



**HAL**  
open science

**Les bandes de différence des molécules tétraédriques.  
Application : les bandes chaudes  $2\nu_4 - \nu_4$  et  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$  de  $12\text{CH}_4$**

Charles Pierre, G. Pierre, Jean-Paul Champion, J.C. Fontanella, M.  
Delplanque

► **To cite this version:**

Charles Pierre, G. Pierre, Jean-Paul Champion, J.C. Fontanella, M. Delplanque. Les bandes de différence des molécules tétraédriques. Application : les bandes chaudes  $2\nu_4 - \nu_4$  et  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$  de  $12\text{CH}_4$ . Journal de Physique, 1980, 41 (5), pp.393-402. 10.1051/jphys:01980004105039300 . jpa-00209259

**HAL Id: jpa-00209259**

**<https://hal.science/jpa-00209259>**

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  
 33.10 — 33.20E

## Les bandes de différence des molécules tétraédriques. Application : les bandes chaudes $2\nu_4 - \nu_4$ et $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$ de $^{12}\text{CH}_4$

C. Pierre, G. Pierre, J. P. Champion

Laboratoire de Spectrométrie Moléculaire (\*)  
 6, bd Gabriel, 21100 Dijon, France

J. C. Fontanella et M. Delplanque

O.N.E.R.A., 29, avenue de la Division-Leclerc, 92320 Châtillon, France

(Reçu le 23 novembre 1979, révisé le 11 janvier, accepté le 28 janvier 1980)

**Résumé.** — Cet article présente une méthode générale, basée sur le formalisme tensoriel dans le groupe  $T_d$ , pour le calcul des bandes de différence des molécules tétraédriques  $\text{XY}_4$ . Ce travail est appliqué aux bandes  $2\nu_4 - \nu_4$  et  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$  de  $^{12}\text{CH}_4$ . Dans le cas de la bande  $2\nu_4 - \nu_4$  nous avons également traité le problème dans le formalisme sphérique qui met plus nettement en évidence les règles de sélection. 295 transitions du spectre IR du méthane enregistré à l'O.N.E.R.A. dans la région de 1 216 à 1 355  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribuées aux bandes  $2\nu_4 - \nu_4$  ou  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$ . Parmi celles-ci 79 concernent le sous-niveau  $\nu_4 = 2, l_4 = 0$  (A1). 49 d'entre elles ( $J \leq 7$ ) ont été utilisées pour une nouvelle détermination des paramètres relatifs à ce sous-niveau.

**Abstract.** — This article presents a general method, based on the tensorial formalism in the  $T_d$  group, for the computation of difference bands of tetrahedral  $\text{XY}_4$  molecules. This work is applied to the  $2\nu_4 - \nu_4$  and  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$  bands of  $^{12}\text{CH}_4$ . In the case of  $2\nu_4 - \nu_4$  we treated also the problem using the spherical formalism which yields more directly the selection rules. 295 transitions of the IR spectrum of methane recorded at O.N.E.R.A. in the region from 1 216 to 1 355  $\text{cm}^{-1}$  have been assigned to the  $2\nu_4 - \nu_4$  and  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$  bands. Among them 79 are concerned with the  $\nu_4 = 2, l_4 = 0$  (A1) sub-level. 49 of them ( $J \leq 7$ ) have been used in a new determination of the parameters of this sub-level.

1. **Introduction.** — Les spectres du méthane [1], enregistrés sur un spectromètre à grille de type Girard, comportent un grand nombre de raies non attribuées. Les auteurs [1] suggèrent que ces raies appartiennent soit à la bande  $\nu_4$  de  $^{12}\text{CH}_4$  (raies *interdites*), soit à la bande chaude  $2\nu_4 - \nu_4$ , soit à des bandes de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ , sans toutefois les attribuer. Les niveaux  $\nu_4 = 1$  et  $\nu_4 = 2$  étant maintenant mieux connus [2-5], une étude permettant de vérifier l'hypothèse précédente (bande chaude  $2\nu_4 - \nu_4$ ) était donc possible.

De même dans la région de la bande  $\nu_3$  du méthane, Toth *et al.* [6, 7] n'attribuent pas un certain nombre de transitions observées qu'ils supposent appartenir, entre autres, aux bandes  $\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$  et  $\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ .

Seulement certaines transitions de cette dernière bande ont été identifiées par Hunt *et al.* [8] grâce aux résultats de l'analyse de  $\nu_3 + \nu_4$  par Bobin et Guelachvili [9].

Sur le plan théorique, à notre connaissance, seule la bande chaude  $\nu_3 - \nu_4$  a été calculée par Pascaud et Dang-Nhu [10] à partir de la connaissance précise des niveaux d'énergie  $\nu_3 = 1$  et  $\nu_4 = 1$  et de celle du moment de transition de la bande  $\nu_3 - \nu_4$  (les coefficients vibrationnels, réf. [10],  $k_{\nu_3+\nu_4}$  et  $k_{\nu_3-\nu_4}$  sont égaux). Cette étude avait pour but de susciter un travail expérimental dans la région de 1 700  $\text{cm}^{-1}$  afin d'obtenir des données IR sur le niveau  $\nu_1 = 1$  ( $\nu_1$  est inactif en IR). En effet, dans cette région, les bandes les plus intenses sont les bandes chaudes  $\nu_3 - \nu_4$  et  $\nu_1 - \nu_4$ . L'identification de  $\nu_3 - \nu_4$  puis l'analyse de  $\nu_1 - \nu_4$  conduiraient alors à la détermination du niveau  $\nu_1 = 1$ .

(\*) Equipe de recherche associée au C.N.R.S.

D'une manière générale, dans l'état actuel des connaissances du méthane, l'étude des bandes chaudes, indispensable pour dépouiller complètement les spectres, est particulièrement intéressante pour atteindre certains niveaux d'énergie grâce à des règles de sélection plus généreuses que celles relatives aux transitions issues du niveau de base. Les premiers états vibrationnels du méthane étant généralement connus avec une assez bonne approximation, le calcul des bandes chaudes se ramène au calcul des intensités des transitions.

Dans cet article nous donnons l'expression générale des éléments matriciels, entre des états vibrationnels quelconques, des termes du développement du moment  $n$ -polaire, en détaillant le cas du moment dipolaire électrique. Ce travail nous a permis d'attribuer 295 nouvelles raies rovibrationnelles du spectre du méthane dans la région de 1 216 à 1 355  $\text{cm}^{-1}$  et d'améliorer sensiblement l'analyse du sous-niveau A1 ( $l_4 = 0$ ) de l'état  $v_4 = 2$  à partir de la bande chaude  $2v_4 - v_4$ .

## 2. Calcul théorique des bandes de différence. —

Le calcul des fréquences des transitions des bandes de différence est direct dès lors qu'on connaît les niveaux d'énergie mis en jeu déterminés par l'analyse des bandes correspondantes issues du niveau vibrationnel de base. L'objet de ce travail est d'établir une méthode générale pour le calcul des intensités des transitions.

En désignant par  $\varphi''$  et  $\varphi'$  les fonctions propres caractérisant respectivement les états  $E''$  et  $E'$ , la probabilité d'une transition entre ces états, sous l'effet d'une interaction avec un champ électromagnétique extérieur, est proportionnelle au carré du module du moment de transition  $|\langle \varphi'' | \mathcal{M} | \varphi' \rangle|^2$ .  $\mathcal{M}$  est une composante totalement symétrique dans le repère du laboratoire (L) d'un tenseur dont les composantes s'expriment dans le repère lié à la molécule (m) sous la forme d'un développement en série en fonction des coordonnées normales de la molécule. On passe des composantes  ${}^{(m)}\mathcal{M}_x$  dans le repère de la molécule aux composantes  ${}^{(L)}\mathcal{M}_x$  dans le repère du laboratoire par l'intermédiaire d'un tenseur affine d'ordre  $\Omega : \mathbb{C}$

$${}^{(L)}\mathcal{M}_x = \mathbb{C}_x^x {}^{(m)}\mathcal{M}_x. \quad (1)$$

Le tenseur  $\mathbb{C}$  peut s'exprimer sous forme tensorielle dans le groupe des rotations O(3) par

$$\mathbb{C}^{\Omega(K\tau)} = \underbrace{[C^{(1u)} \times C^{(1u)} \times \dots \times C^{(1u)}]^{(K\tau)}}_{\Omega} \quad (2)$$

où les composantes du tenseur  $C^{(1u)}$  sont les 3 cosinus directeurs liant les 2 repères ;  $\Omega$  et  $K\tau$  désignent respectivement le degré et le rang tensoriel dans O(3) ( $\tau = u$  ou  $g$ ) du tenseur  $\mathbb{C}$ .

Comme pour les opérateurs de l'hamiltonien de vibration rotation, la méthode la plus directe pour

construire l'opérateur  $\mathcal{M}$  consiste à effectuer des couplages d'opérateurs tensoriels élémentaires. De tels couplages peuvent être réalisés soit dans le groupe O(3) sous certaines conditions (formalismes de Hecht [11] et Moret-Bailly [12]) soit dans le groupe de recouvrement de la molécule  $T_d$  (Champion [3]). En adoptant le même schéma de couplage pour les fonctions d'onde et pour les opérateurs, on peut calculer simplement les éléments matriciels par application dans O(3) ou  $T_d$  du théorème de Wigner-Eckart.

Par une similitude appropriée, il est toujours possible d'exprimer  ${}^{(m)}\mathcal{M}$  sous forme tensorielle dans  $T_d$  :

$${}^{(m)}\mathcal{M} = \sum_{\{s\}, \Gamma} \theta_{\{s\}, \Gamma} \mathcal{V}_{\{s\}}^{(\Gamma)} \quad (3)$$

$$\mathcal{V}_{\{s\}}^{(\Gamma)} = \underbrace{(\mathcal{Q}_s^{(C)} \times \mathcal{Q}_{s'}^{(C')} \times \dots \times \mathcal{Q}_{s''}^{(C'')})^{(\Gamma)}}_{\alpha}$$

est un produit tensoriel dans  $T_d$  de  $\alpha$  coordonnées normales,  $\theta_{\{s\}, \Gamma}$  est un coefficient qui fait intervenir les dérivées partielles du moment de transition par rapport à ces coordonnées.

D'une manière similaire, dans certaines conditions particulières, il est parfois possible d'exprimer  ${}^{(m)}\mathcal{M}$  sous forme tensorielle dans le groupe des rotations O(3)

$${}^{(m)}\mathcal{M} = \sum_{\{s\}, K\tau} \theta_{\{s\}, K\tau} \mathcal{V}_{\{s\}}^{(K\tau)}. \quad (4)$$

Dans cette dernière expression, la représentation irréductible  $\Gamma$  de  $T_d$  de l'équation (3) est remplacée par le rang tensoriel  $K\tau$  dans O(3). En général, le formalisme tensoriel dans O(3) permet une formulation analytique particulièrement simple des intensités des transitions. Le formalisme tétraédrique présente quant à lui, l'avantage d'être applicable directement à toutes les bandes, quelle que soit la symétrie des sous-niveaux vibrationnels impliqués. Il est particulièrement adapté au calcul sur ordinateur.

Dans ce travail nous développons en détail le calcul général des bandes chaudes dans le formalisme tétraédrique. Auparavant, dans le cas particulier de  $2v_4 - v_4$  nous envisageons les deux schémas de couplage. Pour cette bande en effet, le formalisme sphérique permet d'introduire des nombres quantiques appropriés et d'établir des règles de sélection simples. D'autre part il était intéressant de tester l'exactitude des calculs par des méthodes différentes.

**2.1 LE FORMALISME TENSORIEL DANS O(3). —** Conformément aux remarques précédentes, nous n'envisageons ici le formalisme tensoriel dans O(3) que pour le calcul des bandes chaudes IR vérifiant les hypothèses suivantes qui correspondent en particulier au cas de la bande  $2v_4 - v_4$  :

— Les fonctions propres de l'hamiltonien sont proches des fonctions de base dans lesquelles sont calculés les éléments matriciels.

— Les niveaux mis en jeu sont tels que  $v_2 = 0$  et  $\Delta v_s = 1$  ( $s = 3$  ou  $4$ ).

Dans ces conditions le terme prépondérant du développement du moment dipolaire électrique <sup>(L)</sup>ℳ est donné sous forme de tenseur sphérique par :

$${}^{(L)}\mathcal{M} = \theta_s(\mathcal{C}^{(1u)} \times \mathcal{Q}_s^{(1u)})_{A1}^{(0g)}. \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & \langle (\Psi_r^{(J'')} \times \Psi_v^{(l'')})_{p''}^{(R'')} | \mathcal{F}_{A1}^{(0g)} | (\Psi_r^{(J')} \times \Psi_v^{(l')})_{p'}^{(R')} \rangle = \\ & = (-1)^{1+R''+J'+l''} \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} J'' & J' & 1 \\ l' & l'' & R'' \end{pmatrix} \langle \Psi_r^{(J'')} || \mathcal{C}^{(1u)} || \Psi_r^{(J')} \rangle \langle \Psi_v^{(l'')} || \mathcal{Q}_s^{(1u)} || \Psi_v^{(l')} \rangle \delta_{p'p''} \delta_{R'R''} \end{aligned} \quad (6)$$

R est le nombre quantique de rotation pure :

$$|J - l| \leq R \leq J + l; \quad p = (n, C, \sigma)$$

est un triple indice caractérisant les composantes tétraédriques des tenseurs sphériques [3]. Les symboles de Kronecker  $\delta_{p'p''}$  et  $\delta_{R'R''}$  indiquent les règles de sélection  $\Delta R = 0, \Delta n = 0$  et  $\Delta C = 0$ .

L'élément matriciel réduit  $\langle \Psi_v^{(l'')} || \mathcal{Q}_s^{(1u)} || \Psi_v^{(l')} \rangle$  est caractéristique de la bande étudiée. Il a pour valeur :

— Cas de la bande  $\nu_4$  :

$$\langle \Psi_{\nu_4=0}^{(0)} || \mathcal{Q}_4^{(1u)} || \Psi_{\nu_4=1}^{(1)} \rangle = \sqrt{\frac{3}{2}}.$$

— Cas de la bande  $2\nu_4 - \nu_4$  :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\nu_4=1}^{(1)} || \mathcal{Q}_4^{(1u)} || \Psi_{\nu_4=2}^{(0)} \rangle &= 1 \\ \langle \Psi_{\nu_4=1}^{(1)} || \mathcal{Q}_4^{(1u)} || \Psi_{\nu_4=2}^{(2)} \rangle &= \sqrt{5}. \end{aligned}$$

Le tableau I donne l'expression du carré de l'élément matriciel de l'opérateur  $\mathcal{F}_{A1}^{(0g)}$  (éq. (6)) pour les bandes  $\nu_4$  et  $2\nu_4 - \nu_4$ .

Les éléments matriciels de l'opérateur

$$\mathcal{F}_{A1}^{(0g)} = (\mathcal{C}^{(1u)} \times \mathcal{Q}_s^{(1u)})_{A1}^{(0g)}$$

dans la base des fonctions d'onde couplées dans O(3) sont donnés par le théorème de Wigner-Eckart :

2.2 LE FORMALISME TENSORIEL DANS T<sub>d</sub>. — La méthode de construction des opérateurs de l'hamiltonien et des fonctions de base par couplage dans le groupe T<sub>d</sub> a fait l'objet de plusieurs articles récents [3], [13]. Dans ce travail nous étendons le formalisme tensoriel dans T<sub>d</sub> au cas général du calcul des intensités des transitions multipolaires entre deux états vibrationnels quelconques.

Par réduction dans le groupe T<sub>d</sub> on peut décomposer le tenseur  $\mathcal{C}^{\Omega(K\tau)}$  (éq. (2)) en somme directe de tenseurs tétraédriques notés  $\mathcal{C}^{\Omega(K\tau, n\Gamma)}$  où  $\Gamma$  désigne une représentation irréductible de T<sub>d</sub>, et n distingue les tenseurs de même symétrie lorsque la multiplicité de  $\Gamma$  dans la représentation irréductible  $\mathcal{D}^{(K\tau)}$  de O(3) est supérieure à 1. Dans la suite l'indice n sera le plus souvent omis.

Par couplage dans T<sub>d</sub> on peut alors construire les opérateurs  $\mathcal{F}_{\{s\}}^{\Omega(K\tau, \Gamma)}$  associés à chaque terme du développement (3)

$$\mathcal{F}_{\{s\}}^{\Omega(K\tau, \Gamma)} = (\mathcal{C}^{\Omega(K\tau, \Gamma)} \times \mathcal{V}_{\{s\}}^{(\Gamma)})^{(A1)}. \quad (7)$$

Les éléments matriciels dans la base des fonctions d'onde couplées dans T<sub>d</sub> sont donnés par le théorème de Wigner-Eckart (cf. appendice de la réf. [13])

$$\begin{aligned} & \langle (\Psi_r^{(J''\tau'', n''C'')} \times \Psi_v^{(C'')})_{\sigma}^{(C)} | (\mathcal{C}^{\Omega(K\tau, \Gamma)} \times \mathcal{V}_{\{s\}}^{(\Gamma)})^{(A1)} | (\Psi_r^{(J'\tau', n'C')} \times \Psi_v^{(C')})_{\sigma}^{(C)} \rangle = \\ & = (-1)^{J''} (-1)^{\Gamma+C+C'+C''} [\Gamma]^{1/2} \mathbf{K}_{(\Gamma n''C''n'C')}^{(K\tau J''\tau'' J'\tau')} \begin{pmatrix} C'_v & C'_r & C \\ C''_r & C''_v & \Gamma \end{pmatrix} \times \\ & \times \langle \Psi_r^{(J''\tau'')} || \mathcal{C}^{\Omega(K\tau)} || \Psi_r^{(J'\tau')} \rangle \langle \Psi_v^{(C'')} || \mathcal{V}_{\{s\}}^{(\Gamma)} || \Psi_v^{(C')} \rangle \end{aligned} \quad (8)$$

Tableau I. — Expression du carré de l'élément matriciel de l'opérateur  $\mathcal{F}_{A1}^{(0g)}$  intervenant dans le calcul de l'intensité des transitions des bandes  $\nu_4$  et  $2\nu_4 - \nu_4$ .

[Squared matricial element expression of the  $\mathcal{F}_{A1}^{(0g)}$  operator used to calculate the transitions intensity of the  $\nu_4$  and  $2\nu_4 - \nu_4$  bands.]

BRANCHE	BANDE $\nu_4$		BANDE $2\nu_4 - \nu_4$		
	$l'_4 = 1$	$l'_4 = 0$	$l'_4 = 2$		
$\Delta l = \pm 1$	$l'_4 = 1$	$l'_4 = 0$	$l'_4 = 2$		
$\Delta R = 0$	$R' = J''$	$R' = J'$	$R' = J''+1$	$R' = J''$	$R' = J''-1$
$\Delta J = -1$ P	$\frac{(2J''-1)}{18}$	$\frac{(2J''+1)}{27}$	$\frac{(2J''-1)}{9}$	$\frac{(J''-1)(2J''-1)}{18 J''}$	$\frac{(J''-1)(2J''-3)}{54 J''}$
$\Delta J = 0$ Q	$\frac{(2J''+1)}{18}$	$\frac{(2J''+1)}{27}$	$\frac{(J''+2)(2J''+1)}{18 (J''+1)}$	$\frac{(2J''-1)(2J''+1)(2J''+3)}{54 J'' (J''+1)}$	$\frac{(J''-1)(2J''+1)}{18 J''}$
$\Delta J = 1$ R	$\frac{(2J''+3)}{18}$	$\frac{(2J''+1)}{27}$	$\frac{(J''+2)(2J''+5)}{54 (J''+1)}$	$\frac{(J''+2)(2J''+3)}{18 (J''+1)}$	$\frac{(2J''+3)}{9}$

où  $[\Gamma]$  désigne la dimension de la représentation  $\Gamma$ ,  $\mathbf{K}$  est un facteur isoscalaire de la chaîne de groupe  $O(3) \supset T_d$ ,  $\begin{pmatrix} C'_v & C'_r & C \\ C''_r & C''_v & \Gamma \end{pmatrix}$  est un symbole « 6 C » de recouplage dans le groupe  $T_d$  (cf. appendice de la réf. [13]).

$\langle J'' \tau'' \parallel \mathcal{C}^{\Omega(K\tau)} \parallel J' \tau' \rangle$  est l'élément matriciel réduit dans  $O(3)$  de l'opérateur  $\mathcal{C}^{\Omega(K\tau)}$ .

$\langle C''_v \parallel \mathcal{U}_{\{s\}}^{(\Gamma)} \parallel C'_v \rangle$  est l'élément matriciel réduit dans  $T_d$  de l'opérateur  $\mathcal{U}_{\{s\}}^{(\Gamma)}$ . Il est caractéristique de la bande étudiée.

Les deux termes prépondérants du développement du moment dipolaire sont en  $\mathcal{Q}_3^{(F2)}$  et  $\mathcal{Q}_4^{(F2)}$ . Les éléments matriciels réduits des  $\mathcal{Q}_s^{(C)}$  se déduisent directe-

ment de ceux des opérateurs  $a_s^{(C)}$  et  $a_s^{+(C)}$  donnés à la référence [3].

Pour les bandes telles que  $\Delta v_s = 1$  on obtient les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{v_s=0}^{(A1)} \parallel \mathcal{Q}_s^{(F2)} \parallel \Psi_{v_s=1}^{(F2)} \rangle &= \sqrt{3}/2 \\ \langle \Psi_{v_s=1}^{(F2)} \parallel \mathcal{Q}_s^{(F2)} \parallel \Psi_{v_s=2}^{(C)} \rangle &= -\sqrt{[C]}/2 \\ \langle \Psi_{v_s=0, v_s''=1}^{(C)} \parallel \mathcal{Q}_s^{(F2)} \parallel \Psi_{v_s=1, v_s''=1}^{(C)} \rangle &= \\ &= (-1)^c \sqrt{[C]}/2 \end{aligned} \quad (9)$$

avec  $s'' \neq s$ .

2.3 EXPRESSION DES INTENSITÉS. — La probabilité totale de transition entre les états d'énergie  $E''$  et  $E'$  est donnée dans le formalisme tétraédrique <sup>(1)</sup> par

$$I_{E'' \rightarrow E'} \sim g_c(E' - E'') e^{-E''/kT} \times \sum_{M'M''} \left| \sum_{\{s\}, \Gamma} \theta_{\{s\}, \Gamma} \langle \Phi_{\alpha}^{(C)} \mid \mathcal{F}_{\{s\}}^{\Omega(K\tau, \Gamma)} \mid \Phi_{\alpha}^{(C)} \rangle \right|^2 \quad (10)$$

$g_c$  est le poids statistique de la transition dans lequel interviennent la dégénérescence rovibrationnelle et le spin nucléaire.  $M'$  et  $M''$  sont les nombres quantiques magnétiques dont ne dépendent pas les énergies  $E''$  et  $E'$ .

La sommation sur  $M'$  et  $M''$  ne concerne que l'élément matriciel réduit rotationnel

$$\langle J'' \tau'' \parallel \mathcal{C}^{\Omega(K\tau)} \parallel J' \tau' \rangle.$$

Hilico *et al.* [14] ont montré que

$$\begin{aligned} \sum_{M'M''} \left| \langle J'' \tau'' \parallel \mathcal{C}^{\Omega(K\tau)} \parallel J' \tau' \rangle \right|^2 &= \\ &= \frac{1}{(2K+1)} (2J''+1) (2J'+1). \end{aligned} \quad (11)$$

L'expression (10) peut alors se mettre sous la forme

$$I_{E'' \rightarrow E'} \sim g_c(E' - E'') e^{-E''/kT} \left| \sum_{\{s\}, \Gamma} \mathbf{X}_{\{s\}, \Gamma} \langle \Phi_{\alpha}^{(C)} \mid \mathcal{S}^{\Omega(K\tau, \Gamma)} \mid \Phi_{\alpha}^{(C)} \rangle \right|^2 \quad (12)$$

où  $\mathcal{S}^{\Omega(K\tau, \Gamma)}$  est un opérateur purement formel dont les éléments matriciels dans les fonctions de base sont donnés par :

$$\begin{aligned} \langle (\Psi_r^{(J''\tau'', n_r'' C_r'')} \times \Psi_v^{(C''_v)})_{\sigma}^{(C)} \mid \mathcal{S}^{\Omega(K\tau, \Gamma)} \mid (\Psi_r^{(J'\tau', n_r' C_r')} \times \Psi_v^{(C'_v)})_{\sigma}^{(C)} \rangle &= \\ = (-1)^{J''} (-1)^{\Gamma+C+C_r'+C_v''} \frac{1}{\sqrt{[\Gamma]}} \left[ \frac{(2J''+1)(2J'+1)}{(2K+1)} \right]^{1/2} &\mathbf{K}_{(\Gamma n'' C_r'' C_v'')}^{(K\tau, J''\tau'' J'\tau')} \begin{pmatrix} C'_v & C'_r & C \\ C''_r & C''_v & \Gamma \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (13)$$

En comparant les expressions (8) et (13), il vient :

$$\mathbf{X}_{\{s\}, \Gamma} = \theta_{\{s\}, \Gamma} \langle \Psi_v^{(C''_v)} \parallel \mathcal{U}_{\{s\}}^{(\Gamma)} \parallel \Psi_v^{(C'_v)} \rangle. \quad (14)$$

Enfin, les fonctions propres se déduisent des fonctions de base par la similitude  $\mathcal{U}$  qui diagonalise l'hamiltonien :

$$\varphi_{\alpha}^{(J, C)} = {}^{(J, C)}\mathcal{U}_{\alpha}^{\sigma} (\Psi_r^{(J, n_r C_r)} \times \Psi_v^{(C_v)})_{\sigma}^{(C)}. \quad (15)$$

Dans le formalisme tensoriel dans  $T_d$  les états rovibrationnels sont caractérisés seulement par les indices quantiques  $J$  et  $C$  vis-à-vis desquels l'hamiltonien est rigoureusement diagonal et par un numéro  $\alpha$  qui distingue les différents états d'un bloc  $J, C$  (on choisit par exemple de numéroter les niveaux dans l'ordre des énergies croissantes).

En pratique, le calcul des intensités (éq. (12)) se fait en deux temps : calcul de la matrice du moment

de transition dans les fonctions de base (éq. (13)) puis changements de base (éq. (15)).

3. Données expérimentales. — La région de la bande  $\nu_4$  du méthane a suscité de nombreux travaux expérimentaux dont les plus récents sont ceux de Restelli et Cappellani [21] et, Pinson et Dupré-Maquaire [22].

Nous avons utilisé les spectres enregistrés sur un spectromètre à grilles de type Girard couvrant la région 1 213-1 369  $\text{cm}^{-1}$  [1]. Les conditions expérimentales sont les suivantes : parcours d'absorption 10 m, pression de méthane naturel de l'ordre de 10 torrs et température ambiante. La résolution est de 0,06  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>(1)</sup> Dans le formalisme tensoriel dans  $O(3)$  on a évidemment une relation analogue.

Parmi les raies observées, on distingue les raies permises de la bande  $\nu_4$  de  $^{12}\text{CH}_4$  qui sont fortement saturées et celles de la bande  $\nu_4$  de  $^{13}\text{CH}_4$  présent pour 1,1 % dans le méthane naturel. Ces dernières ont été identifiées par Dang-Nhu *et al.* [1]. On observe

$$\frac{I(2\nu_4 - \nu_4)}{I(\nu_4 - \nu_0)} \simeq e^{-E_4/kT} \left[ \frac{\langle \Psi_{\nu_4=1}^{(1)} \| Q_4^{(1u)} \| \Psi_{\nu_4=2}^{(2)} \rangle}{\langle \Psi_{\nu_4=0}^{(0)} \| Q_4^{(1u)} \| \Psi_{\nu_4=1}^{(1)} \rangle} \right]^2 = 5 \times 10^{-3}. \quad (16)$$

Ce résultat est du même ordre de grandeur que l'intensité relative estimée pour les raies du  $^{13}\text{CH}_4$ . En effet si l'on considère que les coefficients d'intensité  $\theta_4$  (éq. (5)) des deux variétés isotopiques sont identiques, le rapport des intensités des fondamentales  $\nu_4$  est celui du rapport d'abondance des isotopes

$$^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4 = 11 \times 10^{-3}. \quad (17)$$

Ainsi les raies de la bande chaude  $2\nu_4 - \nu_4$  à température ambiante ont des intensités du même ordre de grandeur que celles des raies observées de la bande  $\nu_4$  de  $^{13}\text{CH}_4$ .

**4. Calcul des bandes chaudes de la région de  $\nu_4$ .** — Comme nous l'avons indiqué précédemment le formalisme tensoriel dans O(3) est bien adapté au calcul de la bande chaude  $2\nu_4 - \nu_4$ . En effet dans les états  $\nu_4 = 1$  et  $\nu_4 = 2$ , les fonctions de base construites par couplage dans O(3) ( $\Psi_r^{(J)} \times \Psi_v^{(l)}(R)$ ) sont une bonne approximation des fonctions propres. Les règles de sélection  $\Delta R = 0, \Delta n = 0, \Delta C = 0$  (éq. (6)) sont schématisées sur la figure 1. En particulier le

également des raies interdites de la bande  $\nu_4$  de  $^{12}\text{CH}_4$ .

D'après l'équation (10), un calcul approché de l'intensité des raies de la bande  $2\nu_4 - \nu_4$  de  $^{12}\text{CH}_4$  à la température ambiante rapportée à l'intensité des raies de la fondamentale  $\nu_4$  donne (cas  $\nu_4 = l_4 = 2$ ) :

sous-niveau A1 ( $l_4 = 0$ ) peut être atteint par des transitions permises de type PQ et R provenant du niveau fondamental  $\nu_4 = 1$ .

Grâce à ce calcul nous avons vérifié la présence effective de la bande chaude  $2\nu_4 - \nu_4$  dans le spectre expérimental. Il est apparu alors indispensable de généraliser le calcul pour d'autres bandes chaudes et en particulier pour  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$ . Pour ce faire, nous avons réalisé un programme général basé sur le formalisme tensoriel dans T<sub>d</sub> décrit au paragraphe précédent. Ce programme calcule les éléments matriciels du moment de transition puis, à partir des paramètres des niveaux vibrationnels impliqués, déterminés préalablement, calcule les fréquences des transitions et effectue le changement de base qui conduit directement aux intensités.

Afin de dépouiller le spectre, nous avons été amenés à calculer à l'aide du même programme les 4 bandes suivantes :  $\nu_4$  de  $^{12}\text{CH}_4$ ,  $\nu_4$  de  $^{13}\text{CH}_4$ ,  $2\nu_4 - \nu_4$  et  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$  de  $^{12}\text{CH}_4$ . Pour cela nous avons utilisé pour le  $^{12}\text{CH}_4$  les paramètres du niveau de base déterminés par Tarrago *et al.* [15], ceux des états  $\nu_2 = 1$  et  $\nu_4 = 1$  par Champion [3], ceux de l'état  $\nu_4 = 2$  par Lepage et Saint-Loup [5] enfin ceux de l'état  $\nu_2 = \nu_4 = 1$  par Champion *et al.* [16]. La bande  $\nu_4$  de  $^{13}\text{CH}_4$  a été calculée à partir de l'étude effectuée par Dang-Nhu *et al.* [1].

Les coefficients d'intensité  $\theta_4$  des deux variétés isotopiques ont été pris égaux. Ainsi le rapport des intensités des raies correspondantes du  $^{12}\text{CH}_4$  et du  $^{13}\text{CH}_4$  est égal au rapport des abondances des deux variétés.

585 transitions calculées des bandes  $2\nu_4 - \nu_4$  et  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$  pour lesquelles  $J'$  est au plus égal à 11 sont données dans le tableau II. La liste est limitée aux transitions dont l'intensité est au moins égale à 4 dans l'unité arbitraire pour laquelle la raie P1 de  $\nu_4$  de  $^{12}\text{CH}_4$  est 925. 295 transitions sont attribuées, les nombres d'onde observés sont ceux du spectre de l'O.N.E.R.A. [1], les autres sont masquées par les raies saturées de la bande  $\nu_4$  de  $^{12}\text{CH}_4$ . En particulier la branche Q de cette bande occulte complètement la région de 1 292 à 1 306  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure 2 montre l'accord entre les spectres expérimentaux et calculés. Un certain nombre de raies du spectre expérimental demeure pourtant, sans attribution. La comparaison avec un autre spectre expérimental semble suggérer que ces raies sont en

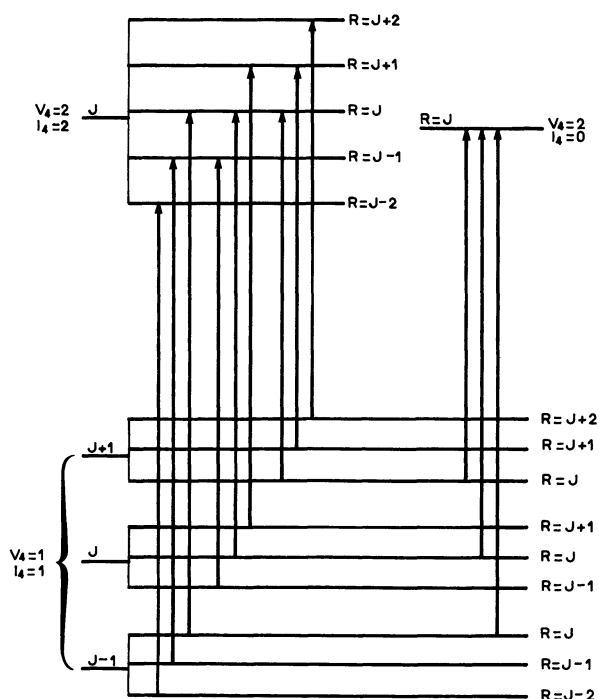


Fig. 1. — Diagramme des transitions permises de la bande  $2\nu_4 - \nu_4$ .

[Allowed transitions diagram of the  $2\nu_4 - \nu_4$  band.]

Tableau II. — Liste des raies des bandes chaudes  $2\nu_4 - \nu_4$  et  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$  de  $^{12}\text{CH}_4$ . I. Transition :  $XJ'' C'' n' l' R'$  ou  $XJ'' C'' *$ ;  $X = \text{P, Q, R}$  si  $J' - J'' = -1, 0, 1$ ;  $J'', C'', n'$  = nombres quantiques du niveau  $\nu_4 = 1$ ;  $l', R'$  = nombres quantiques du niveau  $\nu_4 = 2$  ( $R' = R''$ );  $J'', C'', *$  transition de  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$ . II. Nombre d'onde calculé avec les paramètres du tableau III. III. Nombre d'onde observé (B = raies masquées). IV. Intensité calculée des raies en unité arbitraire dans laquelle l'intensité calculée de la raie P1 de  $^{12}\text{CH}_4$  est de 925.

[Transitions of the hot bands  $2\nu_4 - \nu_4$  and  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$  of  $^{12}\text{CH}_4$ . I. Quantum numbers :  $XJ'' C'' n' l' R'$  or  $XJ'' C'' *$ ;  $X = \text{P, Q, R}$  if  $J' - J'' = -1, 0, +1$ ;  $J'', C'', n'$  :  $\nu_4 = 1$  quantum numbers;  $l', R'$  :  $\nu_4 = 2$  quantum numbers ( $R' = R''$ );  $J'', C'', *$  :  $\nu_2 + \nu_4 - \nu_2$  transitions. II. Calculated wave number using the parameters of table III. III. Experimental wave number (B = blended lines). IV. Calculated intensity of lines with arbitrary units (a.u.); P1 of  $\nu_4$  line intensity of  $^{12}\text{CH}_4$  is 925 a.u.]

I				II				III				IV			
P10 A1 0 0	9	1220.368	1220.347	8	P 8 E 0 2	9	1250.031	1250.115	8	P 4 A2 0 2	4	1272.666	1272.657	19	
P11 A2 0 2	12	1220.401	1220.347	6	P 8 F2 1 2	8	1250.048	1250.115	7	P 4 F2 1 2	5	1273.468	1273.413	26	
P10 F1 1 0	9	1220.958	1220.986	4	P 8 A2 0 2	8	1250.346	1250.420	12	P 4 F2 0 2	4	1273.489	1273.457	11	
P10 F2 2 0	9	1221.444	1221.479	4	P 8 F1 0 2	7	1250.947	1251.005	4	P 4 E 0 2	4	1273.910	1223.866	7	
P10 A2 0 0	9	1221.806	B	7	P 5 A2 0 0	4	1252.328	1252.358	21	P 4 E 0 2	5	1274.251	1274.215	17	
P11 A1 0 2	12	1222.801	1222.873	6	P 5 F2 0 0	4	1252.622	B	13	P 5 A1 *		1274.654	1274.623	7	
P 9 A2 0 0	8	1225.179	1225.085	5	P 5 E 0 0	4	1252.658	B	9	Q 9 A2 0 0	9	1274.965	B	4	
P 9 F1 0 0	8	1227.713	1227.718	6	P 7 F1 0 2	8	1252.758	1252.783	18	P 4 F2 *		1275.329	B	4	
P 9 F2 0 0	8	1228.559	1228.632	6	P 8 A2 *		1252.810	1252.783	4	P 1 A2 0 0	0	1275.664	1275.592	12	
P10 F2 2 2	11	1229.258	B	6	P 8 A2 *		1253.252	1253.229	4	P 5 F2 *		1276.094	1276.087	4	
P 9 F1 1 0	8	1229.262	B	5	P 7 E 0 2	8	1253.292	B	12	Q 6 A2 0 0	6	1276.105	1276.087	8	
P10 E 1 2	11	1229.782	B	4	P 5 F1 0 0	4	1253.330	B	12	P 4 F1 0 2	5	1276.364	1276.332	27	
P10 F1 2 2	11	1230.851	B	6	P 8 F1 0 2	9	1253.549	1253.478	13	P 4 A2 *		1276.617	1276.692	7	
P 8 F1 0 0	7	1232.796	1232.718	5	P 8 F2 0 2	9	1253.749	B	13	P 4 F2 *		1277.094	B	4	
P10 F2 1 2	11	1233.868	1233.961	6	P 7 F2 0 2	8	1254.647	1254.669	18	Q 6 F2 0 0	6	1277.245	1277.257	6	
P10 A2 0 2	10	1234.212	1234.116	6	P 7 A1 *		1254.814	B	5	P 4 F2 0 2	5	1277.453	B	27	
P 8 F2 1 0	7	1234.533	1234.614	6	P 7 E 0 2	7	1255.211	1255.218	6	Q 7 F1 1 0	7	1277.525	B	5	
P 8 E 0 0	7	1234.812	1234.855	5	P 7 F2 1 2	7	1255.235	1255.218	9	P 4 F1 0 2	4	1277.556	B	11	
P 8 F1 1 0	7	1235.228	1235.299	7	P 7 A1 *		1255.367	1255.387	5	P 4 F1 *		1277.756	1277.78	4	
P 8 A1 0 0	7	1235.497	1235.581	12	P 7 F1 1 2	7	1255.559	1255.589	9	Q11 F2 0 0	11	1277.893	B	4	
P11 A2 1 2	12	1236.174	B	6	P 7 F1 0 2	7	1255.677	1255.704	9	Q11 F1 0 0	11	1277.934	1277.980	4	
P10 E 1 2	11	1236.423	B	4	P 7 F2 0 2	7	1256.021	B	9	Q 8 F1 1 0	8	1278.295	1278.363	5	
P10 F1 1 2	11	1236.811	1236.82	6	P 7 A1 0 2	7	1256.193	1256.139	15	Q 5 F2 1 0	5	1278.338	1278.363	5	
P 9 F1 0 2	10	1237.389	B	9	P 7 F1 1 2	8	1256.465	1256.463	18	Q 6 F1 1 0	6	1278.419	1278.480	7	
P10 A1 0 2	11	1237.396	B	9	P 7 A1 0 2	6	1257.595	1257.641	6	P 3 F2 0 2	3	1278.489	1278.480	9	
P 9 E 0 2	10	1238.205	B	6	P 7 F1 1 2	6	1257.692	1257.737	4	P 4 A2 *		1278.875	1278.941	7	
P10 A1 0 2	10	1238.298	B	6	P 4 F2 0 0	3	1258.491	1258.497	14	Q 5 E 0 0	5	1278.937	1278.941	6	
P 9 F2 0 2	10	1238.924	1238.998	9	P 4 F1 0 0	3	1258.547	1258.541	14	Q 7 A1 0 0	7	1278.994	1279.060	13	
P 9 A1 0 2	9	1239.186	1239.207	8	P 4 A1 0 0	3	1258.749	1258.750	25	Q10 E 1 0	10	1279.232	1279.060	4	
P 9 F1 1 2	10	1239.514	1239.505	5	P 7 E 1 2	8	1259.343	1259.292	12	Q10 F1 2 0	10	1279.232	1279.060	6	
P 7 E 0 0	6	1239.657	1239.645	5	P 7 F2 1 2	8	1259.491	B	18	Q10 A1 0 0	10	1279.278	1279.060	11	
P 7 F1 0 0	6	1239.666	1239.645	7	P 7 A2 0 2	8	1259.730	B	30	Q 4 F1 0 0	4	1279.472	B	10	
P 7 A1 0 0	6	1239.918	1239.960	15	P 6 F2 1 2	7	1259.854	B	23	P 3 F1 0 2	4	1279.683	B	23	
P 9 A2 0 2	9	1240.178	1240.165	9	P 6 E 0 2	7	1260.923	B	15	Q 3 A1 0 0	3	1279.724	B	16	
P 9 F2 2 2	9	1240.236	1240.165	4	P 6 A1 0 2	6	1261.302	1261.284	19	Q 9 F1 0 0	9	1280.139	1280.179	8	
P 7 A2 0 0	6	1240.707	1240.724	20	P 6 F1 0 2	7	1261.662	B	22	Q 9 F2 0 0	9	1280.192	1280.179	9	
P 7 F2 0 0	6	1241.072	1241.113	11	P 6 F1 1 2	6	1261.667	B	11	Q 3 F1 0 0	3	1280.435	1280.420	10	
P 9 A2 0 2	10	1241.199	1241.244	15	P 6 E 0 2	6	1261.793	1261.783	7	Q 4 E 0 0	4	1280.513	1280.512	8	
P 7 F1 1 0	6	1241.427	1241.481	9	P 6 F2 *		1261.925	1261.894	4	Q 6 A1 0 0	6	1280.553			
P 9 F2 1 2	9	1241.800	1241.79	4	P 6 F2 0 2	6	1262.669	1262.640	11	Q 8 E 1 0	8	1280.606	1280.633	6	
P10 F1 0 2	11	1241.918	B	6	P 6 F1 0 2	6	1262.721	1262.681	11	Q 5 F1 0 0	5	1280.654	1280.633	13	
P10 F2 0 2	11	1242.014	B	6	P 6 A2 0 2	6	1262.804	1262.795	18	Q 8 F2 1 0	8	1280.739	1280.767	11	
P 9 F2 1 2	10	1242.868	1242.889	9	P 6 A1 0 2	7	1263.064	1263.039	37	Q 2 F1 0 0	2	1280.816	B	10	
P 9 F1 1 2	10	1243.556	1243.548	9	P 6 F1 0 2	5	1263.888	1263.882	4	Q 7 F1 0 0	7	1280.836	B	12	
P 9 A2 0 2	8	1244.031	1244.073	6	P 3 E 0 0	2	1264.349	1264.354	9	Q 8 A2 0 0	8	1280.855	B	20	
P 9 F1 0 2	10	1244.132	1244.132	5	P 6 F2 0 2	5	1264.388	1264.385	4	Q 4 F2 0 0	4	1280.961	B	14	
P 9 F2 0 2	9	1244.332	1244.28	5	P 3 F1 0 0	2	1264.412	1264.385	13	Q 6 F1 0 0	6	1281.002	B	13	
P 8 A1 0 2	9	1244.947	1245.051	23	P 6 A1 *		1264.668	1264.732	6	Q 7 F2 0 0	7	1281.039	B	9	
P 8 F1 1 2	9	1245.571	1245.67	13	P 6 F1 0 2	7	1265.134	1265.100	22	Q 3 F2 0 0	3	1281.069	B	13	
P 6 F2 0 0	5	1246.109	1246.167	7	P 6 F2 0 2	7	1265.494	B	22	Q 2 E 0 0	2	1281.090	B	7	
P 8 F2 2 2	9	1246.322	1246.35	13	P 5 A2 0 2	6	1266.365	1266.312	44	Q 1 F2 0 0	1	1281.100	B	7	
P 6 F1 0 0	5	1246.411	B	11	P 5 F2 0 2	6	1267.247	1267.204	26	Q 5 F2 0 0	5	1281.163	B	10	
P 6 F2 0 0	5	1246.958	1247.021	5	P 5 F1 0 2	6	1267.484	1267.471	12	P 3 F1 0 2	3	1281.227	B	8	
P 6 F2 1 0	5	1247.238	1247.286	8	P 5 F2 0 2	6	1267.495	1267.471	12	Q 6 E 0 0	6	1281.244	B	10	

I				II				III				IV					
P 6 E	0 0	5	1247.404	1247.431	8	P 5 F1	0 2	6	1268.173	1268.143	26	Q 7 F2	1 0	7	1281.295	B	4
P 8 F1	0 2	8	1247.442	1247.431	7	P 5 A2	*		1268.450	B	7	Q 4 A2	0 0	4	1281.357	1281.370	26
P 9 A1	0 2	10	1247.672	1247.594	15	P 6 A2	*		1269.924	B	7	Q 5 F2	1 0	5	1281.443	1241.482	5
P 8 E	1 2	8	1247.728	B	4	P 5 E	0 2	5	1269.957	B	8	Q11 A1	0 2	10	1281.743	B	5
P 8 A2	0 2	9	1247.767	B	22	P 5 F1	*		1269.973	B	4	P 2 A1	*		1281.931	1281.932	5
P 9 F1	2 2	10	1247.814	B	9	P 2 F2	0 0	1	1270.070	1270.045	11	P 3 E	0 2	4	1281.982	1281.932	16
P 9 E	1 2	10	1247.877	B	6	P 5 F2	1 2	5	1270.076	1270.045	12	P 2 A1	0 2	3	1282.315	1282.259	29
P 8 F2	0 2	8	1247.937	B	7	P 5 A1	0 2	6	1270.301	1270.266	43	P 4 F1	*		1282.334	B	4
P 8 F1	1 2	8	1249.250	1249.296	7	P 5 A2	0 2	4	1271.138	1271.152	7	P 3 F2	0 2	4	1282.911	B	24
P 8 F2	1 2	9	1249.647	B	13	P 5 F1	1 2	6	1271.195	1271.152	26	Q 9 F1	2 2	10	1283.177	B	5
P 8 E	0 2	8	1249.897	B	5	P 5 E	0 2	6	1271.425	B	17	Q 9 A1	0 2	10	1283.288	B	9
P 3 A2	0 2	4	1283.929	1283.894	41	Q 8 F2	0 2	8	1293.356	B	13	Q 5 F1	0 2	6	1298.738	B	18
Q10 F2	0 2	9	1284.412	B	5	Q 7 E	0 2	7	1293.536	B	14	Q 6 E	0 2	5	1298.760	B	10
Q10 F1	0 2	9	1284.527	1284.554	5	Q 6 F2	0 2	6	1293.633	B	25	Q 8 F2	2 2	9	1298.845	B	6
Q 8 A1	*		1284.949	1284.978	4	Q 4 A1	*		1293.636	B	9	Q 4 F1	*		1298.851	B	5
P 3 A1	0 2	3	1285.616	1285.566	15	Q 8 F1	1 2	8	1293.693	B	13	Q10 F2	2 2	9	1298.878	B	5
Q 8 F2	0 2	9	1285.736	B	8	Q 5 F2	1 2	5	1293.770	B	28	Q 2 E	0 2	2	1298.939	B	12
Q 8 F1	0 2	9	1285.831	B	8	Q 6 F1	0 2	5	1293.797	B	15	Q 7 F1	0 2	7	1298.988	B	12
P 3 F1	*		1286.102	B	4	Q 7 F1	1 2	7	1293.847	B	19	Q 6 F1	1 2	6	1299.028	B	17
Q 9 A2	0 2	8	1286.862	B	12	Q 8 E	0 2	9	1293.917	B	5	Q 7 F2	0 2	6	1299.038	B	13
Q 9 F2	1 2	8	1287.051	B	7	Q 5 A2	0 2	4	1293.949	B	28	Q 3 F2	0 2	3	1299.042	B	23
Q 9 E	0 2	8	1287.148	B	4	P 1 E	0 2	2	1293.953	B	10	Q 8 E	1 2	8	1299.324	B	5
Q 2 F1	0 2	2	1287.283	B	4	Q 4 F1	0 2	4	1293.971	B	28	Q 6 E	0 2	6	1299.327	B	11
Q 6 A2	*		1287.813	B	8	Q 8 F2	1 2	9	1293.986	B	6	Q 6 F2	1 2	5	1299.333	B	15
Q 2 F1	0 2	3	1287.916	B	15	Q 4 F1	0 2	5	1294.058	B	20	Q 7 F2	1 2	7	1299.336	B	8
Q 7 A2	0 2	8	1288.010	B	19	Q 6 F1	0 2	6	1294.319	B	24	Q 5 F2	0 2	4	1299.357	B	17
Q 7 F2	1 2	8	1288.099	1288.112	11	Q 5 E	0 2	5	1294.383	B	18	Q 8 F2	1 2	8	1299.431	B	7
Q 7 E	0 2	8	1288.170	1288.196	7	Q 2 F2	0 2	3	1294.430	B	19	Q 5 F2	0 2	5	1299.442	B	21
P 1 F1	0 2	2	1288.445	B	6	Q 3 F1	*		1294.432	B	5	Q 9 E	0 2	8	1299.484	B	5
Q 6 F2	*		1288.489	B	4	Q10 F2	1 2	9	1294.484	B	4	Q 8 F1	1 2	9	1299.519	B	8
P 3 F2	*		1289.230	B	4	Q 7 A1	0 2	7	1294.489	B	30	Q 7 E	1 2	8	1299.538	B	8
Q 8 F2	0 2	7	1289.245	B	10	Q 8 A2	*		1294.760	B	4	Q 7 A1	*		1299.566	B	6
Q 8 F1	0 2	7	1289.559	B	9	Q 3 F2	0 2	4	1294.776	B	20	Q 4 A1	0 2	3	1299.566	B	27
Q 5 F2	*		1289.637	B	5	Q 5 F2	0 2	4	1294.908	B	16	Q 8 A2	0 2	8	1299.708	B	13
P 2 F2	0 2	3	1289.821	B	17	Q 6 F1	*		1295.200	B	4	Q 6 F1	*		1299.756	B	4
Q10 A1	0 2	11	1289.852	B	6	Q 8 A2	0 2	9	1295.253	B	14	Q10 F1	1 2	9	1299.786	B	5
Q 6 F2	0 2	7	1290.028	B	15	Q 7 F1	1 2	8	1295.429	B	11	Q 5 F2	0 2	6	1299.921	B	19
Q 2 A2	*		1290.156	B	8	Q 5 E	0 2	4	1295.536	B	10	Q 9 F1	0 2	9	1299.928	B	4
Q 6 F1	0 2	7	1290.256	B	14	Q 9 F1	1 2	8	1295.537	B	7	Q 9 F1	0 2	10	1299.977	B	5
Q11 F2	1 2	11	1290.484	B	4	Q10 A2	0 2	9	1295.576	B	8	Q 8 F2	1 2	7	1300.005	B	10
Q 5 F1	*		1290.671	B	5	Q 4 F2	0 2	3	1295.618	B	16	Q 9 F1	0 2	8	1300.019	B	7
Q 7 E	0 2	6	1291.250	1291.274	8	Q 2 F1	0 2	2	1295.793	B	18	Q 7 F1	0 2	8	1300.096	B	12
Q10 A2	0 2	10	1291.271	1291.274	12	Q 3 E	0 2	4	1295.913	B	13	Q 9 F2	0 2	9	1300.104	B	4
Q 7 F1	1 2	6	1291.490	1291.437	12	Q 5 A1	*		1295.932	B	8	Q 4 E	0 2	5	1300.135	B	14
Q11 F1	2 2	12	1291.521	1291.497	5	Q 8 A1	0 2	7	1296.348	B	17	Q 4 F2	*		1300.144	B	5
Q11 A1	0 2	11	1291.587	1291.582	5	Q 8 A2	*		1296.361	B	4	Q 7 A2	0 2	6	1300.162	B	22
Q 4 F1	*		1291.593	1291.582	5	P 2 A2	*		1296.368	B	5	Q 4 A2	0 2	4	1300.167	B	39
Q 5 E	0 2	6	1291.637	1291.646	12	Q 9 A2	0 2	10	1296.412	B	10	Q 5 F2	*		1300.232	B	5
Q10 F2	0 2	10	1291.849	1291.810	8	Q 6 A1	0 2	7	1296.447	B	26	Q 8 A1	0 2	9	1300.341	B	15
Q 3 F2	*		1291.863	B	5	Q 3 F1	0 2	3	1296.488	B	23	Q 6 F2	1 2	7	1300.477	B	16
R 1 E	0 0	2	1291.864	B	4	Q 3 E	0 2	2	1296.552	B	9	Q10 A1	0 2	9	1300.617	B	8
Q 5 F1	1 2	6	1291.872	B	18	Q 9 F2	0 2	8	1296.816	B	7	Q 6 A1	*		1300.788	B	8
Q11 F2	2 2	11	1292.037	1292.049	5	Q 4 F1	0 2	3	1296.849	B	14	Q 4 F2	1 2	5	1300.922	B	21
Q10 E	0 2	10	1292.040	1292.049	5	Q 7 F2	0 2	8	1296.856	B	11	Q 3 F2	*		1301.063	B	5
Q 9 F1	1 2	10	1292.070	B	5	Q11 A2	0 2	10	1296.926	B	5	Q 4 A2	*		1301.094	B	10
Q 7 A1	0 2	6	1292.098	1292.085	21	R 2 F2	0 0	3	1297.009	B	9	Q 5 A2	0 2	6	1301.208	B	32
Q10 F2	1 2	10	1292.108	B	6	Q 1 F2	0 2	1	1297.154	B	8	Q 6 F1	*		1301.269	B	4
R 1 F1	0 0	2	1292.159	1292.156	7	Q 4 E	0 2	4	1297.350	B	17	R 3 A2	0 0	4	1301.664	B	17
Q10 F1	0 2	10	1292.181	1292.156	8	Q 2 F2	0 2	1	1297.364	B	8	Q 3 F1	0 2	4	1301.929	B	21
Q10 F1	1 2	10	1292.267	B	6	R 2 F1	0 0	3	1297.396	B	10	R 3 F2	0 0	4	1302.248	B	10
Q 9 F2	2 2	9	1292.307	B	12	Q 8 F1	1 2	7	1297.463	B	10	Q 8 A1	*		1302.477	B	4
Q 9 F1	1 2	9	1292.358	B	12	Q 3 F1	0 2	2	1297.649	B	12	R 3 E	0 0	4	1302.516	B	7
Q 9 A1	0 2	9	1292.395	B	20	Q 6 F1	1 2	7	1297.784	B	15	R 0 F2	0 2	1	1302.698	B	11
Q 5 A1	0 2	6	1292.599	B	30	Q 7 F1	0 2	6	1298.040	B	13	Q 5 F1	*		1302.974	B	5
Q 8 F1	0 2	8	1292.627	B	17	R 2 A1	0 0	3	1298.049	B	20	Q 6 F2	*		1303.232	B	4
Q 8 E	0 2	8	1292.668	B	11	Q 5 F1	0 2	5	1298.131	B	23	Q 5 F2	*		1303.390	B	5
Q 7 F2	1 2	7	1292.838	B	6	Q 8 E	0 2	7	1298.171	B	6	R 3 F1	0 0	4	1303.844	B	11



I				II				III				IV			
Q 9 A2 0 2	9	1292.846	B	18	Q 7 A2 *	1298.172	B	.	6	Q 2 A1 0 2	3	1303.941	B	33	
Q 4 F2 0 2	5	1292.867	B	20	Q 2 F1 0 2	3	1298.188	B	17	Q 5 A2 *		1304.081	B	9	
Q 9 F2 1 2	9	1292.879	B	9	Q 6 A2 0 2	6	1298.230	B	32	Q 4 E *		1304.560	B	4	
Q 7 F2 0 2	7	1292.909	B	15	Q 5 F1 *		1298.253	B	5	Q 4 F2 *		1304.664	B	6	
Q 6 F2 0 2	5	1292.946	B	15	Q 6 F2 *		1298.350	B	4	Q 3 F1 *		1305.878	B	6	
Q 3 A2 0 2	4	1292.972	B	36	Q 4 F2 0 2	4	1298.550	B	24	R 1 F1 *		1306.354	B	5	
Q 9 E 0 2	9	1293.010	B	6	Q 6 E 0 2	7	1298.551	B	10	R 4 F2 0 0	5	1306.535	B	6	
Q 6 A2 0 2	6	1293.030	B	45	P 1 E 0 2	2	1298.554	B	4	R 1 F1 0 2	2	1307.135	1307.125	11	
Q 3 A1 0 2	3	1293.139	B	45	Q 1 F1 0 2	2	1298.725	B	13	Q 2 A1 *		1307.193	1307.204	8	
R 4 F1 0 0	4	1307.227	1307.204	11	R 7 F2 0 0	8	1324.942	1325.033	9	R 7 F2 1 2	8	1337.598	B	5	
R 1 F2 *		1307.564	1307.551	4	R 5 F2 *		1325.093	1325.033	4	R 7 F1 0 2	8	1337.599	B	17	
R 1 F2 0 2	1	1308.394	1308.376	26	R 5 A2 *		1325.182	1325.174	11	R 6 F2 *		1337.654	B	5	
R 1 A2 0 2	0	1308.528	B	61	R 7 F1 0 0	8	1325.254	1325.273	10	R 7 F2 0 2	7	1337.666	B	17	
R 4 F2 0 0	5	1308.905	1308.920	5	R 7 E 0 0	8	1325.489	1325.452	6	R 6 A2 *		1338.035	B	9	
R 4 E 0 0	5	1309.112	1309.112	9	R 4 F1 0 2	4	1325.499	1325.452	30	R 7 A2 0 2	6	1338.090	1338.117	61	
R 4 F2 1 0	5	1309.184	1309.197	9	R 5 F2 *		1326.398	B	4	R 7 F2 0 2	6	1338.273	B	36	
R 1 E 0 2	2	1309.714	1309.647	7	R 4 F1 *		1326.931	B	7	R 7 F1 0 2	6	1338.492	1338.540	36	
R 2 A1 *		1310.693	1310.678	11	R 5 E *		1326.943	B	4	R 7 A1 0 2	6	1339.316	1339.318	60	
R 5 E 0 0	6	1311.089	1311.122	5	R 4 E *		1327.261	B	5	R 7 F1 2 2	6	1339.617	1339.608	36	
R 5 F1 0 0	6	1311.207	1311.248	7	R 5 F1 *		1327.416	B	5	R 7 E 0 2	6	1339.716	1339.717	24	
R 2 F1 *		1311.400	B	6	R 5 F2 0 2	5	1327.999	1327.986	26	R 7 E 0 2	7	1339.758	B	11	
R 2 A1 0 2	3	1311.464	B	17	R 5 F1 0 2	5	1328.040	1327.986	26	R 7 F1 1 2	7	1339.760	1339.822	17	
R 5 A1 0 0	6	1311.850	1311.882	16	R 5 F1 0 2	4	1328.772	1328.800	52	R 7 A1 0 2	7	1339.844	1339.822	29	
R 2 E *		1312.157	1312.146	4	R 5 E 0 2	6	1329.172	1329.127	7	R 7 F1 1 2	8	1339.872	B	4	
R 2 E 0 2	2	1313.293	1313.290	20	R 5 F1 1 2	6	1329.234	1329.255	11	R 7 F1 1 2	7	1340.269	1340.253	17	
R 2 F1 0 2	3	1313.450	1313.484	11	R 5 E 0 2	4	1329.237	1329.255	34	R 8 F2 0 2	9	1341.509	1341.500	6	
R 2 F2 *		1313.531	1313.586	6	R 6 A1 *		1329.423	1329.432	9	R 8 F1 0 2	9	1341.627	1341.621	6	
R 2 F2 0 2	1	1313.897	1313.893	47	R 5 F2 0 2	4	1329.424	1329.432	51	R 8 E 1 2	7	1342.445	1342.499	8	
R 2 F1 0 2	2	1314.053	1314.032	28	R 6 F1 *		1329.425	1329.432	5	R 8 F2 1 2	8	1342.481	1342.499	12	
R 5 F1 1 0	6	1314.436	1314.475	11	R 6 F2 *		1329.513	1329.510	5	R 8 A2 0 2	8	1342.539	B	21	
R 5 F2 0 0	6	1314.497	1314.475	14	R 5 A1 0 2	6	1329.527	1329.510	17	R 8 F2 1 2	7	1342.720	B	28	
R 5 A2 0 0	6	1314.510	1314.526	25	R 8 F2 1 0	9	1329.694	1329.690	6	R 7 F1 *		1342.752	B	4	
R 2 F2 0 2	3	1314.983	1314.911	12	R 5 A2 0 2	4	1329.698	1329.690	86	R 8 E 0 2	7	1342.991	B	18	
R 6 F2 0 0	7	1315.046	B	4	R 8 A2 0 0	9	1330.040	1330.112	11	R 7 F2 *		1343.052	1343.092	4	
R 6 F1 0 0	7	1315.415	1315.496	5	R 5 E 0 2	5	1330.290	1330.255	17	R 8 F1 1 2	7	1343.183	1343.188	27	
R 3 F1 *		1315.626	1315.628	7	R 5 F1 0 2	6	1330.336	1330.332	6	R 8 A1 0 2	7	1343.565	1343.557	46	
R 2 A2 *		1316.507	1316.476	11	R 5 F2 1 2	5	1330.434	1330.397	26	R 8 F2 0 2	8	1344.281	B	12	
R 3 F2 *		1316.526	1316.548	7	R 8 A1 0 0	9	1330.461	1330.471	14	R 8 F1 0 2	7	1344.566	1344.540	27	
R 3 E *		1317.460	1317.453	4	R 8 F2 2 0	9	1330.609	1330.677	7	R 8 F1 1 2	8	1344.570	1344.540	12	
R 3 F2 0 2	3	1318.195	1318.192	31	R 8 F1 1 0	9	1330.635	1330.677	7	R 8 F2 0 2	7	1344.725	1344.698	27	
R 3 F1 0 2	4	1318.343	1318.336	9	R 5 A1 *		1330.871	1330.878	11	R 8 E 0 2	8	1344.087	1344.781	8	
R 3 F1 *		1318.347	1318.336	6	R 5 F2 0 2	6	1330.885	1330.878	5	R 8 F1 0 2	8	1344.906	1344.930	12	
R 7 A2 0 0	8	1318.520	B	6	R 6 F1 *		1331.143	1331.179	5	R 9 F1 2 2	10	1345.703	1345.653	4	
R 3 F1 0 2	3	1318.737	1318.710	27	R 5 A2 0 2	6	1331.435	1331.421	8	R 9 A1 0 2	9	1345.787	1345.751	8	
R 3 F1 0 2	2	1319.054	1319.056	54	R 6 F2 *		1331.866	B	5	R 9 F1 0 2	8	1347.228	B	19	
R 3 E 0 2	2	1319.193	1319.196	36	R 5 F1 *		1332.057	B	5	R 9 F1 0 2	9	1347.337	1347.352	8	
R 6 A1 0 0	7	1319.247	1319.307	16	R 5 F2 *		1332.577	B	6	R 9 E 0 2	9	1347.343	1347.352	13	
R 3 E 0 2	4	1319.353	1319.307	7	R 6 A1 0 2	6	1332.733	B	36	R 9 F2 0 2	9	1347.389	1347.458	8	
R 6 E 0 0	7	1319.740	1319.792	8	R 6 F1 1 2	6	1332.827	B	22	R 9 F2 0 2	8	1347.736	B	19	
R 6 F1 1 0	7	1319.750	1319.792	10	R 6 E 0 2	6	1332.837	B	14	R 9 F1 1 2	8	1348.234	1348.222	19	
R 6 F2 0 0	7	1319.783	1319.792	4	R 6 F2 1 2	7	1333.344	1333.353	7	R 9 A2 0 2	9	1348.735	1348.620	14	
R 3 F2 0 2	4	1319.837	1319.889	12	R 6 F2 1 2	5	1333.545	1333.565	45	R 9 F2 1 2	9	1349.146	B	8	
R 6 F2 1 0	7	1320.039	1320.049	8	R 6 F1 0 2	7	1333.566	1333.565	9	R 9 E 0 2	9	1349.231	B	5	
R 4 E *		1320.325	1320.137	5	R 7 F1 *		1333.656	B	4	R 9 F2 2 2	9	1349.434	B	8	
R 4 F2 *		1320.391	1320.137	7	R 6 E 0 2	5	1333.672	1333.694	30	R 9 F1 1 2	9	1349.458	1349.493	8	
R 3 A2 0 2	4	1320.474	1320.391	21	R 7 F2 *		1333.740	B	4	R 9 A1 0 2	9	1349.555	1349.532	14	
R 3 A1 0 2	3	1320.541	1320.473	52	R 7 F1 *		1333.859	1333.910	4	R 9 E 1 2	8	1349.598	1349.532	13	
R 4 A2 *		1321.278	1321.374	12	R 6 F1 0 2	5	1334.350	1334.360	45	R 9 F2 1 2	8	1349.664	1349.627	19	
R 3 F2 *		1321.855	1321.815	7	R 9 F2 1 0	10	1334.682	B	4	R 9 A2 0 2	8	1349.710	1349.716	32	
R 4 F2 *		1321.983	B	6	R 6 F2 0 2	5	1334.685	1334.683	45	R10 A1 0 2	9	1351.583	1351.575	22	
R 4 F1 *		1322.561	1322.581	6	R 6 A1 0 2	7	1334.743	1334.749	10	R10 F1 1 2	9	1351.723	B	13	
R 4 A2 0 2	4	1322.979	1322.980	50	R 6 F1 0 2	6	1335.032	1335.002	22	R10 F2 2 2	9	1351.903	B	13	
R 4 F2 0 2	4	1323.248	1323.236	29	R 6 F2 0 2	6	1335.211	1335.183	22	R10 A1 0 2	10	1352.250	B	9	
R 4 E 0 2	4	1323.392	1323.332	19	R 7 A1 *		1335.535	B	7	R10 F1 2 2	10	1352.285	B	5	
R 4 A1 *		1323.478	1323.511	11	R 6 A2 0 2	6	1335.561	1335.548	36	R10 A2 0 2	9	1352.326	1352.324	22	
R 4 A1 0 2	3	1323.849	B	92	R 6 F1 *		1335.645	B	5	R10 F2 1 2	9	1352.824	B	13	
R 4 F1 0 2	3	1324.135	B	55	R 7 F1 *		1335.729	1335.722	4	R10 E 0 2	9	1352.951	B	8	

R 4 F2 0 2 3 1324.392 1324.393 55	R 9 F1 0 0 10 1335.771 1335.722 5	R10 F2 1 2 10 1353.688 1353.69 5
R 7 F1 1 0 8 1324.474 1324.549 8	R 9 F2 0 0 10 1335.792 1335.722 5	R10 F1 1 2 10 1353.882 1353.781 5
R 4 E 0 2 5 1324.561 1324.549 5	R 9 A2 0 0 10 1335.939 1335.907 8	R10 F2 0 2 10 1353.934 1353.947 5
R 4 F2 1 2 5 1324.616 1324.599 7	R 6 F1 1 2 7 1336.072 1336.051 4	R10 F1 0 2 10 1354.051 1354.042 5
R 4 F1 0 2 5 1324.704 1324.665 11	R 7 A2 * 1336.428 1336.415 7	R10 A2 0 2 10 1354.302 1354.288 9
R 4 F2 0 2 5 1324.814 1324.752 12	R 7 A2 0 2 8 1337.372 1337.345 14	R10 F1 0 2 9 1354.612 1354.629 13
R 5 F1 * 1324.924 1325.033 6	R 7 F2 1 2 8 1337.482 1337.455 7	R10 F2 0 2 9 1354.697 1354.629 13

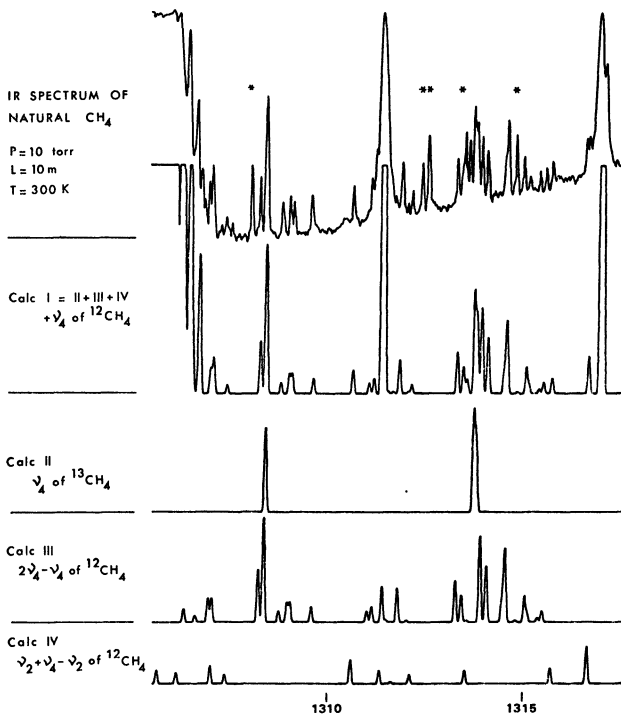


Fig. 2. — Comparaison entre les spectres calculé et expérimental. Les raies du spectre expérimental marquées d'un astérisque sont des impuretés.

[Comparison between calculated and experimental spectra. Experimental \* lines are impurities.]

fait des impuretés. En particulier on ne retrouve pas les raies marquées d'un astérisque sur le spectre de Lutz *et al.* [17].

Ainsi ce travail a permis de compléter sensiblement le dépouillement du spectre du méthane dans cette région, et en conséquence, a fourni des données expérimentales supplémentaires sur des niveaux qui ne peuvent être atteints en première approximation par des transitions issues du niveau de base.

5. Nouvelle analyse de l'état ν<sub>4</sub> = 2. — Le même formalisme tensoriel développé dans T<sub>d</sub> [3] permet également de traiter l'interaction entre des sous-niveaux vibrationnels quelconques. Lepage et Saint-Loup [5] l'ont utilisé pour analyser le spectre infrarouge de la bande 2 ν<sub>4</sub> de <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>. Ils ont pu déterminer la position du sous-niveau ν<sub>4</sub> = 2, l<sub>4</sub> = 0 (A1) à partir de 4 transitions interdites observées. Ces transitions sont rendues permises par interaction avec le sous-niveau ν<sub>4</sub> = 2, l<sub>4</sub> = 2 (E + F2).

Malheureusement, ce faible nombre de données a limité la précision obtenue sur ce sous-niveau.

Parmi les 295 transitions que nous avons attribuées aux bandes chaudes, 79 concernent le sous-niveau ν<sub>4</sub> = 2, l<sub>4</sub> = 0 (A1). Pour montrer l'intérêt de notre étude, nous avons repris l'analyse de la bande 2 ν<sub>4</sub> réalisée par Lepage et Saint-Loup [5]. Par souci de cohérence nous avons limité cette analyse à J' = 7 comme ces derniers. Cela nous a conduit à ajouter aux données antérieures [5] 49 transitions concernant le sous-niveau A1 de ν<sub>4</sub> = 2. Grâce à ces nouvelles données, les paramètres (voir tableau III), relatifs à ce sous-niveau, ont été déterminés de manière plus significative. L'écart-type obtenu sur les 49 nouvelles attributions est de 0,027 cm<sup>-1</sup>.

Tableau III. — Paramètres du type P<sup>Ω</sup> q<sub>4</sub><sup>4</sup> relatifs au niveau ν<sub>4</sub> = 2 de <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>. \* Paramètres de la réf. [5]. [P<sup>Ω</sup> q<sub>4</sub><sup>4</sup> type parameters relative to the ν<sub>4</sub> = 2 state of <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>. \* Ref. [5] parameters.]

Ω(K, Γ) Γ1 Γ2	valeur en cm <sup>-1</sup>	écart standard
0(0, A1) A1 A1	-34,383	0,012
	-34,177	0,055 *
2(0, A1) A1 A1	-0,01385	0,00015
	-0,0080	0,0015 *
2(2, E) A1 E	0,0116	0,0005
2(2, F2) A1 F2	0,0201	0,0006
0(0, A1) E E	4,490	0,017
2(0, A1) E E	0,0064	0,0022
2(2, E) E E	-0,001	0,003
1(1, F1) EF2	0,103	0,007
2(2, F2) EF2	0,0090	0,0015
0(0, A1) F2 F2	-12,530	0,013
1(1, F1) F2 F2	0,927	0,004
2(0, A1) F2 F2	-0,0031	0,0018
2(2, F2) F2 F2	-0,0077	0,0027

A l'aide de ces nouveaux paramètres, nous avons pu, en particulier, reproduire de façon satisfaisante la partie isotrope du spectre Raman de 2 ν<sub>4</sub> obtenu par Brodersen [18] (Fig. 3). Toutefois des désaccords apparaissent pour des raies de faible intensité situées de part et d'autre de la branche principale. Ceux-ci peuvent provenir de l'imprécision de notre analyse pour les valeurs de J' supérieures à 7 puisque le

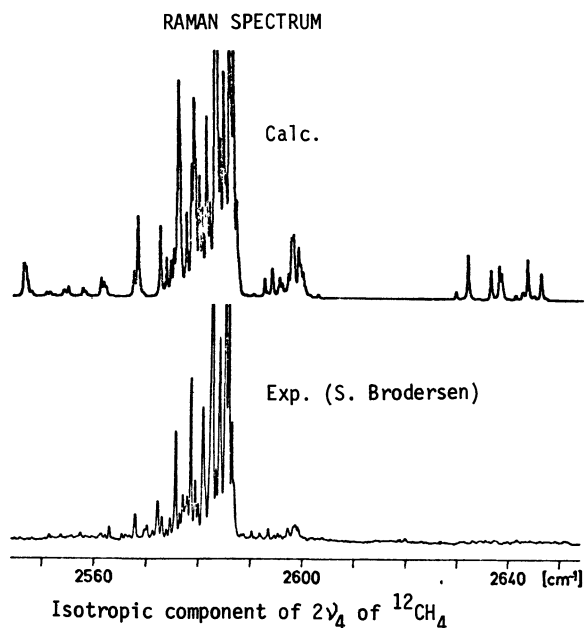


Fig. 3. — Comparaison entre le spectre Raman enregistré par Brodersen [18] et le spectre calculé à partir de l'analyse de la bande chaude  $2\nu_4 - \nu_4$ .

[The isotropic part of the  $2\nu_4$  spectrum calculated from the  $2\nu_4 - \nu_4$  hot band is compared with the Raman spectrum realized by Brodersen [18].]

spectre calculé comporte toutes les raies jusqu'à  $J' = 11$ . Notons cependant que le spectre *expérimental* de Brodersen résulte d'un calcul. Ce spectre est obtenu par soustraction de deux spectres expérimentaux : la partie anisotrope et le spectre total, de manière à éliminer les raies éloignées de la branche principale.

**6. Conclusion.** — Le travail théorique entrepris pour le calcul des bandes de différence des molécules toupies sphériques  $XY_4$  est général. Au niveau de son application, la seule condition requise est d'avoir des données suffisantes sur les niveaux concernés. L'intérêt de ce travail est de permettre un dépouillement plus

complet des spectres enregistrés, même lorsque les conditions expérimentales ne sont pas particulièrement adaptées à l'observation des bandes de différence.

Dans le cas des bandes faisant intervenir le niveau de base, les seuls sous-niveaux actifs en infrarouge ont la symétrie F2. En conséquence les sous-niveaux de symétrie différente, ne peuvent être atteints en absorption IR que par deux types de transitions : les transitions interdites en première approximation et rendues observables par interaction avec un sous-niveau actif, ou bien, les transitions ne provenant pas du niveau de base c'est-à-dire appartenant aux bandes chaudes. Par exemple, la bande  $\nu_2(E)$  du méthane est rendue active par interaction de Coriolis avec la bande  $\nu_4(F2)$  [2, 3]; le sous-niveau F1 de  $\nu_2 = \nu_3 = 1$  du méthane est atteint expérimentalement grâce à la présence de l'autre sous-niveau de symétrie F2 très proche [19]; de même la bande  $\nu_1$  du silane est observée grâce à l'interaction avec la bande  $\nu_3$  [20].

Dans le cas général, pour les transitions interdites, il convient de distinguer celles qui impliquent un sous-niveau de symétrie  $A_1$  et les autres. En effet, l'opérateur prépondérant pour les interactions du type E-F2, F1-F2 ou A2-F2 est de la forme  $Pq^\alpha$  (degré rotationnel égal à 1). Par contre, pour les interactions du type A1-F2 il est nécessairement de la forme  $P^2q^\alpha$  (degré rotationnel égal à 2). Toutes choses égales par ailleurs, les intensités des transitions correspondantes sont d'ordre supérieur et donc *a priori* plus faibles.

Dans ce cas particulier, même à température ambiante, les bandes chaudes peuvent donner des informations plus nombreuses que les transitions interdites. La bande  $2\nu_4 - \nu_4$  utilisée dans ce travail pour une étude précise du sous-niveau  $\nu_4 = 2$ ,  $l_4 = 0(A1)$  en est l'exemple type.

**Remerciements.** — Les auteurs remercient le Pr. S. Brodersen de leur avoir accordé l'autorisation de reproduire le spectre expérimental de la figure 3.

#### Bibliographie

- [1] DANG NHU, M., TARRAGO, G., POUSSIGUE, G., FONTANELLA, J. C. et DELPLANQUE, M., *Molec. Phys.* **32** (1976) 785-794.
- [2] GRAY, D. L. and ROBIETTE, A. G., *Molec. Phys.* **32** (1976) 1609-1625.
- [3] CHAMPION, J. P., *Can. J. Phys.* **55** (1977) 1802-1828.
- [4] PIERRE, G., CADOT, J., CORICE, R. J. et FOX, K., *Can. J. Phys.* **55** (1977) 473-481.
- [5] LEPAGE, P. et SAINT-LOUP, R., *J. Physique Lett.* **40** (1979) L63-67.
- [6] TOH, R. A., BROWN, L. R. and HUNT, R. H., *J. Mol. Spectrosc.* **67** (1977) 1-33.
- [7] HUNT, R. H., BROWN, L. R. and TOH, R. A., *J. Mol. Spectrosc.* **69** (1978) 482-485.
- [8] HUNT, R. H., TOH, R. A., BROWN, L. R. and BENEDICT, W. S., *Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, U.S.A. (1978).
- [9] BOBIN, B. et GUELACHVILI, G., *J. Physique* **39** (1978) 33-42.
- [10] PASCAUD, E. et DANG NHU, M., *J. Mol. Spectrosc.* **69** (1978) 141-158.
- [11] HECHT, K. T., *J. Mol. Spectrosc.* **5** (1960) 355-389.
- [12] MORET-BAILLY, J., *Cah. Phys.* **15** (1961) 237-316.
- [13] CHAMPION, J. P. and PIERRE, G., *J. Mol. Spectrosc.* **79** (1980) 255-280.
- [14] HILICO, J. C., BERGER, H., LOETE, M., *Can. J. Phys.* **54** (1976) 1702-1711.
- [15] TARRAGO, G., DANG NHU, M., POUSSIGUE, G., GUELACHVILI, G. and AMIOT, C., *J. Mol. Spectrosc.* **57** (1975) 246-263.
- [16] CHAMPION, J. P., PIERRE, G., BERGER, H. and CADOT, J., *J. Mol. Spectrosc.* **79** (1980) 281-294.
- [17] LÜTZ, B. L., SILVAGGIO, P. M. and BOESE, R. W., *Astrophys. J.* **227** (1979) 334-337.
- [18] BRODERSEN, S., *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids. Topics in Current Physics*, Editor : A. Weber (1979).
- [19] HILICO, J. C., DEGNI, J., CHAMPION, J. P. and GUELACHVILI, G., *J. Mol. Spectrosc.*, à paraître.
- [20] CABANA, A., GRAY, D. L., ROBIETTE, A. G. and PIERRE, G., *Molec. Phys.* **36** (1978) 1503-1516.
- [21] RESTELLI, G. and CAPPELLANI, F., *J. Mol. Spectrosc.* **78** (1979) 161-169.
- [22] PINSON, P. and DUPRE-MAQUAIRE, J., *J. Mol. Spectrosc.* **78** (1979) 170-174.