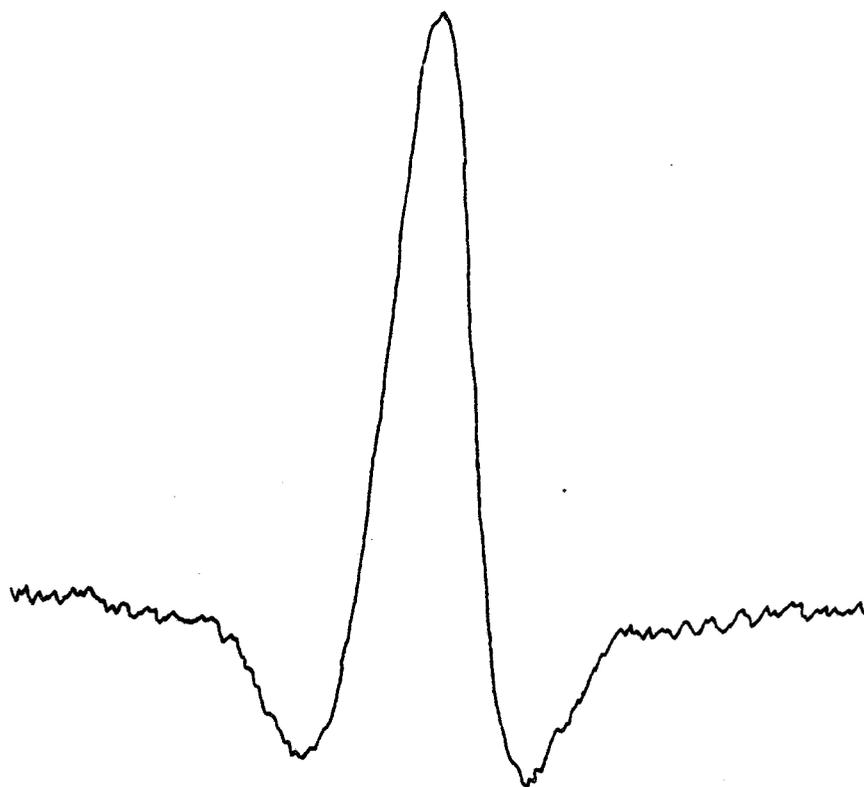


Figure 4 - Enregistrement de la transition $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 0$, $F = 5/2 \leftarrow 7/2$
à l'aide du spectromètre millimétrique, en double modulation

$\nu_0 = 29\,773.98$ MHz

$P = 3$ mtorrs

$RC = 1$ s

$T = -70^\circ\text{C}$.

telles que les structures en K ou les structures quadrupolaires.

La sensibilité du dispositif a été testée sur CH_3I vers 30 GHz, sur la transition $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 0$, $F = 5/2 \leftarrow 7/2$. Le coefficient d'absorption α_{max} s'exprime, lorsque $K = 0$, sous la forme :

$$\alpha_{\text{max}} = \chi \nu_0^3 \left[1 - \frac{0.024 \nu_0}{T} \right] e^{-0.024 J \nu_0 / T}$$

où

$$\chi = \frac{6.11 \cdot 10^{-4} F_{\nu} i_c \mu^2 \sigma g_I \sqrt{A}}{\Delta \nu T^{5/2}}$$

où $g_I = 1/2$ si $K = 3n$, $\sigma = 3$ pour les molécules de type C_3v ,
 i_c = concentration de l'espèce isotopique considérée,
 μ en D,
 ν_0 , A, B en GHz, $\Delta \nu$ en MHz/torr,
 $F_{\nu} = \prod_i (1 - e^{-\hbar \omega_i / kT})$

la température était de -70°C soit 200 K environ. Nous avons utilisé les fréquences de vibrations de MALLINSON [75 MAL], données ci-dessous en cm^{-1} .

ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
3077.9	1276.3	538.6	3187.9	1464.5	900.5

Le moment dipolaire est celui de BUCKINGHAM [63 BUC] :

$$\mu = 1.618D.$$

La largeur de raie $\Delta \nu$ est celle donnée par WENSINK et coll [77 WEN] :

$$\Delta \nu = 17.8 \text{ MHz/torr.}$$

Compte tenu de l'intensité relative de la composante hyperfine enregistrée :
 Int = 1.59 % [55 TOW], la valeur de α_{max} ainsi calculée est :

$$\alpha_{\text{max}} = 4.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

L'enregistrement est présenté sur la figure (4).

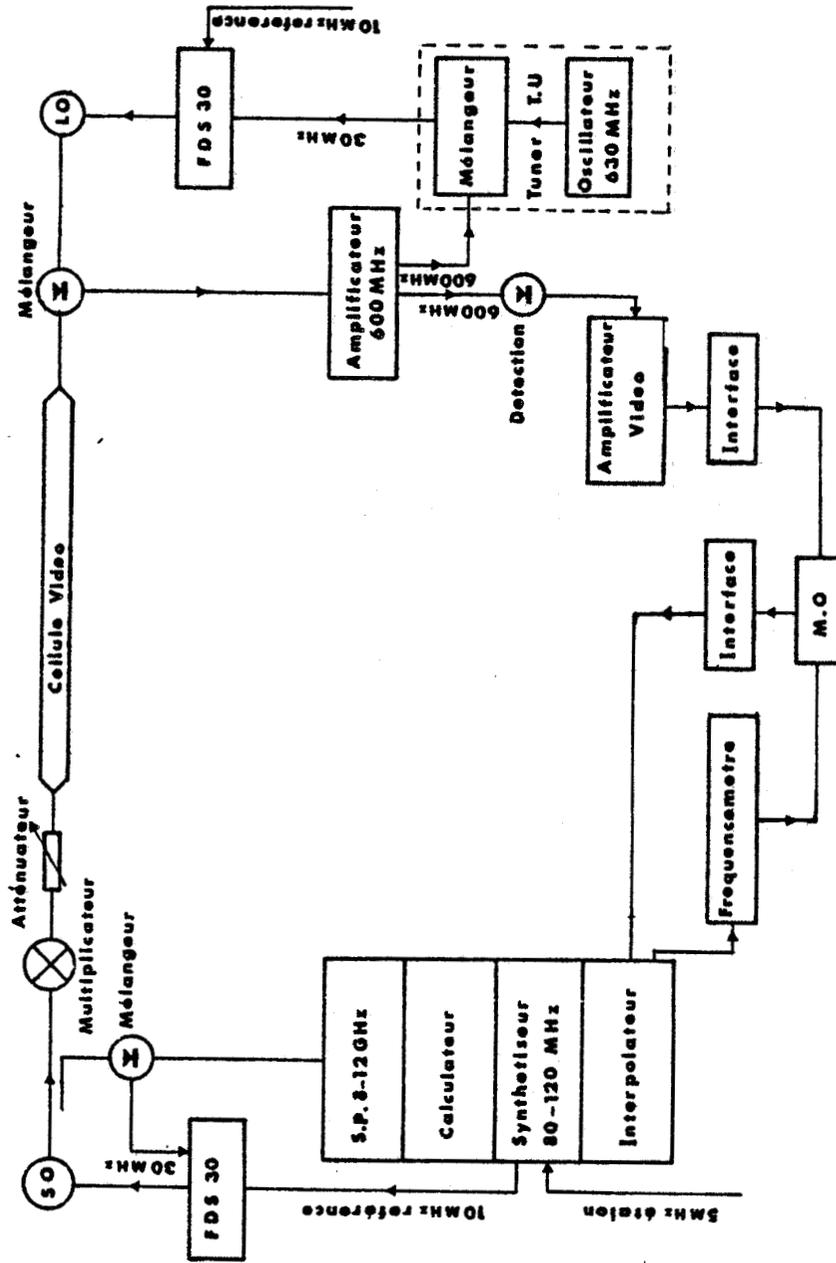


Figure 5 - Spectromètre vidéo. S0 : Oscillateur source ; LO : Oscillateur local ; FDS 30 : Synchroniseur Schomandl type FDS 30 ; S.P. : Source programmable 8-12 GHz ; M.O. : Micro-ordinateur I.T.T. type 20.20.

Le rapport signal/bruit est d'au moins 20, d'où une sensibilité du dispositif de l'ordre de 10^{-9} cm^{-1} .

2. Spectromètre vidéo (figure 5)

Le signal détecté est moyenné et traité par un micro-ordinateur. La sensibilité du dispositif est comprise entre 10^{-7} et 10^{-8} cm^{-1} aux temps de moyennage habituels. Ce dispositif permet une détermination précise des fréquences expérimentales. L'intervalle spectral enregistré est de l'ordre de quelques MHz. Des essais effectués sur CH_3I montrent l'importance de quelques facteurs sur la précision des mesures :

- le balayage s'effectue autour d'une fréquence centrale fixe ;
- la soustraction de la ligne de base permet d'éviter une erreur sur la fréquence mesurée. Cette correction est d'autant meilleure que la fréquence de la transition étudiée est proche de la fréquence centrale. Elle peut se faire soit en effectuant un enregistrement sans gaz dans la cellule et en retranchant ce signal à celui obtenu lorsque le gaz est dans la cellule, soit en utilisant une procédure numérique qui consiste à calculer l'équation de la ligne de base sous la forme d'un polynôme du 3ème degré et à la soustraire au signal mesuré. Les deux procédures donnent des résultats équivalents, la seconde ne nécessitant qu'une mesure étant d'un emploi plus commode ;
- la procédure de lissage améliore la pointé du sommet de la raie et la précision de la mesure.

La précision des mesures dépend du rapport signal/bruit. Pour les raies intenses elle est de l'ordre de 20 kHz, pour les raies peu intenses elle peut aller jusqu'à 100 kHz.

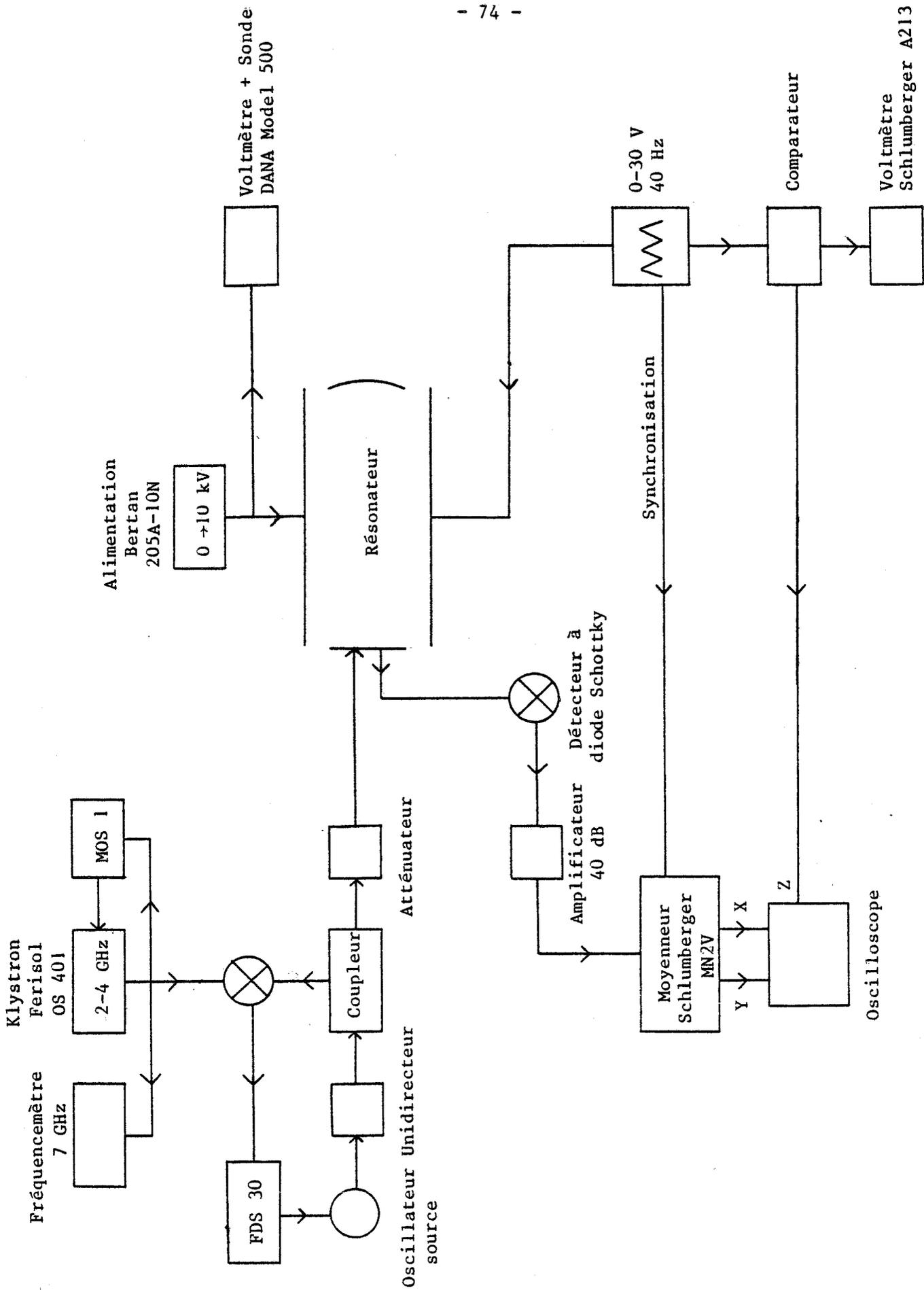


Figure 6 - Spectromètre à absorption saturée.

II - SPECTROMETRE A ABSORPTION SATUREE

Ce spectromètre est un résonateur Fabry-Pérot plan-cylindrique [78 LEG]. Le miroir cylindrique a un rayon de courbure variable. Les deux miroirs sont placés entre 2 plateaux de verre métallisés, espacés d'environ 3 cm. Le calibrage de ce résonateur est discuté au chapitre D. Ce spectromètre est conçu pour le domaine millimétrique (30-300 GHz). L'accord du résonateur est réalisé en déplaçant le miroir cylindrique parallèlement aux plateaux. La largeur des résonances (~ 1 MHz) permet l'observation de raies dont la largeur Doppler est comprise entre 50 et 250 kHz. De plus la saturation de l'absorption permet l'observation de lamb dips inverses, ce qui augmente la résolution d'un facteur appréciable : par exemple la transition $J = 1 \leftarrow 0$ du monoxyde de carbone CO à 115 GHz, dont la demi largeur Doppler à mi-hauteur est de 140 kHz présente un lamb dip inverse de largeur égal à 2,5 kHz (dans les conditions ultimes de résolution). Dans le cas de CH_3Cl , des lamb dips de largeur 13 kHz ont été observés en présence d'un champ électrique de l'ordre de 500 V/cm.

Ce spectromètre permet des mesures en absorption saturée en présence d'un champ électrique. Une tension Stark continue est appliquée sur l'un des plateaux. Sa mesure se fait directement à l'aide d'un voltmètre jusqu'à 1000 V puis à l'aide d'une sonde entre 1000 et 9000 V, sonde dont la linéarité a été vérifiée entre 0 et 1000 V et que l'on suppose linéaire aux tensions plus élevées.

La précision relative de la mesure de tension est de l'ordre de 10^{-4} .

Une tension électrique en dent de scie est appliquée sur l'autre plateau et permet un balayage autour de la valeur de la tension continue.

Les mesures ont été effectuées à fréquence fixe et en balayage de champ. Le champ Stark est perpendiculaire à la polarisation du rayonnement microonde, ce qui impose les règles de sélection $\Delta M = \pm 1$.

Les pressions de gaz lors des mesures sont de l'ordre du mtorr.

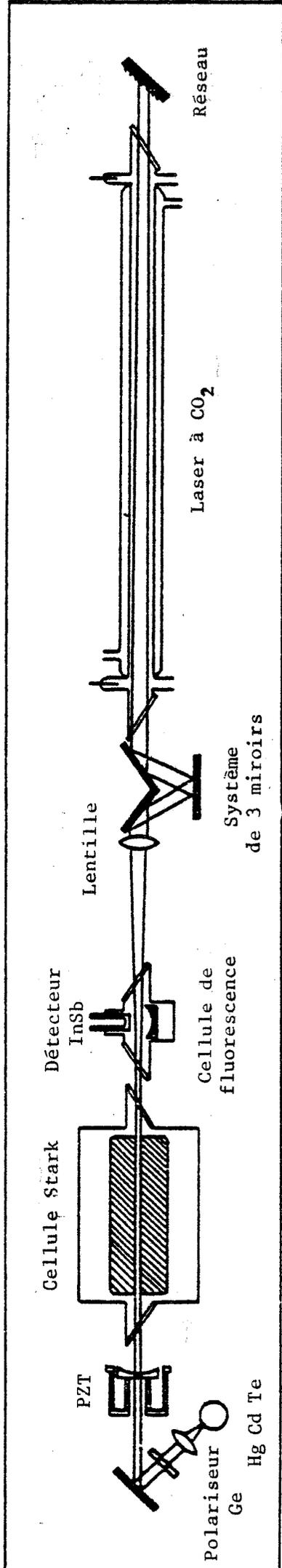


Figure 1 - Spectromètre Laser Stark.
[d'après A. FAVT et al. [84 FAV]].

Après un étalonnage du spectromètre à l'aide d'OCS et de CH₃F, nous avons mesuré le moment dipolaire de CH₃Cl dans l'état fondamental.

III - SPECTROMETRE LASER STARK

Ce spectromètre est celui du laboratoire de Spectroscopie Moléculaire de Louvain-La-Neuve (Belgique), dirigé par le Prof. A. FAYT.

La source de rayonnement est un laser à CO₂. Le nombre de raies d'émission est limité et leur espacement est de l'ordre de 1 cm⁻¹. Le nombre de coïncidences entre les fréquences des raies laser et les fréquences de rotation-vibration de la molécule étudiée (ici CH₃³⁵Cl, transitions de l'état fondamental vers l'état $v_6 = 1$) est donc faible. Pour augmenter ce dernier, on déplace les fréquences de rotation-vibration en appliquant au gaz étudié un champ électrique (champ Stark).

Le dispositif utilisé ainsi que les études préliminaires sont décrits dans [80 LAH] et [84 FAY1].

La cellule Stark est constituée de 2 plateaux en acier inoxydable distants d'environ 2 mm. Elle est placée dans la cavité du laser. Ce système présente les avantages suivants :

- il utilise un système d'ondes stationnaires parfait permettant l'observation d'un spectre de saturation ;
- la puissance disponible est suffisante ;
- sa sensibilité est augmentée par rapport à un dispositif extra-cavité. Elle est d'autant meilleure que le laser est proche du seuil d'émission.

Par contre cette disposition présente quelques inconvénients. L'obtention de champs électriques élevés nécessite un faible espacement entre les plateaux, qui introduit des pertes. Il est alors nécessaire de réduire le diamètre du faisceau à l'intérieur de la cellule Stark afin

d'y permettre une propagation libre. Une lentille en ZnSe est utilisée à cet effet et un waist de 0.8 mm est réalisé au centre de la cellule Stark. De plus, le réglage de l'alignement de la cellule Stark et du faisceau laser est critique. Il faut éviter les réflexions sur les plateaux pour avoir des modes de propagation corrects et une bonne précision de mesure.

Une tension continue (0 + 20 kV), stabilisée à mieux que 50 ppm, peut être appliquée entre les 2 plateaux. La vitesse de balayage peut varier entre 0,1 et 20 V/s. La modulation de l'absorption se fait en appliquant une tension alternative de fréquence 50 kHz, dont l'amplitude (crête à crête) est réglable de 0,2 V à 100 V.

La lecture de la tension continue divisée par 1000 ou 2000 grâce à un diviseur de tension se fait sur un voltmètre digital (calibre 10 V).

La relation entre la tension lue (en V) et le champ électrique E entre les plateaux, qui tient compte de l'espacement entre les plateaux, du rapport de division de la tension et de l'incertitude sur la lecture de la tension est la suivante :

$$E(\text{en V/cm}) = 4927.80(18) \text{ cm}^{-1} \times V.$$

Cette relation a été obtenue à l'aide de mesures effectuées sur OCS et s'est révélée reproductible, à la précision annoncée près, sur plusieurs années.

La limite maximale du champ électrique applicable est liée à la valeur de la pression du gaz. Pour éviter les décharges électriques, une pression de quelques mtorrs est utilisée en champ faible. Lorsqu'on diminue la pression jusqu'à des valeurs inférieures au mtorr, des champs électriques allant jusqu'à 100 kV/cm peuvent être appliqués.

Un système de 3 miroirs permet de changer la polarisation du faisceau laser : on peut ainsi travailler en polarisation parallèle (le champ Stark \vec{E} est parallèle au champ électrique du faisceau) ou en polarisation croisée (le champ Stark \vec{E} est perpendiculaire au champ électrique du faisceau). Les règles de sélection relatives au nombre quantique M sont différentes dans les deux cas et les informations disponibles

grâce à ces 2 dispositions sont plus nombreuses.

Le laser à CO_2 contient dans sa cavité une cellule d'absorption contenant du CO_2 , permettant de détecter les émissions spontanées de fluorescence vers $4,3 \mu\text{m}$. Lorsque la puissance du laser est suffisante pour saturer l'absorption de CO_2 , on détecte une résonance de saturation étroite, analogue au lamp dip, au centre du profil laser. La fréquence du laser peut ainsi être définie à 100 kHz près. Dans certains cas, pour obtenir une meilleure sensibilité par exemple, si on diminue la puissance du laser, celui-ci est stabilisé sur le sommet du profil de fluorescence. Sa fréquence est alors définie à 300 kHz près.

L'allure des spectres obtenus dépend essentiellement de la rapidité avec laquelle les raies sont déplacées par l'effet Stark. Les raies les plus rapides ont un coefficient Stark ($\partial\nu/\partial E$) de l'ordre de 1 à 10 MHz/V. Les raies lentes ont par contre un coefficient Stark de l'ordre de 10 à 100 kHz/V. L'amplitude de modulation du champ Stark doit donc être adaptée au coefficient Stark de chaque transition.

Les raies les plus rapides donnent des informations sur les caractéristiques électriques de la molécule tandis que les raies lentes sont nécessaires pour obtenir une bonne précision sur les fréquences des transitions en champ nul.

La demi-largeur à mi-hauteur des lamb dips est de l'ordre de 1 MHz et parfois moins. Un profil symétrique du lamb dip est nécessaire pour effectuer des mesures précises.

La précision des mesures en champ faible est de l'ordre de 100 kHz environ. En champ élevé c'est la précision sur la mesure du champ électrique (100 ppm) qui va limiter la précision de la mesure.

Les mesures ont été effectuées en 2 temps. Une première série de mesures, avec un balayage rapide de la tension et une grande amplitude de modulation, a permis l'enregistrement des profils Doppler (et de quelques lamb dips), utiles pour le repérage des séries (transitions correspondant à des mêmes J et K mais à des M_J différents). L'identification des transitions appartenant à une même série se fait en étudiant les espacements en tension entre les raies observées, ainsi que les formes des raies observées

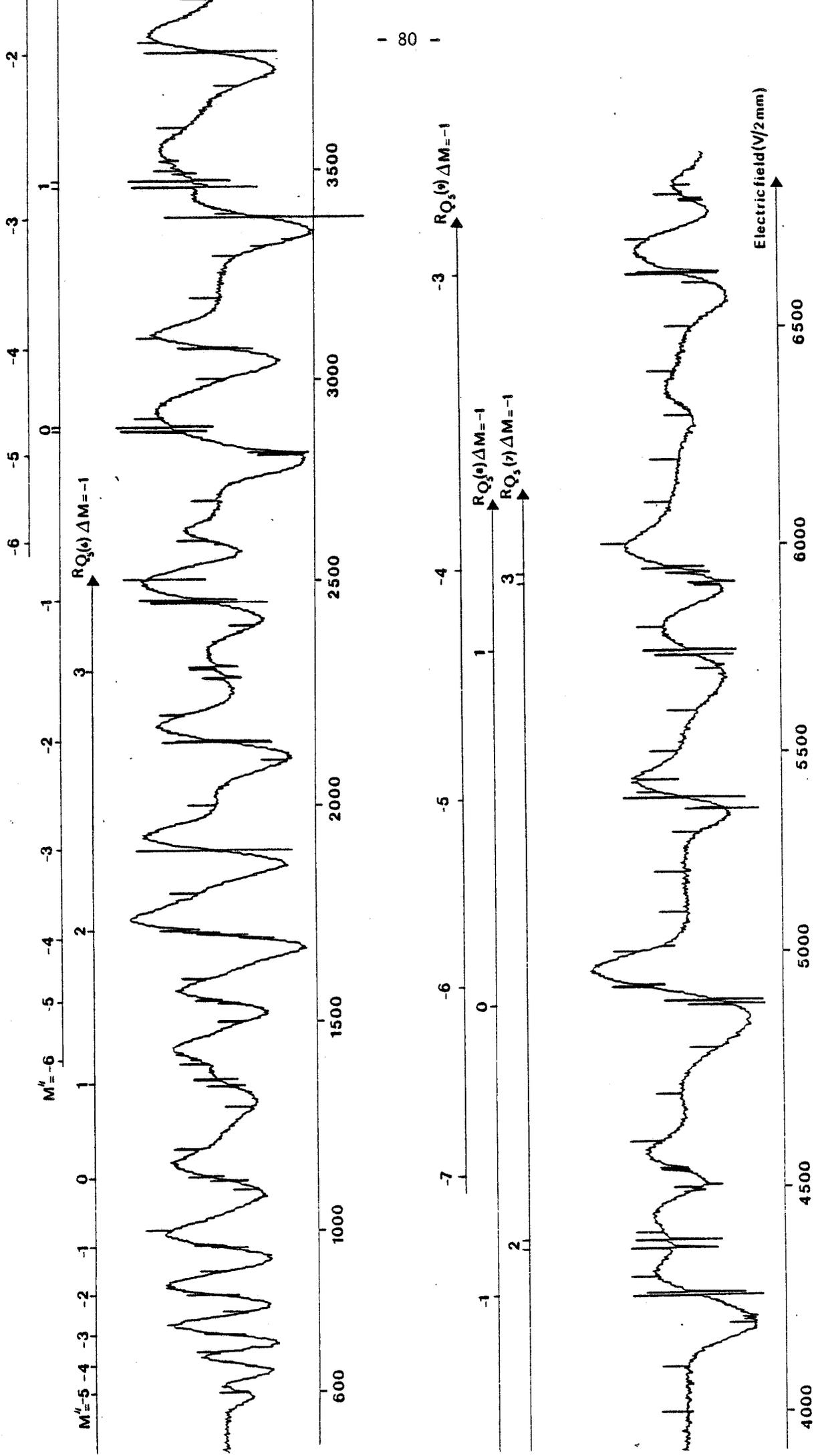
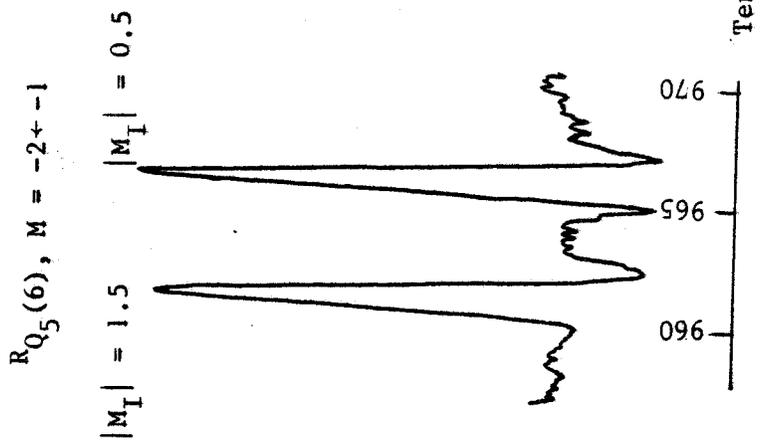


Fig. 8a - Composantes des transitions $R_{Q_5}(5)$; raie laser 9P10 ; P = 25 mtorr ; amplitude de modulation = 2.8 V.



Figs. 8b - Composantes hyperfines de la transition $R_{Q_5}(6)$;
raie laser 9P10 ; $P = 10$ mtorr ; amplitude de
modulation = 2.4 V.

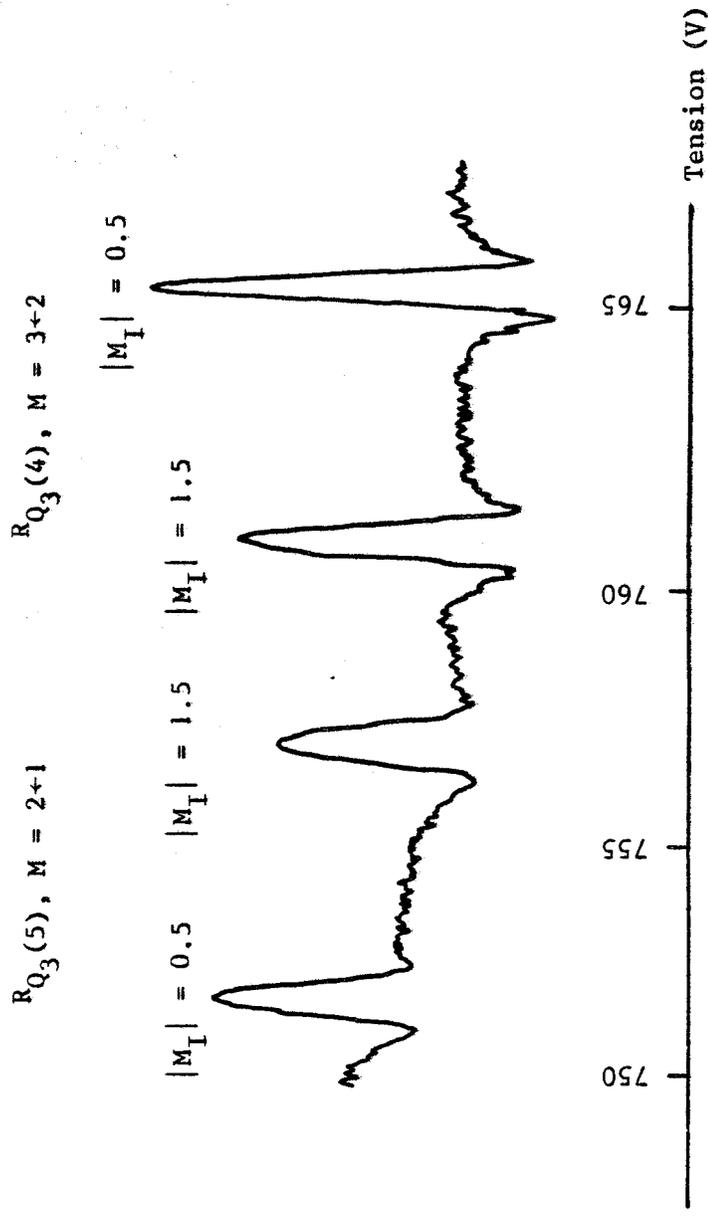


Fig. 9 - Composantes hyperfines des transitions $R_{Q_3}(4)$ et $R_{Q_3}(5)$ de $CH_3^{35}Cl$; raie laser 9P26 ; $P = 10$ mtorr ; amplitude de modulation = 0.6 V.

$R_{Q_3}(5), M = 3 \leftarrow 2$

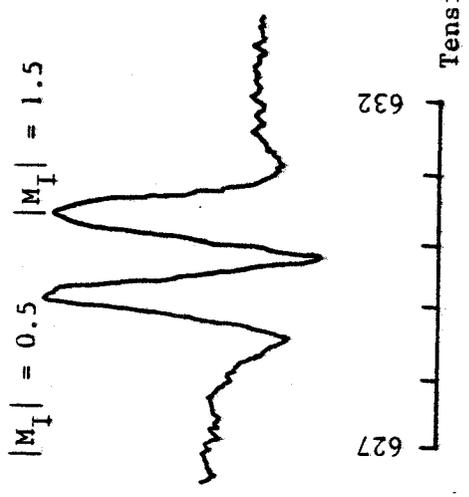


Fig. 10 - Composantes hyperfines de la transition $R_{Q_3}(5)$;
 $P = 10$ mtorr ; amplitude de modulation = 0.6 V.
 La différence de fréquences entre les 2 composantes est de 1.15 MHz. La demi-largeur à mi-hauteur de chaque composante est de l'ordre de 200 kHz, soit une résolution pour le spectromètre de l'ordre de 300 kHz.

(intensités relatives, largeur et éventuellement structure quadrupolaire).

Dans un second temps, un balayage plus lent avec une amplitude de modulation adaptée à chaque transition permet l'enregistrement des lamb dips et la mesure de la tension avec une précision relative de 100 ppm en champ électrique.

IV - LASER A CO₂ GUIDE D'ONDE

Quelques mesures en spectroscopie de saturation effectuées à l'aide d'un laser à CO₂ guide d'onde nous ont été communiquées par F. HERLEMONT [84 HER] . Ce dispositif a été décrit par ailleurs [78 LYS] , [80 FLE] et [82 HER] . Nous rappellerons ici brièvement ses caractéristiques essentielles.

Le laser guide d'onde à CO₂ haute pression (~200 mtorrs) est constitué d'un tube amplificateur en BeO de faible section (1,50 mm de diamètre pour une longueur de 150 mm) contenant un mélange gazeux d'hélium d'azote et de gaz carbonique, placé dans une cavité optique formée d'un miroir sphérique parfaitement réfléchissant et d'un réseau plan à l'autre extrémité (150 traits/mm). La pression élevée du mélange gazeux permet une large gamme d'accord sur chaque raie d'émission (350 MHz). La cellule d'absorption est située dans la cavité, ce qui permet une saturation plus facile de l'absorption et l'observation de résonances de saturation. L'ensemble est maintenu dans une structure stable pour permettre des mesures en haute résolution.

Une partie du faisceau de sortie du laser est envoyée et mélangée sur un détecteur à HgCdTe avec le faisceau provenant d'un laser à CO₂, stabilisé sur le lamp dib du CO₂ détecté en fluorescence et qui sert d'étalon de fréquence. La fréquence du battement amplifié est mesurée directement à l'aide d'un fréquencemètre.

L'autre partie du faisceau du laser à CO₂ guide d'onde est envoyée sur un autre détecteur pour observer les résonances de CH₃Cl. Cette détection est basée sur la double modulation de la fréquence de la source. Des tensions de modulation appliquées à un ensemble de céramiques piézo-

électriques supportant le réseau, permettant un balayage lent de la fréquence du laser auquel se superpose une modulation plus rapide d'amplitude et de fréquence fixes. Le signal est traité par une détection synchrone à la fréquence de 5 kHz. Cette fréquence est l'harmonique 2 ou 3 de la fréquence de modulation, ce qui a pour effet de supprimer le niveau continu et d'augmenter la résolution et le contraste des lamb dips inverses. Les résonances étroites de saturation permettent de stabiliser la fréquence du laser guide d'onde, permettant la mesure de la fréquence du battement entre les 2 lasers.

CHAPITRE D

MESURES ET ANALYSE

L'un des buts de notre étude était de comparer les valeurs de moments dipolaires de CH_3Cl obtenues par 2 méthodes indépendantes : étude de l'effet Stark sur des transitions de rotation pure de l'état fondamental et étude du spectre laser Stark (transitions de rotation-vibration entre l'état fondamental et l'état $v_6 = 1$).

Dans cette dernière étude, le nombre de paramètres est important. Afin de réduire ce nombre nous avons préalablement mesuré le spectre de rotation pure de CH_3Cl dans l'état fondamental et dans quelques états excités dont $v_6 = 1$. Cette étude préalable nous a fourni un ensemble de paramètres précis (constantes de rotation, constantes de distorsion centrifuge, constante de couplage quadrupolaire).

Nous avons ensuite déterminé le moment dipolaire de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ dans l'état fondamental en spectroscopie sub-Doppler. L'ensemble des paramètres disponibles nous a alors permis une prévision puis une analyse du spectre laser Stark.

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de ces différentes études, ainsi que les programmes de calculs utilisés pour les prévisions et les analyses. Ces résultats sont discutés et comparés aux résultats précédemment obtenus dans la littérature.

I - PROGRAMMES DE CALCUL UTILISES

Plusieurs types de programmes ont été utilisés pour prévoir les spectres observés et pour les analyser.

Les fréquences des transitions de rotation pure sont traitées par des programmes de moindres carrés linéaires et pondérés afin de déterminer les paramètres moléculaires :

- le programme OPTSYM pour les transitions de rotation de l'état fondamental de vibration ainsi que celles des états excités de vibration non dégénérés ;

- le programme OPTTEXT pour les transitions de rotation des états excités doublement dégénérés.

Ces procédures ont déjà été fréquemment utilisées pour l'analyse des spectres de rotation des toupies symétriques dans le laboratoire et ont été écrites par J. DEMAISON. Les conditions d'utilisation des procédures de moindres carrés sont rappelées et discutées dans [80 BOU] .

Le traitement de l'effet Stark a nécessité la diagonalisation directe du hamiltonien total. Nous avons utilisé un programme écrit au N.R.C. (Ottawa).

Nous avons adapté ce programme en vue de son utilisation sur le MINI 6 du laboratoire. Ce programme, initialement prévu pour traiter l'effet Stark en l'absence de structure quadrupolaire, a été modifié pour tenir compte de celle-ci. Les éléments de matrice des différents termes du hamiltonien total : $H_T = H_{RV} + H_S + H_Q$ sont écrits dans la base découplée $|J, K, M, I, M_I\rangle \otimes |v, \ell\rangle$ (hypothèse du champ fort). La structure quadrupolaire est traitée au premier ordre et seuls les éléments diagonaux de H_Q sont considérés. H_S présente des éléments de matrice diagonaux et des éléments de matrice non diagonaux $\langle J | J+1 \rangle$.

Les niveaux d'énergie de rotation-vibration peuvent être calculés dans l'état fondamental ou dans un état de vibration quelconque, dégénéré ou non.

La matrice représentant le hamiltonien total, théoriquement infinie, est tronquée de façon à minimiser le temps de calcul tout en préservant une précision de calcul compatible avec la précision des mesures. Pour le calcul de l'énergie du niveau $|J,K,M\rangle$, la matrice est tronquée à la valeur de $(J+5)$ d'une part et vers les valeurs de J plus faible à la valeur maximale de $|K|$ ou $|M|$.

L'utilisation de matrices plus étendues fournit des corrections très faibles aux fréquences de transition calculées (quelques Hz). L'utilisation de champs élevés (>50 kV/cm) et la présence de transitions de J faible ne permettent pas de réduire sensiblement la taille des matrices à diagonaliser.

Ce programme calcule les fréquences des transitions de rotation-vibration en présence d'un champ électrique \vec{E} quelconque, leur écart par rapport aux fréquences du laser à CO_2 ainsi que le coefficient Stark de chaque transition ($\partial\nu/\partial E$) qui peut être utile lors des identifications des spectres laser Stark.

Une version simplifiée de ce programme a été écrite pour l'étude de l'effet Stark sur les transitions de rotation pure dans l'état fondamental de vibration pour les molécules CH_3F et CH_3Cl .

Une procédure de moindres carrés non linéaires (procédure MARQUARDT) a été adaptée sur le MINI 6. Couplée au programme décrit précédemment, elle permet d'ajuster les fréquences calculées aux fréquences mesurées et de déterminer les paramètres moléculaires (constantes de rotation A et B de l'état excité, constantes de distorsion centrifuge, coefficients de Coriolis $A\zeta$, η_J , η_K ...).

On affecte à chaque mesure un poids inversement proportionnel à la précision de mesure. En effet une même précision sur la mesure du champ \vec{E} ne donne pas une même précision sur la mesure de chaque fréquence. Cette dernière dépend du coefficient Stark de chaque fréquence de transition. De plus, le traitement simultané de nos mesures et des mesures antérieures de SHIMIZU [75 SHI] dont les précisions ne sont pas comparables nécessite une pondération des mesures.

Un dernier programme appelé LASER, écrit il y a quelques années pour traiter les données relatives à CH_3Br [80 FLE], permet d'analyser simultanément les fréquences de rotation pure de l'état fondamental et de l'état excité de vibration $\nu_6 = 1$, les fréquences des transitions de rotation-vibration infrarouge entre l'état fondamental et l'état $\nu_6 = 1$ provenant soit de l'étude en spectroscopie laser Stark (les fréquences des transitions sont alors ramenées à leur valeur en champ nul), soit de mesures effectuées à l'aide du laser guide d'onde et éventuellement de mesures effectuées en transformation de Fourier. On peut également y introduire les données provenant des G.S.C.D.*

Les constantes de couplage quadrupolaire ayant été déterminées lors d'études microondes précédentes, les fréquences introduites dans ce calcul sont corrigées de leur structure quadrupolaire.

Chaque transition est introduite avec un poids qui tient compte de la précision de la mesure. La pondération est ici nécessaire compte tenu de l'origine diverse des données traitées par ce programme. La précision de mesures sont de l'ordre du kHz pour les mesures effectuées à l'aide du jet moléculaire (transitions de rotation pure de l'état fondamental), de quelques dizaines de kHz pour les mesures en vidéo, de quelques centaines de kHz pour les mesures infrarouge en laser guide d'onde, de l'ordre du MHz pour nos mesures en laser Stark et de quelques dizaines de MHz pour les mesures en laser Stark de SHIMIZU.

II - SPECTRES MICROONDES ET MILLIMETRIQUES DE $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$
DANS L'ETAT FONDAMENTAL, DANS L'ETAT $\nu_3 = 1$, DANS L'ETAT
 $\nu_6 = 1$ ET DE $^{13}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $^{13}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ DANS L'ETAT FONDAMENTAL

Nous avons mesuré les spectres de rotation de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ dans divers états de vibration (état fondamental, $\nu_3 = 1$, $\nu_6 = 1$) et de $^{13}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $^{13}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ dans l'état fondamental à l'aide du spectromètre

* Ground-State-Combination-Differences.

millimétrique, jusqu'à des fréquences de l'ordre de 320 GHz, correspondant à des valeurs de $J \leq 11$.

Ces mesures complètent, dans le cas de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ dans l'état fondamental l'étude de [77 DUB] contenant des mesures effectuées à l'aide d'un spectromètre à jet moléculaire jusqu'à 160 GHz et des mesures effectuées avec un spectromètre vidéo jusqu'à 240 GHz. De même les spectres de rotation de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ dans l'état $v_6 = 1$ ont déjà été étudiées jusqu'à 240 GHz, [81 DUB].

Dans les autres cas les études microondes antérieures ne concernaient que les transitions de faibles valeurs de J ($J \leq 1$).

Les structures quadrupolaires furent résolues pour les faibles valeurs de J et dans les cas où le rapport K/J n'est pas trop faible.

La précision des mesures varie entre 20 kHz pour les raies les plus intenses et 100 kHz pour les raies de faible intensité.

Pour déterminer les constantes moléculaires, les expressions des fréquences de transition (XIII-3) et (XIII-4) données dans le premier chapitre ont été utilisées. Cette détermination s'est faite en 2 temps : les transitions de faibles valeurs de J ont une structure quadrupolaire bien résolue et servent à déterminer la constante de couplage quadrupolaire eqQ . La faible valeur de cette constante (≈ 75 MHz pour $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$) permet de limiter la contribution quadrupolaire au 1er ordre. De plus les coefficients χ_J , χ_{JK} et χ_K , définis dans la relation (X-1) ont été considérés comme nuls, les mesures effectuées n'ayant pas permis leur détermination.

Les fréquences mesurées ont ensuite été corrigées de l'effet quadrupolaire. Le calcul des fréquences corrigées tient compte du déplacement de chaque composante hyperfine ainsi que des intensités relatives de ces composantes lorsque celles-ci ne sont pas résolues. Par exemple lorsque 2 composantes d'intensités relatives I_1 et I_2 , dont les déplacements quadrupolaires sont $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ respectivement, ne sont pas résolues, le déplacement $\Delta\nu$ de l'ensemble s'exprime sous la forme :

$$\Delta\nu = \frac{I_1 \Delta\nu_1 + I_2 \Delta\nu_2}{I_1 + I_2}$$

	Etat fondamental	$v_3 = 1$	$v_6 = 1$ *	^{13}C , état fondamental
B	13 292.87656(6)	13 177.6387(12)	13 244.1527(27)	12 796.1817(26)
$D_J \times 10^3$	18.0931(10)	18.1203(53)	18.1359(10)	16.955(11)
$D_{JK} \times 10^3$	198.794(5)	199.043(43)	203.717(95)	188.97(10)
$H_{KJ} \times 10^6$	10.126(56)	9.25(46)	18.24(95)	7.49(133)
$\rho^* \times 10^3$			63.85(29)	
$10^3 \times q^2 / (\text{Ae-Be-Ae}\zeta)$			1.81(12)	
q_t			14.5480(62)	
eqQ	-74.7514(11)	-74.809(45)	-74.866(99)	-74.745(101)

* C'est la valeur de B^* qui est indiquée dans cette colonne.

Tableau XVI - Constantes moléculaires (spectre M.O) de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ dans divers états de vibration (en MHz)

	Etat fondamental	$v_3 = 1$	$v_6 = 1$ *	^{13}C , état fondamental
B	13 088.17043(29)	12 975.8176(13)	13 040.2403(31)	12 589.7152(27)
$D_J \times 10^3$	17.5569(34)	17.6054(55)	17.627(13)	16.437(18)
$D_{JK} \times 10^3$	193.526(20)	193.950(55)	197.519(503)	184.08(15)
$H_{KJ} \times 10^6$	9.90(15)	13.130(705)	0.	12.05(311)
$\rho^* \times 10^3$			66.82(108)	
$10^3 \times q^2 / (\text{Ae-Be-Ae}\zeta)$			1.51(19)	
q_t			-14.3063(30)	
eqQ	-58.9116(34)	-59.058(45)	-59.093(49)	-58.961(120)

* C'est la valeur de B^* qui est indiquée dans cette colonne.

Tableau XVII - Constantes moléculaires (spectre M.0) de $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ dans divers états de vibration (en MHz)

La constante de couplage quadrupolaire est assez peu corrélée avec les constantes de rotation et de distorsion centrifuge, ce qui justifie la méthode. Ce procédé présente par ailleurs d'autres avantages : BOUCHER [80 BOU] a montré que les effets de spin rotation et les effets de la distorsion centrifuge sur le quadrupole s'annulent dans ce cas, ce qui élimine l'erreur systématique dont sont affectées les constantes moléculaires lorsqu'on néglige ces effets. Le nombre de constantes à déterminer se trouve ainsi diminué, d'où un système mieux conditionné. Ce procédé sera utilisé à nouveau dans le cadre de l'analyse globale des transitions de rotation et de rotation-vibration (voir IV).

Les mesures sont consignées dans les tableaux qui figurent dans l'annexe IV.

Les constantes moléculaires déterminées à partir de ces mesures sont rassemblées dans les tableaux XVI et XVII. Pour faciliter les comparaisons avec les études antérieures, ces constantes figurent aussi dans les tableaux du chapitre B.

Les constantes moléculaires déterminées dans cette étude sont en général plus précises que celles déterminées antérieurement, sauf pour $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ dans l'état $v_6 = 1$ où la précision est comparable à celle de [81 DUB]. La constante sextique de distorsion centrifuge a été déterminée sauf pour $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, $v_6 = 1$ où elle a été fixée à zéro. Les autres constantes sextiques ont été fixées à zéro.

Dans l'état de vibration doublement dégénéré $v_6 = 1$, ce sont les constantes B^* et ρ^* définies au chapitre A qui sont déterminées, ainsi que la constante de dédoublement- l q_t .

III - MESURE DU MOMENT DIPOLAIRE DE CH_3Cl DANS L'ETAT FONDAMENTAL DE VIBRATION

Cette mesure a été effectuée en étudiant l'effet Stark sur des transitions de rotation pure de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ dans l'état fondamental de vibration. Un étalonnage de la distance entre les 2 plateaux du résonateur a été nécessaire

afin de mesurer précisément les champs électriques appliqués.

1. Etalonnage du résonateur.

Deux séries de mesures ont été effectuées avec les deux molécules dont les moments dipolaires servent traditionnellement de référence : le fluorure de méthyle CH_3F et l'oxysulfure de carbone OCS .

En ce qui concerne OCS , les mesures ont été effectuées sur la transition $J = 6 \leftarrow 5$ de l'état vibration $\nu_2 = 1$, $\ell_2 = +1$. Nous avons choisi l'état $\nu_2 = 1$ car dans l'état fondamental l'effet Stark est quadratique et son amplitude plus faible tandis que dans l'état excité $\nu_2 = 1$ l'effet Stark est du 1er ordre. Nous avons étudié le comportement de la composante $M = 6 \leftarrow 5$ pour diverses valeurs de la tension Stark appliquée.

En champ nul la fréquence de cette transition est $\nu_0 = 73065.652$ MHz. Ce calcul, ainsi que les précisions concernant le comportement des diverses composantes M de la transition étudiée, nous ont été communiqués par A. FAYT et coll [84 FAY2].

Le moment dipolaire utilisé pour ces calculs est :

$$\mu_2 = 0.70429 \text{ D}$$

L'anisotropie de polarisabilité est $\alpha_0 = 4.417 \text{ \AA}^3$.

La fréquence du klystron source est fixée. On mesure la tension Stark appliquée V entre les 2 plateaux pour que la transition étudiée se déplace jusqu'à cette fréquence. Le champ électrique E nécessaire à ce déplacement ayant été calculé au préalable, la distance entre les 2 plateaux s'exprime simplement par $d = V/E$ si on suppose que le champ est homogène dans l'espace entre les plateaux. Les résultats sont donnés dans le tableau XVIII. Ces mesures permettent de calculer la distance interplateaux :

$$\underline{d = 3.00468 \pm 0.00017 \text{ cm}}$$

(1) Fréquence klystron (MHz)	(2) Champ calculé en V/cm	Tension mesurée en V	Ecartement entre plateaux en cm
73 080.120	1 478.392	4 441.56	3.00432
		4 442.10	3.00468
		4 441.97	3.00460
73 087.745	1 971.189	5 922.96	3.00476
		5 923.01	3.00479
		5 922.76	3.00466
73 095.281	2 463.986	7 403.55	3.00470
		7 404.05	3.00490

(1) Fréquence calculée en champ nul : 73 065.652 MHz.

(2) Champ calculé à l'aide des données de FAYT

d'où l'écartement moyen entre plateaux : 3.00468 ± 0.00017 cm

Tableau XVIII - OCS : transition microonde $J = 6 \rightarrow 5$, $M = 6 \rightarrow 5$ de l'état ($v_2=1$, $\nu_2=1$) en présence d'un champ Stark

M	M'	(1) Tension mesurée (V)	Fréquence calculée (MHz)	Fréquence mesurée (MHz)	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ (kHz)	Δ (kHz)
-1	-2	385.22	102 120.911	102 120.912	+1	5
		963.89	102 090.942	102 090.922	-20	5
		1 157.20	102 080.935	102 080.918	-17	5
		2 900.50	101 990.897	101 990.911	+14	15
		5 821.30	101 840.906	101 840.911	+5	30
1	2	2 880.10	102 290.903	102 290.906	+3	15
0	1	967.35	102 090.895	102 090.912	+17	5
		1 161.59	102 080.898	102 080.914	+16	5
		2 923.48	101 990.917	101 990.911	-6	15
		5 917.15	101 840.911	101 840.911	0	30
0	-1	2 857.78	102 290.899	102 290.904	+5	15
1	0	962.16	102 290.896	102 290.904	+8	16
-1	0	964.43	101 990.921	101 990.911	-10	16

Les fréquences sont calculées avec $\mu = 1.8584$ D et un écartement entre plateau de 3.00420cm. Cet écartement correspond à l'écartement moyen lorsqu'on essaye d'ajuster ν_{obs} et ν_{calc} pour que $\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}} = 0$. On trouve alors l'écartement moyen suivant :

$$3.00420 \pm 0.00060 \text{ cm}$$

en accord avec la valeur déduite des mesures sur OCS.

(1) La tension est mesurée avec une précision relative de 10^{-4} d'où une précision sur la fréquence calculée : Δ . La précision sur les fréquences mesurées est de l'ordre de 10 kHz.

Tableau XIX - CH_3F : transitions microondes $J = 3+2$, $K = 1$, $M'+M$ de l'état fondamental en présence d'un champ Stark

Une étude similaire a été effectuée sur la transition $J = 2 \leftarrow 1$, $K = 1$ du fluorure de méthyle CH_3F .

Les paramètres moléculaires utilisés sont ceux de HERLEMONT et coll [81 HER] :

$$\begin{aligned} B &= 25\,536.14972(70) \text{ MHz} \\ D_J &= 60.2350(308) \text{ kHz} \\ D_{JK} &= 439.418(111) \text{ kHz} \end{aligned}$$

La fréquence de cette transition en champ nul est :

$$\nu_0 = 102\,140.911 \text{ MHz.}$$

Nous avons étudié diverses composantes de cette transition pour différentes valeurs de la tension appliquée. En présence d'un champ électrique les fréquences ont été calculées à l'aide du programme de diagonalisation directe du hamiltonien, en utilisant la valeur du moment dipolaire déterminée en M.B.E.R. par MARSHALL et MUENTER [80 MAR] : $\mu = 1.8584(1) \text{ D}$. Les résultats figurent dans le tableau XIX. L'écartement entre plateaux ainsi mesuré est :

$$d = 3.00420 \pm 0.00060 \text{ cm}$$

Cette valeur est en bon accord avec la précédente, le nombre plus important de mesures favorisant une dispersion plus grande de celles-ci.

2. Effet Stark sur la transition $J = 3 \leftarrow 2$ de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ (état fondamental)

Le chlorure de méthyle présente, contrairement à OCS et CH_3F , une structure quadrupolaire. Des déplacements dus à l'effet Stark allant de 40 à 150 MHz ont été mesurés alors que l'interaction quadrupolaire déplace les fréquences de 0.2 à 5.5 MHz suivant les valeurs des nombres quantiques M' et M'' de la transition.

L'hypothèse du champ fort est donc ici acceptable.

Chaque transition se compose donc d'un doublet quadrupolaire car les règles de sélection sont $\Delta M = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$. Ce doublet correspond aux 2 valeurs $|M_I| = 0,5$ et $|M_I| = 1,5$. Des transitions correspondants aux valeurs de $K = 1$ et $K = 2$ ont été mesurées (voir tableau XX).

La précision sur la mesure de fréquence est de l'ordre de 5 kHz (précision sur la fréquence du klystron + précision sur le pointé du lamb dip). La précision relative sur la mesure de tension est de 10^{-4} , et celle concernant l'écartement entre plateaux est de 10^{-4} environ, ce qui autorise une précision relative maximale de $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ sur le moment dipolaire.

Les paramètres utilisés pour le calcul des fréquences sont dans le tableau XVI.

La valeur de l'écartement entre plateaux est fixée à :

$$d = 3.00047 \text{ cm.}$$

Pour chaque transition mesurée, on calcule le moment dipolaire qui permet d'ajuster la fréquence calculée par diagonalisation directe du hamiltonien à la fréquence mesurée. Le moment dipolaire moyen ainsi mesuré est :

$$\mu = 1.8959(15) \text{ D}$$

Les résidus ($f_{\text{calc}} - f_{\text{obs}}$) restent parfois assez élevés (~ 150 kHz). L'accord est meilleur si on corrige les fréquences mesurées de l'effet quadrupolaire ce qui revient à remplacer le doublet quadrupolaire par sa position moyenne (puisque les 2 composantes du doublet sont symétriques par rapport à la fréquence centrale, et de même intensité).

La précision relative de la mesure du moment dipolaire est de $8 \cdot 10^{-4}$ environ. Ce résultat est compatible avec la précision maximale attendue ($3 \cdot 10^{-4}$ environ) et avec l'ordre de grandeur des déplacements Stark observés. Des mesures en champs électriques plus élevés (qui ne sont guère possibles à l'aide de ce dispositif car des décharges électriques entre les plateaux apparaissent vers 3000 V/cm) auraient permis d'atteindre une précision meilleure.

K	M'	M	$ M_I $	Champ électrique V/cm	Fréquence mesurée MHz	Fréquence calculée MHz	$f_{\text{mesurée}} - f_{\text{calc}}$ (kHz)
1	3	2	1.5	475.75	79 794.113	79 794.073	+ 40
			0.5	527.58	79 794.113	79 794.225	-112
1	-3	-2	0.5	481.15	79 714.113	79 713.978	+135
			1.5	529.82	79 714.113	79 714.144	- 31
1	3	2	1.5	724.96	79 814.113	79 814.061	+ 52
			0.5	776.28	79 814.113	79 814.186	- 73
1	-3	-2	0.5	734.10	79 694.113	79 694.031	+ 82
			1.5	783.51	79 694.113	79 694.153	- 40
1	3	2	1.5	1 220.93	79 854.113	79 854.042	+ 71
			0.5	1 271.40	79 854.113	79 854.127	- 14
1	3	2	1.5	1 836.34	79 904.113	79 904.029	- 84
			0.5	1 886.92	79 904.113	79 904.157	- 44
1	1	2	0.5	602.32	79 904.113	79 903.973	+140
			1.5	648.62	79 904.113	79 904.176	- 63
1	1	2	0.5	394.35	79 854.113	79 853.966	+147
			1.5	441.22	79 854.113	79 854.272	-159
1	1	2	0.5	227.89	79 814.113	79 814.055	+ 58
2	-1	0	0.5	614.87	79 854.113	79 854.269	-156
			1.5	681.33	79 854.113	79 854.296	-183
2	-1	0	0.5	922.82	79 904.113	79 903.990	+123
			1.5	989.78	79 904.113	79 904.162	- 49
2	-1	0	1.5	431.58	79 814.113	79 814.137	- 24
2	1	0	0.5	390.15	79 694.113	79 694.052	+ 61
			1.5	616.77	79 854.113	79 854.041	+ 72
2	3	2	0.5	683.20	79 854.113	79 853.956	+157
			1.5	365.64	79 814.113	79 814.048	+ 65
2	3	2	0.5	433.15	79 814.113	79 814.129	- 16
			1.5	930.50	79 904.113	79 904.036	+ 77

Tableau XX - $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$: transitions microondes $J = 3 \rightarrow 2$, $K = 1$ et $K = 2$, $M' \rightarrow M$, $|M_I| \leftarrow |M_I|$
de l'état fondamental en présence d'un champ Stark

Cette valeur du moment dipolaire est en bon accord avec les valeurs précédemment publiées. Contrairement aux mesures précédentes en microondes, cette étude n'utilisait pas la transition $J = 1 \leftarrow 0$, dont l'effet Stark est quadratique. Il faut aussi noter le bon accord entre cette mesure et celle déterminée à partir de l'étude dans la constante diélectrique en phase gazeuse (voir tableau XV - chapitre B).

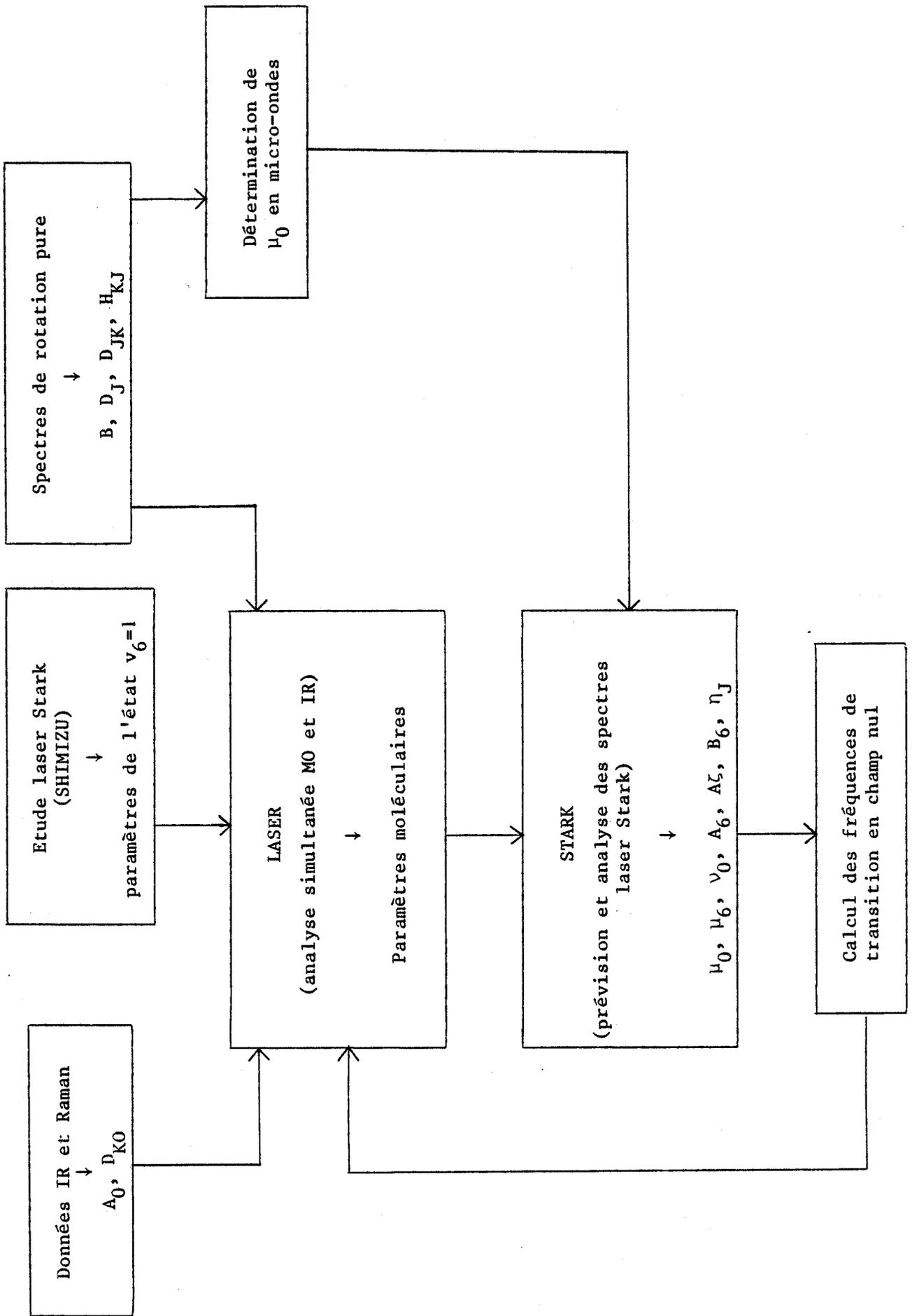
Après cette étude nous avons voulu mesurer le moment dipolaire grâce à l'analyse des spectres laser Stark dans l'état fondamental et dans l'état excité car la comparaison entre les valeurs des moments dipolaires obtenues par ces 2 méthodes indépendantes nous a semblé intéressante.

IV - ETUDE DE LA BANDE ν_6 DE $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ EN SPECTROSCOPIE LASER STARK

L'étude de SHIMIZU [75 SH] concernant $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ a été réalisée avec une précision de 1 % sur la valeur du champ électrique. De plus certaines composantes Stark d'une transition de mêmes J et K n'étaient pas résolues. Le moment dipolaire déduit de cette étude n'était qu'une estimation, dont la précision n'était pas indiquée. Nous avons donc repris cette étude à l'aide du spectromètre laser Stark de l'Université de Louvain-La-Neuve (B). La précision relative sur le champ électrique est meilleure que 10^{-4} , la stabilité des fréquences des raies laser est de 100 kHz.

Nous avons mesuré près de 500 transitions, correspondant à 42 transitions de rotation-vibration de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$. Les spectres ont été enregistrés en polarisation perpendiculaire, ce qui impose la règle de sélection $\Delta M = \pm 1$. Des transitions appartenant à $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ ont aussi été enregistrées en nombre plus faible.

La structure quadrupolaire a été résolue pour des transitions dont le rapport K/J n'est pas trop faible. Dans l'analyse, on utilisera les fréquences corrigées de l'effet quadrupolaire. En effet les constantes de couplage quadrupolaire ont été déterminées en spectroscopie microondes avec une grande précision. Cette méthode présente des avantages qui ont été discutés au IV.2.



La procédure d'analyse que nous avons utilisée est la suivante. Dans un premier temps les fréquences de rotation pure que nous avons mesurées, les fréquences mesurées en laser Stark par SHIMIZU [75 SHI] et des données infrarouge et Raman concernant A_0 et η_K sont introduites dans le programme LASER, qui analyse l'ensemble de ces transitions et fournit de nouveaux paramètres moléculaires. Ces derniers ainsi que le moment dipolaire de l'état fondamental servent à prévoir le spectre laser Stark (programme STARK). L'analyse du spectre laser Stark nous fournit de nouvelles constantes moléculaires (moments dipolaires par exemple), à partir desquelles on calcule les fréquences des transitions en champ nul. Ces dernières sont introduites dans LASER et analysées simultanément avec les fréquences de rotation pure. Les paramètres ainsi obtenus sont à nouveau injectés dans le programme STARK.

Cette procédure peut être schématisée par le diagramme suivant.

Dans le programme STARK nous avons utilisé 3 ou 4 composantes Stark de chaque transition de rotation-vibration dans le calcul des paramètres moléculaires. Un nombre plus élevé de composantes Stark apporterait peu d'informations supplémentaires pour la détermination des constantes moléculaires.

Nous avons choisi ces composantes de façon à couvrir un domaine de champs électriques assez large. Nous étions de plus limités au niveau du temps de calcul.

Nous avons déterminé simultanément les moments dipolaires dans l'état fondamental et dans l'état $v_6 = 1$. Le déplacement Stark de chaque transition est calculé en retranchant les fréquences calculées en champ nul aux fréquences calculées en présence d'un champ électrique. Ce déplacement Stark est ensuite retranché à la valeur de la fréquence mesurée. On obtient ainsi les valeurs des fréquences en champ nul. Les fréquences des raies du laser à CO_2 utilisées sont celles de FREED et coll [80 FRE].

Dans l'analyse finale nous avons introduit les mesures de F. HERLEMONT [84 HER] en laser à CO_2 guide d'onde :

Tableau XXI - Constantes moléculaires de CH_3Cl déterminées dans l'analyse simultanée.

	Cette étude	Etudes antérieures (voir tableaux VII et XI)
B'' (MHz)	13 292.87658(13)	13 292.87630(7)
D_J'' (kHz)	18.0942(27)	18.089(1)
D_{JK}'' (kHz)	198.789(25)	198.764(14)
H_{KJ}'' (Hz)	10.12(22)	8.9(5)
B' (MHz)	13 243.8906(22)	13 243.8583(15)
D_J' (kHz)	18.1646(70)	18.122(9)
D_{JK}' (kHz)	204.008(78)	200.741(3)
H_{JK}' (Hz)	1.54(14)	-
H_{KJ}' (Hz)	16.65(87)	22.3(27)
η_J (kHz)	472.10(14)	467.4(3)
q_6 (MHz)	- 14.5482(76)	
$\nu_6 + A' - B' - 2A'\zeta + (3/4)\eta_K$ (MHz)	30 586 022.77(64)	
$A' - B' - A'\zeta + \eta_K$ (MHz)	104 294.231(66)	
$A' - A'' - (B' - B'') + (3/2)\eta_K$ (MHz)	814.543(34)	
$D_K'' - (1/4)\eta_K$ (kHz)	1 624.51(58)	
$D_K' - (1/4)\eta_K$ (kHz)	1 709.49(56)	
μ'' (D)	1.89628(23)	1.8989(2)
μ' (D)	1.89738(19)	1.8998(2)
<u>Constantes dérivées</u> ^b		
ν_6 (cm^{-1})	1 018.07117(13)	1 018.07156(4)
A' (MHz)	156 810.5(33)	156 809.803(30)
$A'\zeta$ (kHz)	39 276.5(31)	39 276.98(15)
D_K' (kHz)	2 738.(41)	2 739.8(9)
η_K (kHz)	4 114.(160)	4 188.(9)

a) '' représente l'état fondamental, ' l'état $\nu_6 = 1$.

b) Calculées en prenant $A'' = 156\,051.088$ MHz et $D_K'' = 2.6531$ MHz [81 JEN]. Les incertitudes tiennent compte des incertitudes sur A'' et D_K'' ($\sigma(A'') = 3$ MHz et $\sigma(D_K'') = 40$ kHz).

J''	K''	J'	K'	ν_{mes} (MHz)
6	3	6	4	31 216 773.1
11	6	12	7	32 176 043.7
24	7	24	6	29 137 840.3

La précision de ces mesures est de l'ordre de 100 kHz.

A la fin de notre analyse, une étude parallèle à la nôtre, concernant les 2 isotopes $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ et $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, a été publiée [84 GOL]. Nous avons donc recommencé l'analyse en tenant compte des transitions observées par ces auteurs, dont la précision de mesure est voisine de la nôtre.

Dans l'analyse du spectre laser Stark (programme STARK), certains paramètres sont fixés (paramètres de l'état fondamental sauf μ_0 , constantes sextiques de distorsion centrifuge, D_{K6} , η_K). Dans l'analyse globale LASER seul D_{K0} est fixé, mis à part les paramètres qui n'ont pu être déterminés tels H_{J0} , H_{J6} , H_{JK0} . Sur l'ensemble des paramètres seuls 2 d'entre eux, A_0 et D_{K0} ont été maintenus fixes lors de notre analyse. Ils ont été fixés aux valeurs de JENSEN et coll [81 JEN]:

$$A_0 = 156\,051.088(3000) \text{ MHz}$$

$$D_{K0} = 2.653(39) \text{ MHz}$$

Cette dernière valeur est plus précise que celle déterminée au chapitre A à l'aide de la règle des sommes de ALIEV et WATSON.

Les transitions laser Stark utilisées dans la procédure de moindres carrés sont rassemblées dans l'annexe V. Les transitions utilisées dans le programme LASER sont données dans l'annexe VI.

Les constantes moléculaires déterminées lors de cette analyse sont reportées dans le tableau XXI, ainsi que dans les tableaux du chapitre B, pour permettre une comparaison plus aisée avec les résultats antérieurs.

Les paramètres déterminés à partir des données laser Stark seules et ceux déterminés dans l'analyse globale microondes + infrarouge sont en très bon accord. Seule la constante η_J présente un écart relatif de 1 %, la précision relative sur η_J étant de 1 % dans chacune des analyses. Ceci peut provenir des corrélations qui existent entre $A\zeta_6$ et η_J dans la procédure STARK, corrélations qui disparaissent dans la procédure LASER.

Les résultats de l'analyse finale sont en bon accord avec les résultats obtenus dans l'analyse microonde seule du II. Les valeurs de $B^* = B_6 - D_{JK6} + \eta_J$ et de $\rho^* = \eta_J - 2D_{JK6} - q_t^2/8(A_6 - B_6 - A\zeta_6)$ calculées à partir des résultats finaux sont en bon accord avec celles déduites de l'analyse microonde seule, comme le montre le tableau ci-dessous :

	Analyse microonde seule	Valeur calculée à partir des résultats finaux
B^* (MHz)	13 244.1527(27)	13 244.1587(24)
ρ^* (kHz)	63.85(29)	63.83(24)

Les constantes de distorsion centrifuge sont déterminées avec une précision meilleure. La constante H_{JK} dans l'état excité $v_6 = 1$ a pu être déterminée, ce qui avait été impossible en considérant uniquement les transitions de rotation pure. Par rapport aux travaux précédents, les résultats obtenus ont en général une meilleure précision. L'étude récente de GOLBY et BUTCHER [84 GOL] en laser Stark donne des résultats d'une précision comparable à la notre. Néanmoins notre analyse et celle de GOLBY et BUTCHER ont été différentes : ces derniers ont en effet maintenu constants un grand nombre de paramètres (tous les paramètres de l'état fondamental, sauf H_{J0} , et H_{KJ6}).

Les constantes D_{K6} et η_K semblent assez différentes dans les études récentes infrarouges ([84 DER], [84 GOL] et ce travail) mais l'expression

$D_{K6} - 1/4 \eta_K$ est assez semblable dans les trois études :

$$\begin{aligned} D_{K6} - \frac{1}{4} \eta_K &= 1.6928 \text{ MHz [84 GOL]} \\ &= 1.7095 \text{ MHz [Ce travail]} \\ &= 1.7656 \text{ MHz [84 DER]} \end{aligned}$$

DEROCHE et GOLBY utilisent aussi le D_{K0} de JENSEN [81 JEN]. Compte-tenu de la précision de la valeur de D_{K0} (= 40 kHz) les valeurs de $D_{K6} - 1/4 \eta_K$ sont compatibles.

L'analyse de DEROCHÉ ne tient pas compte des constantes sextiques bien que des transitions correspondant à des valeurs de J voisines de 50 aient été mesurées. Il en résulte des écarts notables sur les paramètres A_6 , $(A\zeta)_6$ et ν_0 .

L'analyse de GOLBY a conduit à la détermination des constantes sextiques H_J dans l'état fondamental et dans l'état excité, mais les constantes H_{KJ} avaient été fixées aux valeurs déterminées dans [81 DUB] en microondes. Notre analyse a fourni de nouvelles constantes sextiques H_{KJ} , plus précises et sensiblement différentes de celles de [81 DUB], ainsi que la constante H_{JK} de l'état excité. Par contre les constantes H_J n'ont pu être déterminées et ont été fixées à 0. Dans l'annexe VIII, en utilisant les mesures de DURIG et coll en transformée de Fourier dans l'infrarouge lointain, on donne une estimation de H_{J0} . La structure en K n'étant pas résolue, ces mesures n'ont pas été introduites dans notre analyse globale.

La valeur de A_0 a été fixée à celle de JENSEN et coll [81 JEN] dans les 3 études. Notre analyse globale (programme LASER) permet de déterminer les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} \nu_0 + A_6 - B_6 - 2A\zeta_6 \\ A_6 - A_0 - (B_6 - B_0) \\ A_6 - B_6 - A\zeta_6 \end{aligned}$$

En tenant compte de la valeur de A_0 utilisée, on aboutit aux constantes ν_0 , A_6 , $A\zeta_6$, (reportées dans le tableau XI) :

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 1\,018.07117(3) \text{ cm}^{-1} \\ A_6 &= 156\,810.474(34) \text{ MHz} \\ A\zeta_6 &= 39\,276.466(103) \text{ MHz} \end{aligned}$$

Des écarts pour ν_0 et $A\zeta_6$ apparaissent avec les valeurs de GOLBY et BUTCHER, conduisant à des écarts sur la valeur de B_6 . Les écarts avec les valeurs de DEROCHE ont été discutés plus haut.

Dans l'annexe VII figurent des calculs de prévisions des spectres millimétrique et infrarouge effectués à l'aide des constantes de DEROCHE et coll [84 DER], de GOLBY et coll [84 GOL] et des constantes déterminées dans ce travail. Il apparaît que seules nos constantes sont capables de rendre compte des résultats expérimentaux.

Les précisions concernant les paramètres ν_0, A_6 et $A\zeta_6$ ne tiennent pas compte de la précision sur la mesure de A_0 , qui a servi à déterminer ces paramètres, précision estimée à 3 MHz par JENSEN et coll.

La constante q_{12} n'est pas déterminable à partir des mesures microondes dans l'état $\nu_6 = 1$ ou du spectre laser Stark de la bande ν_6 . Le calcul de perturbations effectué au chapitre A montre que l'interaction de type r_t contribue à l'énergie par un facteur proportionnel à $4 q_{12}^2 / (A_6 - B_6 + 2A\zeta_6)$. Or dans le cas de CH_3Cl , le terme $(A_6 - B_6 + 2A\zeta_6)$ est assez grand et cette contribution est assez faible. La constante q_{12} n'a d'ailleurs pas été déterminée pour CH_3Cl dans les études antérieures. Cette constante apporte une petite contribution aux constantes B_6 et η_J . Elle a pu être déterminée pour CD_3F dans l'état ν_5 grâce à des dégénérescences accidentelles entre les niveaux $K\ell_5 = 1$ et $K\ell_5 = -2$ [75 TAN]. Par ailleurs pour les toupies aplaties telles $\text{PF}_3, \text{PCl}_3 \dots$ le terme d'interaction est plus grand car $(A - B + 2A\zeta)$ est faible et la constante q_{12} est plus facilement déterminable.

En ce qui concerne les moments dipolaires, nos valeurs sont en très bon accord avec la mesure effectuée en microonde et discutée au IV.3. En effet pour l'état fondamental les 2 valeurs obtenues sont :

$$\begin{aligned} \mu_0 &= 1.8959(15) \text{ D en M.O.} \\ \mu_0 &= 1.8963(2) \text{ D en laser Stark.} \end{aligned}$$

La valeur obtenue en laser Stark est plus précise, les mesures plus nombreuses ayant été effectuées à des champs électriques beaucoup plus intenses qu'en microondes. Néanmoins, en laser Stark, μ_0 est fortement corrélé avec μ_6 (coefficient de corrélation ≈ 0.96).

Nos résultats diffèrent sensiblement de ceux de GOLBY et BUTCHER, comme le montre le tableau suivant, où les moments dipolaires sont exprimés en D.

	μ_0	μ_6	$\mu_6 - \mu_0$
[84 GOL] ^{35}Cl	1.8989(2)	1.8998(2)	0.0009
[84 GOL] ^{37}Cl	1.8949(6)	1.8962(5)	0.0013
Ce travail	1.8963(2)	1.8974(2)	0.0011

Les valeurs des différences ($\mu_6 - \mu_0$) sont en très bon accord dans les 3 cas, ce qui confirme l'adaptation de la spectroscopie laser Stark à la mesure de différences de moments dipolaires.

La forte corrélation entre μ_0 et μ_6 est responsable des écarts avec les valeurs de [84 GOL] ainsi que l'analyse différente réalisée ici. En libérant un nombre maximal de paramètres on évite les erreurs systématiques causées par un paramètre fixé à une valeur "douteuse".

Pour diminuer la forte corrélation entre μ_0 et μ_6 , on peut effectuer une analyse globale des données laser Stark et des données millimétriques en présence d'effet Stark. On peut effectuer soit un moindre carré en considérant les moments dipolaires comme paramètres d'entrée ("merged least squares") soit effectuer une analyse globale des fréquences de transitions infrarouges et millimétriques en présence d'effet Stark. Dans notre cas cette procédure est infructueuse car la précision sur le moment dipolaire déterminé en millimétrique est très inférieure à la précision des valeurs déterminées en laser Stark.

Une analyse globale des données millimétriques et infrarouges en présence d'effet Stark a été effectuée par certains auteurs, tels CAZZOLI et coll dans le cas de ONF [83 CAZ]. Cette méthode se révèle

néanmoins délicate car les écarts-types sur les paramètres et les corrélations entre paramètres sont très sensibles aux coefficients de pondération respectifs des données microondes et laser Stark. Au niveau de la précision, ces auteurs ont constaté que la meilleure méthode consiste à déterminer le moment dipolaire de l'état fondamental séparément, à partir des données microondes, et le moment dipolaire de l'état excité à partir de l'analyse du spectre laser Stark. Les deux types d'expériences se révèlent complémentaires.

Par ailleurs notre étude avait pour but de comparer les moments dipolaires mesurés à l'aide de 2 méthodes indépendantes. Une étude millimétrique en présence de champs électriques plus élevés ou une détermination de μ_0 en M.B.E.R. permettraient de disposer d'une valeur de μ_0 plus précise, et de diminuer éventuellement les corrélations entre μ_0 et μ_6 .

Il nous a paru intéressant de comparer la valeur du moment dipolaire de CH_3Cl à celui de CD_3Cl . Comme pour les autres halogénures de méthyle, on observe une augmentation de μ lorsqu'on passe à l'espèce deutérée. Cette augmentation est du même ordre de grandeur que pour les autres halogénures de méthyle. Les différents résultats concernant les halogénures de méthyle sont consignés dans le tableau suivant. Les moments dipolaires sont exprimés en D, Δ représente la différence ($\mu_{\text{CD}_3\text{X}} - \mu_{\text{CH}_3\text{X}}$) en D.

	X = H (3 σ)	X = D (3 σ)	Δ (3 σ)
$^{12}\text{CX}_3^{19}\text{F}$	1.858660(49) ^a	1.867826(71) ^b	0.009166(86)
$^{12}\text{CX}_3^{35}\text{Cl}$	1.89628(69) ^c	1.90597(99) ^d	0.00969(120)
$^{12}\text{CX}_3^{79}\text{Br}$	1.82167(100) ^e	1.83042(52) ^f	0.00875(113)
$^{12}\text{CX}_3^{81}\text{Br}$	1.82179(90) ^e	1.82984(47) ^f	0.00805(102)
$^{12}\text{CX}_3^{127}\text{I}$	1.618(47) ^g	1.6504(5) ^h	0.032(47)

Tableau XXII - Moments dipolaires des halogénures de méthyle CH_3X et CD_3X (en D)

a - M.B.E.R. [80 MAR]

b - Double résonance laser-microonde d'après [83 HAR]

c - Laser Stark - ce travail

d - Laser Stark - [77 YAM]

e - Laser Stark - [78 IEK]

f - Laser Stark - [83 HAR]

g - Microonde - [63 BUC]

h - Laser Stark - [77 KAW]

Ce tableau montre par ailleurs la nécessité d'une détermination plus précise du moment dipolaire de CH_3I , dont la dernière mesure date de 1963 et dont la précision n'est pas comparable avec celles des autres mesures de ce tableau.

Conclusion

C O N C L U S I O N

Les différents buts que nous nous étions fixés au départ ont donc été atteints. Nous avons fait le point sur la théorie de la rotation - vibration des toupies symétriques en tenant compte des importants développements récents (travaux de MILLS, ALIEV, WATSON et HOUGEN en particulier). Nous avons précisé les ordres de grandeur des différents termes de l'énergie de rotation - vibration et nous avons justifié les approximations effectuées.

Nous avons passé en revue les études antérieures concernant CH_3Cl à la fois dans les domaines microonde et infrarouge.

Nous avons montré la nécessité d'une étude simultanée des transitions de rotation pure (domaine millimétrique) et des transitions de rotation - vibration (domaine infrarouge) pour disposer d'un ensemble de paramètres permettant la prévision des spectres millimétrique et infrarouge. Cette étude simultanée a été rendue possible grâce à la spectroscopie de très haute résolution (laser guide d'ondes, spectroscopie laser Stark sub Doppler). Cette étude pourrait être complétée par une étude dans le domaine submillimétrique. Celle-ci nécessite l'obtention des harmoniques 4,5... du klystron source dont la détection utilise un détecteur à InSb refroidi à l'hélium liquide en cours d'élaboration au laboratoire. Les paramètres dont nous disposons permettent une très bonne prévision du spectre submillimétrique de CH_3Cl à la fois dans l'état excité $v_6 = 1$ et dans l'état fondamental.

Par ailleurs la complémentarité d'études millimétriques et infrarouge a aussi été démontrée pour la détermination des moments dipolaires. Le moment dipolaire de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ a été déterminé par 2 méthodes indépendantes : spectroscopie millimétrique sub Doppler et spectroscopie laser Stark sub-Doppler.

Ces deux méthodes ont donné des résultats en très bon accord. Néanmoins la forte corrélation existante entre μ_0 et μ_6 lors de l'analyse des spectres laser Stark rend la spectroscopie laser Stark adaptée à la mesure de différences de moments dipolaires (ce que confirme une comparaison de nos résultats à ceux de GOLBY et BUTCHER, auteurs d'une étude laser Stark parallèle à la nôtre). La détermination de μ_0 par une méthode indépendante de précision comparable permet de diminuer ces corrélations.

L'étude de CH_3Cl dans l'état $\nu_3 = 1$ et dans la variété isotopique $^{13}\text{CH}_3\text{Cl}$ dans l'état fondamental s'est limitée aux spectres millimétriques. Elle sera poursuivie par l'étude de leurs spectres submillimétriques. Une analyse simultanée avec des données infrarouge n'a pas été effectuée, faute de mesures infrarouges en haute résolution disponibles.

En prolongement de cette étude, dans le but de diversifier les origines des mesures analysées simultanément dans le programme LASER, il serait intéressant d'inclure les mesures réalisées en infrarouge par transformée de Fourier par DEROCHE et GRANER qui n'ont pas été publiées jusqu'alors. Une étude de la bande ν_3 en haute résolution (transformée de Fourier, diode laser) est aussi à envisager. Une analyse globale avec nos données millimétriques permettrait une meilleure connaissance de cet état, en vue d'une éventuelle détection dans l'atmosphère.

Annexes

A N N E X E 1

CORRECTIONS APPORTEES PAR LE PSEUDO POTENTIEL U DE WATSON AUX
CONSTANTES DE ROTATION ET AUX FREQUENCES DE VIBRATION [68 WAT] .

Lors de la séparation des mouvements des électrons et des noyaux, l'énergie potentielle effective de vibration contient un terme $V_{réf}$ invariant dans les substitutions isotopiques et des termes correctifs dépendants de la masse des noyaux, considérés comme des perturbations par rapport à $V_{réf}$. Le terme U est du même ordre de grandeur que ces perturbations.

Si on considère la configuration de référence des noyaux comme étant celle qui correspond au minimum de $V_{réf}$ et si on suppose les vibrations harmoniques, en se plaçant dans le système d'axes principaux de la molécule on peut développer U en fonction des coordonnées normales.

Le terme constant est $U_0 = - \sum_{\alpha} \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{I_{\alpha}^2} = - \frac{1}{4} (X_e + Y_e + Z_e)$ où

X_e, Y_e, Z_e sont les constantes de rotation correspondant à la configuration de référence définie ci-dessus. Ce terme donne des corrections aux fréquences de transition électroniques lors de substitutions isotopiques. Il ne sera pas discuté ici.

Le terme linéaire par rapport aux coordonnées normales a pour effet de déplacer la configuration d'équilibre de chaque isotope par rapport à la configuration de référence et apporte une correction aux constantes de rotation. A l'équilibre, elles sont notées X'_e, Y'_e et Z'_e et sont liées aux constantes X_e, Y_e, Z_e par la relation :

$$(A-1) \quad X'_e = X_e - \frac{1}{8} \hbar^2 (\tau_{xxxx} + \tau_{xyyy} + \tau_{xxzz})$$

(par permutation cyclique on obtient les expressions de Y'_e et Z'_e).

Les coefficients $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ sont les éléments du tenseur distorsion centrifuge défini par [36 HOW] et [52 KIV]. Dans ce cas de CH_3Cl le calcul des coefficients $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (voir annexe 2) donne les résultats suivants :

$$\hbar^4 \tau_{xxxx} = - 0.0742 \text{ MHz}$$

$$\hbar^4 \tau_{zzzz} = - 10.78 \text{ MHz}$$

$$\hbar^4 \tau_{xxzz} = - 0.117 \text{ MHz}$$

Les corrections apportées aux constantes de rotation sont alors :

$$\Delta B_e = B'_e - B_e = 0.033 \text{ MHz}$$

$$\text{et } \Delta A_e = A'_e - A_e = 1.378 \text{ MHz}$$

Ces corrections ne sont pas négligeables lorsqu'on veut déterminer la structure de la molécule à partir des données expérimentales, car elles sont nettement supérieures aux précisions expérimentales.

Le terme quadratique dans le développement de U apporte une correction aux fréquences de vibration. Celle-ci n'est pas calculée par WATSON qui l'estime être du même ordre de grandeur que les coefficients α^B et α^A qui expriment la dépendance vibrationnelle des constantes de rotation. Dans le cas de CH_3Cl , ces grandeurs sont de l'ordre de plusieurs dizaines de MHz. A nouveau, cette correction est nettement supérieure aux précisions de mesures expérimentales, de l'ordre du MHz en ce qui concerne CH_3Cl .

Ces corrections, considérées comme négligeables par WATSON en 1968, ne le sont plus actuellement compte-tenu des précisions atteintes dans la détermination des constantes de rotation et des fréquences de vibration.

A N N E X E I I

CALCUL DES COEFFICIENTS DE DISTORSION CENTRIFUGE $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$

L'expression générale des constantes de distorsion centrifuge est donnée dans [52 KIV]. Suivant DOWLING et coll [57 DOW] , on peut la réécrire sous la forme :

$$(A-II-1) \quad \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} (I_{\alpha\alpha}^e I_{\beta\beta}^e I_{\gamma\gamma}^e I_{\delta\delta}^e)^{-1} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$$

$$(A-II-2) \quad \text{où } \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{i,k} [J_{\alpha\beta}^i]_e (F^{-1})_{ik} [J_{\gamma\delta}^k]_e$$

avec $[J_{\alpha\beta}^i]_e$: dérivée de la composante $I_{\alpha\beta}$ du tenseur d'inertie par rapport à la coordonnée de symétrie i .

et $(F^{-1})_{ik}$: élément de la matrice énergie potentielle exprimée en fonction des coordonnées de symétrie.

Pour une molécule symétrique de type C_{3v} , les coordonnées de symétrie sont définies dans [57 DOW] et [61 ALD] par exemple.

Dans le cas d'une molécule ZX_3Y (ce qui est le cas de CH_3Cl) on adoptera les notations suivantes :

$$r_1 = \text{distance Z-Y}$$

$$r_3 = r_4 = r_5 = \text{distance Z-X}$$

$$\alpha_{ij} = X_i Z X_j$$

$$\beta_j = Y Z X_j$$

Les coordonnées de symétrie ont alors les expressions suivantes, rassemblées dans le tableau ci-après.

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_5) \\ R_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta \alpha_{34} + \Delta \alpha_{45} + \Delta \alpha_{53} - \Delta \beta_3 - \Delta \beta_4 - \Delta \beta_5) \star \\ R_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta \alpha_{34} + \Delta \alpha_{45} + \Delta \alpha_{53} + \Delta \beta_3 + \Delta \beta_4 + \Delta \beta_5) \star \\ R_4 &= \Delta r_1 \end{aligned}$$

$$E_a \left\{ \begin{aligned} R_{1a} &= (2 \Delta r_3 - \Delta r_4 - \Delta r_5) / \sqrt{6} \\ R_{2a} &= (2 \Delta \alpha_{45} - \Delta \alpha_{34} - \Delta \alpha_{53}) / \sqrt{6} \\ R_{3a} &= (2 \Delta \beta_3 - \Delta \beta_4 - \Delta \beta_5) / \sqrt{6} \end{aligned} \right.$$

$$E_b \left\{ \begin{aligned} R_{1b} &= (\Delta r_4 - \Delta r_5) / \sqrt{2} \\ R_{2b} &= (\Delta \alpha_{53} - \Delta \alpha_{34}) / \sqrt{2} \\ R_{3b} &= (\Delta \beta_4 - \Delta \beta_5) / \sqrt{2} \end{aligned} \right.$$

\star Dans l'hypothèse où la géométrie de la molécule est très proche de la géométrie tétraédrique, sinon voir [58 DOW].

Les éléments $[J_{\alpha\beta}^i]_e$ sont tabulés dans [57 DOW].

	$[J_{xx}^i]_e$	$[J_{zz}^i]_e$	$[J_{xz}^i]_e$
R_1	$\sqrt{3} m_3 r_3 (1+c^2) - 2\sqrt{3} m_3 \ell c$	$2\sqrt{3} m_3 r_3 s^2$	0
R_2	$(\sqrt{6} m_3 r_3^2 sc/2) - (\sqrt{6} m_3 r_3 \ell s)$	$-\sqrt{6} m_3 r_3^2 s c$	0
R_4	$2 m_1 (r_1 - \ell)$	0	0
R_{1a}	$-\sqrt{6} m_3 r_3 s^2/2$	0	$-\sqrt{6} m_3 r_3 sc + \sqrt{6} m_3 \ell s I_{yy}^x$
R_{2a}	$\sqrt{2} m_3 r_3 s^2 \Gamma/2$	0	$-\sqrt{2} m_3 r_3 s \Gamma (r_3 c - \ell) I_{yy}^x$
R_{3a}	0	0	$\sqrt{6} m_1 r_1 (r_1 - \ell) 2 I_{yy}^x/3$
R_{1b}, R_{2b}, R_{3b}	0	0	0

avec les conventions suivantes :

$$c = \cos \theta \quad s = \sin \theta \quad \theta = X - Z - Y$$

m_1 : masse de l'atome Y

$$M = \sum_i m_i$$

m_3 : masse de l'atome X

r_1 : distance Z-Y

r_3 : distance Z-X

$\Gamma = \sec(\delta)$ où δ : angle entre la liaison Z-Y et la normale au plan X-Z-X

$$\ell = M^{-1} (m_1 r_1 + 3m_3 r_3 \cos \theta)$$

$$I_{yy}^x = I_x (I_{yy})^{-1} = \left(\sum_i m_i x_i^2 \right) \left(\sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) \right)^{-1}$$

Pour des molécules de géométries différentes, des expressions des $[J_{\alpha\beta}^i]_e$ sont tabulées dans [70 GOR]. La matrice (F) et son inverse (F^{-1}) se factorisent

alors en 3 blocs de dimension 3x3, dont 2 sont identiques. Les éléments de la matrice F sont ceux calculés par DUNCAN [84 DUN]. La géométrie de la molécule est celle déterminée par le groupe de BRODERSEN [81 JEN].

On a $r_1 = 1.7755 \text{ \AA}$
 $r_3 = 1.0858 \text{ \AA}$
 $\theta = 110.31^\circ$

5.492	0.071	0.052	0	0	0	0	0	0
	0.541	-0.489	0	0	0	0	0	0
		3.499	0	0	0	0	0	0
			5.364	-0.121	0.056	0	0	0
				0.461	-0.017	0	0	0
					0.610	0	0	0
						5.364	-0.121	0.056
							0.461	-0.017
								0.610

Les unités sont le m dyn/Å si on admet que les coordonnées ne faisant intervenir que les angles ont été homogénéisées en les multipliant par r_3 .

Le calcul donne $\tau_{xxxz} = -0.317 \text{ kHz}$.

A N N E X E I I I

EXPRESSION DES CONSTANTES EN FONCTION DES PARAMETRES MOLECULAIRES

Constantes	Réf.
D_J, D_{JK}, D_K	[72 MIL]
H_J, H_{JK}, H_{KJ}, H_K	[76 ALI] , [76 GEO]
$\eta_J \eta_K$	[79 ALI]
q_t	[60 GRE] , [67 OKA] , [83 WAT]
$\alpha_s^B, \alpha_t^B, \alpha_s^A, \alpha_t^A, \alpha_t^{A\zeta}$	[72 MIL]
$x_{rr'}, g_{tt'}$	[72 MIL]
dépendance vibrationnelle et rotationnelle de eq Q	[84 ALI]

ANNEXE IV

TRANSITIONS DE ROTATION PURE DE $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ ET $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$

DANS L'ETAT FONDAMENTAL, L'ETAT $v_3 = 1$

ET L'ETAT $v_6 = 1$

ET DE $^{13}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ ET $^{13}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ DANS L'ETAT FONDAMENTAL

Tableau 1 - CH₃³⁵Cl, état fondamental

J	K	2F''	2F'	ν_{obs} (MHz)	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ (kHz)
1 ^a	0	1	3	53.152.2426	- 0.2
2 ^a	1	7	9	79 756.1190	0.6
2	1	5	7	79 751.4437	0.7
2	1	3	5	79 751.3084	0.2
4 ^a	1	11	13	132 918.4278	- 0.2
4	1	9	11	132 917.4907	- 0.3
4	1	7	9	132 916.6620	0.0
4	1	5	7	132 917.5940	- 0.3
4	2	11	13	132 913.3680	- 1.3
4	2	9	11	132 909.6270	- 0.3
4	2	7	9	132 910.1670	0.1
4	2	5	7	132 913.9010	0.2
4	3	11	13	132 904.9380	- 2.8
4	3	9	11	132 896.5238	1.1
4	3	7	9	132 899.3465	- 0.7
4	3	5	7	132 907.7520	0.3
4 ^b	4	11	13	132 893.1480	- 8.8
5 ^a	1	13	15	159 496.9760	1.2
5	1	11	13	159 496.4400	0.6
5	1	9	11	159 495.7965	- 0.8
5	1	7	9	159 496.3280	- 1.0
5	3	13	15	159 479.3820	- 1.9
5	3	11	13	159 474.5730	- 0.1
5 ^b	4	11	13	159 455.4350	17.1
5	4	9	11	159 458.0180	- 34.1
5	4	7	9	159 466.5500	- 25.0
5	5	13	15	159 444.2650	- 33.3
5	5	11	13	159 430.9000	- 13.5
5	5	9	11	159 435.3100	12.2
6 ^b	3	11	13	186 049.1430	- 26.7
6	3	9	11	186 052.1450	- 28.1
6	4	15	17	186 033.1230	0.9
6	4	13	15	186 027.7810	2.4
6	4	11	13	186 028.9560	1.7
6	4	9	11	186 034.2980	- 3.2
6	5	15	17	186 009.2240	- 1.7
6	5	13	15	186 000.8800	- 7.0
6	5	11	13	186 003.0590	0.8
6	6	11	13	185 971.4440	- 6.4
6	6	9	11	185 983.4450	7.5
8 ^a	0	17	17	239 222.1090	10.8
8	0	15	15	239 237.4740	- 11.8
8	1	15	15	239 233.2100	- 4.1
8	2	17	17	239 207.0100	19.8
8	4	19	19	239 154.1770	- 4.0
8	4	15	15	239 169.3850	20.1
8	6	19	19	239 096.4570	3.5
8	6	15	15	239 084.4390	24.8
8	6	13	15	239 093.8490	- 5.1
8	6	19	21	239 092.7701	- 5.9

Tableau 1 (Suite)

J	K	2F''	2F'	ν_{obs} (MHz)	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ (kHz)
8	7	19	19	239 058.9820	43.2
8	7	19	21	239 047.2320	12.2
8	7	13	15	239 048.8230	16.2
8	7	15	17	239 041.1960	12.6
8	7	17	19	239 039.6020	12.5
8	8	13	15	238 996.9830	4.6
8	8	19	21	238 994.7930	- 2.3
8	8	15	17	238 987.0290	- 9.7
8	8	17	19	238 984.8450	- 18.1
11	0	21	21	318 922.5210	- 3.6
11	3	25	25	318 845.8760	20.2
11	6	25	25	318 727.7680	29.5
11	9	25	27	318 521.440	- 40.8
11	9	23	25	318 516.1500	- 41.9
11	9	21	23	318 516.9130	2.0
11	9	19	21	318 522.1930	14.3
11	10	25	27	318 432.1060	- 5.0
11	10	23	25	318 425.5550	13.4
11	10	21	23	318 426.5860	25.6
11	10	19	21	318 433.1360	10.2
11	11	25	27	318 333.6220	- 16.0
11	11	23	25	318 325.6920	10.3
11	11	21	23	318 327.0210	- 14.3
11	11	19	21	318 334.9160	- 1.5

a - d'après [77 DUB]

b - d'après [71 SUL]

Tableau 2 - CH₃³⁷Cl, état fondamental

J	K	2F''	2F'	ν_{obs} (MHz)	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ (kHz)
0 ^a	0	3	3	26 164.4900	- 0.9
0	0	3	5	26 179.2200	- 0.5
0	0	3	1	26 190.9980	- 0.2
1	0	5	7	52 353.3870	- 2.1
1	0	1	3	52 337.3930	1.0
1	0	5	5	52 338.6550	- 2.4
1	0	3	3	52 363.9040	- 1.2
1	0	1	1	52 352.1190	- 1.9
1	0	5	3	52 349.1700	2.4
1	1	5	7	52 354.9250	- 0.4
1	1	3	5	52 340.2000	0.8
1	1	1	3	52 358.7100	7.0
1	1	5	5	52 347.5530	2.2
1	1	3	3	52 345.4560	0.1
1	1	1	1	52 366.0640	15.4
2	2	5	5	78 511.9620	- 6.9
2	0	7	7	78 513.0880	8.2
2	1	7	7	78 516.4850	7.4
2	0	7	5	78 519.9560	10.4
2	1	7	5	78 521.6370	4.8
2	2	3	5	78 522.4730	14.9
2	0	3	5	78 524.1730	6.0
2	2	7	9	78 526.6850	6.0
2	0	7	9	78 527.8320	- 1.9
2	1	5	5	78 529.0110	0.2
2	2	1	3	78 537.2120	3.9
2	0	3	3	78 538.9070	- 4.6
2	1	5	3	78 540.0610	- 7.8
2	0	5	3	78 549.4210	1.1
5	0	13	15	157 043.1310	- 26.3
5	0	9	11	157 042.4450	- 16.3
5	0	11	11	157 046.5800	- 3.7
5	0	9	9	157 057.1490	- 0.3
5	1	13	13	157 027.2650	- 24.0
5	1	9	9	157 053.6610	5.0
5	2	11	11	157 035.2340	- 44.0
5	3	7	9	157 024.3930	- 43.3
5	3	13	13	157 018.2810	- 34.6
5	3	9	9	157 025.8460	- 33.9
5	4	13	15	157 008.3590	- 52.8
5	4	9	11	157 003.5950	- 24.1
5	5	13	15	156 988.7540	4.5
5	5	11	13	156 978.2140	28.3
5	5	9	11	156 981.7080	31.4
5	5	7	9	156 992.2530	8.1
8	0	15	15	235 550.4290	- 15.5
8	1	19	19	235 518.2910	6.0
8	3	19	19	235 494.7010	49.4
8	3	15	15	235 514.1880	77.7

Tableau 2 (Suite)

J	K	2F''	2F'	ν_{obs} (MHz)	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ (kHz)
8	4	19	19	235 474.1780	- 12.3
8	4	15	15	235 486.1400	30.7
8	6	19	21	235 412.5680	- 32.4
8	6	17	19	235 408.1500	- 31.8
8	6	15	17	235 408.9870	- 20.4
8	6	13	15	235 413.4080	- 23.1
8	7	19	21	235 368.0540	16.3
8	7	17	19	235 362.0440	14.5
8	7	15	17	235 363.3160	20.0
8	7	13	15	235 369.3100	20.7
8	8	19	21	235 316.8400	- 1.0
8	8	17	19	235 308.9790	8.7
8	8	15	17	235 310.6960	21.0
8	8	13	15	235 318.5390	34.9
11	0	NR		313 994.7420	21.2
11	0	21	21	314 009.3290	27.1
11	6	NR		313 827.8710	- 32.6
11	10	25	27	313 534.9260	- 71.5
11	10	23	25	313 529.7800	- 72.6
11	10	21	23	313 530.5400	- 9.2
11	10	19	21	313 535.6730	8.8
11	11	25	27	313 438.8360	32.9
11	11	23	25	313 432.6400	1.4
11	11	21	23	313 433.6340	36.7

a - d'après [73 KUK]

Tableau 3 - CH₃³⁵Cl, $\nu_3 = 1$

J	K	2F''	2F'	ν_{mes} (MHz)	$\nu_{mes} - \nu_{calc}$ (kHz)
0	0	3	1	26 373.9420	- 2.0
0	0	3	5	26 359.0030	57.6
0	0	3	3	26 340.2970	17.0
1	0	1	3	52 691.3100	37.3
1	0	5	5	52 692.8300	- 46.0
1	0	3	3	52 724.9200	- 17.0
1	0	3	1	52 743.6300	- 9.0
1	1	3	5	52 694.8000	- 219.0
1	1	3	3	52 701.7500	52.0
1	1	5	7	52 713.8100	89.2
5	1	13	15	158 114.0850	- 8.0
5	1	9	11	158 112.9280	+ 12.0
5	1	7	9	158 113.5040	54.0
5	2	13	15	158 107.4720	- 12.0
5	2	11	13	158 105.3280	- 18.0
5	3	13	15	158 096.4480	- 25.0
5	3	11	13	158 091.6480	- 16.0
5	3	9	11	158 092.7040	- 9.0
5	3	7	9	158 097.5200	- 5.0
5	4	13	15	158 081.0880	20.0
5	4	11	13	158 072.5120	- 6.0
5	4	9	11	158 075.0560	+ 4.0
5	4	7	9	158 083.6160	+ 15.0
5	5	13	15	158 061.2640	- 13.0
5	5	11	13	158 047.9680	+ 50.0
5	5	9	11	158 052.3360	- 21.0
5	5	7	9	158 065.7600	+ 34.0
8	0	NR		237 144.6540	- 4.7
8	3	NR		237 112.4200	- 7.2
8	6	19	21	237 018.2690	41.0
8	6	13	15	237 019.3460	42.0
8	6	15	17	237 013.7490	56.0
8	6	17	19	237 012.6590	42.0
8	7	13	15	236 974.2010	- 22.0
8	7	19	21	236 972.5930	- 35.0
8	7	17	19	236 964.9480	- 43.0
8	7	15	17	236 966.5600	- 26.0
8	8	13	15	236 922.2090	- 67.0
8	8	19	21	236 920.0540	- 29.0
8	8	17	19	236 910.1000	- 8.0
8	8	15	17	236 912.2920	- 10.0
11	0	NR		316 138.0920	+ 9.4
11	4	25	27	316 062.1710	- 52.0
11	4	19	21		
11	4	23	25	316 061.1880	+ 11.0
11	4	21	23		
11	9	25	27	315 754.9200	38.0
11	10	25	27	315 665.4190	20.0
11	10	19	21	315 666.3950	- 47.0

a - d'après [76 IMA]

b - d'après [71 SUL]

Tableau 4 - CH₃³⁷Cl, v₃ = 1

J	K	2F''	2F'	v _{mes} (MHz)	v _{mes} - v _{calc} (kHz)
0	0	3	1	25 966.3410	12.0
0	0	3	5	25 954.5810	63.0
0	0	3	3	25 939.8400	18.0
1	0	1	3	51 887.9500	7.5
1	0	5	5	51 889.2300	24.0
1	0	5	3	51 899.7200	- 32.0
1	0	3	3	51 914.5400	- 23.0
1	0	3	1	51 929.3200	39.0
1	1	3	5	51 890.7300	- 22.5
1	1	3	3	51 896.1400	116.0
1	1	5	5	51 898.1500	16.0
1	1	5	7	51 905.5700	53.0
5	0	NR		155 694.5730	- 27.1
5	2	NR		155 685.3090	+ 16.0
5	3	13	15	155 675.2360	28.0
5	3	7	9	155 676.0580	20.0
5	3	11	13	155 671.4140	3.0
5	4	13	15	155 659.9930	27.0
5	4	11	13	155 653.2800	64.0
5	4	9	11	155 655.2230	7.0
5	4	7	9	155 661.9820	16.0
5	5	13	15	155 640.4250	34.0
8	0	NR		233 513.3260	- 53.4
8	3	NR		233 481.9560	- 22.6
8	6	19	21	233 389.8900	41.0
8	6	13	15	233 390.7000	+ 1.0
8	6	15	17	233 386.2700	+ 1.0
8	6	17	19	233 385.3990	- 21.0
8	7	19	21	233 345.3240	- 27.0
8	7	13	15	233 346.5780	- 32.0
8	7	17	19	233 339.2980	- 24.0
8	7	15	17	233 340.5520	- 30.0
8	8	19	21	233 294.0930	- 14.0
8	8	13	15	233 295.8500	+ 11.0
8	8	15	17	233 287.9530	- 11.0
8	8	17	19	233 286.2720	39.0
11	0	NR		311 297.9810	47.3
11	4	23	25	311 223.1480	+ 27.0
11	4	21	23		
11	4	25	27	311 223.8700	- 76.0
11	4	19	21		
11	7	25	27	311 071.8670	- 17.0
11	7	19	21		
11	7	23	25	311 069.3550	+ 1.0
11	7	21	23		
11	9	25	27	310 924.8120	46.0
11	9	23	25	310 920.5390	45.0

a - d'après [76 IMA]

Tableau 5 - CH₃³⁵Cl, v₆ = 1

J	K _l	2F''	2F'	ν _{mes} (MHz)	ν _{mes} - ν _{calc} (kHz)	
0	a	0	3	5	26 491.490	+ 46
0	0	3	3	3	26 472.790	+ 66
0	0	3	1	1	26 506.500	+ 87
1	a	0	5	5	52 957.890	46
1	0	3	3	3	52 989.910	- 19
1	0	1	3	3	52 956.370	130
1	1(-)	5	7	7	52 951.650	171
1	1(-)	5	5	5	52 942.290	169
1	1(-)	3	5	5	52 932.860	97
1	-1	5	7	7	52 976.940	137
1	-1	5	5	5	52 967.610	165
1	-1	3	5	5	52 958.150	63
1	-1	1	3	3	52 981.770	154
1	-1	1	1	1	52 991.130	156
1	1(+)	5	7	7	53 009.690	+ 18
1	1(+)	5	5	5	53 000.430	+ 116
1	1(+)	3	3	3	52 997.760	+ 120
1	1(+)	1	3	3	53 014.650	+ 165
1	1(+)	1	1	1	53 023.870	+ 27
4	b	4	11	13	132 421.320	5
4	4	7	9	9	132 412.440	77
4	4	5	7	7	132 427.440	104
5	b	3	13	15	158 907.980	42
5	3	9	11	11	158 904.150	- 27
5	3	7	9	9	158 909.030	40
5	-3	13	15	15	158 874.060	128
5	-3	11	13	13	158 869.280	161
5	-3	9	11	11	158 870.160	- 11
5	-3	7	9	9	158 875.100	116
5	4	13	15	15	158 897.741	- 58
5	4	11	13	13	158 889.180	- 63
8	b	0	NR		238 336.628	- 92
8	1(-)	NR			238 210.890	- 44
8	-1	NR			238 324.737	+ 2
8	+1(+)	NR			238 472.768	- 32
8	2	19	21	}	238 339.850	- 136
8	2	13	15	}		
8	2	17	19	}	238 339.361	+ 10
8	2	15	17	}		
8	-2	19	21	}	238 305.650	37
8	-2	13	15	}		
8	3	19	21	}	238 330.285	- 93
8	3	13	15	}		
8	3	17	19	}	238 328.880	- 94
8	3	15	17	}		
8	4	19	21	}	238 313.627	- 111
8	4	13	15	}		
8	4	17	19	}	238 311.163	- 95
8	4	15	17	}		

Tableau 5 (Suite)

J	K ℓ	2F''	2F'	ν_{mes} (MHz)	$\nu_{mes} - \nu_{calc}$ (kHz)
8	5	19	21	238 289.722	- 24
8	5	17	19	238 285.851	4
8	6	19	21	238 258.796	28
8	6	17	19	238 253.160	7
8	6	15	17	238 254.222	- 8
8	6	13	15	238 259.895	50
8	-6	19	21	238 156.758	- 100
8	-6	17	19	238 151.166	- 77
8	-6	15	17	238 152.212	- 88
8	-6	13	15	238 157.837	- 98
8	7	19	21	238 220.828	102
8	7	13	15	238 222.428	106
8	8	19	21	238 175.688	19
11	0	NR		317 727.118	+ 8
11	-1	NR		317 711.272	- 30
11	2	NR		317 731.825	+ 76
11	-2	25	27 }	317 685.735	148
11	-2	19	21 }		
11	4	25	27 }	317 695.752	- 49
11	4	19	21 }		
11	4	23	25 }	317 694.727	- 27
11	4	21	23 }		
11	5	25	27 }	317 663.434	- 65
11	5	19	21 }		
11	6	25	27 }	317 621.674	33
11	6	19	21 }		
11	-6	25	27 }	317 485.625	- 18
11	-6	19	21 }		
11	-6	23	25 }	317 483.295	- 3
11	-6	21	23 }		
11	+7	25	27 }	317 570.309	34
11	+7	19	21 }		
11	10	25	27	317 359.268	- 81
11	10	23	25	317 352.842	38

a - d'après [76 IMA]

b - d'après [81 DUB]

Tableau 6 : CH₃³⁷Cl, v₆ = 1

J	K _l	2F''	2F'	v _{mes} (MHz)	v _{mes} - v _{calc} (kHz)
0	b 0	3	5	26 082.877	+ 39
0	0	3	3	26 068.094	+ 32
0	0	3	1	26 094.678	- 24
1	a 0	5	5	52 145.810	- 20
1	0	3	3	52 171.100	- 56
1	0	1	3	52 144.580	- 16
1	1(-)	5	7	52 135.350	- 22
1	1(-)	5	5	52 128.050	+ 55
1	1(-)	3	5	52 120.670	+ 71
1	1(-)	3	3	52 125.830	- 45
1	1(-)	1	3	52 139.130	- 41
1	1(-)	1	1	52 146.580	+ 23
1	-1	5	7	52 160.450	+ 161
1	-1	1	1	52 171.540	+ 66
1	1(+)	5	7	52 192.540	- 58
1	1(+)	5	5	52 185.180	- 31
1	1(+)	3	5	52 177.840	+ 15
1	1(+)	3	3	52 183.090	- 11
1	1(+)	1	1	52 203.720	- 63
5	b 0	13	15	156 464.605	- 25
5	0	11	13		
5	0	9	11	156 463.990	+ 40
5	0	7	9		
5	2	13	15	156 466.917	- 59
5	2	7	9		
5	2	11	13	156 465.247	- 39
5	2	9	11		
5	-2	13	15	156 444.721	+ 23
5	-2	7	9		
5	-2	11	13	156 443.050	+ 42
5	-2	9	11		
5	3	13	15	156 461.331	- 24
5	3	11	13	156 457.478	- 78
5	3	9	11	156 458.358	- 29
5	3	7	9	156 462.134	- 52
5	-3	13	15	156 428.069	+ 29
5	-3	11	13	156 424.346	+ 105
5	-3	7	9	156 428.869	- 2
8	b 1(-)	NR		234 544.078	- 89
8	-1	NR		234 656.189	+ 30
8	1(+)	NR		234 801.709	+ 29
8	3	19	21 }	234 661.696	- 87
8	3	13	15 }		
8	3	17	19 }	234 660.624	- 51
8	3	15	17 }		
8	-3	19	21 }	234 611.748	+ 52
8	-3	13	15 }		
8	-3	17	19 }	234 610.682	+ 94
8	-3	15	17 }		

Tableau 6 (Suite)

J	K ℓ	2F''	2F'	ν_{mes} (MHz)	$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{calc}}$ (kHz)
8	4	19	21 }	234 645.548	- 32
8	4	13	15 }		
8	4	17	19 }	234 643.594	- 28
8	4	15	17 }		
11	0	NR		312 836.887	- 43
11	1(+)	NR		313 015.551	- 50
11	1(-)	NR		312 672.282	+ 32
11	-1	NR		312 821.497	+ 67
11	5	25	27 }	312 775.300	- 14
11	5	19	21 }		
11	5	23	25 }	312 774.041	+ 13
11	5	21	23 }		
11	-5	25	27 }	312 664.039	- 79
11	-5	19	21 }		
11	-5	23	25 }	312 662.769	- 63
11	-5	21	23 }		

a - d'après [76 IMA]

b - d'après [81 DUB]

Tableau 7 - $^{13}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$, état fondamental

J	K	2F''	2F'	ν_{obs} (MHz)	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ (kHz)
0	0	3	1	25 611.0110	+ 29.0
0	0	3	5	25 596.0740	+ 41.0
0	0	3	3	25 577.4040	+ 57.0
5	0	NR		153 539.4550	- 75.8
5	2	NR		153 530.3960	- 65.9
5	3	13	15	153 521.0430	- 38.0
5	3	11	13	153 516.2400	- 36.0
5	3	9	11	153 517.2930	- 33.0
5	3	7	9	153 522.1010	- 30.0
5	4	13	15	153 506.4880	- 28.0
5	4	11	13	153 497.9560	- 18.0
5	4	9	11	153 500.4800	- 26.0
5	4	7	9	153 508.9970	- 51.0
5	5	13	15	153 487.8060	+ 1.0
8	0	NR		230 281.9550	+ 125.8
8	1	NR		230 278.4980	+ 70.1
8	3	NR		230 251.1840	- 43.6
8	6	17	19	230 156.2860	+ 6.0
8	6	15	17	230 157.3770	+ 21.0
8	6	19	21	230 161.9140	+ 28.0
8	6	13	15	230 163.0030	+ 42.0
8	7	19	21	230 118.6200	+ 11.0
8	7	13	15	230 120.2080	+ 6.0
8	7	17	19	230 110.9940	+ 15.0
8	8	19	21	230 068.7780	+ 48.0
11	0	NR		306 991.1670	+ 48.3
11	4	25	27	306 919.0500	- 117.0
11	4	19	21		
11	4	23	25	306 918.0830	- 39.0
11	4	21	23		
11	6	25	27	306 829.2470	+ 54.0
11	7	25	27	306 770.9460	- 21.0
11	9	25	27	306 627.3520	+ 73.0
11	9	19	21	306 627.9560	- 130.0

Tableau 8 - $^{13}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, état fondamental

J	K	2F''	2F'	ν_{mes} (MHz)	$\nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{calc}}$ (kHz)
0	0	3	1	25 194.1300	- 22.4
0	0	3	5	25 182.3440	- 30.2
0	0	3	3	25 167.6210	- 46.3
5	0	NR		151 062.3090	71.3
5	2	NR		151 053.5200	26.8
5	3	13	15	151 044.0520	- 1.6
5	3	11	13	151 040.2630	- 3.4
5	3	9	11	151 041.1320	- 43.3
5	3	7	9	151 044.9020	- 23.7
5	4	13	15	151 029.6300	3.3
8	0	NR		226 566.9230	19.4
8	1	NR		226 563.6240	5.2
8	2	NR		226 553.7690	- 76.9
8	3	NR		226 537.1130	26.0
8	6	17	19	226 445.3670	- 10.0
8	6	15	17	226 446.1730	32.4
8	6	19	21	226 449.8000	- 20.8
8	6	13	15	226 450.5920	35.2
8	7	19	21	226 407.6200	- 51.8
8	7	17	19	226 401.5740	- 24.6
8	7	15	17	226 402.7490	57.5

ANNEXE V

TRANSITIONS LASER STARK UTILISEES DANS LE PROGRAMME
DE MOINDRES CARRES STARK

Raie laser	Transition	M''	M'	Tension (V)	$\nu_{obs} - \nu_{calc}$ (MHz)	Poids	
10 P 10	PQ 10(19)	-19	-18	2 988.5	- 5.59	1.00	
		- 3	- 2	6 901.8	6.50	1.00	
	PQ 10(20)	16	15	3 475.0	2.50	1.00	
		10	9	4 570.0	3.56	1.00	
10 R 6	PP 7(7)	3	2	17 210.	1.34	0.20	
		5	4	15 515.	17.06	0.20	
	PQ 8(10)	2	1	2 305.	-18.18	0.20	
		0	- 1	2 952.	-18.17	0.20	
	PQ 8(11)	- 2	- 3	4 092.	-20.81	0.20	
		3	2	5 535.	-12.25	0.20	
	PQ 8(12)	2	1	6 120.	-17.13	0.20	
		11	10	5 875.	- 3.71	0.20	
		6	5	8 067.	- 8.49	0.20	
		3	2	10 385.	-16.49	0.20	
10 R 16	PP 6(7)	- 5	- 6	1 957.	- 1.15	1.00	
		5	4	6 050.	8.23	1.00	
	PQ 7(7)	5	4	14 795.	- 0.63	0.20	
		3	2	17 505.	4.16	0.20	
10 R 28	PP 5(6)	- 4	- 5	4 425.	1.11	1.00	
		1	0	7 055.	6.76	1.00	
9 P 28	RR 2(5)	2	3	10 597.9	1.50	1.00	
		1	2	11 002.6	1.55	1.00	
	RP 4(10)	10	9	4 917.8	- 5.61	1.00	
		9	8	5 712.4	- 2.35	1.00	
		7	6	8 456.9	- 2.84	1.00	
	RR 13(1)	6	5	11 103.5	- 3.33	1.00	
		-13	-14	7 941.4	4.31	1.00	
9 P 26	RQ 3(4)	-10	-11	9 934.5	4.18	1.00	
		- 9	-10	10 843.0	4.12	1.00	
		3	4	656.0	0.27	1.00	
	RQ 3(5)	0	1	1 133.1	0.02	1.00	
		- 1	0	1 496.0	0.24	1.00	
		3	4	540.6	0.01	1.00	
		1	2	753.95	0.56	1.00	
		- 2	- 1	1 856.9	0.47	1.00	
		RQ 3(7)	- 6	- 7	795.45	0.49	1.00
			- 2	- 3	1 330.70	0.37	1.00
RQ 3(8)	0	- 1	2 005.50	0.24	1.00		
	- 7	- 8	2 014.3	0.59	1.00		
	- 3	- 4	3 183.4	0.44	1.00		
	- 2	- 3	3 723.5	0.28	1.00		
	RQ 3(9)	- 6	- 7	4 470.0	2.56	1.00	
- 3		- 4	6 430.0	1.96	1.00		
0		- 1	11 440.0	-1.82	1.00		

Raie laser	Transition	M''	M'	Tension (V)	$\nu_{obs} - \nu_{calc}$ (MHz)	Poids	
	RQ 3(10)	- 6	- 7	7 783.0	1.42	1.00	
		- 4	- 5	9 784.0	1.48	1.00	
		- 1	- 2	15 908.0	-1.94	0.20	
	RQ 3(11)	- 7	- 8	11 289.0	5.22	0.20	
		- 6	- 7	12 431.0	-1.47	0.20	
		- 3	- 4	17 973.0	-3.14	0.20	
	RQ 3(12)	- 9	-10	14 296.0	-1.58	0.20	
		- 8	- 9	15 533.0	2.12	0.20	
		- 7	- 8	16 986.0	0.67	0.20	
	RR 2(7)	- 3	- 4	4 640.0	-1.44	1.00	
		0	- 1	6 822.0	2.42	1.00	
		2	1	9 455.0	1.47	1.00	
	RP 4(8)	7	6	982.1	-0.62	1.00	
		6	5	1 273.2	-0.70	1.00	
		5	4	1 806.8	-0.63	1.00	
9 P 24	RP 4(6)	- 5	- 4	1 574.0	1.11	1.00	
		- 4	- 3	2 567.0	-1.45	1.00	
		- 1	- 2	1 268.0	0.45	1.00	
	RP 5(14)	-14	-13	12 992.0	6.71	0.10	
		-13	-12	14 384.0	10.36	0.10	
		-12	-11	16 087.0	6.09	0.10	
9 P 22	RR 3(3)	3	2	2 929.0	-0.51	1.00	
		1	0	3 995.0	-0.01	1.00	
	RR 1(20)	17	18	9 048.0	-1.97	1.00	
		12	13	12 175.0	-2.22	1.00	
		9	10	15 344.0	-1.53	0.20	
		7	8	18 570.0	-1.96	0.20	
9 P 20	RP 5(10)	-10	- 9	8 485.0	-1.76	1.00	
		- 8	- 7	12 066.0	-0.63	1.00	
	RR 3(5)	5	4	12 400.0	-5.63	0.20	
		2	1	15 400.0	3.96	0.20	
		- 1	- 2	19 424.0	-0.36	0.20	
9 P 18	RQ 4(5)	- 4	- 5	4 752.45	1.63	1.00	
		- 2	- 3	6 290.3	1.00	1.00	
		1	0	12 250.1	-2.27	1.00	
	RQ 4(6)	- 5	- 6	6 550.1	1.90	1.00	
		- 3	- 4	8 354.5	1.34	1.00	
		- 1	- 2	11 357.2	0.00	1.00	
	RQ 4(7)	- 6	- 7	8 719.9	2.40	1.00	
		- 4	- 5	10 822.4	1.53	1.00	
		- 3	- 4	12 307.2	0.93	1.00	
	RQ 4(8)	- 7	- 8	11 319.3	2.81	1.00	
		- 6	- 7	12 417.9	2.29	1.00	
	RP 5(8)	- 8	- 7	5 673.4	4.03	1.00	
		- 7	- 6	7 089.1	4.77	1.00	
	9 P 12	RR 4(5)	3	2	7 355.7	-2.32	1.00
			0	- 1	10 024.5	-0.30	1.00
- 4			- 5	18 032.0	7.54	0.20	
RP 6(10)		-10	- 9	1 321.6	2.05	1.00	
		- 8	- 7	1 893.05	2.26	1.00	
		- 6	- 5	3 338.0	-0.16	1.00	

Raie laser	Transition	M''	M'	Tension (V)	$\nu_{obs} - \nu_{calc}$ (MHz)	Poids
9 P 10	RQ 5(6)	- 5	- 6	609.7	0.87	1.00
		- 3	- 4	746.9	0.87	1.00
		- 1	- 2	963.05	0.30	1.00
	RQ 5(7)	- 6	- 7	1 418.0	1.24	1.00
		- 2	- 3	2 141.55	0.57	1.00
		- 5	- 6	1 548.7	1.01	1.00
	RQ 5(8)	- 2	- 3	4 265.7	0.26	1.00
		- 1	- 2	4 894.9	-0.12	1.00
		4	3	18 728.0	-6.61	0.20
	RQ 5(9)	- 8	- 9	4 210.9	1.14	1.00
		- 3	- 4	6 625.2	0.39	1.00
		- 2	- 3	7 483.2	0.01	1.00
	RQ 5(10)	1	0	12 240.0	-2.24	1.00
		- 8	- 9	6 790.2	1.99	1.00
		- 4	- 5	9 599.8	0.68	1.00
	RQ 5(11)	- 5	- 6	8 700.0	1.19	1.00
		-10	-11	9 009.2	2.46	1.00
		-10	- 9	9 626.4	2.46	1.00
	RQ 5(12)	-10	-11	13 114.0	0.82	0.20
		- 8	- 9	15 056.0	2.40	0.20
- 7		- 8	16 254.0	1.08	0.20	

ANNEXE VI

TRANSITIONS INCLUSES DANS LE PROGRAMME DE MOINDRES-CARRES LASER

N**	J''	K''	ΔJ	ΔK	ν_{mes}^*	ν_{calc}^*	$\nu_{calc} - \nu_{mes}$ (MHz)	Précision des mesures (kHz)
0	1	0	1	0	53 170.9270	53 170.9273	0.0003	1.0
0	2	1	1	0	79 754.1120	79 754.1126	0.0006	1.0
0	4	1	1	0	132 917.7310	132 917.7309	-0.0001	1.0
0	4	2	1	0	132 911.7690	132 911.7687	-0.0003	1.0
0	4	3	1	0	132 901.8360	132 901.8358	-0.0002	5.0
0	4	4	1	0	132 887.9470	132 887.9383	-0.0087	30.0
0	5	1	1	0	159 496.5010	159 496.5002	-0.0008	5.0
0	5	3	1	0	159 477.4270	159 477.4261	-0.0009	5.0
0	5	4	1	0	159 460.7630	159 460.7491	-0.0139	30.0
0	5	5	1	0	159 439.3360	159 439.3247	-0.0113	30.0
0	6	3	1	0	186 050.4390	186 050.4109	-0.0281	30.0
0	6	4	1	0	186 030.9550	186 030.9543	-0.0007	30.0
0	6	5	1	0	186 005.9620	186 005.9591	-0.0029	30.0
0	6	6	1	0	185 975.4370	185 975.4407	0.0037	30.0
0	8	0	1	0	239 219.0190	239 219.0156	-0.0034	30.0
0	8	1	1	0	239 215.4440	239 215.4376	-0.0064	30.0
0	8	2	1	0	239 204.6890	239 204.7057	0.0167	30.0
0	8	4	1	0	239 161.8050	239 161.8110	0.0060	30.0
0	8	6	1	0	239 090.4320	239 090.4363	0.0043	30.0
0	8	7	1	0	239 044.1010	239 044.1209	0.0199	30.0
0	8	8	1	0	238 990.7610	238 990.7566	-0.0044	30.0
0	11	0	1	0	318 903.9810	318 903.9705	-0.0105	30.0
0	11	3	1	0	318 861.0380	318 861.0517	0.0137	30.0
0	11	6	1	0	318 732.5060	318 732.5314	0.0254	30.0
0	11	9	1	0	318 519.1340	318 519.1178	-0.0162	30.0
0	11	10	1	0	318 429.2920	318 429.3052	0.0132	30.0
0	11	11	1	0	318 330.2450	318 330.2427	-0.0023	30.0
1	0	0	1	0	26 487.7430	26 487.7086	-0.0344	100.0
1	1	0	1	0	52 975.0820	52 974.9787	-0.1033	100.0
1	1	-1	1	0	52 972.4050	52 972.2769	-0.1281	100.0
1	1	1	1	0	53 005.2140	53 005.1501	-0.0639	100.0
1	4	4	1	0	132 416.1700	132 416.1324	-0.0376	50.0
1	5	3	1	0	158 906.0000	158 906.0236	0.0236	50.0
1	5	-3	1	0	158 872.0800	158 871.9804	-0.0996	80.0
1	5	4	1	0	158 894.4900	158 894.5790	0.0890	50.0
1	8	0	1	0	238 336.6280	238 336.7659	0.1379	100.0
1	8	2	1	0	238 339.6070	238 339.6897	0.0827	100.0
1	8	3	1	0	238 329.5860	238 329.7146	0.1286	100.0
1	8	-1	1	0	238 324.7370	238 324.7548	0.0178	100.0
1	8	4	1	0	238 312.4010	238 312.5374	0.1364	100.0
1	8	-2	1	0	238 305.4120	238 305.3124	-0.0996	100.0
1	8	5	1	0	238 288.0700	238 288.1081	0.0381	50.0
1	8	6	1	0	238 256.4510	238 256.4440	-0.0070	30.0
1	8	7	1	0	238 217.7040	238 217.5797	-0.1243	50.0
1	8	8	1	0	238 171.6450	238 171.5598	-0.0852	100.0
1	8	1	1	0	238 472.7680	238 472.8275	0.0595	100.0
1	8	-6	1	0	238 154.4260	238 154.4118	-0.0142	30.0
1	1	1	1	0	52 947.0640	52 946.9572	-0.1068	100.0
1	8	1	1	0	238 210.8900	238 210.9592	0.0692	100.0

N ^{★★}	J ^{''}	K ^{''}	ΔJ	ΔK	ν [*] mes	ν [*] calc	ν ^{calc} - ν ^{mes} (MHz)	Précision des mesures (kHz)
1	11	0	1	0	317 727.1180	317 727.1129	-0.0051	80.0
1	11	-1	1	0	317 711.2720	317 711.2587	-0.0133	80.0
1	11	2	1	0	317 731.8250	317 731.6536	-0.1714	80.0
1	11	-2	1	0	317 685.6090	317 685.4013	-0.2077	80.0
1	11	4	1	0	317 695.2450	317 695.2984	0.0534	80.0
1	11	5	1	0	317 662.6220	317 662.7419	0.1199	80.0
1	11	6	1	0	317 620.5040	317 620.5587	0.0547	80.0
1	11	-6	1	0	317 484.4620	317 484.4088	-0.0532	80.0
1	11	7	1	0	317 568.7140	317 568.7897	0.0575	80.0
1	11	10	1	0	317 356.5250	317 356.5998	0.0748	80.0
2	11	6	1	1	32 176.0437	32 176.0455	1.8071	500.0
2	6	3	0	1	31 216.7731	31 216.7730	-0.0879	500.0
2	24	7	0	-1	29 137.8403	29 137.8408	0.4630	500.0
2	6	4	-1	1	31 271.8406	31 271.8399	-0.7445	1000.0
2	8	5	0	1	31 644.6363	31 644.6355	-0.8112	1000.0
2	9	5	0	1	31 643.7628	31 643.7622	-0.5831	1000.0
2	10	5	0	1	31 642.7919	31 642.7919	0.0034	1000.0
2	11	5	0	1	31 641.7237	31 641.7245	0.8446	1000.0
2	12	5	0	1	31 640.5603	31 640.5601	-0.1633	1000.0
2	6	5	0	1	31 646.0911	31 646.0909	-0.1797	1000.0
2	7	5	0	1	31 645.4117	31 645.4117	0.0223	1000.0
2	5	4	1	1	31 590.1800	31 590.1789	-1.1206	1000.0
2	10	6	-1	1	31 594.8710	31 594.8712	0.2355	1000.0
2	10	5	-1	1	31 378.0791	31 378.0763	-2.7697	5000.0
2	3	3	1	1	31 324.1663	31 324.1657	-0.6298	1000.0
2	7	2	1	1	31 215.4810	31 215.4815	0.4649	5000.0
2	9	3	0	1	31 214.4410	31 214.4414	0.4028	3000.0
2	10	3	0	1	31 213.4690	31 213.4698	0.8366	3000.0
2	11	3	0	1	31 213.4015	31 212.4011	-0.4284	3000.0
2	4	3	0	1	31 217.8419	31 217.8416	-0.3041	1000.0
2	5	3	0	1	31 217.3560	31 217.3559	-0.1185	1000.0
2	7	3	0	1	31 216.0931	31 216.0930	-0.1188	1000.0
2	8	3	0	1	31 215.3158	31 215.3158	-0.0190	1000.0
2	8	4	-1	1	31 217.4416	31 217.4404	-1.1544	1000.0
2	12	3	0	1	31 211.2354	31 211.2351	-0.3045	5000.0
2	11	8	0	-1	28 965.4716	28 965.4527	-18.8611	10000.0
2	12	8	0	-1	28 964.2761	28 964.2632	-12.9114	5000.0
2	10	8	0	-1	28 966.5670	28 966.5432	-23.8350	10000.0
2	7	6	-1	-1	29 176.8064	29 176.8067	0.2920	5000.0
2	6	5	-1	-1	29 403.1058	29 403.1072	1.4410	5000.0
2	5	3	1	1	31 376.2513	31 376.2504	-0.8617	5000.0
2	7	7	-1	-1	28 979.4808	28 979.4858	5.0251	10000.0
2	7	7	0	-1	29 164.7345	29 164.7333	-1.2266	5000.0
2	10	4	-1	1	31 162.6704	31 162.6665	-3.8528	5000.0
2	5	2	1	1	31 163.7916	31 163.7930	1.4374	1000.0
2	5	4	0	1	31 431.3014	31 431.3006	-0.7954	1000.0
2	8	5	-1	1	31 432.8392	31 432.8422	2.9685	5000.0
2	6	4	0	1	31 430.7182	31 430.7181	-0.0697	1000.0
2	7	4	0	1	31 430.0383	31 430.0386	0.2653	1000.0
2	8	4	0	1	31 429.2609	31 429.2619	1.0043	2000.0
2	13	1	1	1	31 157.1704	31 157.1752	4.8482	2000.0
2	20	1	1	1	31 330.5276	31 330.5282	0.5727	2000.0
2	19	10	0	-1	28 567.6794	28 567.6779	-1.4892	2000.0
2	20	10	0	-1	28 565.6823	28 565.6847	2.4428	2000.0
2	14	5	-1	1	31 267.4298	31 267.4357	5.9087	10000.0

N ^{**}	J''	K''	ΔJ	ΔK	ν_{mes}^*	ν_{calc}^*	$\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{mes}}$ (MHz)	Précision des mesures (kHz)
2	13	6	-1	-1	29 011.8933	29 011.8920	-1.3400	1000.0
2	10	6	-1	-1	29 094.7788	29 094.7736	-5.2209	3000.0
2	7	6	1	-1	29 573.8375	29 573.8379	0.4099	2000.0
2	7	4	-1	-1	29 576.8798	29 576.8875	7.6884	5000.0
2	11	3	-1	1	30 921.1658	30 921.1622	-3.5722	3000.0
2	4	1	1	1	30 926.8466	30 926.8580	11.3540	5000.0
2	22	2	0	1	30 981.7357	30 981.7346	-1.1463	2000.0
2	22	5	-1	1	31 041.8176	31 041.8149	-2.6911	2000.0
2	20	5	-1	1	31 098.7596	31 098.7540	-5.6165	4000.0
2	21	2	0	1	30 983.8746	30 983.8758	1.1755	3000.0
2	31	4	0	1	31 384.5770	31 384.5764	-0.6060	10000.0
2	18	2	1	1	31 492.4659	31 492.4683	2.4168	2000.0
2	22	8	-1	1	31 696.3682	31 696.3591	-9.0846	10000.0
2	14	7	-1	1	31 702.3980	31 702.4005	2.4891	10000.0
2	26	7	0	1	32 048.9391	32 048.9331	-6.0098	3000.0
2	18	5	1	1	32 134.1406	32 134.1358	-4.8381	2000.0
2	30	8	0	1	32 257.2638	32 257.2677	3.9316	5000.0
2	23	5	1	1	32 255.8389	32 255.8348	-4.1379	3000.0
2	7	7	1	1	32 291.9629	32 291.9560	-6.8836	5000.0
2	12	8	0	1	32 294.7398	32 294.7391	-0.7491	2000.0
2	11	8	0	1	32 295.9016	32 295.9020	0.3901	2000.0
2	10	8	0	1	32 296.9621	32 296.9681	5.9725	5000.0
2	29	9	0	1	32 480.7608	32 480.7602	-0.6460	10000.0
2	28	9	0	1	32 483.5745	32 483.5626	-11.5873	10000.0
2	13	9	0	1	32 514.0453	32 514.0428	-2.4772	2000.0
2	12	9	0	1	32 515.3029	32 515.3021	-0.7535	2000.0
2	11	9	0	1	32 516.4653	32 516.4647	-0.6008	2000.0
2	10	9	0	1	32 517.5236	32 517.5305	6.8569	5000.0
2	6	6	1	1	32 048.1395	32 048.1377	-1.7507	2000.0
2	13	8	0	1	32 293.4550	32 293.4793	24.2706	50000.0
2	8	6	-1	1	31 649.6200	31 649.6276	7.6331	50000.0
2	20	2	0	1	30 985.9400	30 985.9195	-20.5352	50000.0
2	10	2	-1	1	30 736.1980	30 736.2008	2.8277	50000.0
2	8	1	1	-1	30 613.0670	30 613.0745	7.4920	50000.0
2	3	1	1	-1	30 483.5900	30 483.6115	12.4900	50000.0
2	14	4	0	-1	29 754.6680	29 754.6741	6.1438	50000.0
2	13	4	0	-1	29 756.0410	29 756.0484	7.4153	50000.0
2	16	4	0	-1	29 751.6280	29 751.6308	2.7986	50000.0
2	12	4	0	-1	29 757.3150	29 757.3244	9.4451	50000.0
2	10	3	-1	-1	29 697.5250	29 697.5364	11.4060	50000.0
2	11	3	-1	-1	29 669.9860	29 669.9988	12.7761	50000.0
2	11	6	1	-1	29 675.8890	29 675.8945	5.5446	80000.0
2	19	5	0	-1	29 545.3320	29 545.3302	-1.7950	50000.0
2	11	7	1	-1	29 478.4610	29 478.4612	0.2416	50000.0
2	25	6	0	-1	29 332.8030	29 332.7986	-4.4304	50000.0
2	24	6	0	-1	29 335.2680	29 335.2652	-2.7858	50000.0
2	9	7	-1	-1	28 924.9000	28 924.8983	-1.6769	50000.0
2	11	3	-1	1	30 921.1580	30 921.1622	4.2278	50000.0

* ν_{mes} et ν_{calc} sont en MHz pour les transitions millimétriques et en GHz pour les transitions infrarouges.

** N = 0 : transitions de rotation pure dans l'état fondamental,
 N = 1 : transitions de rotation pure dans l'état $\nu_6 = 1$,
 N = 2 : transitions de rotation-vibration.

A N N E X E V I I

PREVISIONS DE SPECTRES A L'AIDE DES CONSTANTES DETERMINEES
PAR DIVERS AUTEURS : [81 JEN] , [84 DER] , [84 GOL] ET CE TRAVAIL

Afin de montrer la valeur de notre méthode d'analyse nous comparons aux fréquences expérimentales les valeurs de quelques fréquences de transitions calculées avec divers ensembles de paramètres déterminés par les auteurs cités ci-dessus. Nous donnons les valeurs de $\Delta = \nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{mes}}$ en MHz dans chaque cas.

1) Transitions de rotation pure de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ dans l'état fondamental.

$J = 12 \leftarrow 11, \Delta K = 0.$

K	ν_{mes} (MHz)	Δ [81 JEN]	Δ [84 DER]	Δ^* [84 GOL]	Δ Ce travail
0	318 903.981	0.076	0.483	0.185	-0.010
3	318 861.038	0.595	0.550	0.212	0.014
6	318 732.506	2.089	0.455	0.205	0.025
9	318 519.534	4.517	-0.552	0.036	-0.016
10	318 429.292	5.588	-1.226	-0.024	0.013
11	318 330.245	6.724	-2.222	-0.162	-0.002

* Les constantes utilisées sont celles de [77 DUB] d'où un accord assez bon.

2) Transitions de rotation pure de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ dans l'état $\nu_6 = 1$.

$K\ell$	ν_{mes} (MHz)	Δ [84 DER]	Δ [84 GOL]	Δ Ce travail
0	317 727.118	1.549	-0.302	-0.005
-1	317 711.272	1.024	-0.141	-0.013
2	317 731.825	2.392	-0.466	-0.171
-2	317 685.609	0.331	-0.021	-0.208
4	317 695.245	3.666	0.395	0.053
5	317 662.622	4.177	1.011	0.120
6	317 620.504	4.453	1.671	0.055
-6	317 484.462	-1.812	2.922	-0.053
7	317 568.714	4.657	2.611	0.076
10	317 356.525	3.596	6.760	0.075

3) Transitions de rotation-vibration de la bande ν_6 de $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$.

Dans l'analyse des transitions en champ nul (programme LASER) nous obtenons, pour les transitions rovibrationnelles, un écart maximal $(\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{mes}}) = \Delta\nu = -24.8$ MHz. De plus la déviation standard pour l'ensemble des transitions est 6.16 MHz.

En utilisant les constantes de DEROCHE et GRANER [84 DER] et celles de GOLBY et BUTCHER on obtient les résultats suivants :

Références des constantes	Ce travail	[84 DER]	[84 GOL]
$(\Delta\nu)_{\text{max}}$ en MHz	24.8	157.1	174.8
Déviati on stan- dard	6.16	187.4	94.7

Il résulte des 3 tableaux précédents que seul notre jeu de constantes est adapté à la prévision simultanée des transitions de rotation pure et des transitions de rotation-vibration.

A N N E X E V I I I

ANALYSE GLOBALE TENANT COMPTE DES MESURES DE DURIG [83 DUR]
DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

Nous avons réalisé une analyse globale tenant compte des transitions de rotation pure jusqu'à $J = 63$ mesurées en transformée de Fourier dans l'infrarouge lointain ($10-60 \text{ cm}^{-1}$) [83 DUR]. La résolution de 0.01 cm^{-1} (soit 300 MHz) n'a pas permis de résoudre la structure en K.

Nous avons attribué les fréquences mesurées à la valeur $K = 3$ qui correspond approximativement au maximum du profil de la raie (en fait la valeur de K correspondant au maximum dépend à la fois de J et de la pression).

Nous avons introduit ces transitions dans le programme d'analyse globale LASER avec un poids de 300 MHz. Les valeurs de J élevées permettent une détermination de H_{JO} , néanmoins assez peu précise :

$$H_{JO} = -0.052(14) \text{ Hz.}$$

La constante H_{JKO} reste indéterminée. Les autres paramètres sont assez peu sensibles à la valeur de H_{JO} . Nous n'avons pas utilisé cette valeur de H_{JO} dans notre analyse finale car l'assimilation du sommet de la raie à la valeur de $K = 3$ risque d'introduire une erreur systématique dans les calculs. De plus l'étalonnage du spectromètre à transformée de Fourier peut lui aussi donner lieu à une erreur systématique.

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

- [27 BOR] M. BORN, J.R. OPPENHEIMER, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [28 BEN] W.H. BENNET, C.F. MEYER. Phys. Rev. 32, 888 (1928).
- [36 WIL] E.B. WILSON, J.B. HOWARD. J. Chem. Phys. 4, 260 (1936).
- [40 DAR] B.T. DARLING, D.M. DENNISON. Phys. Rev. 57, 128 (1940).
- [47 GOR] W. GORDY, J.W. SIMMONS, A.G. SMITH. Phys. Rev. 72, 344 L (1947).
- [49 KAR] R. KARPLUS, A.H. SHARBAUGH. Phys. Rev. 75, 889 L (1949) ;
75, 1449 L (1949).
- [49 LOW] W. LOW, C.H. TOWNES. Phys. Rev. 76, 1295 (1949).
- [49 SIM] J.W. SIMMONS. Phys. Rev. 76, 686 L (1949).
- [49 TOW] C.H. TOWNES, R.G. SHULMAN, B.P. DAILEY. Phys. Rev. 76, 472 A (1949).
- [50 MAT] G. MATLACK, G. GLOCKER, D.R. BIANCO, A. ROBERTS. J. Chem. Phys.
18, 332, (1950).
- [50 SIM] J.W. SIMMONS, W.E. ANDERSON, Phys. Rev. 80, 338 (1950).
- [51 JOH] C.M. JOHNSON, W. GORDY, R. LIVINGSTON. Phys. Rev. 83, 1249 (1951).
- [51 NIE] H.H. NIELSEN. Rev. Mod. Phys. 23, 90 (1951).
- [52 GIL] D.A. GILBERT. Phys. Rev. 85, 716 (1952).
- [52 KIS] D. KISLIUK, C.H. TOWNES, Nat. Bur. Stand. Circ 518 (1952).
- [52 KIV] D. KIVELSON, E.B. WILSON. J. Chem. Phys. 20, 1575 (1952).
- [54 KRA] J. KRAITCHMAN, B.P. DAILEY. J. Chem. Phys. 22, 1477 (1954).
- [54 ORV] J.W. ORVILLE-THOMAS, J.T. COX, W. GORDY, J. Chem. Phys. 22, 1718 (1954).
- [55 AAR] C.A. AARNODT, P.C. FLETCHER. Phys. Rev. 98, 1317 (1955).
- [55 TOW] C.H. TOWNES, A.L. SCHAWLOW. "Microwave Spectroscopy", Mc Graw Hill,
New York (1955).
- [57 DOW] J.M. DOWLING, R. GOLD, A.G. MEISTER. J. Mol. Spectrosc. 1, 265 (1967).
- [58 AMA] G. AMAT, L. HENRY. Cah. Phys. 12, 273 (1958)
- [58 DOW] J.M. DOWLING, R. GOLD, A.G. MEISTER. J. Mol. Spectrosc. 2, 411 (1958).
- [58 NIE] H.H. NIELSEN. dans "Handbuch der Physik". Vol. 38. Springer Verlag.
Berlin et New York (1959).

- [60 AMA] G. AMAT, L. HENRY, J. Phys. Radium 21, 728 (1960).
- [60 GRE] M.L. GRENIER-BESSON. J. Phys. Radium 21, 555 (1960).
- [60 HEN] L. HENRY, G. AMAT. Cah. Phys. 14, 230 (1960).
- [60 MAE] S. MAES, Cah. Phys. 14, 125 (1960)
14, 164 (1960)
- [61 ALD] J. ALDOUS, I.M. MILLS. Spectrochim. Acta 18, 1073 (1961).
- [61 OKA] T. OKA, Y. MORINO, J. Mol. Spectrosc. 6, 472 (1961).
- [62 ALE] C. ALEXANDER, A.K. GARRISON. Bull. Am. Phys. Soc. Sect. II 7, 579 (1962).
- [62 GRE] M.L. GRENIER-BESSON, G. AMAT. J. Mol. Spectrosc. 8, 22 (1962).
- [62 HOU] J.T. HOUGEN. J. Chem. Phys. 37, 1433 (1962).
- [63 BUC] A.D. BUCKINGHAM, P.J. STEPHENS. Mol. Phys. 7, 481 (1963).
- [64 HOL] T.H. HOLLADAY, A.H. NIELSEN, J. Mol. Spectrosc. 14, 371 (1964).
- [65 MAE] S. MAES, G. AMAT. Can. J. Phys. 43, 321 (1965).
- [65 MOR] Y. MORINO, J. NAKAMURA. Bull. Chem. Soc. Japan 38, 443 (1965).
- [65 SCH] R.H. SCHWENDEMANN, J.D. KELLY, J. Chem. Phys. 42, 11322 (1965).
- [65 SIM] J.W. SIMMONS, A.K. GARRISON, C. ALEXANDER. Bull. Am. Phys. Soc. Sec. II. 10, 492 (1965).
- [66 BEN] H.P. BENZ, A. BAUDER, H.S. GUNTⁿTHARD. J. Mol. Spectrosc. 21, 156 (1966).
- [66 JON] E.W. JONES, R.J.L. POPPLEWELL, H.W. THOMPSON. Spectrochim. Acta 22, 669 (1966).
- [66 LAU] C. di LAURO, I.M. MILLS. J. Mol. Spectrosc. 21, 386 (1966).
- [67 HER] G. HERZBERG "Molecular spectra and Molecular Structure. III Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules". Appendice IV D. Van Nostrand - Princeton - New Jersey 1967.
- [67 OKA] T. OKA. J. Chem. Phys. 47, 5410 (1967).
- [67 WAT] J.K.G. WATSON. J. Chem. Phys. 46, 1935 (1967).
- [68 JON] J.P. de JONGH, H.A. DIJKERMAN, J. Mol. Spectrosc. 25, 129 (1968).
- [68 LEF] R.J.W. LEFEVRE, D.V. RADFORD, G.L.D. RITCHIE, P.J. STILES. J. Chem. Soc. B 1968, 148 (1968).
- [68 MAC] T. MAC MULLEN, E.D. CROZIER, R. Mc. INTOSH. Can. J. Chem. 46, 2945 (1968).
- [68 MAK] A.G. MAKI, R. THIBAUT. J. Chem. Phys. 48, 2163 (1968).

- [68 RUD] H.D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. Teil A 23, 540 (1968).
- [68 WAT 1] J.K.G. WATSON. Mol. Phys. 15, 479 (1968).
- [68 WAT 2] J.K.G. WATSON. J. Chem. Phys. 48, 4517 (1968).
- [69 MOR] M. MORILLON-CHAPEY, G. GRANER. J. Mol. Spectrosc. 31, 155 (1969).
- [70 BET] C. BETRENCOURT-STIRNEMANN, C. ALAMICHEL, J. Phys. 31, 285 (1970).
- [70 CAR] G.J. CARTWRIGHT, I.M. MILLS, J. Mol. Spectrosc. 34, 415 (1970).
- [70 DUN] J.L. DUNCAN. J. Mol. Structure 6, 447 (1970).
- [70 GOR] W. GORDY, R. COOK. "Microwave molecular spectra". Wiley Interscience New York (1970).
- [70 MOR] M. MORILLON-CHAPEY - Thèse - Paris (1970).
- [70 SUT] H. SUTTER, R.H. COLE. J. Chem. Phys. 52, 132 (1970).
- [70 VAN] D.L. VANDERHART, W.H. FLYGARE. Mol. Phys. 18, 77 (1970).
- [71 AMA] G. AMAT, H.H. NIELSEN, G. TARRAGO "Rotation - Vibration of Polyatomic molecules". Dekker - New - York (1971).
- [71 KUK] S.G. KUKOLICH. J. Chem. Phys. 55, 4488 (1971)
- [71 PET] R.W. PETERSON, T.H. EDWARDS. J. Mol. Spectrosc. 38, 524 (1971).
- [71 SAR] K. SARKA, J. Mol. Spectrosc. 39, 531 (1971).
- [71 SUL] T.E. SULLIVAN, L. FRENKEL, J. Mol. Spectrosc. 39, 185 (1971).
- [71 WAT] J.K.G. WATSON, J. Mol. Spectrosc. 40, 536 (1971).
- [72 HOU] J.T. HOUGEN. J. Chem. Phys. 57, 4207 (1972)
- [72 MAK] A.G. MAKI, R.L. SAMS, W.B. OLSON. J. Chem. Phys. 58, 4502 (1972).
- [72 MIL] I.M. MILLS dans "Molecular Spectroscopy - Modern Research t.I". ed. par K.N. RAO et C.W. MATTHEWS. Academic Press -(1972).
- [73 DUN] J.L. DUNCAN, D.C. Mac KEAN, D.D. MALLINSON, R.D. Mac CULLOSH. J. Mol. Spectrosc. 46, 232 (1973).
- [73 KUK] S.G. KUKOLICH, A.C. NELSON, J. Am. Chem. Soc. 95, 680 (1973).
- [73 MEY] T.W. MEYER, J.F. BRILANDO, C.K. RHODES. Chem. Phys. Lett. 18, 382 (1973).
- [74 FLY] W.T. FLYGARE. Chem. Rev. 74, 653 (1974).

- [74 FRE] S.M. FREUND, G. DUXBURY, M. ROHMELD, J.T. TIEDJE, T. OKA. *J. Mol. Spectrosc.* 52, 38 (1974).
- [75 BAU] A. BAUER, G. TARRAGO, A. REMY. *J. Mol. Spectrosc.* 58, 111 (1975).
- [75 MAL] P.D. MALLINSON - *J. Mol. Spectrosc.* 55, 94 (1975).
- [75 SHI] F. SHIMIZU, *J. Phys. Soc. Japan* 38, 1106 (1975).
- [75 TAN] T. TANAKA, E. HIROTA, *J. Mol. Spectrosc.* 54, 437 (1975).
- [76 ALI] M.R. ALIEV, J.K.G. WATSON, *J. Mol. Spectrosc.* 61, 29 (1976).
- [76 BIR] F.W. BIRSS. *Mol. Phys.* 31, 491 (1976).
- [76 CAU] D. CAUGHTON, S.M. FREUND, T. OKA, *J. Mol. Spectrosc.* 62, 263 (1976).
- [76 DUN] J.L. DUNCAN. *J. Mol. Spectrosc.* 60, 225 (1976).
- [76 GEO] C. GEORGHIOU *Mol. Phys.* 32, 1279 (1976).
- [76 HOW] C.J. HOWARD, K.M. EVENSON. *J. Chem. Phys.* 64, 197 (1976).
- [76 IMA] M. IMACHI, T. TANAKA, E. HIROTA. *J. Mol. Spectrosc.* 63, 265 (1976).
- [76 OKA] T. OKA dans "Molecular Spectroscopy : Modern Research", Vol. II, p. 229 Ed. K.N. RAO (1976) Academic Press, New York (1976).
- [77 BEN] N. BENSARI-ZIZI, G. GUELACHVILLI, C. ALAMICHEL, *Mol. Phys.* 34, 1131 (1977).
- [77 DUB] A. DUBRULLE, D. BOUCHER, J. BURIE, J. DEMAISON, *Chem. Phys: Lett.* 45, 559 (1977).
- [77 HEL] D.A. HELMS, W. GORDY, *J. Mol. Spectrosc.* 66, 206 (1977).
- [77 KAW] K. KAWAGUCHI, C. YAMADA, T. TANAKA, E. HIROTA, *J. Mol. Spectrosc.* 64, 125 (1977).
- [77 MAL] P.D. MALLINSON. *J. Mol. Spectrosc.* 68, 68 (1977).
- [77 WAT] J.K.G. WATSON dans "Vibrational Spectra and Structure" (ed. J. DURIG). Vol. 6, p. 1. Elsevier. Amsterdam (1977).
- [77 WEN] W.A. WENSINK, H.A. DIJKERMAN. *J. Phys. B* 10, 663 (1977).
- [77 YAM] C. YAMADA, E. HIROTA, *J. Mol. Spectrosc.* 64, 31 (1977).
- [78 DER] J.C. DEROCHE, *J. Mol. Spectrosc.* 69, 19 (1978).
- [78 ELL] A.W. ELLENBROEK, A. DYMANUS, *Chem. Phys.* 35, 227 (1978).
- [78 IEK] M. IEKI, E. KUMAMOTO, K. KAWAGUCHI, C. YAMADA, E. HIROTA. *J. Mol. Spectrosc.* 71, 229 (1978).
- [78 LEG] J. LEGRAND, B. SEGARD, A. KROSTA, B. MACKE, *Rev. Sci. Instrum.* 49, 526 (1978).

- [79 ALI] M.R. ALIEV, J.K.G. WATSON, J. Mol. Spectrosc. 75, 150 (1979).
- [79 WAT] J.K.G. WATSON, M. TAKAMI, T. OKA. J. Chem. Phys. 70, 12 (1979).
- [79 WER] R. WERTHEIMER, Cours de D.E.A. Lille, (1977).
- [80 BOU] D. BOUCHER, Thèse, Lille, (1980)
- [80 FLE] J. FLEURY, Thèse de 3ème cycle, Lille, 1980.
- [80 FRE] C. FREED, L.C. BRADLEY, R.G. O'DONNELL, I.E.E.E., J. Quant. QE-16, 1192 (1980).
- [80 KOI] M. KOIVUSAARI, J. KAUPPINEN, A.M. KELHÄLÄ, R. ANTTILA, J. Mol., Spectrosc. 84, 342 (1980).
- [80 LAU] C. di LAURO, C. ALAMICHEL, J. Mol. Spectrosc. 81, 390 (1980).
- [80 MAR] M.D. MARSHALL, J.S. MUENTER, J. Mol. Spectrosc. 83, 279 (1980).
- [80 PEN] S.A. PENKETT, R.G. DERWENT, P. FABIAN, R. BORCHERS, U. SCHMIDT, Nature 283, 58 (1980).
- [80 RAS] R.A. RASMUSSEN, L.E. RASMUSSEN, M.A.K. KHALIL, R.W. DALLUGE, J. Géophys. Res. 85, C12, 7350 (1980).
- [81 BEN 1] N. BENSARI-ZIZI, Thèse Paris, (1981).
- [81 BEN 2] N. BENSARI-ZIZI, C. ALAMICHEL, Mol. Phys. 43, 1255 (1981).
- [81 DAN] M. DANG-NHU, M. MORILLON-CHAPEY, G. GRANER, G. GUELACHVILI, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 26, 515 (1981).
- [81 DAS] P.P. DAS, V.M. DEVI, K.N. RAO. J. Mol. Spectrosc. 86, 202 (1981).
- [81 DUB] A. DUBRULLE, J. BURIE, D. BOUCHER, F. HERLEMONT, J. DEMAISON, J. Mol. Spectrosc. 88, 394 (1981).
- [81 ELL] A.W. ELLENBROEK, A. DYMANUS, Chem. Phys. 55, 428 (1981).
- [81 HER] F. HERLEMONT, M. LYSZYK, J. LEMAIRE, J. DEMAISON, Z. Naturforsch. 36a, 944 (1981).
- [81 JEN] P. JENSEN, S. BRODERSEN, G. GUELACHVILI, J. Mol. Spectrosc. 88, 378 (1981).
- [82 BEN 1] N. BENSARI-ZIZI, C. ALAMICHEL, G. GUELACHVILI, Mol. Phys. 46, 171 (1982).
- [82 BEN 2] N. BENSARI-ZIZI, C. ALAMICHEL, G. GUELACHVILI, Can. J. Phys. 60, 825 (1982).
- [82 BEN 3] N. BENSARI-ZIZI, C. ALAMICHEL, Can. J. Phys. 60, 1661, (1982).
- [82 BUR] J. BURIE, D. BOUCHER, J. DEMAISON, A. DUBRULLE, J. Phys. 43, 1319 (1982).

- [82 CHA] J.W. CHAMBERLAIN, H.M. FOLEY, G.J. Mac DONALD, M.A. RUDERMAN dans "Carbon Dioxide Review". (ed. W.C. CLARK), p255-277. Oxford Univ. Press (Clarendon), Londres/New York (1982).
- [82 DAN] M. DANG-NHU, M. MORILLON-CHAPEY, G. GRANER, G. GUELACHVILI, Can J. Phys. 60, 1328 (1982).
- [82 HER] F. HERLEMONT, J. FLEURY, J. LEMAIRE, J. DEMAISON, J. Chem. Phys. 76, 4705 (1982).
- [82 LAH] J.G. LAHAYE, Mémoire de Licence, Louvain-la-Neuve, (1982).
- [82 PAP] D. PAPOUSEK, M.R. ALIEV. "Molecular rotational - vibrational spectra". Elsevier. Amsterdam, (1982).
- [83 DUR] J.R. DURIG, F. SUN, Y.S. Li, J. COVEY, J. Mol. Structure, 101, 239 (1983).
- [83 HAR] K. HARADA, K. TANAKA, T. TANAKA, J. Mol. Spectrosc. 98, 349 (1983).
- [83 MAT] H. MATSUURA, H. MURATA, J. Mol. Spectrosc. 100, 449 (1983).
- [83 SNA] D.L. SNAVELY, K.B. WIBERG, S.D. COLSON, Chem. Phys. Lett. 96, 319 (1983).
- [83 WAT] J.K.G. WATSON, J. Mol. Spectrosc. 101, 83, (1983).
- [84 ALI] M.R. ALIEV, J.T. HOUGEN, J. Mol. Spectrosc. 106, 110 (1984).
- [84 BUR] H. BURGER, G. SCHIPPEL, A. RUOFF, H. ESSIG, S. CRADOCK, J. Mol. Spectrosc. 106, 349 (1984).
- [84 DER] J.C. DEROICHE, G. GRANER dans "Review of Infrared and millimeter waves" (ed. K.J. BURTON) vol. 2 Plenum Press - New York (1984).
- [84 DUN] J.L. DUNCAN, Communication personnelle.
- [84 FAY 1] A. FAYT, J.G. LAHAYE, C. LAMBEAU, J. LEMAIRE, F. HERLEMONT, M. LYSZYK à paraître.
- [84 FAY 2] A. FAYT, J.G. LAHAYE, Communication privée.
- [84 GOL] J.A. GOLBY, R.J. BUTCHER, J. Mol. Spectrosc. 107, 292 (1984)
- [84 HER] F. HERLEMONT. Communication privée.
- [84 MOR] M. MORILLON-CHAPEY, G. GUELACHVILI, P. JENSEN, Can. J. Phys. 62, 247 (1984).
- [84 URB] S. URBAN, R. D'CUNHA, K.N. RAO, J. Mol. Spectrosc. 106, 64 (1984).

