Classification
 Physics Abstracts
 33.10 — 33.20E

Les constantes rotationnelles du niveau de base du méthane $^{12}\text{CD}_4$

M. Loete, J. C. Hilico

Laboratoire de Spectronomie Moléculaire (*), Université de Dijon, B.P. 138, 21004 Dijon Cedex, France

A. Valentin, J. Chazelas et L. Henry

Laboratoire de Spectronomie Moléculaire (**),
 Université Pierre-et-Marie-Curie, 75230 Paris Cedex, France

(Reçu le 13 novembre 1981, accepté le 15 décembre 1981)

Résumé. — Les constantes rotationnelles β_0 , γ_0 et π_0 du niveau de base de la molécule CD_4 ont été déterminées à partir de l'analyse de différences de fréquences de transitions issues de niveaux de base distincts, mais atteignant le même niveau excité dans le spectre des bandes ν_2 et ν_4 . Le spectre obtenu par transformée de Fourier a été enregistré avec une fonction d'appareil de largeur à mi-hauteur égale à $0,003\text{ cm}^{-1}$ et la précision des nombres d'ondes pour les raies simples est égale à $\pm 0,000\,3\text{ cm}^{-1}$ en valeur absolue. Les constantes tensorielles ont été fixées aux valeurs déterminées par double résonance IR-RF. Les résultats obtenus sont les suivants : $\beta_0 = B_0 = 2,632\,729(8)\text{ cm}^{-1}$;

$$\gamma_0 = -D_0 = -2,763\,5(45) \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \pi_0 = H_0 = 0,869(90) \times 10^{-9}\text{ cm}^{-1}.$$

Abstract. — The ground-state rotational constants β_0 , γ_0 and π_0 have been determined for $^{12}\text{CD}_4$ from the analysis of ground-state combination-differences in the infrared spectrum of ν_2 and ν_4 . The Fourier transform spectrum was recorded with an apparatus function of 0.003 wavenumber (FWHM) and an absolute precision of $\pm 0.000\,3$ wavenumber for unblended lines. The tensor distortion constants were held fixed at their microwave values. The results obtained are :

$$\beta_0 = B_0 = 2.632\,729(8)\text{ cm}^{-1}; \quad \gamma_0 = -D_0 = -2.763\,5(45) \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{and } \pi_0 = H_0 = 0.869(90) \times 10^{-9}\text{ cm}^{-1}.$$

1. Introduction. — L'analyse par extrapolations successives des spectres des différentes polyades vibrationnelles des molécules XY_4 [1] suppose une détermination aussi exacte que possible des paramètres moléculaires des plus basses d'entre elles et, pour commencer, des constantes rotationnelles du niveau de base vibrationnel. En outre, une connaissance très précise (meilleure que $0,001\text{ cm}^{-1}$) de la structure rotationnelle de ce niveau de base est bien utile pour tester les attributions des transitions des spectres complexes des polyades supérieures. Du fait de

(*) Equipe de recherche associée au C.N.R.S., ERA 599.

(**) Equipe de recherche propre au C.N.R.S., ERA 136.

leur symétrie, les molécules XY_4 ont un moment dipolaire permanent nul ; cependant, le très faible moment dipolaire développé par distorsion centrifuge permet l'observation de transitions de rotation pure [2]. Ces transitions Q obtenues par spectroscopie Stark [3] ou par double résonance IR-RF [4] permettent de déterminer les constantes tensorielles D_v , H_{4v} , H_{6v} ... Il reste alors à déterminer les constantes scalaires B_0 , D_0 , H_0 ... à partir des transitions de vibration-rotation. Cette démarche, combinant les différents résultats expérimentaux, a été largement utilisée pour les molécules $^{12}CH_4$ [5], $^{13}CH_4$ [6], SiH_4 [7] et GeH_4 [8]. Pour la molécule CD_4 , les constantes scalaires B_0 et D_0 résultent de l'étude du spectre Raman de la bande ν_3 [9] et, très récemment, les constantes tensorielles D_v , H_{4v} et H_{6v} ont été déterminées à partir de 6 transitions radiofréquence [10]. La constante H_0 a fait l'objet d'évaluations théoriques à partir du champ de forces [11] ou de relations isotopiques [12]. Etudiant le spectre à haute résolution des bandes ν_2 et ν_4 , que nous avons récemment enregistré, il apparaît que le modèle d'Hamiltonien d'ordre 3 utilisé nécessite une meilleure connaissance des constantes scalaires et que la qualité du spectre dont nous disposons permet une première évaluation quantitative de la constante scalaire H_0 en même temps qu'une amélioration significative de la précision de la valeur des constantes scalaires B_0 et D_0 .

2. Rappels théoriques. — Au quatrième ordre d'approximation, le niveau de base d'une molécule XY_4 tétraédrique s'exprime, avec les notations de Moret-Bailly [13], sous la forme :

$$E(J, C, n) = E_s(J) + E_t(J, C, n). \quad (1)$$

La partie scalaire s'écrit :

$$E_s(J) = \beta_0 J(J+1) + \gamma_0 J^2(J+1)^2 + \pi_0 J^3(J+1)^3, \quad (2)$$

et la partie tensorielle est :

$$E_t(J, C, n) = [\varepsilon_0 + \rho_0 J(J+1)] [(2J-3) \dots (2J+5)]^{1/2} (-1)^J F_{A_1, pp}^{4, JJ} + \\ + \xi_0 [(2J-5) \dots (2J+7)]^{1/2} (-1)^J F_{A_1, pp}^{6, JJ}. \quad (3)$$

Dans la dernière formule, l'indice $p = (C, n)$ caractérise, pour J donné, les différents sous-niveaux rotationnels par leur symétrie $C (= A_1, A_2, E, F_1 \text{ ou } F_2)$ et par un numéro d'ordre $n (= 0, 1, 2, \dots)$. Les coefficients $F_{A_1}^4$ et $F_{A_1}^6$ sont des coefficients de Clebsch-Gordan du groupe des rotations adaptés à la symétrie tétraédrique [13]. Quant aux paramètres moléculaires β_0 , γ_0 ..., ils sont proportionnels aux paramètres plus « classiques » B_0 , D_0 ... comme il est rappelé dans le tableau II. L'intérêt du formalisme de Moret-Bailly pour ce genre d'étude réside dans le fait que l'Hamiltonien est quasi-diagonal pour le niveau de base vibrationnel. Très précisément, au quatrième ordre, les seuls éléments non diagonaux (en n) font intervenir le seul paramètre ξ_0 et les coefficients $F_{A_1, pp'}^{6, JJ}$, avec $n \neq n'$; en fait leur contribution est négligeable (en regard de la précision des mesures infrarouges actuelles). Autrement dit, l'utilisation des formules (1) à (3) revient à une linéarisation du problème.

Dans le cas qui nous intéresse, les constantes tensorielles ε_0 , ρ_0 et ξ_0 ayant été déterminées avec la précision usuelle en spectrométrie micro-onde (incertitude expérimentale de l'ordre de 0,03 MHz, soit 10^{-6} cm^{-1}), il reste à préciser les constantes scalaires. Pratiquement, les données expérimentales sont des différences de nombres d'ondes de transitions atteignant un même niveau excité et issues de deux niveaux de base différents (transitions partenaires). Une telle différence s'écrit :

$$\nu(2) - \nu(1) = E(J_1, C_1, n_1) - E(J_2, C_2, n_2) \quad (4)$$

avec $C_1 = C_2$ à cause des règles de sélection. Il est facile d'extraire la partie scalaire de ces différences :

$$E_s(J_1) - E_s(J_2) = \nu(2) - \nu(1) - E_t(J_1, C_1, n_1) + E_t(J_2, C_2, n_2). \quad (5)$$

Ces quantités sont des combinaisons linéaires des paramètres scalaires qui peuvent donc être déterminés par une méthode classique de moindres carrés.

3. Résultats. — Le spectre de CD_4 a été enregistré à l'aide du nouveau spectromètre de Fourier [14] du laboratoire de Spectronomie Moléculaire de Paris dans les conditions expérimentales suivantes : température 295 K ; longueur d'absorption : 112 cm ; pression : 0,5 torr. Le domaine étudié s'étend de 930 cm^{-1} (région P de ν_4) à $1\,200 \text{ cm}^{-1}$ (région R de ν_2). Avec l'apodisation choisie, les raies enregistrées ont une largeur à mi-hauteur comprise entre 0,005 et $0,010 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de leur intensité (rappelons que leur largeur Doppler est égale à $0,003 \text{ cm}^{-1}$). Les deux bandes ν_2 et ν_4 qui apparaissent dans cette région ont été récemment étudiées par Kreiner et Robiette [15] qui ont utilisé pour le niveau de base les 3 constantes β_0 , γ_0 et ε_0 alors connues. Disposant d'un spectre beaucoup mieux résolu et beaucoup plus précis, il a semblé intéressant de reprendre l'étude de ces deux bandes (qui constituent la première polyade) en utilisant la méthode décrite par Champion [16]. Cette méthode conduit à fixer les paramètres intervenant déjà dans le niveau de base, à condition bien sûr de les connaître avec une bonne précision. Par ailleurs, notre étude de ν_2 et ν_4 permet d'identifier avec certitude un grand nombre de transitions partenaires et d'appliquer la méthode décrite plus haut. La simplicité de cette méthode doit cependant être tempérée pour deux raisons :

a) Les transitions partenaires ont généralement des intensités très différentes (l'une étant « permise » et l'autre « interdite »). Cette observation vaut pour ν_2 aussi bien que ν_4 et elle limite beaucoup le choix des couples de raies.

b) Les raies des bandes ν_2 et ν_4 sont très souvent disposées en amas. Ceux-ci ne peuvent pas être résolus lorsque l'écart entre les raies est inférieur à leur largeur Doppler. La présence de plusieurs raies voisines limite la précision du pointé des composantes. Dans le même ordre d'idées, le spectre contient des raies dues à $^{13}\text{CD}_4$ (abondance 1 %) et des raies dues aux bandes chaudes de $^{12}\text{CD}_4$ ($\nu_2 + \nu_4 - \nu_4$ et $2 \nu_4 - \nu_4$). Ces raies, non identifiées à ce stade de l'étude, peuvent se superposer à celles qui nous intéressent.

La détermination des partenaires nécessite donc :

- Une étude déjà bien avancée des bandes ν_2 et ν_4 de façon à garantir l'attribution des transitions.
- Un examen minutieux du spectre de façon à ne retenir que les raies simples et symétriques.

Pratiquement, nous avons retenu 219 paires de partenaires faisant intervenir les écarts $\Delta J = 1$ ou 2, des valeurs de J entre 3 et 18 et les deux bandes ν_2 (96 paires) et ν_4 (123 paires). La liste de ces différences figure dans le tableau I et les valeurs des paramètres obtenus dans le tableau II. L'écart-type entre les différences expérimentales figurant dans le tableau I et les différences recalculées à partir des paramètres du tableau II est de $0,000\,22 \text{ cm}^{-1}$. Il est comparable avec la précision expérimentale du pointé des raies que l'on peut évaluer à partir du tableau I où la même différence (par exemple $(5, E, 0) - (4, E, 0)$) est obtenue à partir de plusieurs paires de transitions.

Les valeurs obtenues pour les constantes β_0 et γ_0 sont en accord avec celles publiées antérieurement [9] en ce sens que les domaines d'incertitude que nous avons déterminés sont inclus dans les précédents. Notons que les précisions données dans le tableau II résultent purement de l'analyse statistique des différences de fréquences mesurées sur un spectre unique (ce qui garantit une cohérence interne). Par contre, les précisions données par S. Brodersen *et al.* [9] incluent d'autres

Tableau I. — Différences utilisées pour la détermination du niveau de base. Les différentes colonnes indiquent successivement : l'appartenance des raies à la bande $v_2(2)$ ou $v_4(4)$; l'identification de la branche P, Q ou R et du niveau de base par J, C, n (voir texte) des deux raies $v(1)$ et $v(2)$; la différence expérimentale en cm^{-1} : $\Delta_{\text{obs}} = v(1) - v(2)$; l'écart en 10^{-3} cm^{-1} entre cette différence expérimentale et la différence recalculée : $\delta = \Delta_{\text{obs}} - \Delta_{\text{calc}}$.

[Ground-state combination differences used in the determination of the ground-state constants. The entries in the different columns are : 2 or 4 when the lines belong to v_2 or v_4 ; assignment of each of two lines $v(1)$ and $v(2)$ as a P, Q or R branch transition from the ground-state level J, C, n (see text); the experimental difference $\Delta_{\text{obs}} = v(1) - v(2)$ in cm^{-1} ; the residual $\delta = \Delta_{\text{obs}} - \Delta_{\text{calc}}$ in 10^{-3} cm^{-1} .]

4 Q 3 F 2 0	P 4 F 2 0	21.05580	0.75	4 R 9 E 0	P11 E 1	110.35330	-0.15	4 R13 A1 0	Q14 A1 0	73.44737	0.17
4 Q 4 E 0	P 5 E 0	26.31526	0.27	4 Q10 E 0	P11 E 1	57.78600	-0.12	4 R13 C 0	Q14 F 1	73.46947	0.20
4 Q 4 E 0	P 5 E 0	26.31502	0.03	4 Q10 E 1	P11 E 0	57.80310	0.36	4 P14 E 1	P15 F 1	70.64389	-0.21
2 Q 4 E 0	P 5 E 0	26.31485	-0.14	2 R 9 E 0	P11 F 1	110.35365	0.20	4 Q14 E 2	P15 E 0	78.68652	-0.03
2 Q 4 F1 0	P 5 F1 1	26.31575	0.01	4 R 9 F2 0	Q10 F2 1	52.56160	-0.10	2 Q14 F 2	P15 E 1	78.64375	-0.35
2 R 4 A1 0	P 6 A1 0	57.88728	-0.14	4 R 9 F2 0	Q10 F2 1	52.56148	-0.22	4 R13 F1 2	Q14 F1 0	73.48445	0.06
2 R 4 E 0	Q 5 E 0	26.31465	-0.34	4 R 9 F2 0	P11 F2 2	110.36755	0.13	4 Q14 F1 0	P15 F1 2	78.59271	0.63
4 Q 5 F2 0	P 6 F2 0	31.57195	0.10	4 Q10 F2 1	P11 F2 2	57.80608	0.35	2 Q14 F1 1	P15 F1 2	78.65727	0.14
2 Q 5 F2 0	P 6 F2 0	31.57190	0.05	4 Q10 F2 1	P11 F2 2	57.80560	-0.17	4 Q15 F 0	P16 E 1	83.86546	0.39
4 Q 5 F1 0	P 6 F1 0	31.57368	-0.15	4 Q10 F2 0	P11 F2 1	57.74219	-0.34	4 Q15 F2 0	P16 F2 3	83.88739	-0.17
2 Q 5 F1 0	P 6 F1 0	31.57362	-0.21	2 Q10 F2 1	P11 F2 1	57.77103	0.04	4 R14 F2 2	Q15 F2 2	78.67915	-0.03
4 Q 6 A2 0	P 7 A2 0	36.82346	0.26	2 R 9 F2 1	Q10 F2 1	52.52597	0.03	4 R14 F1 1	Q15 F1 2	78.65741	0.28
4 Q 6 A2 0	P 7 A2 0	36.82315	-0.05	2 R 9 F2 0	Q10 F2 1	52.56165	-0.06	4 R14 F1 2	Q15 F1 1	78.66245	-0.03
4 Q 6 E 0	P 7 E 0	36.82846	-0.22	2 R 9 F2 0	P11 F2 2	110.36723	-0.19	4 R15 A2 0	Q16 A2 0	83.88826	0.01
2 R 5 E 0	Q 6 E 0	31.56393	0.11	2 Q10 F2 1	P11 F2 2	57.80557	-0.15	4 Q16 E 2	P17 E 0	89.08336	-0.24
2 Q 6 E 0	P 7 E 0	36.82884	0.16	4 R 9 F1 0	P11 F1 1	110.35324	-0.12	4 R15 F2 2	Q16 F2 1	83.84352	-0.16
4 Q 6 F2 1	P 7 F2 1	36.82669	-0.23	4 R 9 F1 1	P11 F1 2	110.35445	0.15	4 R15 F2 1	Q16 F2 2	83.87129	-0.10
2 Q 6 F2 1	P 7 F2 1	36.82678	-0.14	4 Q10 F1 0	P11 F1 1	57.76888	0.16	4 Q16 F1 3	P17 F1 1	89.08467	0.13
4 R 5 F1 0	Q 6 F1 0	31.57367	-0.17	4 Q10 F1 1	P11 F1 1	57.78737	0.03	4 R15 F1 1	Q16 F1 1	83.87054	-0.24
4 R 5 F1 0	P 7 F1 1	68.39755	-0.23	2 R 9 F1 0	Q10 F1 0	52.58495	0.30	4 R16 E 1	Q17 E 1	89.06735	-0.33
4 Q 6 F1 0	P 7 F1 1	36.82388	-0.06	2 R 9 F1 0	Q10 F1 1	52.56590	-0.12	4 R16 F2 3	Q17 F2 1	89.07143	0.06
2 R 5 F1 1	P 7 F1 0	68.39066	0.19	2 R 9 F1 0	P11 F1 1	110.35341	0.05	4 R16 F1 2	Q17 F1 2	89.05974	-0.02
2 R 5 F1 0	P 7 F1 1	68.39801	0.23	2 Q10 F1 0	P11 F1 1	57.76845	-0.27	4 R17 F1 2	Q18 F1 1	94.25388	0.01
4 R 6 A2 0	Q 7 A2 0	36.82344	0.24	2 Q10 F1 1	P11 F1 1	57.78751	0.17	2 R 4 A1 0	P 6 A1 0	57.88728	-0.14
4 R 6 A2 0	Q 7 A2 0	36.82338	0.18	4 R10 A2 0	Q11 A2 0	57.79607	0.26	2 Q 6 E 0	P 7 E 0	36.82919	0.51
2 R 6 A2 0	Q 7 A2 0	36.82320	0.0	2 Q11 A2 0	P12 A2 0	63.04503	-0.04	4 Q 7 E 0	P 8 E 1	42.05164	0.46
4 R 6 E 0	P 8 E 0	78.90100	0.0	4 R10 A1 0	P12 A1 0	120.81303	0.01	2 Q 8 F2 0	P 9 F2 0	47.27831	-0.10
2 R 6 C 0	P 8 E 0	78.90086	-0.14	2 R10 A1 0	P12 A1 1	120.68993	0.33	4 R 8 F2 1	Q10 F2 0	99.87891	0.40
4 Q 7 F2 0	P 8 F2 1	42.07434	0.0	2 R10 A1 0	P12 A1 0	120.81319	0.16	2 R 9 A2 0	P11 A2 0	110.29141	-0.01
4 R 6 F2 1	P 8 F2 1	78.89180	-0.09	4 Q11 F 0	P12 F1 0	63.01591	0.17	4 R 9 F2 1	Q10 F2 0	52.55431	-0.10
2 Q 7 F2 0	P 8 F2 1	42.07452	0.18	4 Q11 E 1	P12 F1 0	62.97794	0.13	4 R 9 F2 1	P11 F2 1	110.29649	-0.44
4 Q 7 F1 0	P 8 F1 0	42.07935	-0.51	2 R10 E 0	Q11 E 0	57.74773	-0.44	4 Q10 F2 0	P11 F2 1	57.74736	-0.17
4 Q 7 F1 0	P 8 F1 0	42.07971	-0.14	2 Q11 E 0	P12 E 0	63.01588	0.14	2 R10 A2 0	Q11 A2 0	57.79542	-0.18
2 R 6 F1 0	Q 7 F1 0	36.81030	0.08	4 R10 F2 1	P12 F2 0	120.81894	-0.29	2 R10 A2 0	P12 A2 0	120.84045	-0.72
2 R 7 A2 0	P 9 A2 0	89.39360	0.04	4 R10 F2 1	Q11 F2 1	57.77109	0.10	4 R10 E 1	Q11 F 0	57.80289	0.15
4 Q 8 A1 0	P 9 A1 0	47.32922	-0.13	4 R10 F2 1	P12 F2 1	120.79247	-0.24	4 R10 E 1	Q11 F 1	57.84088	0.20
2 Q 8 A1 0	P 9 A1 0	47.32953	0.17	4 Q11 F2 1	P12 F2 1	63.02138	-0.34	4 R10 F 1	P12 E 0	120.81882	0.33
2 Q 8 A1 0	P 9 A1 0	47.32942	0.07	2 R10 F2 0	Q11 F2 1	57.74265	0.12	2 R10 F 1	Q11 F 0	57.80273	0.0
2 R 7 E 0	Q 8 E 0	42.07260	0.28	2 R10 F2 1	P12 F2 0	120.81949	0.26	2 R10 F 1	P12 E 0	120.81862	0.13
2 R 7 E 0	Q 8 E 1	42.05078	-0.40	2 Q11 F2 1	P12 F2 1	63.02193	0.21	4 R10 F2 2	Q11 F2 1	57.80057	0.46
2 Q 8 E 1	P 9 E 0	47.32019	-0.05	4 R10 F1 1	P12 F1 0	120.81926	-0.35	4 R10 F2 2	P12 F2 1	120.82195	0.12
4 R 7 F2 0	Q 8 F2 1	42.07454	0.20	2 R10 F1 0	Q11 F1 1	57.76866	-0.06	4 R10 F1 0	Q11 F 2	57.79152	0.02
2 Q 8 F2 0	P 9 F2 0	47.27831	-0.10	2 R10 F1 1	P12 F1 0	120.81941	-0.20	4 R10 F1 0	P12 F1 0	120.80075	-0.24
2 R 7 F2 0	Q 8 F2 1	42.07425	-0.09	4 R11 A2 0	Q12 A2 0	63.04503	-0.04	4 R10 F1 1	Q11 F1 2	57.81017	0.0
2 R 7 F2 0	P 9 F2 1	89.39839	-0.05	4 R11 A2 0	P13 A2 0	131.25328	0.04	4 Q11 F1 2	P12 F1 0	63.00923	-0.26
2 Q 8 F2 1	P 9 F2 1	47.32414	0.04	2 Q12 A2 0	P13 A2 0	68.20798	-0.19	2 R11 A2 0	Q12 A2 0	63.04510	0.03
4 R 7 F1 0	Q 8 F1 0	42.07945	-0.40	4 Q12 A1 0	P13 A1 0	68.13680	-0.02	2 R11 A2 0	P13 A2 0	131.25308	-0.16
4 Q 8 F1 0	P 9 F1 1	47.30467	-0.06	4 R11 E 0	Q12 E 0	63.01556	-0.18	2 Q12 A2 0	P13 A2 0	68.20798	-0.19
4 Q 8 F1 0	P 9 F1 2	47.31706	0.08	4 R11 E 0	P13 E 1	131.27652	-0.23	2 R11 F2 0	Q12 F2 2	63.02856	-0.03
2 R 7 F1 0	Q 8 F1 0	42.07933	-0.52	4 Q12 E 1	P13 E 0	68.25325	-0.40	2 R11 F2 0	P13 F2 1	131.27951	-0.11
2 R 7 F1 0	P 9 F1 2	89.39670	-0.14	4 R11 F2 1	Q12 F2 1	63.02226	0.55	2 R11 F2 1	P13 F2 2	131.27463	0.0

Tableau I (suite).

2 Q 8 F1 0	P 9 F1 2	47.31737	0.38	4 R11 F2 1	Q12 F2 1	63.02176	0.04	2 R11 F2 2	Q12 F2 1	62.98705	0.06
2 Q 8 F1 1	P 9 F1 1	47.32224	-0.03	4 R11 F2 1	P13 F2 2	131.27466	0.03	4 R11 F2 1	Q12 F2 0	63.04803	-0.20
2 Q 9 A2 0	P10 A2 0	52.49585	0.23	4 Q12 F2 1	P13 F2 1	68.21588	-0.01	2 R11 F1 0	Q12 F1 1	63.03345	0.14
4 R 8 A1 0	Q 9 A1 0	47.32959	0.23	2 Q12 F2 2	P13 F2 1	68.25095	-0.09	2 R11 F1 0	P13 F1 2	131.27258	0.29
4 R 8 A1 0	Q 9 A1 0	47.32930	-0.06	4 R11 F1 1	P13 F1 3	131.26378	0.25	2 R11 F1 1	P13 F1 3	131.26338	-0.14
4 R 8 A1 0	P10 A1 0	99.87490	-0.03	4 Q12 F1 2	P13 F1 1	68.25566	0.07	2 R12 A2 0	Q13 A2 0	68.20807	-0.10
4 Q 9 A1 0	P10 A1 0	52.54750	0.03	2 R11 F1 2	Q12 F1 1	62.94877	0.43	2 R12 A1 0	Q13 A1 0	68.13678	-0.03
2 Q 9 A1 0	P10 A1 0	52.54768	0.21	2 Q12 F1 1	P13 F1 2	68.24894	0.15	2 R12 A1 1	Q13 A1 0	68.25990	-0.34
4 Q 9 E 0	P10 F 0	52.56734	-0.01	4 R12 A2 0	Q13 A2 0	68.20815	-0.03	2 R12 A1 1	P14 A1 0	141.70738	-0.07
2 R 8 E 0	Q 9 E 0	47.29910	0.0	4 R12 A1 1	Q13 A1 0	68.25989	-0.36	2 R12 F2 0	Q13 F2 1	68.18922	-0.15
4 Q 9 F2 0	P10 F2 1	52.56203	0.33	2 Q13 A1 0	P14 A1 0	73.44746	0.26	2 R12 F2 2	P14 F2 1	141.69046	-0.01
4 Q 9 F2 0	P10 F2 1	52.56168	-0.03	4 R12 F2 1	P14 F2 0	141.70146	-0.46	2 R12 F1 1	Q13 F1 2	68.23853	-0.26
2 R 8 F2 1	P10 F2 0	99.87871	0.20	4 R12 F2 2	P14 F2 1	141.69029	-0.18	2 R12 F1 1	P14 F1 0	141.72297	-0.26
4 R 8 F1 1	P10 F1 0	99.88472	-0.34	4 R12 F1 1	Q13 F1 2	68.23853	-0.26	4 R12 F1 1	Q13 F1 1	68.19658	-0.24
4 Q 9 F1 0	P10 F1 1	52.56596	-0.06	4 K12 F1 1	Q13 F1 2	68.23848	-0.31	2 R13 A1 0	Q14 A1 0	73.44759	0.38
4 Q 9 F1 1	P10 F1 1	52.54396	-0.21	4 R12 F1 1	Q13 F1 2	68.23898	0.19	4 R13 F1 2	Q14 F1 1	73.41937	0.04
4 Q 9 F1 2	P10 F1 1	52.53198	0.06	4 K12 F1 1	P14 F1 0	141.72337	0.20	2 Q15 A1 0	P16 A1 0	83.78407	0.13
2 R 8 F1 0	Q 9 F1 1	47.30475	0.02	4 Q13 F1 2	P14 F1 0	73.48439	0.0	2 R14 F 0	Q15 E 1	78.57985	0.59
2 Q 9 F1 0	P10 F1 1	52.56624	0.21	4 Q13 F1 1	P14 F1 1	73.46109	-0.21	2 R14 F2 0	Q15 F2 2	78.54248	0.20
2 Q10 A2 0	P11 A2 0	57.79576	-0.04	2 Q13 F1 2	P14 F1 0	73.48441	0.02	4 R14 F2 2	Q15 F2 2	78.67917	-0.02
2 R 9 A1 0	Q10 A1 0	52.54755	0.07	4 Q14 A2 0	P15 A2 0	78.48278	0.07	4 R14 F1 0	Q15 F1 2	78.59258	0.49
4 R 9 F 0	Q10 F 0	52.56731	-0.04	4 R13 A1 0	Q14 A1 0	73.44736	0.15	4 R15 F2 2	Q16 F2 1	83.84352	-0.16

Tableau II. — *Les constantes du niveau de base de $^{12}\text{CD}_4$. Les valeurs sont exprimées en cm^{-1} . Les incertitudes sont notées entre parenthèses dans l'unité du dernier chiffre qui précède. Pour la première colonne l'incertitude vaut 2,5 écart-type (intervalle de confiance à 99 %). Pour la seconde colonne, les valeurs et les incertitudes sont tirées des références [9] pour β_0 et γ_0 , [11, 12] pour π_0 et [10] pour ε_0 , ρ_0 , ξ_0 .*

[The ground-state constants of $^{12}\text{CD}_4$. The values are in cm^{-1} . The uncertainties are in units of the last quoted decimal place. In the first column, errors are 2.5 standard deviations (99 % confidence intervals). In the second column, values and errors are taken from references [9] in the case of β_0 and γ_0 , from [11, 12] in the case of π_0 and from [10] in the case of ε_0 , ρ_0 , ξ_0 .]

Constantes	Présents Résultats	Valeurs Antérieures	Autres Notations
—			
Scalaire			
β_0	2,632 729(8)	2,632 64(13)	B_0
γ_0	$-2,763\,5(45) \times 10^{-5}$	$-2,74(15) \times 10^{-5}$	$-D_0$
π_0	$0,869(90) \times 10^{-9}$	$0,73 \times 10^{-9}$	H_0
Tensorielles			
ε_0	—	$-3,564\,8(2) \times 10^{-7}$	$(-\sqrt{3}/2\sqrt{7}) D_t$
ρ_0	—	$2,161\,5(48) \times 10^{-11}$	$(-\sqrt{3}/2\sqrt{7}) H_{4t}$
ξ_0	—	$-1,625\,6(23) \times 10^{-12}$	$(-1/16\sqrt{2}) H_{6t}$

sources possibles d'erreurs liées à la méthode utilisée par ces auteurs : leur détermination de B_0 et D_0 résulte indirectement d'une analyse simultanée des spectres Raman et infrarouge de la bande ν_3 ; elle implique, par nature, des corrélations importantes avec les constantes du niveau excité.

4. **Conclusion.** — Ce travail conduit à une amélioration significative de la connaissance des constantes scalaires du niveau de base de CD_4 et, en particulier, à une première détermination

expérimentale de la constante $\pi_0 = H_0$. Avec les constantes tensorielles déjà connues, il permet de calculer le niveau de base avec une précision de $0,000\ 2\ \text{cm}^{-1}$ c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celle des nombres d'ondes sur les spectres actuellement disponibles. Ces valeurs permettent un calcul précis de différences entre niveaux de base, en vue de l'étude des spectres infrarouges. Elles permettent aussi d'utiliser avec une plus grande efficacité, une méthode d'extrapolation, pour l'étude des polyades supérieures et, pour commencer, la diade ν_2 et ν_4 que nous avons obtenue.

Bibliographie

- [1] CHAMPION, J. P. et PIERRE, G., *J. Mol. Spectrosc.* **79** (1980) 255-280.
- [2] WATSON, J. K. G., *J. Mol. Spectrosc.* **40** (1971) 536-544.
- [3] OZIER, I., *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1329-1332.
- [4] CURL Jr., R. F. and OKA, T., *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 4908-4911.
- [5] TARRAGO, G., DANG-NHU, M., POUSSIGUE, G., GUELACHVILI, G. and AMIOT, C., *J. Mol. Spectrosc.* **57** (1975) 246-263.
- [6] PINKLEY, L. W., NARAHARI RAO, N., DANG-NHU, M., TARRAGO, G. and POUSSIGUE, G., *J. Mol. Spectrosc.* **63** (1976) 402-444.
- [7] OZIER, I., LEES, R. M. and GERRY, M. C. L., *Can. J. Phys.* **54** (1976) 1094-1105.
- [8] KREINER, W. A., OPFERKUCH, R., ROBIETTE, A. G. and TURNER, P. H., *J. Mol. Spectrosc.* **85** (1981) 442-448.
- [9] BRODERSEN, S., GRAY, D. L. and ROBIETTE, A. G., *Mol. Phys.* **34** (1977) 617-628.
- [10] KREINER, W. A. and ROBIETTE, A. G., *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 3713-3717.
- [11] GRAY, D. L. and ROBIETTE, A. G., *Mol. Phys.* **37** (1979) 1901-1920.
- [12] WATSON, J. K. G., *J. Mol. Spectrosc.* **74** (1979) 483-485.
- [13] MORET-BAILLY, J., *J. Mol. Spectrosc.* **15** (1965) 355-377.
- [14] VALENTIN, A., CONNES, P. et HENRY, L., *Appl. Opt.*, à paraître.
- [15] KREINER, W. A. and ROBIETTE, A. G., *Can. J. Phys.* **57** (1979) 1969-1981.
- [16] CHAMPION, J. P., *Can. J. Phys.* **55** (1977) 1802-1828.