



HAL
open science

Étude préliminaire de la bande de vibration-rotation ν_1 + ν_4 de $^{13}\text{CH}_4$

Charles Pierre, J.C. Hilico, G. Guelachvili

► **To cite this version:**

Charles Pierre, J.C. Hilico, G. Guelachvili. Étude préliminaire de la bande de vibration-rotation ν_1 + ν_4 de $^{13}\text{CH}_4$. Journal de Physique, 1978, 39 (11), pp.1177-1186. 10.1051/jphys:0197800390110117700 . jpa-00208857

HAL Id: jpa-00208857

<https://hal.science/jpa-00208857>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
 Physics Abstracts
 33.20E

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DE LA BANDE DE VIBRATION-ROTATION $\nu_1 + \nu_4$ DE $^{13}\text{CH}_4$

C. PIERRE, J. C. HILICO

Laboratoire de Spectronomie Moléculaire, 6, Boulevard Gabriel, 21100 Dijon, France

et

G. GUELACHVILI

Laboratoire d'Infrarouge, Bât. 350, 91405 Orsay Cedex, France

(Reçu le 25 mai 1978, accepté le 10 juillet 1978)

Résumé. — A l'aide de spectres infrarouge du méthane $^{13}\text{CH}_4$ (89,9 %) enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier (parcours de 16 m, température : ordinaire, pressions de 0,58 et 0,015 torr), nous avons attribué 200 raies de la bande $\nu_1 + \nu_4$ (de P12 à R12). 121 raies ont contribué au calcul de 11 constantes relatives à ce niveau. Ces raies sont restituées avec un écart quadratique moyen de $0,058 \text{ cm}^{-1}$.

Quelques raies de la bande $\nu_3 + \nu_4$ sont aussi identifiées. Elles permettent de mettre en évidence, qualitativement, la résonance entre les deux bandes. Cette résonance déplace les niveaux supérieurs de $\nu_1 + \nu_4$ vers les basses énergies à partir de $J' = 8$ sans en perturber la structure tétraédrique.

Abstract. — Infrared spectra of the $^{13}\text{CH}_4$ molecule have been recorded with a high resolution Fourier transform spectrometer in the 2.3μ region at two pressures (0.58 and 0.015 torr). 200 lines belonging to the $\nu_1 + \nu_4$ band have been assigned and 11 spectroscopic constants have been determined using only 121 of them. The mean standard deviation for these 121 lines is 0.058 cm^{-1} .

The other lines correspond to levels which have strong interactions with $\nu_3 + \nu_4$ levels. Some lines of $\nu_3 + \nu_4$ have been assigned by checking combination differences in the ground state. This resonance appears at $J' = 8$, but does not disturb the tetrahedral structure of the levels in the $\nu_1 + \nu_4$ band.

1. **Introduction.** — L'analyse des spectres de la variété isotopique $^{13}\text{CH}_4$ présente de multiples intérêts :

— Sur le plan pratique, le $^{13}\text{CH}_4$ est naturellement présent, pour 1,1 % environ, dans le méthane et, par conséquent, ses transitions les plus importantes ont des intensités du même ordre de grandeur que les transitions *interdites* du $^{12}\text{CH}_4$. Il est important de pouvoir, avec certitude, distinguer ces raies [1].

— Sur le plan des applications, le $^{13}\text{CH}_4$ est un constituant, certes mineur, des atmosphères planétaires. Cependant sa contribution aux absorptions observées ne peut être négligée et permet même, par exemple, d'évaluer les rapports d'abondance $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ dans ces atmosphères [2].

— Sur le plan plus fondamental enfin, l'observation des variations isotopiques des constantes spectrales contribue à l'étude des constantes de force du potentiel moléculaire, de la structure géométrique de la molécule et même à l'identification de certaines bandes harmoniques ou de combinaison [3].

La bande ν_4 du $^{13}\text{CH}_4$, centrée vers $1\,297 \text{ cm}^{-1}$, a été étudiée par Kyle [4] à l'aide d'un échantillon de méthane enrichi à 52 %. Dang Nhu *et al.* [5] ont complété les attributions et l'analyse de cette bande à partir d'un spectre du méthane naturel (saturé pour $^{12}\text{CH}_4$). D'autre part, McDowell [6] puis Dang Nhu *et al.* [7] interprètent la bande ν_3 (centrée vers $3\,009 \text{ cm}^{-1}$). Enfin, utilisant un échantillon de méthane enrichi en ^{13}C à 97 %, Pinkley *et al.* [8] déterminent les constantes de l'état fondamental en utilisant les différences entre transitions *permises* et *interdites* de cette même bande fondamentale.

Explorant la région spectrale, comprise entre $3\,500 \text{ cm}^{-1}$ et $5\,000 \text{ cm}^{-1}$, les bandes aisément identifiables, par leur branche Q, sont successivement $\nu_1 + \nu_4$ (centrée vers $4\,209 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_3 + \nu_4$ (centrée vers $4\,300 \text{ cm}^{-1}$) et $\nu_2 + \nu_3$ (centrée vers $4\,534 \text{ cm}^{-1}$). Dans la même région le spectre comporte en outre : certainement d'autres bandes *permises* (c'est-à-dire atteignant des sous-niveaux vibrationnels de symétrie F_2) mais non identifiées comme $2\nu_4 + \nu_2$ et

$2\nu_2 + \nu_4$; éventuellement, des bandes interdites et apparaissant par hybridation.

Nous avons entrepris le dépouillement de ce spectre en cherchant à analyser d'abord les deux bandes ($\nu_2 + \nu_3$) et ($\nu_1 + \nu_4$) qui présentent des structures de multiplets facilement identifiables et nous rapportons ici l'étude préliminaire effectuée sur la bande $\nu_1 + \nu_4$ (1). L'étude de cette bande pose deux sortes de problèmes.

— Un problème d'identification : De même que les spectres des fondamentales ν_3 et ν_4 , les structures de multiplets se déduisent d'une variété isotopique à l'autre, en première approximation, par translation. Pourtant l'identification ne peut pas se déduire de cette simple analogie, car la région comporte la superposition de deux bandes, affectées de déplacements isotopiques différents ($9,8 \text{ cm}^{-1}$ pour $\nu_1 + \nu_4$ et environ 19 cm^{-1} pour $\nu_3 + \nu_4$) et dont l'une ($\nu_3 + \nu_4$) possède une structure complexe et pas toujours connue. Pour ces raisons, l'identification doit s'appuyer sur une analyse de la bande et une étude minutieuse du spectre.

— Un problème d'analyse : L'étude de la bande $\nu_1 + \nu_4$ du $^{12}\text{CH}_4$ [9, 10] fait apparaître une résonance avec $\nu_3 + \nu_4$ qu'il reste à étudier en détail. Le problème se retrouve évidemment pour le $^{13}\text{CH}_4$ et du fait des déplacements isotopiques différents, cette résonance intervient même de façon plus critique. Nous nous limiterons ici à la mise en évidence de ce phénomène dont nous entreprenons par ailleurs une étude détaillée (qui suppose, entre autres, une analyse de la bande complexe $\nu_3 + \nu_4$).

2. Données expérimentales. — Deux spectres d'absorption du $^{13}\text{CH}_4$ ont été enregistrés, à température ambiante, à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier décrit par ailleurs [11]. Le premier, que nous désignons spectre basse pression, couvre la région $4\,000\text{--}5\,000 \text{ cm}^{-1}$ et a été réalisé avec une pression de gaz de $0,015 \text{ torr}$ et une résolution de $0,0069 \text{ cm}^{-1}$. Le second couvre la région $3\,500\text{--}5\,000 \text{ cm}^{-1}$ et correspond à une pression de $0,580 \text{ torr}$ et une résolution de $0,0099 \text{ cm}^{-1}$. Dans les deux cas, la longueur d'absorption est 16 m et les nombres d'ondes des raies sont mesurées avec une incertitude de l'ordre de $0,0003 \text{ cm}^{-1}$, par rapport aux raies de la bande ($2 \leftarrow 0$) du CO utilisée comme référence et enregistrée simultanément. Ainsi que le montre la figure 1 où sont reproduites les régions R6 de $\nu_1 + \nu_4$, seules les raies les plus intenses du $^{13}\text{CH}_4$ apparaissent sur le spectre basse pression. Par contre, le spectre haute pression est bien plus riche (environ $4\,000$ raies mesurées entre $4\,000$ et $4\,700 \text{ cm}^{-1}$) et comporte des raies dues au résidu de $^{12}\text{CH}_4$ ($10,1\%$) contenu dans le gaz. Ces dernières peuvent être

(1) L'étude de la bande $\nu_2 + \nu_3$ du $^{13}\text{CH}_4$ est en cours dans le laboratoire, en corrélation avec la bande $\nu_2 + \nu_3$ du $^{12}\text{CH}_4$. Les résultats seront publiés ultérieurement.

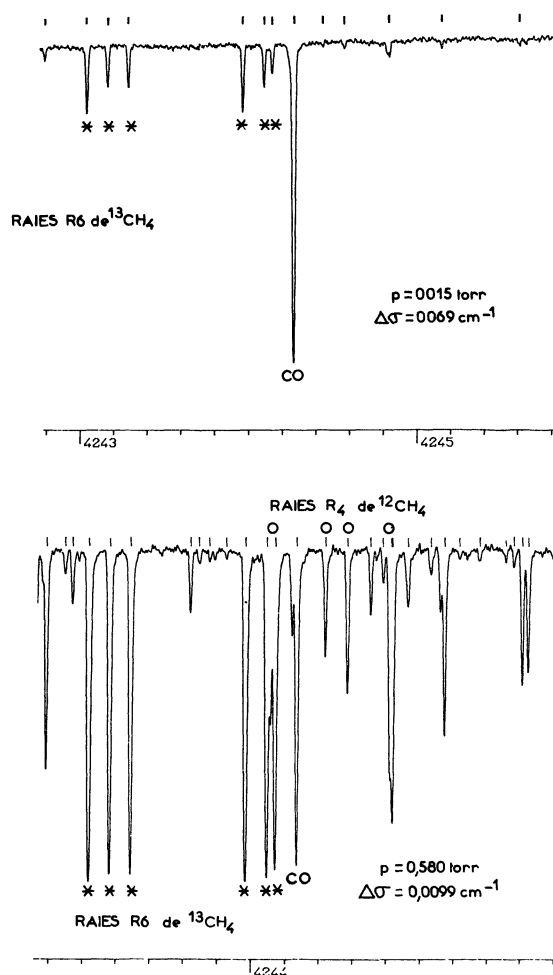


FIG. 1. — Comparaison entre les spectres basse et haute pression. Composition du gaz : $^{13}\text{CH}_4$: $89,9\%$, $^{12}\text{CH}_4$: $10,1\%$; longueur d'absorption : 16 m . Les deux spectres ont été enregistrés en incluant dans le parcours du faisceau de lumière blanche une cuve auxiliaire contenant du CO à faible pression. Sur le spectre basse pression, on peut remarquer que la raie CO semble dissymétrique. Cette dissymétrie résulte de sa superposition avec une raie peu intense du méthane. Celle-ci apparaît distinctement lorsque la pression est suffisante.

[Comparison between low and high pressure spectra. Gas composition : $^{13}\text{CH}_4$: $89,9\%$, $^{12}\text{CH}_4$: $10,1\%$; absorption length : 16 m . The spectra have been recorded with an auxiliary cell containing CO at low pressure in the path of the white light. On the low pressure spectrum, we can observe the asymmetry of the CO line, which results from the overlapping of a methane line. This weak line appears clearly when the pressure is sufficient.]

aisément identifiées par comparaison avec un spectre du méthane réalisé avec le même appareil et dans de semblables conditions [12].

3. Analyse. — Le niveau excité $\nu_1 = 1, \nu_2 = l_2 = 0, \nu_3 = l_3 = 0, \nu_4 = l_4 = 1$ de la bande $\nu_1 + \nu_4$ d'une molécule XY_4 tétraédrique est de symétrie F_2 . Ce niveau est actif en infrarouge et le moment angulaire vibrationnel qui lui est associé vaut $l = 1$. Considéré isolément, l'interaction rovibrationnelle prépondérante est le couplage de Coriolis entre les

moments angulaires vibrationnel et rotationnel : $R + l = J$.

La bande $\nu_1 + \nu_4$ du méthane $^{12}\text{CH}_4$ a été étudiée par N. Husson *et al.* [9], puis par B. Bobin [10] qui corrige de nombreuses attributions. Dans les deux cas, le formalisme utilisé dérive de la théorie développée par Moret-Bailly [13]. Ce formalisme tensoriel est bien adapté au problème puisqu'il tend à utiliser une première approximation sphérique et introduit explicitement le nombre quantique de rotation R . La

matrice hamiltonienne du niveau excité est, en première approximation, diagonale en $R' = J' - 1, J', J' + 1$, et, toujours avec une bonne approximation, la règle de sélection $\Delta R = 0$ conduit aux transitions dites *permises* entre les niveaux de base (notés ") et excités (notés ') satisfaisant : $J' = J'' - 1, J'', J'' + 1$ pour les branches P, Q, R respectivement et $R' = R'', C' = C'', n' = n''$.

L'indice C désigne les représentations irréductibles de $T_d(A_1, A_2, E, F_1$ ou $F_2)$ et l'indice n distingue

TABLEAU I

Paramètres du niveau de base et du niveau excité $\nu_1 = \nu_4 = 1$ de $^{13}\text{CH}_4$ (2)

Les valeurs des paramètres du niveau de base données dans les notations Champion, sont obtenues à partir de celles publiées par Pinkley *et al.* [8] et des formules rappelées dans la 3^e colonne. Dans la première colonne $\Omega(K, \Gamma)$ sont les indices du coefficient de l'opérateur :

$$[V^\Gamma \times R^{\Omega(K,\Gamma)}]_{A_1}$$

où $R^{\Omega(K,\Gamma)}$ est purement rotationnel d'ordre Ω , de rang K et de symétrie Γ dans T_d . La précision des paramètres relatifs au niveau excité correspond à un intervalle de confiance de 99 %.

[$^{13}\text{CH}_4$ constants for the ground state and the upper state $\nu_1 = \nu_4 = 1$ (2)]

The ground state parameters, in Champion's formalism, have been obtained, using the third column formulæ, from the values given by Pinkley *et al.* [8]. In the first column, $\Omega(K, \Gamma)$ are the rotational indices of the operator coefficient :

$$[V^\Gamma \times R^{\Omega(K,\Gamma)}]_{A_1}$$

where $R^{\Omega(K,\Gamma)}$ is a pure rotational operator (order Ω , rank K , symmetry Γ in the T_d group). The quoted errors are 99 % confidence intervals.]

Nomenclature Champion [14]	Transposition numérique des paramètres [8] (cm ⁻¹)	Nomenclature Moret-Bailly [13]
Niveau de base		
2(0, A ₁)	5,241	β_0
4(0, A ₁)	- 1,113 × 10 ⁻⁴	γ_0
4(4, A ₁)	- 3,036 8 × 10 ⁻²	$(\sqrt{35}/2 \sqrt{2}) \epsilon_0$
6(0, A ₁)	5,7 × 10 ⁻⁹	π_0
6(4, A ₁)	- 1,679 × 10 ⁻¹⁰	$(\sqrt{105}/8 \sqrt{2}) \rho_0$
6(6, A ₁)	- 6,261 8 × 10 ⁻¹¹	$(\sqrt{231}/4) \zeta_0$
Niveau excité Présent travail		
0(0, A ₁)	4 213,817 ± 0,014	α
2(0, A ₁)	5,179 0 ± 0,000 8	β
4(0, A ₁)	(- 2,056 ± 0,010) × 10 ⁻⁴	γ
6(0, A ₁)	5,7 × 10 ⁻⁹	$\pi (= \pi_0)$
1(1, F ₁)	(1,068 ± 0,074) × 10 ⁻¹	- 3 $\sqrt{2} \lambda$
2(2, E)	(7,325 ± 0,107) × 10 ⁻²	6 $\delta + \sqrt{21} \phi$
2(2, F ₂)	(- 8,940 ± 0,117) × 10 ⁻²	9 $\delta - \sqrt{21} \phi$
3(1, F ₁)	(2,780 ± 0,082) × 10 ⁻³	$(3 \sqrt{3}/2 \sqrt{2}) \chi$
3(3, F ₁)	(8,286 ± 0,110) × 10 ⁻⁴	$\sqrt{105} \mu$
4(2, E)	(8,076 ± 0,024) × 10 ⁻⁵	$(- 3 \sqrt{3}/2) \psi - (3 \sqrt{7}/4) \sigma$
4(2, F ₂)	(5,384 ± 0,024) × 10 ⁻⁵	$(- 9 \sqrt{3}/4) \psi + (3 \sqrt{7}/4) \sigma$
4(4, A ₁)	(1,705 ± 0 165) × 10 ⁻⁵	$(\sqrt{105}/\sqrt{8}) \epsilon$
4(4, E)	} non significatives	$(35 \sqrt{3}) \tau + (3 \sqrt{7}/\sqrt{2}) \eta$
4(4, F ₂)		$(105 \sqrt{3}/4) \tau - (3 \sqrt{14}) \eta$

les niveaux associés aux mêmes valeurs des autres nombres quantiques (v , l , J , R , C). Ces règles de sélection permettent de donner une nomenclature simple aux transitions observées : $X(J'', C'', n'')$ avec $X = P, Q$ ou R .

En prévision d'une étude plus générale, nous avons préféré le formalisme développé par J. P. Champion [14]. Cette théorie, plus générale, est basée sur un développement complet de l'hamiltonien. Elle s'applique à n'importe quel sous-niveau vibrationnel, inclut éventuellement les interactions entre sous-niveaux et permet de lier entre eux, de façon simple et systématique, les paramètres des différentes bandes. Restreint au niveau vibrationnel F_2 que constitue $\nu_1 + \nu_4$, ce formalisme est bien sûr équivalent au précédent, et, au quatrième ordre d'approximation, l'un comme l'autre font intervenir 14 constantes moléculaires relatives au niveau excité. La nomenclature de ces 14 constantes est rappelée dans le tableau I ainsi que la correspondance entre les formalismes.

Concernant le niveau de base, et toujours au 4^e ordre d'approximation, nous avons utilisé les 6 constantes déterminées par Pinkley *et al.* [8]. Nous rappelons ces valeurs, transcrites dans notre formalisme, dans le même tableau I⁽²⁾.

Pratiquement, l'identification des transitions est effectuée en deux temps. Dans une étape préliminaire, nous utilisons le spectre basse pression (voir Fig. 1) où les structures tétraédriques caractéristiques des multiplets P2 à P9 et R0 à R7 permettent une attribution sûre et fournissent un premier jeu de paramètres. L'ajustement de ces paramètres est alors conduit à partir d'un programme de calcul itératif classique simultanément avec l'identification de nouvelles transitions. Le tableau II reproduit la liste des 200 transitions attribuées à la bande $\nu_1 + \nu_4$. Ces raies correspondent aux multiplets R0 à R12, P1 à P12 et Q1 à Q12. En raison de la forte résonance qui affecte cette bande, nous n'avons retenu dans le processus d'ajustement que les raies pour lesquelles l'écart entre valeur mesurée et valeur calculée est inférieur au quadruple de l'écart-type ; 121 raies ont ainsi participé au calcul et sont restituées avec un écart-type de $0,058 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le tableau II, sont reportés :

— Les nombres d'ondes observées des transitions attribuées à la bande $\nu_1 + \nu_4$ du $^{13}\text{CH}_4$.

— Leur identification sous la forme P, Q ou R ; J'', C'', n'' .

— L'écart entre valeur mesurée et valeur calculée de la transition (y compris lorsque celle-ci n'a pas participé au processus d'ajustement).

— L'intensité relative (en unité arbitraire) calculée.

(²) Nous utilisons les paramètres définis par J. P. Champion [14] et les relient à ceux de J. Moret-Bailly [13] ; à partir de ces derniers, il est possible de passer aux différents autres formalismes grâce au tableau établi par A. G. Robiette ([17], p. 1599).

TABLEAU II

Attributions des transitions de la bande $\nu_1 + \nu_4$ de $^{13}\text{CH}_4$

(a) Nombre d'ondes observé en cm^{-1} .

(b) Attribution.

(c) Ecart entre valeur observée et valeur calculée en cm^{-1} .

(d) Intensité relative calculée (en unité arbitraire).

Seules les raies dont l'écart (c) est inférieur à $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ont participé au calcul des constantes du niveau excité (tableau I).

$[\nu_1 + \nu_4 \text{ of } ^{13}\text{CH}_4. \text{ Line assignment}]$

(a) Wavenumber of the observed transition in cm^{-1} .

(b) Assignment.

(c) $\nu^{\text{calc}} - \nu^{\text{obs}}$ (in cm^{-1}).

(d) Computed intensity (arbitrary unit).

The lines with a difference (c) greater than 0.2 cm^{-1} are not used to obtain the constants of table I.]

(a)	(b)	(c)	(d)
4 101,830 6	P12 A ₁ 0	- 20,941 4	56
4 102,027 6	P12 F ₁ 0	- 21,136 0	33
4 102,213 5	P12 F ₂ 0	- 21,421 8	33
4 102,379 4	P12 A ₂ 0	- 21,910 5	55
4 103,223 0	P12 F ₂ 1	- 24,473 3	32
4 103,662 2	P12 E 0	- 24,463 0	21
4 104,656 2	P12 F ₁ 1	- 25,733 9	33
4 104,969 6	P12 F ₂ 2	- 25,999 8	33
4 106,021 7	P12 F ₁ 2	- 28,898 0	33
4 106,063 6	P12 A ₁ 1	- 28,909 9	56
4 119,159 6	P11 F ₁ 2	- 13,378 3	57
4 119,292 0	P11 E 1	- 13,626 7	37
4 119,695 8	P11 F ₂ 2	- 13,903 1	56
4 120,432 3	P11 F ₁ 1	- 15,998 6	56
4 121,685 0	P11 E 0	- 16,515 6	37
4 121,784 4	P11 F ₂ 1	- 16,762 2	56
4 121,937 5	P11 A ₂ 0	- 17,117 9	94
4 124,702 0	P11 F ₂ 0	- 17,682 5	57
4 124,764 0	P11 F ₁ 0	- 17,703 4	57
4 135,774 5	P10 F ₂ 0	- 5,678 3	92
4 136,087 6	P10 E 0	- 5,910 7	61
4 136,363 6	P10 F ₁ 0	- 6,156 6	90
4 137,092 4	P10 A ₁ 0	- 7,442 4	151
4 137,959 6	P10 F ₁ 1	- 7,749 0	90
4 138,217 5	P10 F ₂ 1	- 8,055 7	91
4 140,868 2	P10 A ₂ 0	- 8,522 4	154
4 140,868 2	P10 E 1	- 8,711 4	61
4 140,868 2	P10 F ₂ 2	- 8,654 5	92
4 148,919 4	P 9 A ₂ 0	- 0,738 5	232
4 149,295 3	P 9 F ₂ 1	- 0,781 8	138
4 149,763 1	P 9 F ₁ 2	- 0,837 3	137
4 150,671 1	P 9 A ₁ 0	- 0,918 3	230
4 151,966 9	P 9 F ₁ 1	- 1,203 6	136
4 152,224 8	P 9 E 0	- 1,250 1	91
4 154,655 7	P 9 F ₂ 0	- 1,525 6	139
4 154,780 6	P 9 F ₁ 0	- 1,572 7	139

TABLEAU II (suite)

(a)	(b)	(c)	(d)
4 157,760 0	P 8 F ₂ 0	— 0,004 3	196
4 158,108 8	P 8 E 0	— 00,004 2	130
4 159,000 0	P 8 F ₁ 0	— 0,029 7	195
4 160,380 8	P 8 F ₂ 1	— 0,011 4	194
4 162,577 5	P 8 E 1	— 0,033 8	131
4 162,695 9	P 8 F ₁ 1	— 0,035 5	196
4 162,887 1	P 8 A ₁ 0	— 0,036 9	328
4 165,190 7	P 7 F ₁ 1	0,021 3	258
4 165,860 3	P 7 E 0	0,036 9	172
4 166,333 3	P 7 F ₂ 1	0,041 2	257
4 167,259 1	P 7 A ₂ 0	0,043 2	428
4 168,869 2	P 7 F ₂ 0	0,062 0	258
4 169,135 2	P 7 F ₁ 0	0,060 9	259
4 172,046 6	P 6 A ₁ 0	— 0,021 5	526
4 172,492 9	P 6 F ₁ 0	— 0,012 0	315
4 172,995 1	P 6 F ₂ 0	— 0,003 1	314
4 174,472 7	P 6 A ₂ 0	0,027 0	527
4 175,006 6	P 6 F ₂ 1	0,025 4	315
4 175,161 3	P 6 E 0	0,025 8	210
4 178,988 1	P 5 F ₁ 1	— 0,039 9	353
4 179,277 0	P 5 E 0	— 0,034 4	235
4 180,502 2	P 5 F ₂ 0	— 0,008 0	354
4 181,041 2	P 5 F ₁ 0	— 0,004 5	354
4 185,340 9	P 4 F ₂ 0	— 0,042 8	357
4 186,210 4	P 4 E 0	— 0,022 9	238
4 186,520 5	P 4 F ₁ 0	— 0,018 0	357
4 186,932 1	P 4 A ₁ 0	— 0,012 4	596
4 190,476 4	Q12 A ₁ 1	0,096 5	60
4 190,476 4	Q12 E 1	— 0,005 6	24
4 191,346 7	P 3 A ₂ 0	— 0,032 4	525
4 191,906 5	P 3 F ₂ 0	— 0,020 1	315
4 192,339 9	P 3 F ₁ 0	— 0,011 4	315
4 193,411 9	Q11 F ₁ 0	— 0,036 0	62
4 193,436 4	Q11 F ₂ 0	— 0,103 8	62
4 196,123 1	Q10 E 1	— 0,098 1	67
4 196,157 8	Q10 F ₂ 2	— 0,129 4	101
4 196,226 6	Q10 A ₂ 0	— 0,198 6	168
4 197,645 8	P 2 F ₂ 0	— 0,006 6	221
4 197,916 7	P 2 E 0	— 0,001 3	147
4 198,612 4	Q 9 F ₁ 0	— 0,112 2	154
4 198,731 1	Q 9 F ₂ 0	— 0,183 3	154
4 199,180 6	Q12 F ₂ 2	— 0,297 8	35
4 199,465 1	Q12 F ₁ 1	— 0,641 8	35
4 200,829 4	Q 8 A ₁ 0	— 0,007 3	369
4 201,008 8	Q11 A ₂ 0	— 0,178 7	103
4 201,037 6	Q 8 F ₁ 1	— 0,032 5	221
4 201,197 0	Q 8 E 1	— 0,005 7	147
4 201,611 3	Q11 F ₂ 1	— 0,199 7	61
4 202,186 0	Q11 E 0	— 0,016 4	41
4 202,899 8	Q 7 F ₁ 0	0,015 0	297
4 203,179 2	Q 7 F ₂ 0	— 0,031 3	296
4 203,342 6	P 1 F ₁ 0	0,007 3	81
4 203,444 7	Q10 F ₂ 1	0,216 7	100
4 203,907 6	Q10 F ₁ 1	— 0,065 9	100
4 204,523 1	Q 6 E 0	0,012 5	248

TABLEAU II (suite)

(a)	(b)	(c)	(d)
4 204,669 6	Q 9 E 0	0,022 1	102
4 204,711 2	Q 6 F ₂ 1	0,001 5	371
4 205,020 3	Q12 E 0	0,067 9	24
4 205,081 0	Q 9 F ₁ 1	0,032 2	153
4 205,096 0	Q11 F ₁ 1	— 0,830 1	62
4 205,226 5	Q 6 A ₂ 0	— 0,041 1	617
4 205,470 9	Q12 F ₂ 1	— 0,097 5	36
4 205,812 1	Q 8 F ₂ 1	0,006 5	221
4 205,845 6	Q 5 F ₁ 0	0,013 3	432
4 206,212 2	Q10 A ₁ 0	— 0,213 5	169
4 206,444 5	Q 5 F ₂ 0	0,000 4	430
4 206,565 2	Q 7 A ₂ 0	0,058 5	496
4 206,645 6	Q 9 A ₁ 0	0,082 7	254
4 206,721 9	Q 4 A ₁ 0	0,026 4	767
4 207,219 9	Q 4 F ₁ 0	0,020 8	459
4 207,255 7	Q 8 F ₁ 0	0,043 6	220
4 207,477 4	Q 7 F ₂ 1	— 0,020 2	296
4 207,572 4	Q 4 E 0	0,017 1	305
4 207,800 0	Q 3 F ₁ 0	0,021 8	441
4 207,926 2	Q 6 F ₂ 0	0,003 3	372
4 207,959 6	Q12 A ₂ 0	— 0,678 1	59
4 208,019 8	Q 7 E 0	— 0,050 1	198
4 208,305 1	Q 3 F ₂ 0	0,024 4	440
4 208,338 9	Q 2 E 0	0,019 1	246
4 208,445 5	Q 5 E 0	0,022 4	288
4 208,445 8	Q 9 F ₁ 2	— 0,017 8	154
4 208,541 1	Q 6 F ₁ 0	— 0,008 5	372
4 208,587 9	Q 2 F ₂ 0	0,020 8	368
4 208,688 5	Q 1 F ₁ 0	0,014 4	245
4 208,688 5	Q 8 E 0	— 0,074 2	148
4 208,765 1	Q 5 F ₁ 1	0,019 7	432
4 208,835 4	Q 4 F ₂ 0	0,031 4	460
4 208,979 4	Q 3 A ₂ 0	0,031 5	736
4 209,024 7	Q 7 F ₁ 1	— 0,041 4	298
4 209,124 4	Q 6 A ₁ 0	— 0,008 2	623
4 209,165 2	Q 9 F ₂ 1	— 0,032 4	155
4 209,165 7	Q 8 F ₂ 0	— 0,022 0	222
4 209,858 5	Q11 E 1	— 0,078 5	41
4 209,926 1	Q10 F ₂ 0	— 0,042 3	101
4 210,153 5	Q 9 A ₂ 0	0,365 4	259
4 210,636 2	Q11 F ₁ 2	0,178 3	62
4 211,112 0	Q12 F ₁ 0	0,242 2	36
4 211,541 5	Q12 A ₁ 0	0,057 4	60
4 214,100 5	R 0 A ₁ 0	0,007 6	431
4 219,293 8	R 1 F ₁ 0	— 0,004 8	409
4 224,347 4	R 2 F ₂ 0	— 0,021 2	516
4 224,411 6	R 2 E 0	— 0,022 9	344
4 229,140 7	R 3 A ₂ 0	— 0,025 5	946
4 229,311 3	R 3 F ₂ 0	— 0,031 9	567
4 229,454 6	R 3 F ₁ 0	— 0,037 9	567
4 233,993 8	R 4 F ₂ 0	0,032 2	562
4 234,313 4	R 4 E 0	0,022 3	374
4 234,398 6	R 4 F ₁ 0	— 0,017 0	562
4 234,551 0	R 4 A ₁ 0	— 0,042 1	937

TABLEAU II (suite)

(a)	(b)	(c)	(d)
4 238,567 0	R 5 F ₁ 1	— 0,017 5	511
4 238,751 8	R 5 E 0	0,064 0	341
4 239,202 5	R 5 F ₂ 0	— 0,003 4	510
4 239,570 3	R 5 F ₁ 0	0,113 9	511
4 243,033 7	R 6 A ₁ 0	0,094 7	718
4 243,158 8	R 6 F ₁ 0	0,060 5	431
4 243,284 0	R 6 F ₂ 0	— 0,003 8	430
4 243,961 3	R 6 A ₂ 0	0,021 3	716
4 244,089 4	R 6 F ₂ 1	— 0,118 1	429
4 244,137 6	R 6 E 0	— 0,152 0	286
4 247,607 1	R 7 F ₁ 1	0,338 9	338
4 247,843 7	R 7 E 0	0,336 9	225
4 247,935 1	R 7 F ₂ 1	0,245 2	337
4 248,080 3	R 7 A ₂ 0	— 0,004 7	564
4 248,952 0	R 7 F ₂ 0	0,078 0	336
4 248,993 0	R 7 F ₁ 0	— 0,033 5	337
4 251,245 4	R 8 F ₂ 0	— 0,123 3	249
4 251,521 8	R 8 E 0	0,033 6	165
4 251,863 8	R 8 F ₁ 0	0,047 0	248
4 252,641 2	R 8 F ₂ 1	0,229 6	248
4 253,378 0	R 8 E 1	— 0,128 3	165
4 253,559 9	R 8 F ₁ 1	— 0,023 7	247
4 253,843 9	R 8 A ₁ 0	0,138 6	414
4 255,614 8	R 9 A ₂ 0	0,436 3	286
4 255,778 1	R 9 F ₂ 1	0,468 2	171
4 255,871 4	R 9 F ₁ 2	0,395 1	169
4 256,249 9	R 9 A ₁ 0	0,448 8	285
4 256,564 0	R 9 F ₁ 1	0,043 2	169
4 256,611 2	R 9 E 0	— 0,050 8	114
4 258,037 3	R 9 F ₂ 0	0,046 8	170
4 258,106 2	R 9 F ₁ 0	— 0,010 2	170
4 259,875 7	R10 F ₂ 0	0,994 8	111
4 260,017 8	R10 E 0	0,989 4	74
4 260,157 7	R10 F ₁ 0	0,975 6	108
4 260,580 9	R10 A ₁ 0	0,549 4	186
4 261,032 5	R10 F ₁ 1	0,564 2	108
4 261,175 7	R10 F ₂ 1	0,435 6	111
4 262,675 2	R10 E 1	0,283 4	73
4 263,060 3	R10 A ₂ 0	0,834 0	185
4 263,083 3	R10 F ₂ 2	0,739 4	110
4 263,937 6	R11 F ₁ 2	1,669 4	68
4 264,019 6	R11 E 1	1,659 9	44
4 264,194 3	R11 F ₂ 2	1,681 0	67
4 264,755 9	R11 F ₁ 1	1,051 9	68
4 265,400 6	R11 E 0	1,082 2	44
4 265,481 2	R11 F ₂ 1	0,971 1	67
4 265,606 0	R11 A ₂ 0	0,797 7	113
4 267,132 1	R11 F ₂ 0	0,782,8	67
4 267,132 1	R11 F ₁ 0	0,696 3	67
4 267,866 4	R12 A ₁ 0	2,558 1	65
4 267,939 0	R12 F ₁ 0	2,555 7	38
4 268,034 4	R12 F ₂ 0	2,566 5	38
4 268,181 8	R12 A ₂ 0	2,602 3	65
4 268,630 7	R12 F ₂ 1	1,583 2	38
4 268,769 0	R12 E 0	1,553 1	26

TABLEAU II (suite)

(a)	(b)	(c)	(d)
4 269,053 0	R12 F ₁ 1	1,102 8	38
4 269,124 1	R12 F ₂ 2	1,747 8	38
4 270,665 6	R12 E 1	0,540 6	26
4 270,718 0	R12 F ₁ 2	0,550 8	38
4 270,830 8	R12 A ₁ 1	0,589 5	65

Les paramètres significatifs obtenus figurent dans le tableau I. A titre de comparaison, nous avons calculé les valeurs des paramètres relatifs à la bande $\nu_1 + \nu_4$ dans le formalisme antérieur et les avons reproduits, dans le tableau III, en même temps que ceux relatifs à la bande $\nu_1 + \nu_4$ de $^{12}\text{CH}_4$ [10] d'une part, et de la bande ν_4 de $^{13}\text{CH}_4$ [5] d'autre part. La figure 2 montre, pour une partie de la branche Q, un accord satisfaisant entre les spectres observés et calculés.

4. **Discussion des résultats.** — Le tableau II, montre qu'à partir de $J' = 8$, les écarts entre transitions observées et calculées prennent des valeurs importantes, qui croissent avec J' et qui traduisent à la fois une position et un éclatement anormaux des multiplets, et ceci plus particulièrement dans la branche P. Insistons encore sur le fait que, malgré ces écarts importants, l'attribution de ces multiplets P, basée essentiellement sur leur structure tétraédrique très caractéristique ne peut être mise en doute. Ces écarts, observés aussi dans le spectre du $^{12}\text{CH}_4$ [10] résultent de la résonance entre les bandes $\nu_1 + \nu_4$ et $\nu_3 + \nu_4$.

Ces deux bandes sont, en toute première approximation, affectées d'un éclatement de Coriolis dû au couplage intense entre la rotation et l'oscillateur ν_4 . (Nous négligeons ζ_3 devant $\zeta_4 \simeq 10 \zeta_3$.) Ce couplage se traduit, dans les deux cas, par une dispersion des niveaux d'énergie de l'ordre de

$$\Delta = 2 \zeta_4 \beta_0 (2J' + 1) \simeq 5(2J' + 1)$$

si bien que, compte tenu d'un écart entre les centres de bandes d'environ 100 cm^{-1} , les niveaux arrivent en coïncidence pour $J' = 8$ à 9 — et plus tôt dans le cas de la variété $^{13}\text{CH}_4$ à cause de l'écart plus faible entre les centres de bande. Pour préciser cet effet, nous avons situé les quelques niveaux les plus voisins de la bande $\nu_3 + \nu_4$ en recherchant les multiplets à structure caractéristique du type $P(R' = J' - 1 \leftarrow J'')$ auxquels ils donnent naissance [15, 16]. Ces structures caractéristiques étant masquées du fait du recouvrement des bandes, nous avons basé l'identification sur la recherche des transitions *partenaires*, c'est-à-dire atteignant le même niveau excité (inconnu) à partir d'autres niveaux de base (connus), donc du type $Q(R' = J' - 2 \leftarrow J'' - 1)$ et $R(R' = J' - 2 \leftarrow J'' - 2)$. Les résultats concernant les multiplets $P(5 \leftarrow 8)$,

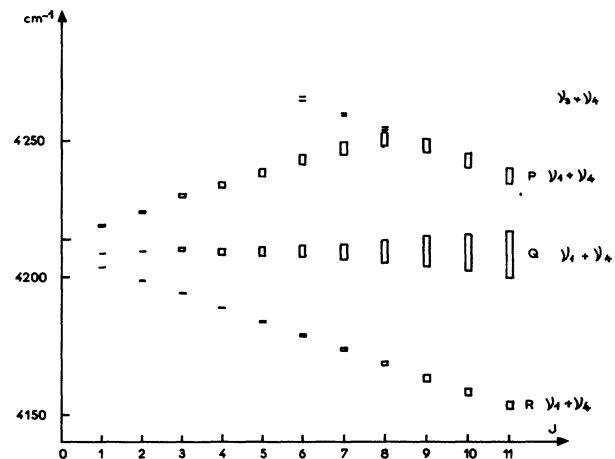
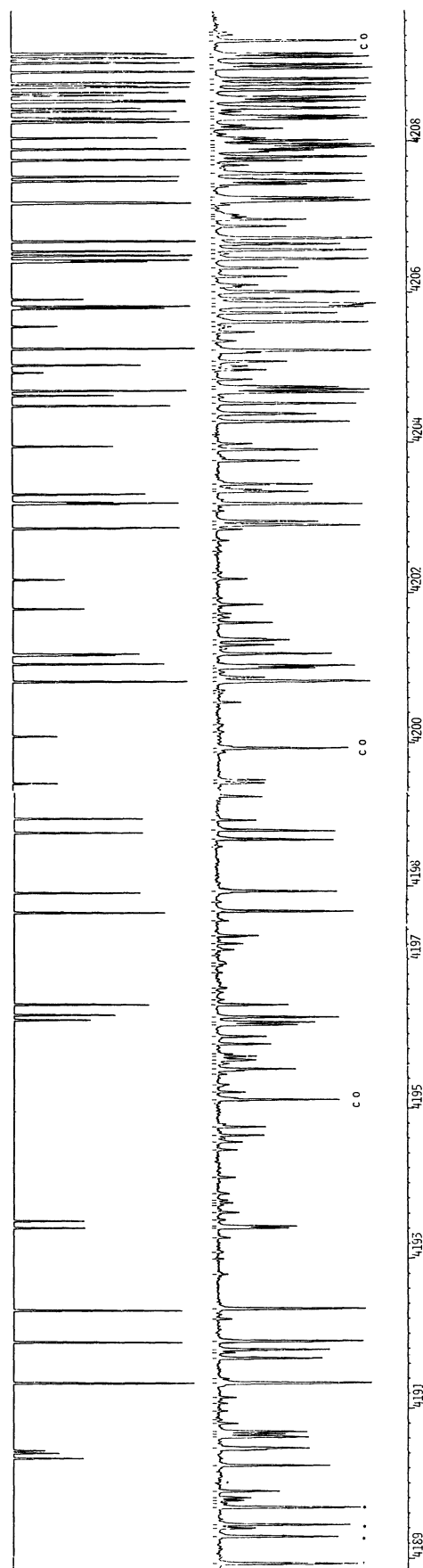


FIG. 3. — Diagramme réduit : — des niveaux d'énergie de la bande $\nu_1 + \nu_4$. Pour chaque branche, les niveaux sont schématisés par un rectangle, ce qui revient à ignorer la structure tétraédrique ; — des niveaux de la bande $\nu_3 + \nu_4$ correspondant aux attributions du tableau IV.

[Reduced energy scheme : — for each branch of $\nu_1 + \nu_4$ the levels are drawn by a rectangle, ignoring the tetrahedral structure ; — the $\nu_3 + \nu_4$ levels correspond to the assigned lines of table IV.]

P(4 ← 7) et, partiellement, P(6 ← 9) sont rassemblés dans le tableau IV.

Sur la figure 3, sont portées, en fonction de J' , les quantités : $W = E' - \beta J'(J' + 1)$ où :

— E' est l'énergie des niveaux excités observés (c'est-à-dire responsables d'une transition observée et identifiée) de la bande $\nu_1 + \nu_4$ ou $\nu_3 + \nu_4$,

— $\beta J'(J' + 1)$ avec $\beta = 5,24 \approx \beta_0$ est un terme correctif destiné à réduire l'échelle des énergies.

Ce diagramme montre le croisement des niveaux qui intervient pour $J' > 8$ et, par conséquent, indique que les transitions attribuées, dans le tableau II, à la branche P de $\nu_1 + \nu_4$, atteignent en fait des niveaux excités fortement hybridés.

Les deux opérateurs responsables, au troisième ordre, de cette résonance sont de la forme (Champion [14] ⁽³⁾) :

$$[[a_1^{+(A_1)} \times a_3^{(F_2)}]^{(F_2)} \times [a_4^{+(F_2)} \times a_4^{(F_2)}]^{(A_1)}]$$

⁽³⁾ Ces opérateurs correspondent à un terme du potentiel anharmonique et à un terme d'interaction de Coriolis du second ordre. En revenant aux variables dynamiques (coordonnées normales et composantes du moment angulaire) ces opérateurs sont respectivement proportionnels à :

$$q_1(q_{3x} q_{4y} q_{4z} + q_{3y} q_{4z} q_{4x} + q_{3z} q_{4x} q_{4y})$$

et

$$q_1[q_{3x}(J_y J_z + J_z J_y) + q_{3y}(J_z J_x + J_x J_z) + q_{3z}(J_x J_y + J_y J_x)].$$

FIG. 2. — Comparaison entre le spectre théorique et expérimental. Région Q de $\nu_1 + \nu_4$ de $^{13}\text{CH}_4$. * : Transitions P(4 ← 7) [17] de la bande $\nu_3 + \nu_4$ de $^{13}\text{CH}_4$.

[Comparison between theoretical and experimental spectra : $\nu_1 + \nu_4$ Q branch. * : P(4 ← 7) [17] lines of the $\nu_3 + \nu_4$ band.]

TABLEAU III

Comparaison entre les constantes des bandes ν_4 de $^{13}\text{CH}_4$, $\nu_1 + \nu_4$ de $^{13}\text{CH}_4$, $\nu_1 + \nu_4$ de $^{12}\text{CH}_4$

Ces trois jeux de constantes ayant été obtenus par des méthodes différentes (diagonalisation ou non de l'Hamiltonien, développement à des ordres différents, formalismes ⁽²⁾ différents) nous n'avons retenu que les 11 paramètres communs aux trois analyses. La comparaison ne peut être que qualitative.

[Comparison between ν_4 of $^{13}\text{CH}_4$, $\nu_1 + \nu_4$ of $^{13}\text{CH}_4$ and $\nu_1 + \nu_4$ of $^{12}\text{CH}_4$ constants

These three groups of constants have been obtained in different ways (diagonalization or not, different orders or formalisms ⁽²⁾). We only retain the 11 common constants and the comparison can be only qualitative.]

Constantes (en cm^{-1})	(ν_4) $^{13}\text{CH}_4$ M. Dang-Nhu <i>et al.</i> [5]	$(\nu_1 + \nu_4)$ $^{13}\text{CH}_4$ (présent travail)	$(\nu_1 + \nu_4)$ $^{12}\text{CH}_4$ B. Bobin [10]
—	—	—	—
$\alpha - \alpha_0$	1 302,760	4 213,817	4 223,469
β	5,181 9	5,179 0	5,180 7
λ	- 2,466 4	- 2,518 1	- 2,466 7
δ ($\times 10^3$)	- 1,321	- 1,077	- 1,744
ϕ ($\times 10^2$)	1,911	1,739	1,834
γ ($\times 10^4$)	- 1,184	- 2,056	- 1,489
ε ($\times 10^6$)	1,81	- 4,70	- 3,67
μ ($\times 10^4$)	1,599	0,808	0,453
χ ($\times 10^3$)	1,093	1,533	0,819
σ ($\times 10^5$)	- 0,824	- 1,356	2,415
ψ ($\times 10^5$)	- 0,094	- 2,072	- 0,116

et

$$[[a_1^{+(A_1)} \times a_3^{(F_2)}]^{(F_2)} \times R^{2(2,F_2)}]^{(A_1)}.$$

Remarquons simplement ici :

— que ces opérateurs sont, tous les deux, les composantes totalement symétriques dans T_d de tenseurs sphériques de rang ($3u$),

— que les niveaux les plus voisins des bandes $\nu_1 + \nu_4$ et $\nu_3 + \nu_4$ qu'ils relient sont, en première approximation, caractérisés respectivement par

$$R'_1 = J' + 1 \quad \text{et} \quad R'_2 = J' - 2, \quad \text{soit} \quad \Delta R = 3,$$

— que, en raison des propriétés des coefficients de couplage $F_{A_1 p_1 p_2}^{(3u R'_1 R'_2)}$, la structure tétraédrique — que

nous observons dans la branche P — n'est pas très affectée en dépit de la résonance.

L'étude détaillée de cette résonance ne présente donc pas de difficulté théorique particulière. Par contre, elle suppose, pratiquement, l'étude préalable de la bande $\nu_3 + \nu_4$, elle-même en interaction avec

$$2\nu_2 + \nu_4, \nu_2 + \nu_3 \dots$$

et bien sûr l'identification sûre d'un maximum de transitions. Cette étude devrait être menée à bien grâce à la qualité et à la précision des spectres obtenus par transformée de Fourier, grâce à la mise au point d'une théorie générale des interactions [14] et grâce au développement des techniques d'analyse numériques et des moyens de calcul.

TABLEAU IV

Attribution de transitions de la bande $\nu_3 + \nu_4$ de $^{13}\text{CH}_4$

- (a) Nombres quantiques du niveau de base.
 (b) Nombres quantiques du niveau excité (notations : [17]).
 (c) Nombres d'ondes observés (cm^{-1}).
 (d) $\nu^{\text{obs}} - \nu^{\text{cal}}$. L'absence d'écart indique que la raie est attribuée a priori et sert de base au calcul des partenaires.

[Some line assignments of $\nu_3 + \nu_4(^{13}\text{CH}_4)$]

- (a) Ground state quantum numbers.
 (b) Upper state quantum numbers (notations : [17]).
 (c) Observed wavenumbers (cm^{-1}).
 (d) $\nu^{\text{obs}} - \nu^{\text{cal}}$. When no number appears, the corresponding line is assigned a priori and is used to compute partner's position.]

Branche	Niveau base (a)			Niveau excité (b)					Nbre d'ondes observé (c) (cm^{-1})	Ecart (d) (10^{-4}cm^{-1})
	J''	c''	n''	J'	S'	R'	c'	n'		
P(6 ← 9)	9	A ₂	0	8	7	6	A ₁	0	4 156,142 9	
	9	F ₂	1	8	7	6	F ₁	0	4 156,346 7	
	9	F ₁	2	8	7	6	F ₂	0	4 156,592 3	
P(5 ← 8)	8	F ₂	0	7	6	5	F ₁	0	4 172,242 4	
	8	E	0	7	6	5	E	0	4 172,359 3	
	8	E	1	7	6	5	E	0	4 172,443 2	- 18
	8	F ₁	0	7	6	5	F ₂	0	4 172,907 0	
	8	F ₂	1	7	6	5	F ₁	1	4 173,213 5	
P(4 ← 7)	7	F ₁	1	6	5	4	F ₂	1	4 188,932 1	
	7	E	0	6	5	4	E	0	4 189,292 9	
	7	F ₂	1	6	5	4	F ₁	1	4 189,448 7	
	7	A ₂	0	6	5	4	A ₁	0	4 189,681 0	
Q(6 ← 8)	8	F ₂	1	8	7	6	F ₁	0	4 250,433 3	- 17
	8	F ₁	1	8	7	6	F ₂	0	4 250,719 0	- 10
	8	F ₁	0	8	7	6	F ₂	0	4 250,650 9	+ 10
Q(5 ← 7)	7	E	0	7	6	5	E	0	4 256,003 5	- 86
	7	F ₂	0	7	6	5	F ₁	0	4 256,876 6	22
	7	F ₂	1	7	6	5	F ₁	0	4 256,838 5	21
Q(4 ← 6)	6	F ₁	0	6	5	4	F ₂	1	4 262,171 9	8
	6	E	0	6	5	4	E	0	4 262,552 8	16
	6	F ₂	0	6	5	4	F ₁	0	4 262,675 2	- 28
	6	F ₂	1	6	5	4	F ₁	0	4 262,701 2	14
	6	A ₂	0	6	5	4	A ₁	0	4 262,918 9	20
R(4 ← 5)	5	F ₁	0	6	5	4	F ₂	1	4 324,992 5	31
	5	E	0	6	5	4	E	0	4 325,332 8	39
R(5 ← 6)	6	F ₂	1	7	6	5	F ₁	0	4 329,160 9	- 41
	6	E	0	7	6	5	E	0	4 329,275 1	- 47
	6	F ₁	0	7	6	5	F ₂	0	4 329,780 7	- 70
R(6 ← 7)	7	F ₂	1	8	7	6	F ₁	0	4 334,056 3	+ 60
	7	F ₂	0	8	7	6	F ₁	0	4 334,093 8	+ 57
	7	F ₁	1	8	7	6	F ₂	0	4 334,283 2	13
	7	F ₁	0	8	7	6	F ₂	0	4 334,338 3	- 51

Bibliographie

- [1] TARRAGO, G., DANG NHU, M., POUSSIGUE, G., GUELACHVILI, G. et AMIOT, F., *J. Mol. Spectrosc.* **57** (1975) 246, 263.
- [2] FOX, K., OWEN, T., MANTZ, A. W. et RAO, K. N., *Astrophys. J.* **176** (1972) L-81, L-84.
- [3] FOX, K., HALSEY, G. W., JENNINGS, D. E., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 1590.
- [4] KYLE, T. G., BLATHERWICK, R. D. et BONOMO, F. S., *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 2800.
- [5] DANG NHU, M., TARRAGO, G., POUSSIGUE, G., FONTANELLA, J. C. et DELPLANQUE, M., *Mol. Phys.* **32** (1976) 785.
- [6] MCDOWELL, R. S., *J. Mol. Spectrosc.* **21** (1966) 280.
- [7] DANG NHU, M., POUSSIGUE, G., TARRAGO, G., VALENTIN, A. et CARDINET, P., *J. Physique* **34** (1973) 389.
- [8] PINKLEY, L. W., RAO, K. N., DANG NHU, M., TARRAGO, G. et POUSSIGUE, G., *J. Mol. Spectrosc.* **63** (1976) 402, 444.
- [9] HUSSON, N., POUSSIGUE, G., VALENTIN, A., AMIOT, C., *Revue Phys. Appl.* **7** (1972) 267.
- [10] BOBIN, B., *J. Physique Lett.* **35** (1974) L-121.
- [11] GUELACHVILI, G., *Nouv. Rev. Opt. Appl.* **6** (1972) 317.
- [12] BOBIN, B. et GUELACHVILI, G., *J. Physique* **39** (1978) 33.
- [13] MORET-BAILLY, J., *Cah. Phys.* **15** (1961) 237.
- [14] CHAMPION, J. P., *J. Can. Phys.* **55** (1977) 1802, 1828.
- [15] BOBIN, B. et HILICO, J. C., *J. Physique Lett.* **35** (1974) L-65.
- [16] BOBIN, B. et HILICO, J. C., *J. Physique* **36** (1975) 225.
- [17] ROBIETTE, A. G., GRAY, D. L., BIRSS, F. W., *Mol. Phys.* **32** (1976) 1591.
-