

THÈSE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ DE BADJI MOKHTAR ANNABA

SPÉCIALITÉ

SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE PAR

**M. Mohamed Elkeurti**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ANNABA

Sujet de la thèse : Attribution, Prédiction et analyse des spectres des molécules  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$   
et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$

Soutenue le 17 décembre 2008 devant le jury composé de :

<b>MM.</b>	M. GUERIOUNE	Président	Professeur	Université d'Annaba
	S. TOUMI	Rapporteur	Professeur	Université d'Annaba
	L. COUDERT	CO-Rapporteur	C. Recherche CNRS	Université de Paris XII
	B. BOUDJEMA	Examineur	Professeur	Université de Skikda
	M. GHERS	Examineur	Professeur	Université d'Annaba
	D. BOUDJAADAR	Examineur	Maître de conférences	Université de Skikda

## Remerciements

Je souhaite remercier tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont soutenu et aidé pour mener à bien ce travail. Les différentes personnes qui m'ont entouré et que j'ai rencontrées tout au long de ma thèse. Ceux qui ont contribué à m'offrir une expérience scientifique passionnante et des contacts humains enrichissants.

Tout d'abord, je remercie Monsieur Jean-Marie Flaud, directeur du Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de son équipe et de m'avoir donné la possibilité de participer aux congrès nationaux et internationaux de spectroscopie moléculaire.

Je tiens à remercier très vivement Messieurs Laurent Coudert et Salah Toumi, mes directeurs de thèse, pour m'avoir permis de mener à bien ce travail dans les meilleurs conditions. J'ai pu apprécier ses compétences, ses conseils scientifiques, ses goûts pour le travail d'équipe et ses enthousiasmes. Ils ont encouragés ma participation aux manifestations scientifiques pour me permettre d'apprendre à communiquer et d'établir des collaborations fructueuses. Grâce à ses disponibilités, à ses multiples attentions, à ses nombreux conseils, tant sur le plan scientifique qu'humain, et à l'aide précieuse en informatique de Monsieur Laurent Coudert, j'ai pu mener à bien mon apprentissage dans le domaine de la recherche. Grâce à eux j'ai pu également développer mes compétences en spectroscopie moléculaire et découvrir le travail passionnant et enrichissant que peut être la science. Je lui adresse toute ma gratitude et je le remercie très sincèrement pour sa confiance.

Je tiens à adresser aussi mes sincères remerciements à Monsieur Johannes Orphal, professeur à l'université Paris 12, pour ses précieux conseils et pour avoir enregistré les données expérimentales de grande qualité indispensables à la partie de ce travail concernant l'ammoniac isotopique. Mes remerciements vont également à Monsieur Carlos Fellows, professeur à l'université de Nitéroï (Brésil), pour sa participation à l'enregistrement des spectres. Je remercie aussi Monsieur Georges Wlodarczyk, professeur à l'université de Lille, d'avoir bien voulu se charger de l'enregistrement des données microondes également relatives à l'ammoniac isotopique.

Je remercie vivement Monsieur Mohamed Guerioune, professeur à l'université d'Annaba, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de présider mon jury. Mes vifs remerciements vont à Messieurs Bouzid Boudjema Professeur à l'université de Skikda, Mokhtar Ghers Professeur à l'université d'Annaba et Djamel Boudjaadar Maître de conférences à l'université de Skikda qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Pour leur soutien, je remercie tous les membres du LISA, et plus particulièrement les membres de l'équipe de spectroscopie, qui ont toujours été présents.

En marge de ce travail, je souhaite remercier Monsieur Ouardi Okkacha, professeur à l'université de Saïda, pour avoir contribué à ma formation, m'avoir initié à la spectroscopie moléculaire et pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe de recherche du laboratoire d'études physico-chimique de l'université de Saïda. Je le remercie également de m'avoir suggéré de participer au programme de formation des maîtres du ministère de l'éducation.

Enfin, je remercie mes parents, mon épouse, mes deux fils et tous les membres de ma famille, qui m'ont soutenu au cours de cette thèse et tout au long de mes études. Leur présence si chaleureuse et l'intérêt témoigné à mon égard m'ont été d'un grand secours. Je termine en remerciant tous mes amis.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>10</b>
<b>1 Le hamiltonien moléculaire</b>	<b>13</b>
1.1 Le hamiltonien de vibration-rotation . . . . .	13
1.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	14
1.1.2 Élimination de la translation et angles d'Euler . . . . .	14
1.2 Le hamiltonien d'une molécule non-rigide . . . . .	15
<b>2 Les molécules <math>^{15}\text{NH}_2\text{D}</math> et <math>^{15}\text{ND}_2\text{H}</math></b>	<b>21</b>
2.1 Hamiltonien exact et niveaux d'énergie . . . . .	21
2.1.1 Configuration de référence moléculaire . . . . .	22
2.1.2 Choix du système d'axe . . . . .	23
2.1.3 Niveaux d'énergie d'inversion . . . . .	25
2.1.4 Niveaux d'énergie de rotation-inversion . . . . .	28
2.2 Propriétés de symétrie de $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ et $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . . . . .	37
2.3 Règles de sélection . . . . .	40
2.3.1 Règles de sélection avec le groupe de symétrie . . . . .	41
2.3.2 Règles de sélection de rotation-inversion . . . . .	42
2.4 Hamiltonien utilisé pour l'analyse . . . . .	44
<b>3 Dispositifs expérimentaux et informatiques</b>	<b>45</b>
3.1 Spectroscopie par transformée de Fourier . . . . .	45
3.1.1 L'interféromètre de Michelson . . . . .	45
3.1.2 Spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS 120 . . . . .	46
3.2 Outil informatiques utilisés pour l'analyse des spectres . . . . .	48
<b>4 État fondamental de <math>^{15}\text{NH}_2\text{D}</math> et <math>^{15}\text{ND}_2\text{H}</math></b>	<b>49</b>
4.1 Travaux antérieurs . . . . .	49
4.2 Spectres infrarouge lointain et microonde . . . . .	50
4.2.1 Spectres d'absorption infrarouge lointain . . . . .	50
4.2.2 Spectres microondes expérimentaux . . . . .	50
4.3 Analyse des spectres . . . . .	51
4.3.1 Attribution des spectres . . . . .	52

4.3.2	Analyse des nombres d'onde et des fréquences . . . . .	52
4.3.3	Compilation de la base de données . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Analyse de la bande <math>\nu_2</math> de <math>^{15}\text{NH}_2\text{D}</math> et <math>^{15}\text{ND}_2\text{H}</math></b>	<b>69</b>
5.1	Les niveaux et les transitions mis en jeu . . . . .	69
5.2	Spectres expérimentaux infrarouges . . . . .	70
5.3	Attribution de la bande $\nu_2$ . . . . .	71
5.4	Analyse des nombres d'onde . . . . .	72
	<b>Conclusion</b>	<b>91</b>

# Liste des tableaux

Table 2.1	.....	33
Table 2.2	.....	37
Table 2.3	.....	38
Table 2.4	.....	39
Table 2.5	.....	40
Table 4.1	.....	53
Table 4.2	.....	55
Table 4.3	.....	55
Table 4.4	.....	60
Table 4.5	.....	60
Table 4.6	.....	66
Table 5.1	.....	70
Table 5.2	.....	73
Table 5.3	.....	85
Table 5.4	.....	90





# Liste des figures

Figure 2.1 . . . . .	22
Figure 2.2 . . . . .	24
Figure 2.3 . . . . .	25
Figure 2.4 . . . . .	26
Figure 2.5 . . . . .	27
Figure 2.6 . . . . .	28
Figure 2.7 . . . . .	29
Figure 2.8 . . . . .	30
Figure 2.9 . . . . .	31
Figure 3.1 . . . . .	46
Figure 3.2 . . . . .	47
Figure 4.1 . . . . .	51
Figure 4.2 . . . . .	65
Figure 4.3 . . . . .	68
Figure 5.1 . . . . .	71
Figure 5.2 . . . . .	89

## Introduction

Dans cette thèse les spectres haute résolution de vibration-inversion-rotation des molécules  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  ont été étudiés. Dans les deux cas il s'agit de molécules non-rigides et ces deux espèces nous permettent d'aborder les mouvements de grande amplitude : l'inversion. Ces molécules sont de plus d'un intérêt primordial pour l'astrophysique.

Toutes les variétés isotopiques de l'ammoniac avec de l'azote  $^{14}\text{N}$  et du deutérium,  $^{14}\text{NH}_3$ ,  $^{14}\text{ND}_2\text{H}$ ,  $^{14}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{14}\text{ND}_3$ , et la variété isotopique  $^{15}\text{NH}_3$  ont été détectées dans le milieu interstellaire [1–4]. Cette dernière a également été détectée dans plusieurs comètes et ceci a permis de connaître le rapport  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ . Dans la comète 9P/Tempel 1, Despois *et al.* [5] et Meech *et al.* [6] ont montré qu'il était de l'ordre de 140. Dans les comètes C/1995 O1 (Hale-Bopp) et C/2000 WM1 (LINEAR), Arpigny *et al.* [7] ont trouvé une valeur pratiquement identique. Ces valeurs sont à comparer à la valeur terrestre qui est de l'ordre de 272. Compte tenu de l'enrichissement en deutérium observé dans le milieu interstellaire [8], on peut espérer détecter les deux variétés partiellement deutérées  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  dans ce milieu et peut-être dans les comètes.

Il est donc primordial de bien connaître leurs spectres microonde, infrarouge et infrarouge lointain afin de pouvoir, le cas échéant, les détecter grâce à des mesures optiques à distance. Encore faut-il avoir à sa disposition une base de données à usage spectroscopique pour ces molécules.

Telle a été la motivation du travail effectué sur  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . C'est sur l'état de base et la bande fondamentale  $\nu_2$  que nous avons fait porter notre effort. Les spectres dont nous avons disposé sont des spectres d'absorption, résolu rotationnellement, enregistrés sous haute résolution. L'étude de ces molécules a débuté par l'attribution des transitions d'inversion-rotation puis des transitions de la bande  $\nu_2$ . Elle s'est poursuivie par une analyse des nombres d'onde et des fréquences de ces transitions ayant pour objet la détermination des constantes spectroscopiques. Ces constantes sont indispensables pour calculer les positions des transitions, qu'elles aient été observées ou non. Notre étude spectroscopique de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  s'est achevée par le calcul des intensités des transitions pour une large

plage de nombres quantiques rotationnels. Grâce à ce calcul et grâce aux résultats de l'analyse en position, nous avons généré une liste synthétique de raies comprenant la fréquence et l'intensité de toutes les transitions comprises entre 0 et  $100\text{ cm}^{-1}$ .

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à la dérivation du hamiltonien moléculaire. On s'intéressera tout particulièrement au hamiltonien d'une molécule non-rigide, présentant un mouvement de grand amplitude. Dans le deuxième chapitre nous présentons l'approche théorique décrivant le mouvement d'inversion des molécules  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  de l'ammoniac. Le Chapitre trois sera consacré à une brève description de la technique de base de la spectroscopie par transformée de Fourier et les dispositifs informatiques utilisés dans cette thèse. Le Chapitre 4 concerne l'analyse des spectres infrarouge lointain et microonde dans l'état fondamental et le Chapitre 5 l'analyse des spectres infrarouges de la bande  $\nu_2$ .



# Chapitre 1

## Le hamiltonien moléculaire

Les noyaux et les électrons des atomes constituant une molécule stable sont liés par des forces d'origine électromagnétique. Si on néglige la vitesse des particules devant celle de la lumière, on peut utiliser l'approximation non relativiste pour l'évaluation des forces d'interaction qui, en l'absence de champ extérieur, se réduisent alors à des forces de Coulomb. Dans ces conditions l'interaction entre les particules dérive d'un potentiel qui ne dépend que des positions des particules.

La résolution de l'équation aux valeurs propres du hamiltonien du système fournit les valeurs possibles de l'énergie de la molécule. Cependant la complexité du problème, même avec l'aide de l'approximation ci-dessus, nécessite l'utilisation d'autres méthodes simplificatrices qui permettent de se ramener à des problèmes plus faciles à résoudre. Dans ce chapitre on fera appel à de telles méthodes pour obtenir le hamiltonien moléculaire. Ces résultats seront appliqués à la dérivation d'un hamiltonien simplifié correspondant au cas d'une molécule non-rigide présentant les degrés de liberté correspondant à un mouvement de grande amplitude et à la rotation globale.

### 1.1 Le hamiltonien de vibration-rotation

En tout premier lieu, afin de simplifier la recherche des valeurs propres du hamiltonien du système, on fait appel à l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de nous affranchir du mouvement des électrons. On choisit ensuite le repère dans lequel on écrit le hamiltonien de la molécule de façon à supprimer dès le départ l'énergie de translation globale. Pour ce faire on prend comme référentiel de travail un référentiel lié à la molécule dont l'origine coïncide avec le centre de masse de la molécule.

### 1.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [9, 10] consiste à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en raison de la petitesse du rapport de la masse de l'électron à celle du proton, approximativement 1/1836. Pour cela on suppose résolu le problème du mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes. C'est à dire que l'on suppose connues les valeurs propres du hamiltonien électronique :

$$H_e = \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_e} + U(\mathbf{r}_j, \mathbf{R}_i) \quad (1.1)$$

où  $m_e$  représente la masse de l'électron, les indices  $i$  et  $j$  correspondent respectivement aux noyaux et aux électrons ;  $U(\mathbf{r}_j, \mathbf{R}_i)$  est l'énergie potentielle Coulombienne contenant le potentiel de répulsion des noyaux ; les quantités  $\mathbf{R}_i$  et  $\mathbf{r}_j$  sont respectivement les vecteurs position des noyaux et des électrons dans le repère fixe  $OXYZ$ , lié au laboratoire et la quantité  $\mathbf{p}_j$  est le moment cinétique de l'électron  $j$ . Le hamiltonien de l'Eq. (1.1) a des états propres  $\Psi_e(\mathbf{r}_j, \mathbf{R}_i)$  et des valeurs propres  $E_e(\mathbf{R}_i)$  qui dépendent de façon paramétrique des coordonnées nucléaires :

$$H_e \Psi_e(\mathbf{r}_j, \mathbf{R}_i) = E_e(\mathbf{R}_i) \Psi_e(\mathbf{r}_j, \mathbf{R}_i) \quad (1.2)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à décrire le mouvement de vibration et de rotation de la molécule par un hamiltonien dit de vibration rotation,  $H_{vr}$ , dont l'énergie potentielle  $V(\mathbf{R}_i)$  est la valeur propre du hamiltonien électronique  $E_e(\mathbf{R}_i)$ . Le hamiltonien du mouvement des noyaux prend la forme suivante :

$$H_{vr} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{R}_i) \quad (1.3)$$

où  $N$  est le nombre de noyaux,  $m_i$  est la masse du noyau  $i$  et  $\mathbf{P}_i$  est son moment cinétique.

### 1.1.2 Élimination de la translation et angles d'Euler

Afin de supprimer la contribution à l'énergie cinétique provenant du mouvement de translation globale de la molécule, on choisit un repère mobile  $O'xyz$ , lié à la molécule, dont l'origine coïncide avec le centre de masse de la molécule et dont l'orientation par rapport aux axes  $XYZ$  du laboratoire est donnée par les angles d'Euler  $\chi$ ,  $\theta$  et  $\phi$ . L'équation

permettant de relier les coordonnées  $\mathbf{R}_i$  dans le repère lié au laboratoire  $OXYZ$  à celles  $\mathbf{r}_i$  dans le repère lié à la molécules est la suivante :

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{O'} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \mathbf{r}_i \quad (1.4)$$

où  $\mathbf{R}_{O'}$  représente les coordonnées du centre de masse de la molécule dans le repère  $OXYZ$  et  $S^{-1}$  est une matrice unitaire  $3 \times 3$  dont l'expression en fonction des angles d'Euler est la suivante :

$$S^{-1}(\chi, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} +c\chi c\theta c\phi - s\chi s\phi & -s\chi c\theta c\phi - c\chi s\phi & +s\theta c\phi \\ +c\chi c\theta s\phi + s\chi c\phi & -s\chi c\theta s\phi + c\chi c\phi & +s\theta s\phi \\ -c\chi s\theta & +s\chi s\theta & +c\theta \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

où  $c\chi = \cos \chi$  et  $s\chi = \sin \chi$ , etc. Il est important de noter que dans le cas d'une molécule isolée, l'énergie potentielle ne dépend ni de  $\mathbf{R}_{O'}$  ni des trois angles d'Euler mais seulement des coordonnées  $\mathbf{r}_i$ . On l'écrira désormais  $V(\mathbf{r}_i)$ .

## 1.2 Le hamiltonien d'une molécule non-rigide

Une molécule non-rigide est une molécule dont certains des atomes effectuent des mouvements dont l'amplitude n'est pas petite par rapport aux distances interatomiques. On dit qu'elle présente un ou des mouvements de grande amplitude. Dans le cas des deux variétés partiellement deutérées de l'ammoniac étudiées dans cette thèse,  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , il s'agit de l'inversion. Dans le cas de la molécule d'acétaldéhyde partiellement deutérée,  $\text{CH}_3\text{COD}$ , on a affaire à de la rotation interne ou torsion. Dans les deux cas il n'y a qu'un seul mouvement de grande amplitude. Dans ce paragraphe notre propos est d'obtenir le hamiltonien d'une molécule non-rigide ne présentant comme degré de liberté interne que celui correspondant au mouvement de grande amplitude. Il sera décrit par la coordonnée  $q$ .

Les molécules non-rigides comme celles étudiées dans cette thèse ne peuvent pas être traité théoriquement en utilisant l'approximation harmonique [11]. Ceci provient du fait que la fonction énergie potentielle associée au mouvement de grande amplitude ne peut être reproduite par un développement polynômial. On est amené à utiliser d'autres approches pour calculer leurs niveaux d'énergie.

En 1970, Hougen, Bunker et Johns [12] ont développé une nouvelle approche pour

les molécules triatomiques non-rigides dans laquelle le mouvement de grand amplitude est séparé de la partie vibrationnelle du hamiltonien en faisant appel à une configuration mobile, dite de référence. Avec cette approche seuls les degrés de liberté correspondant aux petits mouvements, c'est à dire à la vibration, sont traités de façon harmonique. A l'instar de Hougen, Bunker et Johns [12], on définit une configuration de référence à l'aide des vecteurs  $\mathbf{a}_i(q)$ , avec  $1 \leq i \leq N$ , qui représentent le mouvement des noyaux au cours du mouvement de grande amplitude dans le repère lié à la molécule. Les coordonnées des atomes dans le repère lié au laboratoire sont alors données par une équation qui s'obtient à partir de l'Eq. (1.4) et qui prend la forme :

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{O'} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot [\mathbf{a}_i(q) + \mathbf{d}_i] \quad (1.6)$$

Dans cette équation  $\mathbf{d}_i$  représente les petits mouvements de l'atome  $i$  autour de la configuration de référence dans le repère lié à la molécule. Afin de déterminer le Lagrangien de la molécule on doit tout d'abord calculer l'énergie cinétique [13] dans le repère lié au laboratoire :

$$2T = \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 \quad (1.7)$$

Comme le montre cette équation, il faut calculer d'abord la vitesse d'un atome dans le repère lié au laboratoire  $\dot{\mathbf{R}}_i$  à l'aide de l'Eq. (1.6). Ce calcul nécessite le calcul de la dérivé par rapport au temps de  $S^{-1}(\chi, \theta, \phi)$ . On peut montrer que celle-ci est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} S^{-1}(\chi, \theta, \phi)_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} S^{-1}(\chi, \theta, \phi)_{\alpha\gamma} \varepsilon_{\gamma\delta\beta} \omega_\delta \quad (1.8)$$

où  $\alpha = X, Y, Z$  correspond aux coordonnées dans le repère du laboratoire ;  $\beta, \gamma, \delta = x, y, z$  correspondent aux coordonnées dans le repère mobile ;  $\varepsilon_{\gamma\delta\beta}$  est le tenseur antisymétrique et  $\omega$  est le vecteur vitesse angulaire de rotation de la molécule. Ses coordonnées dans le repère lié à la molécule s'expriment [11] en fonction des dérivés des angles d'Euler par rapport au temps :

$$\begin{cases} \omega_x = s\chi \dot{\theta} - s\theta c\chi \dot{\phi} \\ \omega_y = c\chi \dot{\theta} + s\theta s\chi \dot{\phi} \\ \omega_z = c\theta \dot{\phi} + \dot{\chi} \end{cases} \quad (1.9)$$

Compte tenu du fait que

$$\dot{\mathbf{a}}_i(q) = \frac{\partial \mathbf{a}_i(q)}{\partial q} \dot{q} \quad (1.10)$$



l'Eq. (1.8) montre que la vitesse de l'atome  $i$  dans le repère lié au laboratoire est donnée par :

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \dot{\mathbf{R}}_{O'} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \left[ \omega \wedge \mathbf{a}_i(q) + \frac{\partial \mathbf{a}_i(q)}{\partial q} \dot{q} + \dot{\mathbf{d}}_i \right] \quad (1.11)$$

Cette équation montre que la vitesse s'exprime en fonction de  $\dot{\mathbf{R}}_{O'}$ , du vecteur vitesse angulaire de rotation  $\omega$ , de  $\dot{q}$  et des  $\dot{\mathbf{d}}_i$ . Dans la suite, le premier terme de cette équation ne sera pas pris en compte, car il correspond à la translation globale de la molécule. Le dernier terme de l'Eq. (1.11), en  $\dot{\mathbf{d}}_i$ , ne sera également pas considéré, car il correspond aux modes vibrationnels usuels non considérés dans ce paragraphe. L'énergie cinétique donnée à l'Eq. (1.7) va donc s'exprimer à l'aide de  $\omega$  et de  $\dot{q}$  seulement. En accord avec Wilson *et al.* [11] et Bunker [14], on l'exprime à l'aide du tenseur d'inertie généralisé  $\mathbf{I}$  de la façon suivante :

$$2T = \omega^\dagger \mathbf{I} \omega \quad (1.12)$$

où  $\omega$  et  $\omega^\dagger$  sont respectivement les vecteurs colonne et ligne suivants :

$$\omega = \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \\ \dot{q} \end{pmatrix} \quad \omega^\dagger = (\omega_x, \omega_y, \omega_z, \dot{q}) \quad (1.13)$$

et où  $\mathbf{I}$  est le tenseur d'inertie généralisé correspondant à la matrice  $4 \times 4$  symétrique suivante :

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} & I_{xq} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} & I_{yq} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} & I_{zq} \\ I_{xq} & I_{yq} & I_{zq} & I_{qq} \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

Dans cette équation,  $I_{\alpha\beta}$ , avec  $\alpha, \beta = x, y, z$ , représente les composantes du tenseur d'inertie habituel de la molécule, défini par :

$$I_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i \left[ \mathbf{a}_i(q)^2 \delta_{\alpha\beta} - a_{i\alpha}(q) a_{i\beta}(q) \right] \quad (1.15)$$

où  $\delta_{\alpha\beta}$  est le symbole de Kronecker. Dans l'Eq. (1.14), les trois composantes  $I_{xq}$ ,  $I_{yq}$  et  $I_{zq}$  sont reliées à  $\mathbf{L}(q)$ , le moment angulaire généré par le mouvement de grande amplitude

dans le repère lié à la molécule, par la relation suivante :

$$\mathbf{L}(q) = \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{a}_i(q) \wedge \dot{\mathbf{a}}_i(q) = \dot{q} \begin{pmatrix} I_{xq} \\ I_{yq} \\ I_{zq} \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

Enfin la composante diagonale  $I_{qq}$  du tenseur d'inertie généralisé de l'Eq. (1.14) s'écrit :

$$I_{qq} = \sum_{i=1}^N m_i \left[ \frac{\partial \mathbf{a}_i(q)}{\partial q} \right]^2 \quad (1.17)$$

L'Equation (1.12) permet d'obtenir simplement le Lagrangien [13] par :

$$L = T - V(q) = \frac{1}{2} \omega^\dagger \mathbf{I} \omega - V(q) \quad (1.18)$$

où  $V(q)$  représente l'énergie potentielle de la molécule.

Grâce à l'Eq. (1.18) on peut obtenir facilement la fonction de Hamilton ou hamiltonien [15] de la molécule. Celui-ci s'exprime à l'aide des moments conjugués. Dans le cas présent ils sont au nombre de quatre. Le vecteur colonne  $\mathbf{P}$  contenant les quatre moments conjugués s'écrit :

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \\ P_q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial L}{\partial \omega_x} \\ \frac{\partial L}{\partial \omega_y} \\ \frac{\partial L}{\partial \omega_z} \\ \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \end{pmatrix} = \mathbf{I} \omega \quad (1.19)$$

où  $J_x$ ,  $J_y$  et  $J_z$  sont les moments conjugués de  $\omega_x$ ,  $\omega_y$  et  $\omega_z$  et correspondent aux composantes du moment angulaire rotationnel dans le repère lié à la molécule et où  $P_q$  est le moment conjugué à la coordonnée  $q$  associée au mouvement de grande amplitude. On peut facilement montrer que le hamiltonien classique s'écrit sous la forme suivante :

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{P}^\dagger \mu \mathbf{P} + V(q) \quad (1.20)$$

où le tenseur  $\mu$  est l'inverse du tenseur généralisé  $\mathbf{I}$  de l'Eq. (1.14).

Le passage du hamiltonien classique de l'Eq. (1.20) au hamiltonien quantique s'effectue en utilisant la formule de Podolsky [16]. Le hamiltonien quantique s'écrit :

$$H = \frac{1}{2} |\mu|^{\frac{1}{4}} \mathbf{P}^\dagger |\mu|^{-\frac{1}{2}} \mu \mathbf{P} |\mu|^{\frac{1}{4}} + V(q) \quad (1.21)$$

où  $|\mu|$  est le déterminant du  $\mu$ . Dans cette équation les moments conjugués sont des opérateurs agissant sur la fonction d'onde [11]. Le moment conjugué à la coordonnée  $q$  est le suivant :

$$P_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} \quad (1.22)$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck  $h$ , divisée par  $2\pi$ . Tandis que les moment conjugués à  $\omega_x$ ,  $\omega_y$  et  $\omega_z$  sont les opérateurs quantiques habituels  $J_x$ ,  $J_y$  et  $J_z$  correspondant aux composantes dans le repère lié à la molécule du moment angulaire rotationnel. Leur expression est donnée aux Eqs. (7-144)–(7-146) du livre de Bunker [14]. Ils satisfont aux règles de commutation anormales [14] :

$$[J_x, J_y] = -i\hbar J_z \quad [J_y, J_z] = -i\hbar J_x \quad [J_z, J_x] = -i\hbar J_y \quad (1.23)$$

L'utilisation du hamiltonien donné à l'Eq. (1.21) nécessite [11] l'emploi de l'élément de volume  $\sin\theta d\theta d\phi d\chi dq$  lors du calcul d'intégrale mettant en jeux des fonctions d'ondes.

Dans la suite de cette thèse, les énergies seront exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ , les distances en ångström et les masses en unité de masse atomique. Nous n'utiliserons de plus que des coordonnées  $q$  de type angulaire et des moments conjugués sans dimension. C'est à dire que nous écrirons la composantes du moment angulaire rotationnel  $J_z$  comme  $-i\partial/\partial\chi$  tandis que le moment conjugué de l'Eq. (1.22) devient  $-i\partial/\partial q$ . Dans ces conditions, il convient de transformer le hamiltonien de l'Eq. (1.21) en multipliant chaque composante de  $\mu$  par un facteur égale à  $5.055 \times 10^5/29979.2458$  et d'enlever le facteur  $\frac{1}{2}$ .



# Chapitre 2

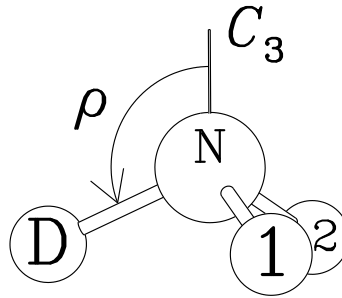
## Les molécules $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ et $^{15}\text{ND}_2\text{H}$

Comme la variété normale, toutes les variétés isotopiques de l'ammoniac présentent de l'inversion. Historiquement, c'est sur la variété normale qu'a eu lieu la première vérification expérimentale de l'effet tunnel prédit par la mécanique quantique. En effet, les spectres de l'ammoniac sont très affectés par ce mouvement de grande amplitude. Celui-ci peut être décrit comme un mouvement de type parapluie et permet à la molécule de passer d'une de ses configurations pyramidales d'équilibre à l'autre, en franchissant une barrière de potentiel haute d'environ  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Les effets de l'inversion ont été mis en évidence pour la première fois par Dennison et ses collaborateurs [17,18] dans le spectre infrarouge de la variété normale.

Ci-dessous, les résultats du chapitre précédent sont utilisés pour obtenir le hamiltonien de rotation-inversion des molécules  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . On s'attachera à comprendre l'origine du couplage rotation-inversion et la façon d'en tenir compte. Un hamiltonien effectif permettant de calculer les niveaux d'énergie de rotation-inversion sera ensuite déduit. Le groupe de symétrie à utiliser compte tenu de l'inversion sera également décrit ainsi que les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques. Enfin on montrera comment incorporer les effets de la distorsion centrifuge afin de construire le hamiltonien effectif qui sera utilisé pour l'analyse des spectres haute-résolution.

### 2.1 Hamiltonien exact et niveaux d'énergie

Un hamiltonien exact décrivant l'inversion de l'ammoniac est obtenu en mettant en œuvre une approche similaire à celle de Spirko et de ses collaborateurs [19,20] développée pour la variété normale et les variétés partiellement deutérées. Cette approche est basée



**Figure 2.1** : Dans le cas de  $\text{NH}_2\text{D}$ , la coordonnée d'inversion est l'angle  $\rho$  entre la liaisons ND et l'axe  $C_3$ . Dans le cas de  $\text{ND}_2\text{H}$ ,  $\rho$  est l'angle entre la liaisons NH et ce pseudo axe de symétrie.

sur le modèle théoriques de Hougen *et al.* [12], utilisé au Paragraphe 1.2.

### 2.1.1 Configuration de référence moléculaire

A l'instar de Danielis *et al.* [20], dans le cas de  $\text{NH}_2\text{D}$  on définit une configuration de référence et une coordonnée d'inversion en supposant que la molécule conserve son axe de symétrie d'ordre 3. Cet axe sera désigné sous le nom de  $C_3$  ou de pseudo axe de symétrie. Comme le montre la Figure 2.1, la coordonnée décrivant l'inversion est l'angle  $\rho$  entre la liaison ND et ce pseudo axe de symétrie. On a donc  $0 \leq \rho \leq \pi$ . En accord avec Danielis *et al.* [20], on suppose que les angles entre cet axe et les liaisons  $\text{NH}_1$  et  $\text{NH}_2$  sont identiques et égaux à  $\rho$ . De même les trois angles de valence  $\angle\text{H}_1\text{ND}$ ,  $\angle\text{DNH}_2$  et  $\angle\text{H}_2\text{NH}_1$  sont supposés égaux. Si  $\alpha$  est l'un de ces angles, la relation suivante est satisfaite :

$$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \rho = \sin \frac{\alpha}{2} \quad (2.1)$$

Quand  $\rho = \pi/2$ , pour une configuration de référence plane, cette équation montre que les trois angles de valence valent  $2\pi/3$ . Toujours en accord avec Danielis *et al.* [20], les longueurs des liaisons  $\text{NH}_1$ ,  $\text{NH}_2$  et ND sont supposées indépendantes de  $\rho$  et prises égales à  $r_0$ .

Le repère lié à la molécule  $O'xyz$  est attaché à la molécule en plaçant le pseudo axe de symétrie de façon à ce qu'il fasse un angle  $\epsilon(\rho)$  avec l'axe  $O'z$ , comme le montre la Figure 2.2. Le plan de symétrie de la molécule reste confondu avec le plan  $xz$ . Dans le cas

de  $\text{NH}_2\text{D}$ , les coordonnées des deux atomes d'hydrogène sont alors données par :

$$\begin{cases} a_{1x} = a_{2x} = \left(\frac{3m_D + m_N}{2m}\right) r_0 \sin \rho \cos \epsilon + \left(\frac{m_N}{m}\right) r_0 \cos \rho \sin \epsilon \\ a_{1y} = -a_{2y} = -\frac{\sqrt{3}}{2} r_0 \sin \rho \\ a_{1z} = a_{2z} = -\left(\frac{3m_D + m_N}{2m}\right) r_0 \sin \rho \sin \epsilon + \left(\frac{m_N}{m}\right) r_0 \cos \rho \cos \epsilon \end{cases} \quad (2.2)$$

Les coordonnées de l'atome de deutérium sont :

$$\begin{cases} a_{Dx} = -\left(\frac{3m_H + m_N}{m}\right) r_0 \sin \rho \cos \epsilon + \left(\frac{m_N}{m}\right) r_0 \cos \rho \sin \epsilon \\ a_{Dy} = 0 \\ a_{Dz} = \left(\frac{3m_H + m_N}{m}\right) r_0 \sin \rho \sin \epsilon + \left(\frac{m_N}{m}\right) r_0 \cos \rho \cos \epsilon \end{cases} \quad (2.3)$$

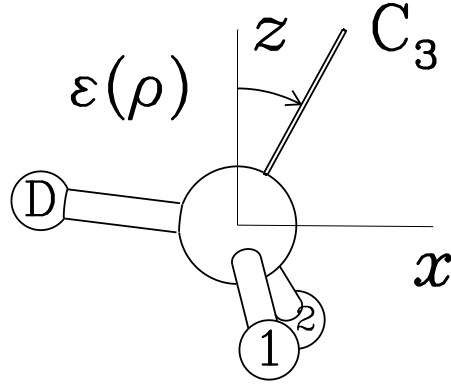
Enfin, celles de l'atome d'azote s'écrivent :

$$\begin{cases} a_{Nx} = -\left(\frac{m_H - m_D}{m}\right) r_0 \sin \rho \cos \epsilon - \left(\frac{2m_H + m_D}{m}\right) r_0 \cos \rho \sin \epsilon \\ a_{Ny} = 0 \\ a_{Nz} = \left(\frac{m_H - m_D}{m}\right) r_0 \sin \rho \sin \epsilon - \left(\frac{2m_H + m_D}{m}\right) r_0 \cos \rho \cos \epsilon \end{cases} \quad (2.4)$$

Dans ces équations,  $m_H$ ,  $m_N$  et  $m_D$  sont les masses des atomes H, N et D, respectivement, et  $m = 2m_H + m_D + m_N$  est la masse totale de la molécule. Comme le confirment les Eqs. (2.2), (2.3) et (2.4), le repère  $O'xyz$ , est le repère du centre de masse.

### 2.1.2 Choix du système d'axe

Le hamiltonien exact correspondant au modèle décrit ci-dessus s'obtient en principe grâce aux Eqs. (1.20) et (1.21). En choisissant la fonction  $\epsilon(\rho)$  on peut changer qualitativement la forme de cet hamiltonien. Deux choix ont été retenus. Le premier choix consiste à prendre  $\epsilon(\rho)$  de façon à ce que le repère  $O'xyz$  soit le système principal d'inertie. Ce choix sera désigné ci-dessous sous le nom de PAM (principal axis system). Le second choix vise à minimiser les couplages inversion-rotation. Il sera désigné sous le nom de IAM (internal axis method). Indépendamment du choix de  $\epsilon(\rho)$  et en raison du plan de symétrie de la



**Figure 2.2** : La façon dont le système d'axes mobiles  $O'xyz$  est attaché à la molécule  $\text{NH}_2\text{D}$ .  $\epsilon(\rho)$  est l'angle entre l'axe  $z$  et le pseudon axe de symétrie d'ordre 3,  $C_3$ .

molécule, on peut déjà montrer que quatre composantes du tenseur d'inertie généralisé de l'Eq. (1.14) sont identiquement nulles. Ce sont  $I_{xy}(\rho)$ ,  $I_{yz}(\rho)$ ,  $I_{x\rho}(\rho)$  et  $I_{z\rho}(\rho)$ .

### Choix PAM

Le choix PAM de  $\epsilon(\rho)$  permet d'avoir en plus une composante  $I_{xz}(\rho)$  identiquement nulle. La forme analytique de la fonction  $\epsilon(\rho)$  est alors donnée par :

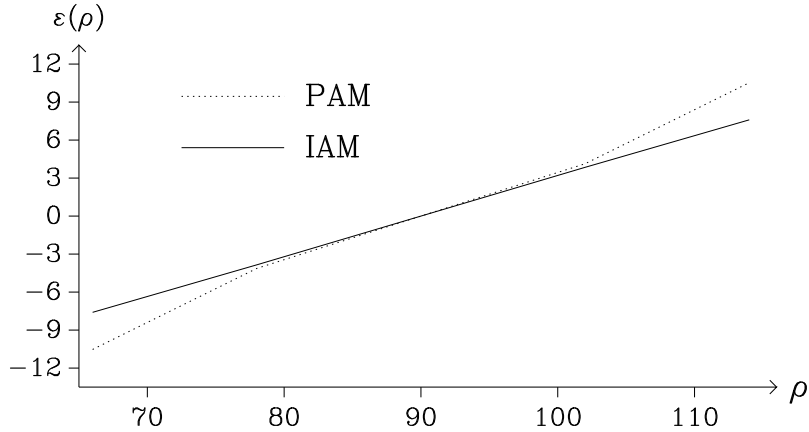
$$\epsilon(\rho) = \frac{1}{2} \arctan \left[ \frac{2u_1 \tan \rho}{u_2 - (u_2 + u_3) \tan^2 \rho} \right] \quad (2.5)$$

où  $u_1 = m_N(m_D - m_H)$ ,  $u_2 = m_N(2m_H + m_D)$  et  $u_3 = \frac{3}{2}m_N(3m_D - m_N)$ . Les variations de cette fonction sont données à la Figure. 2.3. Avec le choix PAM, seules cinq composantes de l'inverse du tenseur d'inertie généralisé  $\mu$  seront non nulles. Ce sont  $\mu_{xx}$ ,  $\mu_{yy}$ ,  $\mu_{zz}$ ,  $\mu_{y\rho}$  et  $\mu_{\rho\rho}$ . La Figure 2.4 donne les variations des quatre premières composantes.

### Choix IAM

Le choix IAM de  $\epsilon(\rho)$  permet d'avoir une composante  $I_{y\rho}(\rho)$  identiquement nulle. Comme le montre l'Eq. (1.16), le moment angulaire vibrationnel généré par le mouvement de grande amplitude d'inversion est alors nul. La forme analytique de la fonction  $\epsilon(\rho)$  s'obtient en résolvant l'équation différentielle donnée à l'Eq. (5) de Danielis *et al.* [20]. La





**Figure 2.3 :** Les variations de la fonction  $\epsilon(\rho)$  pour les choix PAM et IAM, explicités au Paragraphe 2.1.2, dans le cas de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . La fonction  $\epsilon(\rho)$  et l'angle  $\rho$  sont en degrés. On pourra remarquer que l'on a  $\epsilon(\pi - \rho) = -\epsilon(\rho)$  pour les deux choix.

fonction  $\epsilon(\rho)$  est alors donnée par :

$$\epsilon(\rho) = \frac{u_1}{\sqrt{u_2(u_2 + u_3)}} \left( \arctan \left[ \sqrt{\frac{u_2 + u_3}{u_2}} \tan \rho \right] - \frac{\pi}{2} \right) \quad (2.6)$$

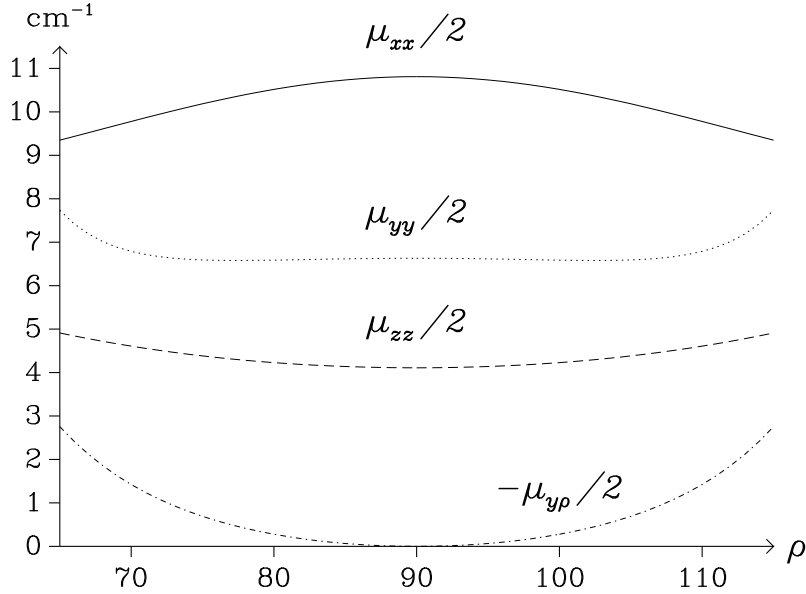
où  $u_1$ ,  $u_2$  et  $u_3$  ont été définis pour l'Eq. (2.5). Les variations de cette fonction sont données à la Figure 2.3. Avec le choix IAM, seules cinq composantes de l'inverse du tenseur d'inertie généralisé  $\mu$  seront non nulles. Ce sont  $\mu_{xx}$ ,  $\mu_{yy}$ ,  $\mu_{zz}$ ,  $\mu_{xz}$  et  $\mu_{\rho\rho}$ . La Figure 2.5 donne les variations des quatre premières composantes.

### 2.1.3 Niveaux d'énergie d'inversion

#### Hamiltonien d'inversion

Toutes les variétés isotopiques de l'ammoniac possèdent deux configurations d'équilibre isoénergétiques comme celles représentée en Figure 2.6 dans le cas de  $\text{NH}_2\text{D}$ . Chaque configuration d'équilibre correspond à un des minima de la fonction énergie potentielle  $V(\rho)$  qui est tracée en fonction de la coordonnée d'inversion à la Figure 2.7. Le premier minimum s'obtient pour  $\rho = \rho_e = 112^\circ$ ; le deuxième pour  $\rho = \pi - \rho_e = 68^\circ$ .

Les résultats du Chapitre 1 et le modèle ci-dessus permettent d'écrire le hamiltonien



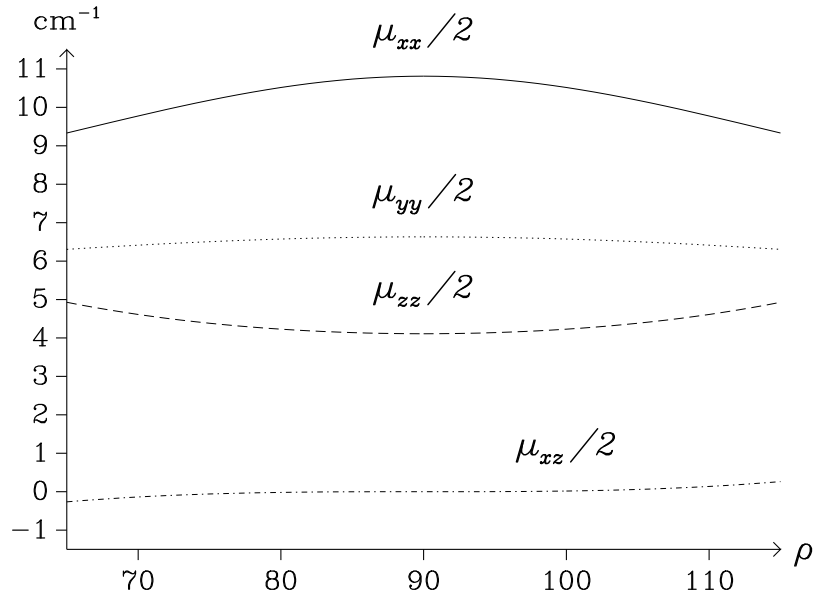
**Figure 2.4 :** Les variations des quatre composantes  $\mu_{xx}$ ,  $\mu_{yy}$ ,  $\mu_{zz}$  et  $\mu_{y\rho}$  de l'inverse du tenseur d'inertie généralisé  $\mu$  en fonction de l'angle  $\rho$  en degrés pour le choix PAM.

quantique  $H_i$  représentant l'inversion seule. Celui-ci sera obtenu à partir de l'Eq. (1.21) en ignorant les termes en  $J_x$ ,  $J_y$  ou  $J_z$  :

$$H_i = \frac{1}{2} |\mu|^{\frac{1}{4}} P_\rho |\mu|^{-\frac{1}{2}} \mu_{\rho\rho} P_\rho |\mu|^{\frac{1}{4}} + V(\rho) \quad (2.7)$$

où  $P_\rho = -i\partial/\partial\rho$  est le moment conjugué à la coordonnée  $\rho$ ,  $|\mu|$  est le déterminant de l'inverse du tenseur d'inertie généralisé,  $\mu_{\rho\rho}$  est la composante diagonale de ce tenseur correspondant à la coordonnée  $\rho$  et  $V(\rho)$  est l'énergie potentielle. Le calcul numérique des valeurs de  $\mu_{\rho\rho}$  et  $|\mu|$  s'effectue facilement avec le présent modèle. Il faut souligner qu'elles sont indépendantes du choix du repère lié à la molécule. En particulier, elles seront identiques pour les choix PAM et IAM. La Figure 2.8 donne les variations de  $\mu_{\rho\rho}$  et  $|\mu|$  en fonction de  $\rho$ . On peut voir que ces deux grandeurs varient lentement avec  $\rho$  et ne changent que de quelques pourcents. On peut donc les remplacer par leur valeur pour  $\rho = \rho_e$ . Ceci nous permet d'obtenir un hamiltonien quantique d'inversion simplifié :

$$H'_i = \frac{1}{2} \mu_{\rho\rho}^e P_\rho^2 + V(\rho) \quad (2.8)$$



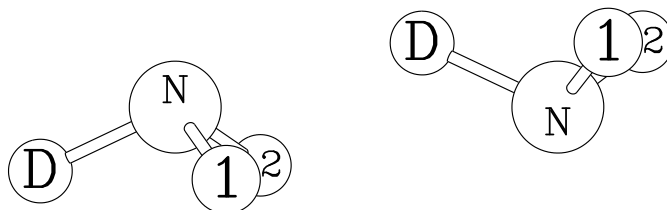
**Figure 2.5 :** Les variations des quatre composantes  $\mu_{xx}$ ,  $\mu_{yy}$ ,  $\mu_{zz}$  et  $\mu_{xz}$  de l'inverse du tenseur d'inertie généralisé  $\mu$  en fonction de l'angle  $\rho$  en degrés pour le choix IAM.

où  $\frac{1}{2}\mu_{\rho\rho}^e$  est la valeur de la composante  $\frac{1}{2}\mu_{\rho\rho}$  pour  $\rho = \rho_e$  et vaut  $5.3 \text{ cm}^{-1}$  pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $4.4 \text{ cm}^{-1}$  pour  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ .

### Sous-niveaux et fonctions d'onde d'inversion

L'agencement des sous-niveaux d'inversion et la forme des fonctions d'onde correspondantes ont déjà fait l'objet de nombreux travaux. Nous nous contenterons ici de rappeler les principaux résultats.

Le passage d'une configuration d'équilibre à l'autre en franchissant par effet tunnel la barrière de potentiel de l'ordre de  $2000 \text{ cm}^{-1}$  donne lieu à un dédoublement des niveaux d'énergie vibrationnelle de la molécule. Dans le cas de la variété normale, celui-ci vaut  $0.8 \text{ cm}^{-1}$  pour l'état vibrationnel de base. Les sous-niveaux tunnel inférieur et supérieur seront respectivement notés  $s$  et  $a$ . Les fonctions propres correspondantes,  $\Psi_s(\rho)$  et  $\Psi_a(\rho)$ , sont les fonctions propres du hamiltonien de l'Eq. (2.7) avec les valeurs propres  $E_s$  et  $E_a$ , respectivement. Ces fonctions propres peuvent être approximées par des combinaisons linéaires des fonctions d'onde vibrationnelles localisées  $\Psi_1(\rho)$  et  $\Psi_2(\rho)$  centrées autour de  $\rho = \rho_e$  et  $\rho = \pi - \rho_e$ , respectivement, et satisfaisant  $\Psi_2(\rho) = \Psi_1(\pi - \rho)$ . Avec cette



**Figure 2.6 :** Les deux configurations d'équilibre isoénergétiques de l'ammoniac illustrées dans le cas de  $\text{NH}_2\text{D}$ . Les chiffres 1 et 2 indiquent les deux atomes d'hydrogène. Dans le cas de  $\text{ND}_2\text{H}$ , 1 et 2 remplace les atomes deutérium  $\text{D}_1$  et  $\text{D}_2$  et D remplace l'atome d'hydrogène H.

approximation, on a :

$$\begin{cases} \Psi_s(\rho) = [\Psi_1(\rho) + \Psi_2(\rho)] / \sqrt{2} \\ \Psi_a(\rho) = [\Psi_1(\rho) - \Psi_2(\rho)] / \sqrt{2} \end{cases} \quad (2.9)$$

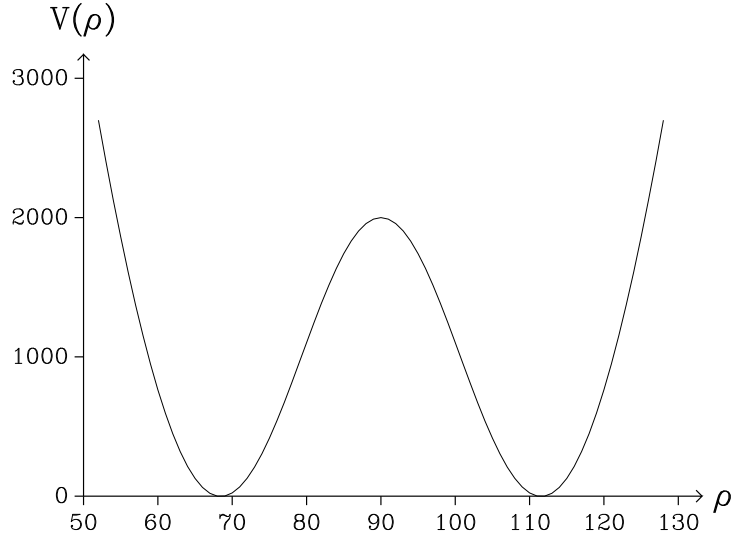
La Figure 2.9 illustre les variations obtenues alors pour les fonctions d'onde  $\Psi_s(\rho)$  et  $\Psi_a(\rho)$  en fonction de  $\rho$ . On peut voir que  $\Psi_s(\rho)$  est une fonction symétrique satisfaisant  $\Psi_s(\pi - \rho) = +\Psi_s(\rho)$  tandis que  $\Psi_a(\rho)$  est une fonction antisymétrique satisfaisant  $\Psi_a(\pi - \rho) = -\Psi_a(\rho)$ .

### 2.1.4 Niveaux d'énergie de rotation-inversion

Afin de calculer les niveaux d'énergies de rotation-inversion, on ne résout pas l'équation de Schrödinger en traitant simultanément l'inversion et la rotation. Il est plus simple de mettre à profil le fait que les sous-niveaux  $s$  et  $a$  de l'état vibrationnel de base sont isolés pour construire un hamiltonien effectif qui sera utilisé pour l'analyse des spectre. Pour ce faire, on n'utilise pas le choix PAM, car il ne permet pas de minimiser les couplages rotation-inversion. Comme le montre l'Eq. (1.20), ceci est dû au fait que le hamiltonien présenterait alors un terme en  $\{\mu_{y\rho}, P_\rho\} J_y$ . On préfère calculer les niveaux d'énergie de rotation-inversion en faisant le choix IAM comme dans les précédents travaux [21, 22] sur les spectres des variétés partiellement deutérées de l'ammoniac  $^{14}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{14}\text{ND}_2\text{H}$ .

#### Hamiltonien effectif de rotation-inversion

Le hamiltonien de rotation-inversion  $H_{ri}$  est obtenu en ajoutant au hamiltonien d'inversion  $H_i$  le hamiltonien rotationnel  $H_r$ . Ce dernier se déduit du hamiltonien quantique



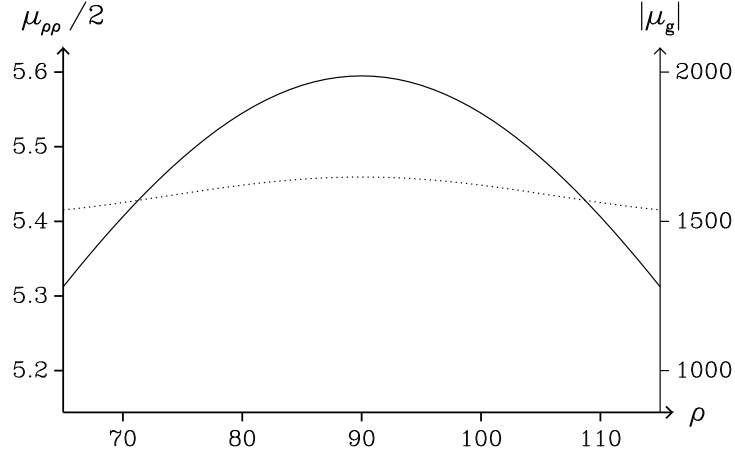
**Figure 2.7 :** Tracé de la fonction énergie potentielle, en  $\text{cm}^{-1}$ , en fonction de la coordonnée d'inversion  $\rho$  en degrés. On peut voir les deux minima de la fonction à  $\rho = 68$  et  $180 - 68 = 112^\circ$ . La hauteur de la barrière de potentiel séparant les deux minima vaut  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

de l'Eq. (1.21) en ne retenant que les termes mettant en jeu les composantes du moment angulaire rotationnel dans le repère lié à la molécule. Compte tenu du fait que nous avons fait le choix IAM et que certaines composantes de l'inverse du tenseur d'inertie généralisé sont nulles, seuls quatre termes subsistent :

$$H_r = \frac{1}{2}(\mu_{xx}J_x^2 + \mu_{yy}J_y^2 + \mu_{zz}J_z^2 + \mu_{xz}\{J_x, J_z\}) \quad (2.10)$$

où les quatre composantes de l'inverse du tenseur d'inertie généralisé,  $\mu_{xx}$ ,  $\mu_{yy}$ ,  $\mu_{zz}$  et  $\mu_{xz}$ , dépendent de  $\rho$ , comme l'atteste la Figure 2.5. Comme le montre également cette figure, les trois premières composantes satisfont  $\mu_{\alpha\alpha}(\pi - \rho) = +\mu_{\alpha\alpha}(\rho)$ , avec  $\alpha = x, y$  ou  $z$ , tandis que la dernière satisfait  $\mu_{xz}(\pi - \rho) = -\mu_{xz}(\rho)$ .

On construit le hamiltonien effectif rotationnel permettant d'obtenir l'énergie rotationnelle des niveaux  $s$  et  $a$  en utilisant la théorie des perturbations à l'ordre zéro et en calculant les éléments de matrice de  $H_{r_i}$  entre les fonctions d'onde d'inversion  $\Psi_s(\rho)$  et  $\Psi_a(\rho)$ . L'opérateur rotationnel à considérer pour l'élément de matrice diagonal mettant en



**Figure 2.8 :** La composante  $\mu_{\rho\rho}$ , en  $\text{cm}^{-1}$  échelle de gauche en traits pleins, et  $|\mu_g|$  le déterminant de l'inverse du tenseur d'inertie généralisé, en  $\text{cm}^{-4}$  échelle de droite en traits pointillés, sont tracés en fonction de  $\rho$  en degrés.

jeu la fonction de type  $s$  est le suivant :

$$H_r^s = E_s + X^s J_x^2 + Y^s J_y^2 + Z^s J_z^2 \quad (2.11)$$

avec

$$E_s = \langle \Psi_s | H_i | \Psi_s \rangle \quad (2.12)$$

et

$$X^s = \langle \Psi_s | \mu_{xx} | \Psi_s \rangle / 2, \quad Y^s = \langle \Psi_s | \mu_{yy} | \Psi_s \rangle / 2, \quad Z^s = \langle \Psi_s | \mu_{zz} | \Psi_s \rangle / 2. \quad (2.13)$$

Dans cette équation  $E_s$ , définie au Paragraphe 2.1.3,  $X^s$ ,  $Y^s$  et  $Z^s$  sont des constantes.

L'opérateur rotationnel à considérer pour l'élément de matrice diagonal mettant en jeu la fonction de type  $a$  est :

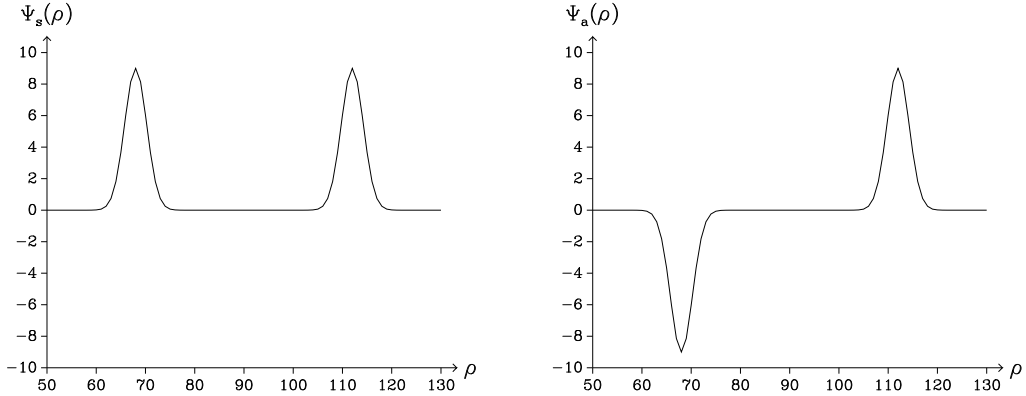
$$H_r^a = E_a + X^a J_x^2 + Y^a J_y^2 + Z^a J_z^2 \quad (2.14)$$

avec

$$E_a = \langle \Psi_a | H_i | \Psi_a \rangle \quad (2.15)$$

et

$$X^a = \langle \Psi_a | \mu_{xx} | \Psi_a \rangle / 2, \quad Y^a = \langle \Psi_a | \mu_{yy} | \Psi_a \rangle / 2, \quad Z^a = \langle \Psi_a | \mu_{zz} | \Psi_a \rangle / 2. \quad (2.16)$$



**Figure 2.9** : Fonctions d'onde d'inversion  $\Psi_s(\rho)$  et  $\Psi_a(\rho)$  pour l'état vibrationnel de base.

Dans cette équation  $E_a$ , définie au Paragraphe 2.1.3,  $X^a$ ,  $Y^a$  et  $Z^a$  sont des constantes. Enfin, l'opérateur rotationnel à considérer pour l'élément de matrice non-diagonal entre les fonctions  $s$  et  $a$  est le suivant :

$$H_r^{sa} = F\{J_x, J_z\} \quad \text{avec} \quad F = \langle \Psi_a | \mu_{xz} | \Psi_s \rangle / 2 \quad (2.17)$$

où  $F$  est une constante. Les résultats donnés aux Eqs. (2.11), (2.14) et (2.17) découlent directement des propriétés de symétrie des composantes de l'inverse du tenseur d'inertie généralisé et de celles des fonctions d'onde d'inversion  $\Psi_s(\rho)$  et  $\Psi_a(\rho)$ . L'utilisation des Eqs. (2.9) permet d'effectuer une estimation des sept constantes introduites aux Eqs. (2.11), (2.14) et (2.17). Ceci conduit à :

$$\begin{cases} X^s = X^a = \mu_{xx}(\rho_e)/2, & Y^s = Y^a = \mu_{yy}(\rho_e)/2, & Z^s = Z^a = \mu_{zz}(\rho_e)/2 \\ F = \mu_{xz}(\rho_e)/2 \end{cases} \quad (2.18)$$

Ces équations ont été établies en utilisant la même relation approximative que pour l'Eq. (2.8). L'utilisation du présent modèle [20] avec le choix IAM donne pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  :

$$\begin{cases} X^s = X^a = 9.6 \text{ cm}^{-1}, & Y^s = Y^a = 6.4 \text{ cm}^{-1}, & Z^s = Z^a = 4.7 \text{ cm}^{-1} \\ F = -0.18 \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (2.19)$$

Dans le cas de  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , on trouve :

$$\begin{cases} X^s = X^a = 5.3 \text{ cm}^{-1}, & Y^s = Y^a = 7.4 \text{ cm}^{-1}, & Z^s = Z^a = 3.8 \text{ cm}^{-1} \\ F = 0.11 \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (2.20)$$

Comme nous le verrons dans la suite, les valeurs numériques ci-dessus sont assez proches des valeurs expérimentales. Toutefois, les relations  $X^s = X^a$ ,  $Y^s = Y^a$  et  $Z^s = Z^a$  ne sont pas satisfaites comme le montre l'analyse des spectres.

### Énergies et fonctions d'onde rotationnelles

Avant de traiter simultanément la rotation et l'inversion, on va s'intéresser aux valeurs propres et aux fonctions propres du hamiltonien rotationnel d'une toupie asymétrique comme celui apparaissant aux Eqs. (2.11) et (2.14) :

$$H_r = X J_x^2 + Y J_y^2 + Z J_z^2 \quad (2.21)$$

où  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont trois constantes. Pour des toupies asymétriques, comme  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  ou  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , ces constantes sont remplacées par les lettres  $A$ ,  $B$  et  $C$ , avec la convention  $A > B > C$ , les axes correspondants étant notés  $a$ ,  $b$  et  $c$ . La façon d'attacher les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  aux axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  constitue ce que l'on appelle une représentation. Il existe six représentations qui sont données à la Table 2.1. Comme l'indiquent les Eqs. (2.19), dans le cas de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ , il faut prendre  $x = a$ ,  $y = b$  et  $z = c$ . C'est donc la représentation III<sup>r</sup> qui doit être utilisée. De la même façon, dans le cas de  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , les Eqs. (2.20) montrent qu'il faut prendre  $x = b$ ,  $y = a$  et  $z = c$  et utiliser donc la représentation III<sup>l</sup>. Pour estimer le degré d'asymétrie d'une molécule, on introduit le paramètre sans dimension de Ray [23] :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (2.22)$$

qui est compris entre  $-1$  et  $+1$ . La valeur  $\kappa = -1$  correspond au rotateur symétrique allongé ( $B = C$ ). La valeur  $\kappa = +1$  correspond à un rotateur symétrique aplati ( $A = B$ ). Les molécules  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  ne sont décrites par aucun de ces cas limites puisqu'elles sont caractérisées par des valeurs de  $\kappa$  valant respectivement  $-0.31$  et  $-0.14$ .

Il n'existe pas de forme analytique pour les valeurs propres du hamiltonien  $H_r$  de l'Eq. (2.21). Pour obtenir les énergies rotationnelles, il faut diagonaliser cet hamiltonien dans la base des fonctions d'onde  $|J, k, M\rangle$  qui sont fonctions propres du moment angulaire



Représentation	$x$	$y$	$z$	Représentation	$x$	$y$	$z$
I <sup>r</sup>	$b$	$c$	$a$	I <sup>l</sup>	$c$	$b$	$a$
II <sup>r</sup>	$c$	$a$	$b$	II <sup>l</sup>	$a$	$c$	$b$
III <sup>r</sup>	$a$	$b$	$c$	III <sup>l</sup>	$b$	$a$	$c$

**Table 2.1 :** Les six façons d'attacher les axes  $xyz$  du repère lié à la molécule aux axes  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Ces trois lettres désignent les axes correspondant aux constantes rotationnelles  $A$ ,  $B$  et  $C$ .

total  $\mathbf{J}^2$ , de sa projection  $J_Z$  suivant l'axe  $Z$  du laboratoire et de sa projection  $J_z$  suivant l'axe  $z$  du repère mobile. Ces fonctions d'onde satisfont à :

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}^2 |J, k, M\rangle &= J(J+1)|J, k, M\rangle \\
J_Z |J, k, M\rangle &= M|J, k, M\rangle \\
J_z |J, k, M\rangle &= k|J, k, M\rangle
\end{aligned} \tag{2.23}$$

où  $J$ ,  $M$  et  $k$  sont les nombres quantiques correspondant à ces trois opérateurs et satisfont à  $-J \leq k, M \leq J$ . L'expression de la fonction d'onde  $|J, k, M\rangle$  dépend des conventions choisies. Dans le présent mémoire nous prenons les mêmes conventions que Bunker [14] et nous l'écrivons de la façon suivante :

$$|J, k, M\rangle = \left[ \frac{(2J+1)}{8\pi^2} \right]^{1/2} D_{kM}^{(J)}(\chi, \theta, \phi) \tag{2.24}$$

où :

$$D_{kM}^{(J)}(\chi, \theta, \phi) = e^{ik\chi} d_{kM}^{(J)}(\theta) e^{iM\phi} \tag{2.25}$$

la fonction  $d_{kM}^{(J)}(\theta)$  étant définie dans le livre d'Edmonds [24]. Le choix indiqué par les Eqs. (2.24) et (2.25) est compatible avec la relation suivante :

$$J_{\pm} |J, k, M\rangle = \sqrt{J(J+1) - k(k \mp 1)} |J, k \mp 1, M\rangle \tag{2.26}$$

où  $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ . Cette relation nous permet de calculer les éléments de matrice du

hamiltonien  $H_r$  à l'Eq. (2.21) en le réécrivant comme suit :

$$H_r = [Z - \frac{1}{2}(X + Y)] J_z^2 + \frac{1}{2}(X + Y) \mathbf{J}^2 + \frac{1}{4}(X - Y)(J_+^2 + J_-^2) \quad (2.27)$$

Dans le cas où la molécule est isolée, l'énergie de rotation ne dépend pas du nombre quantique  $M$  et, pour simplifier, nous utiliserons dans la suite la notation  $|J, k\rangle$  au lieu de  $|J, k, M\rangle$ .

Afin de mettre sous forme de blocs la matrice du hamiltonien rotationnel, on utilise une base de Wang [25, 26] constituée des combinaisons linéaires de fonctions  $|J, k\rangle$  suivantes :

$$|J, K, \gamma\rangle = \begin{cases} (|J, K\rangle + \gamma|J, -K\rangle)/\sqrt{2} & \text{pour } K > 0 \\ |J, K = 0\rangle & \text{pour } K = 0 \end{cases} \quad (2.28)$$

où  $K \geq 0$  et  $\gamma = \pm 1$ . Quand  $K = 0$ , seule la combinaison linéaire avec  $\gamma = +1$  existe. Pour distinguer les combinaisons linéaires ci-dessus, il est usuel de définir les quatre types suivants :  $E^+$ ,  $E^-$ ,  $O^+$  et  $O^-$ . La lettre  $E$  ( $O$ ) indique que  $K$  est pair (impair), l'exposant  $+$  ( $-$ ), que  $\gamma$  vaut  $+1$  ( $-1$ ). Dans le cas où le hamiltonien rotationnel a la forme simple donnée à l'Eq. (2.21), ses éléments de matrice sont non nuls qu'entre les combinaisons linéaires de l'Eq. (2.28) appartenant au même type. Ce résultat est facile à démontrer si l'on tient compte du fait que le hamiltonien rotationnel n'a d'éléments de matrice non nuls que si  $\Delta K = 0, \pm 2$  et  $\Delta \gamma = 0$ . On peut écrire les fonctions propres du hamiltonien de rotation de la façon suivante :

$$\Psi_r^n = \sum_K a_{K, \gamma}^n |J, K, \gamma\rangle \quad (2.29)$$

où  $n$  est un nombre quantique variant de 0 à  $2J$  et où  $a_{K, \gamma}^n$  sont les coefficients du développement sur les fonctions d'onde de base. Dans cette équation, suivant la valeur de  $n$ , la somme ne s'effectue que pour une parité donnée de  $K$  et une valeur donnée de  $\gamma$  afin que la fonction d'onde rotationnelle appartienne à un des types  $E^+$ ,  $E^-$ ,  $O^+$  ou  $O^-$ . Plutôt que d'utiliser le nombre quantique  $n$  pour identifier les niveaux de rotation, on préfère avoir recours aux pseudo-nombres quantiques de rotation  $K_a$  et  $K_c$  [26]. Bien que ces derniers ne soient pas de bons nombres quantiques, l'ensemble des trois nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$  et  $K_c$  avec :

$$0 \leq K_a \leq J, \quad 0 \leq K_c \leq J, \quad K_a + K_c = J \text{ ou } J + 1 \quad (2.30)$$

permet d'étiqueter de façon univoque les  $2J + 1$  niveaux de rotation de  $H_r$  correspondant à une valeur donnée de  $J$ . En effet, on a  $n = J + K_a - K_c$ . On notera l'énergie et la fonction propre du niveau rotationnel  $J, K_a, K_c$  de la façon suivante :

$$E_r^{J,K_a,K_c} \quad \text{et} \quad \Psi_r^{J,K_a,K_c} \quad (2.31)$$

### Niveaux et fonctions d'onde de rotation-inversion

Afin d'obtenir les niveaux et les fonctions d'onde de rotation-inversion, la matrice du hamiltonien effectif  $H_{ri}$  du Paragraphe 2.1.4 est écrite, en accord avec ce paragraphe, en prenant une base de fonctions d'onde mettant en jeu les deux fonctions d'onde d'inversion  $\Psi_s(\rho)$  et  $\Psi_a(\rho)$  et celles de rotation  $|J, k\rangle$ . On est amené à considérer la base orthonormée de fonctions d'onde suivante :

$$\Psi_{ri}^{J,k,v} = |\Psi_v\rangle \times |J, k\rangle \quad (2.32)$$

où  $v = s$  ou  $a$ . Avec cette base, les éléments de matrice du hamiltonien  $H_{ri}$  s'écrivent :

$$\langle \Psi_{ri}^{J,k,v} | H_{ri} | \Psi_{ri}^{J,k',v'} \rangle \quad (2.33)$$

On est amené à distinguer deux types d'éléments de matrice. Ceux avec  $v = v'$  qui, en utilisant les Eqs. (2.11) et (2.14), se mettent sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{ri}^{J,k,v} | H_{ri} | \Psi_{ri}^{J,k',v} \rangle &= \langle J, k | H_r^v | J, k' \rangle \\ &= E_v \delta_{k,k'} + \langle J, k | X^v J_x^2 + Y^v J_y^2 + Z^v J_z^2 | J, k' \rangle \end{aligned} \quad (2.34)$$

où  $v = s$  ou  $a$ . Ceux avec  $v \neq v'$  qui, compte tenu de l'Eq. (2.17), s'écrivent :

$$\langle \Psi_{ri}^{J,k,s} | H_{ri} | \Psi_{ri}^{J,k',a} \rangle = \langle J, k | H_r^{sa} | J, k' \rangle = F \langle J, k | \{J_x, J_z\} | J, k' \rangle \quad (2.35)$$

Les Eqs. (2.34) et (2.35) nous permettent d'exprimer tous les éléments de matrice en fonctions des 9 constantes introduites au Paragraphe 2.1.4. Le calcul de la partie rotationnelle de l'élément de matrice de l'Eq. (2.34) se fera en utilisant l'Eq. (2.27). De même, pour l'Eq. (2.35), on utilisera le fait que  $\{J_x, J_z\} = \{J_+ + J_-, J_z\}/2$ .

Comme dans le cas du hamiltonien rotationnel du Paragraphe 2.1.4, la matrice du hamiltonien de rotation-inversion peut se mettre sous la forme de 4 blocs. Pour chacun des

blocs, les fonctions de base à utiliser mettent en jeu les fonctions d'onde rotationnelles de type  $E^+$ ,  $E^-$ ,  $O^+$  et  $O^-$ . Plus précisément, pour chacun des blocs, les fonctions d'onde de rotation-inversion doivent être de la forme suivante :

$$\begin{aligned} |\Psi_s\rangle \times E^+ \quad \text{et} \quad |\Psi_a\rangle \times O^-, & \quad |\Psi_s\rangle \times E^- \quad \text{et} \quad |\Psi_a\rangle \times O^+, \\ |\Psi_s\rangle \times O^+ \quad \text{et} \quad |\Psi_a\rangle \times E^-, & \quad |\Psi_s\rangle \times O^- \quad \text{et} \quad |\Psi_a\rangle \times E^+. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Dans le cas où la constante  $F$  est nulle, les Eqs. (2.34) et (2.35) montrent que l'on a deux jeux indépendants de niveaux rotationnels : un pour le sous-niveau  $s$  et l'autre pour le sous-niveau  $a$ . Dans ce cas, ces niveaux peuvent être identifiés en utilisant les nombres quantiques rotationnels  $J, K_a, K_c$ , introduit au Paragraphe 2.1.4, et le nombre  $v$  qui vaut alors  $s$  ou  $a$ . En réalité, la constante  $F$  est non nulle, comme le montre les Eqs. (2.19) et (2.20). Sa valeur est néanmoins petite par rapport à celles des constantes rotationnelles. Pour cette raison, utiliser les nombres quantiques ci-dessus demeure une très bonne approximation. Les niveaux de rotation-inversion seront donc notés :

$$J, K_a, K_c, v \quad (2.37)$$

Les fonctions d'onde de rotation-inversion, en accord avec l'Eq. (2.32), se mettent sous la forme :

$$|J, K_a, K_c, v\rangle = |\Psi_s\rangle \times |\Psi_{r,s}^{J,K_a,K_c,v}\rangle + |\Psi_a\rangle \times |\Psi_{r,a}^{J,K_a,K_c,v}\rangle \quad (2.38)$$

où  $|\Psi_{r,s}^{J,K_a,K_c,v}\rangle$  et  $|\Psi_{r,a}^{J,K_a,K_c,v}\rangle$ , comme les fonctions rotationnelles de l'Eq. (2.29), contiennent les parties rotationnelles de la fonction d'onde correspondant respectivement aux fonctions d'onde d'inversion  $s$  et  $a$ . La constante  $F$  étant petite et le mélange des fonctions d'onde entre les sous-niveaux  $s$  et  $a$  étant faible, la composante rotationnelle  $|\Psi_{r,v}^{J,K_a,K_c,v}\rangle$  est la partie prédominante de la partie rotationnelle de la fonction d'onde à l'Eq. (2.38).

La Table 2.2 donne l'énergie des premiers niveaux de rotation-inversion de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . Ces énergies ont été calculées en prenant pour les constantes rotationnelles les valeurs données aux Eqs. (2.19) et (2.20). Les valeurs des dédoublements d'inversion,  $E_a - E_s$ , ont été prises égales aux valeurs présentées au Chapitre 4. Enfin  $E_s$  a été prise égale à zéro. On remarquera que l'énergie dépend principalement de  $J$  et de  $K_a$ . Deux niveaux caractérisés par les mêmes valeurs de ces deux nombres quantiques mais différentes valeurs de  $K_c$  ont des énergies différentes à cause du dédoublement d'asymétrie provenant du fait que  $B \neq C$ .

$^{15}\text{NH}_2\text{D}$					$^{15}\text{ND}_2\text{H}$				
$JK_aK_c$	$s$		$a$		$JK_aK_c$	$s$		$a$	
	$\Gamma$	$E$	$\Gamma$	$E$		$\Gamma$	$E$	$\Gamma$	$E$
0 <sub>00</sub>	$A_1$	0.000	$B_1$	0.383	0 <sub>00</sub>	$A_1$	0.000	$B_1$	0.158
1 <sub>01</sub>	$A_2$	11.094	$B_2$	11.476	1 <sub>01</sub>	$B_1$	9.100	$A_1$	9.258
1 <sub>11</sub>	$B_1$	14.300	$A_1$	14.683	1 <sub>11</sub>	$A_2$	11.193	$B_2$	11.349
1 <sub>10</sub>	$B_2$	16.007	$A_2$	16.389	1 <sub>10</sub>	$B_2$	12.709	$A_2$	12.865
2 <sub>02</sub>	$A_1$	32.760	$B_1$	33.141	2 <sub>02</sub>	$A_1$	26.724	$B_1$	26.882
2 <sub>12</sub>	$B_2$	34.780	$A_2$	35.162	2 <sub>12</sub>	$B_2$	27.877	$A_2$	28.033
2 <sub>11</sub>	$B_1$	39.902	$A_1$	40.281	2 <sub>11</sub>	$A_2$	32.425	$B_2$	32.581
2 <sub>21</sub>	$A_2$	49.520	$B_2$	49.902	2 <sub>21</sub>	$B_1$	38.703	$A_1$	38.853
2 <sub>20</sub>	$A_1$	50.042	$B_1$	50.423	2 <sub>20</sub>	$A_1$	39.280	$B_1$	39.431

**Table 2.2 :** Représentation irréductible  $\Gamma$  et énergie en  $\text{cm}^{-1}$  des niveaux de rotation-inversion de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  avec  $J \leq 2$ .

## 2.2 Propriétés de symétrie de $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ et $^{15}\text{ND}_2\text{H}$

Comme l'a souligné Longuet-Higgins [27], dans le cas d'une molécule non-rigide, le groupe de symétrie à utiliser est différent de celui de sa configuration d'équilibre, qui est le groupe ponctuel. Les molécules non-rigides  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  ne font pas exception à cette règle. Ci-dessous, leur groupe de symétrie sera décrit et les effets des opérations de ce groupe sur les coordonnées de la molécule seront étudiés. Enfin, la symétrie des niveaux d'énergie de rotation-inversion sera obtenue.

En accord avec Longuet-Higgins [27], le groupe à utiliser dans le cas présent est un groupe de permutation-inversion (PI) contenant quatre éléments :

$$E, (12), E^* \text{ et } (12)^* \quad (2.39)$$

où

- $E$  est l'identité
- $(12)$  représente la permutation des deux atomes identiques d'hydrogène dans le cas de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et de deutérium dans le cas de  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . On a  $(12)\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2$  et  $(12)\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_1$ , où  $\mathbf{R}_1$  et  $\mathbf{R}_2$  sont les vecteurs position des deux atomes identiques dans le repère lié au laboratoire. La permutation  $(12)$  n'affecte pas le vecteur position des autres

$C_{2v}(\text{M})$	$E$	(12)	$E^*$	(12)*	
$A_1$	1	1	1	1	$T_x$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_x, T_\delta$
$B_1$	1	-1	-1	1	$T_y, R_z$
$B_2$	1	-1	1	-1	$T_z, R_y$

**Table 2.3 :** Table de caractères du groupe  $C_{2v}(\text{M})$  et représentations irréductibles auxquelles appartiennent les composantes d'opérateurs polaires  $T$  et axiaux  $R$  dans le repère lié à la molécule et dans celui lié au laboratoire. Dans ce dernier cas, les composantes sont indiquées par  $\delta$  qui vaut  $X, Y$  ou  $Z$ .

atomes.

- $E^*$  est l'opération d'inversion qui consiste à changer le signe des vecteurs position de tous les atomes dans le repère lié au laboratoire. Si  $\mathbf{R}_i$  représente le vecteur position d'un des atomes de la molécule dans ce repère,  $E^*\mathbf{R}_i = -\mathbf{R}_i$ .

La table de multiplication du groupe de symétrie est évidente. C'est un groupe commutatif isomorphe au groupe ponctuel  $C_{2v}$ . Dans la suite, en accord avec Bunker [14], on fera référence au groupe de permutation-inversion de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et de  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  en utilisant la notation  $C_{2v}(\text{M})$ . Sa table de caractère est donnée à la Table 2.3.

Afin d'utiliser le groupe  $C_{2v}(\text{M})$ , il nous reste à déterminer l'effet des quatre opérations de symétrie de l'Eq. (2.39) sur les coordonnées utilisées avec le présent modèle [20] : les trois angles d'Euler  $\chi, \theta$  et  $\phi$ , la coordonnée d'inversion  $\rho$  et la position du centre de masse dans le repère du laboratoire  $\mathbf{R}_O$ . Soient  $\chi', \theta', \phi', \rho'$  et  $\mathbf{R}'_O$  les nouvelles valeurs de ces coordonnées après l'application de l'opération de symétrie  $S$ , elles sont obtenues en résolvant pour les quatres atomes l'équation suivante :

$$S \cdot \mathbf{R}_i = \mathbf{R}'_O + S^{-1}(\chi', \theta', \phi') \cdot \mathbf{a}_i(\rho') \quad (2.40)$$

qui est écrite en utilisant la même notation que pour l'Eq. (1.6). Les résultats obtenus avec cette équation sont donnés à la Table 2.4. En ce qui concerne les angles d'Euler, on peut

Coordonnées	$E$	(12)	$E^*$	(12)*
$\chi$	$\chi$	$2\pi - \chi$	$\chi + \pi$	$\pi - \chi$
$\theta$	$\theta$	$\pi - \theta$	$\theta$	$\pi - \theta$
$\phi$	$\phi$	$\phi + \pi$	$\phi$	$\phi + \pi$
$\rho$	$\rho$	$\pi - \rho$	$\pi - \rho$	$\rho$
$\mathbf{R}_{O'}$	$\mathbf{R}_{O'}$	$\mathbf{R}_{O'}$	$-\mathbf{R}_{O'}$	$-\mathbf{R}_{O'}$

**Table 2.4 :** Transformations des angles d'Euler  $\chi$ ,  $\theta$  et  $\phi$ , de la coordonnée d'inversion  $\rho$  et du vecteur position du centre de masse  $\mathbf{R}_{O'}$  sous l'effet des quatre opérations de symétrie du groupe  $C_{2v}(\text{M})$ .

remarquer qu'il existe trois transformations qui sont :

$$(\chi, \theta, \phi) \rightarrow \begin{cases} (2\pi - \chi, \pi - \theta, \phi + \pi) \\ (\pi - \chi, \pi - \theta, \phi + \pi) \\ (\chi + \pi, \theta, \phi) \end{cases} \quad (2.41)$$

En accord avec Bunker [14], ces transformations seront notées  $C_x(\pi)$ ,  $C_y(\pi)$  et  $C_z(\pi)$ , respectivement.

En combinant les Tables 2.3 et 2.4, il est possible de déterminer la représentation irréductible à laquelle appartiennent certaines des grandeurs utilisées jusqu'à présent. On peut montrer que les fonctions d'onde d'inversion  $\Psi_s(\rho)$  et  $\Psi_a(\rho)$  du Paragraphe 2.1.3 appartiennent aux représentations irréductibles  $A_1$  et  $B_1$  de  $C_{2v}(\text{M})$ , respectivement. Compte tenu du fait que les transformations des angles d'Euler modifient les fonctions d'onde ro-

Fonctions	$\Gamma$	
	$J$ pair	$J$ impair
$E^+$	$A_1$	$B_2$
$E^-$	$B_2$	$A_1$
$O^+$	$A_2$	$B_1$
$O^-$	$B_1$	$A_2$

**Table 2.5 :** Représentation irréductible  $\Gamma$  à laquelle appartiennent les combinaisons linéaires de fonctions d'onde rotationnelles de l'Eq. (2.28).

tationnelles  $|J, k, M\rangle$  de la façon suivante :

$$\begin{cases} C_x(\pi)|J, k, M\rangle = (-1)^J|J, -k, M\rangle \\ C_y(\pi)|J, k, M\rangle = (-1)^{J-k}|J, -k, M\rangle \\ C_z(\pi)|J, k, M\rangle = (-1)^k|J, k, M\rangle \end{cases} \quad (2.42)$$

il est possible de connaître la représentation irréductible à laquelle appartiennent les combinaisons linéaires de fonctions d'onde rotationnelles de l'Eq. (2.28). Ce résultat est donné à la Table 2.5 et il a permis d'obtenir les représentations irréductibles des niveaux de rotation-inversion données à la Table 2.2.

## 2.3 Règles de sélection

On considère une transition reliant les niveaux de rotation-inversion inférieur  $A$  et supérieur  $B$  caractérisés, en accord avec l'Eq. (2.37), par les fonctions d'onde suivantes :

$$\Psi_B = |J', K'_a, K'_c, v'\rangle \quad \text{et} \quad \Psi_A = |J'', K''_a, K''_c, v''\rangle \quad (2.43)$$



Dans cette équation, comme on le fait usuellement, les signes ' et '' indiquent respectivement les nombres quantiques des états supérieur et inférieur de la transition. L'intensité de la transition dipolaire électrique  $B \leftarrow A$  est proportionnelle au carré de l'élément de matrice :

$$M_A^B = \langle J', K'_a, K'_c, v' | \mu_Z | J'', K''_a, K''_c, v'' \rangle \quad (2.44)$$

où  $\mu_Z$  est la composante du moment dipolaire selon l'axe  $Z$  du repère du laboratoire. Il s'exprime en fonction des composantes du moment dipolaire dans le repère mobile,  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  et  $\mu_z$ , de la façon suivante :

$$\mu_Z = \Phi_{Z,x} \mu_x + \Phi_{Z,y} \mu_y + \Phi_{Z,z} \mu_z \quad (2.45)$$

où  $\Phi_{Z,x}$ ,  $\Phi_{Z,y}$  et  $\Phi_{Z,z}$  sont les cosinus directeurs des angles entre les axes  $Z$  et  $x$ ,  $y$  et  $z$ , respectivement. Ils sont donnés par la dernière ligne de la matrice de l'Eq. (1.5). Une transition sera permise si l'élément de matrice de l'Eq. (2.44) est non nul.

### 2.3.1 Règles de sélection avec le groupe de symétrie

Conformément à la théorie des groupes, l'élément de matrice de l'Eq. (2.44) est non nul si le produit de la symétrie des trois termes de cette équation contient la représentation irréductible complètement symétrique du groupe  $C_{2v}(\text{M})$ . Ce qui se traduit par :

$$\Gamma(|J', K'_a, K'_c, v'\rangle) \otimes \Gamma(\mu_Z) \otimes \Gamma(|J'', K''_a, K''_c, v''\rangle) \supset A_1 \quad (2.46)$$

Cette équation se simplifie notablement en raison du fait que  $C_{2v}(\text{M})$  est un groupe commutatif ne contenant que des représentations irréductibles non-dégénérées. En tenant également compte du fait que  $\mu_Z$ , en tant que composante d'un vecteur polaire dans le repère du laboratoire, appartient à la représentation irréductible  $A_2$ , on obtient :

$$\Gamma(|J', K'_a, K'_c, v'\rangle) \otimes \Gamma(|J'', K''_a, K''_c, v''\rangle) = A_2 \quad (2.47)$$

Ce résultat impose la restriction suivante sur la symétrie des niveaux reliés par une transition. Il faudra que l'on ait :

$$A_1 \longleftrightarrow A_2 \quad \text{et} \quad B_1 \longleftrightarrow B_2 \quad (2.48)$$

Ce résultat obtenu par la théorie des groupes est très important. Néanmoins, il ne permet pas de connaître les restrictions supplémentaires imposées par les valeurs des nombres quantiques vibrationnels et rotationnels.

### 2.3.2 Règles de sélection de rotation-inversion

Afin d'obtenir les règles de sélection de rotation-inversion, on part de l'expression de la composante  $Z$  du moment dipolaire, donnée à l'Eq. (2.45). Dans cette équation, en raison de la symétrie de la molécule et du modèle choisi [20], la composante  $\mu_x(\rho)$  est une fonction symétrique, appartenant à la représentation irréductible  $A_1$ , satisfaisant  $\mu_x(\pi - \rho) = +\mu_x(\rho)$ . La composante  $\mu_z(\rho)$  est une fonction antisymétrique, appartenant à la représentation irréductible  $B_1$ , satisfaisant  $\mu_z(\pi - \rho) = -\mu_z(\rho)$ . Enfin, la composante  $\mu_y(\rho)$  est nulle. On est amené à considérer deux types de transitions.

Pour celles mettant en jeu la composante  $\mu_z$ , l'élément de matrice de l'Eq. (2.44) se met sous la forme suivante, compte tenu de la forme de la fonction d'onde données à l'Eq. (2.38) :

$$M_A^B = \langle \Psi_a | \mu_z | \Psi_s \rangle \times (\langle \Psi_{r,s}^{J',K'_a,K'_c,v'} | \Phi_{Z,z} | \Psi_{r,a}^{J'',K''_a,K''_c,v''} \rangle + \langle \Psi_{r,a}^{J',K'_a,K'_c,v'} | \Phi_{Z,z} | \Psi_{r,s}^{J'',K''_a,K''_c,v''} \rangle) \quad (2.49)$$

Comme souligné pour l'Eq. (2.38), cet élément de matrice est approximé en ne gardant que la partie prépondérante de la fonction d'onde rotationnelle, ce qui donne :

$$M_A^B = \langle \Psi_{v'} | \mu_z | \Psi_{v''} \rangle \times \langle \Psi_{r,v'}^{J',K'_a,K'_c,v'} | \Phi_{Z,z} | \Psi_{r,v''}^{J'',K''_a,K''_c,v''} \rangle \quad (2.50)$$

On peut montrer, compte tenu des propriétés mathématiques des fonctions d'onde rotationnelles, que cette équation est non nulle si :

$$\left\{ \begin{array}{l} v', v'' = s, a \quad \text{ou} \quad a, s \\ \Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1 \\ \Delta K_a = K'_a - K''_a = \pm 1, \pm 3, \dots \\ \Delta K_c = K'_c - K''_c = 0, \pm 2, \dots \end{array} \right. \quad (2.51)$$

Pour les deux variétés isotopiques  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , ces transitions sont dites de type  $c$  [28], car elles mettent en jeu la composante du moment dipolaire suivant l'axe  $z = c$ .

Pour les transitions mettant en jeu la composante  $\mu_x$ , l'élément de matrice de l'Eq. (2.44)

se met sous une forme analogue à celle de l'Eq. (2.49) :

$$M_A^B = \langle \Psi_s | \mu_x | \Psi_s \rangle \times \langle \Psi_{r,s}^{J',K'_a,K'_c,v'} | \Phi_{Z,x} | \Psi_{r,s}^{J'',K''_a,K''_c,v''} \rangle \\ + \langle \Psi_a | \mu_x | \Psi_a \rangle \times \langle \Psi_{r,a}^{J',K'_a,K'_c,v'} | \Phi_{Z,x} | \Psi_{r,a}^{J'',K''_a,K''_c,v''} \rangle \quad (2.52)$$

Comme dans la cas de l'Eq. (2.49), cet élément de matrice est approximé par :

$$M_A^B = \langle \Psi_{v'} | \mu_x | \Psi_{v''} \rangle \times \langle \Psi_{r,v'}^{J',K'_a,K'_c,v'} | \Phi_{Z,x} | \Psi_{r,v''}^{J'',K''_a,K''_c,v''} \rangle \quad (2.53)$$

On peut montrer de nouveau, compte tenu des propriétés mathématiques des fonctions d'onde rotationnelles, que cette équation est non nulle pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  si :

$$\left\{ \begin{array}{l} v' = v'' = s \quad \text{ou} \quad a \\ \Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1 \\ \Delta K_a = K'_a - K''_a = 0, \pm 2, \dots \\ \Delta K_c = K'_c - K''_c = \pm 1, \pm 3, \dots \end{array} \right. \quad (2.54)$$

Ces transitions sont dite de type *a* [28], car elles mettent en jeu la composante du moment dipolaire suivant l'axe  $x = a$ . Dans le cas de la molécule  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , l'élément de matrice de l'Eq. (2.53) sera non nul si :

$$\left\{ \begin{array}{l} v' = v'' = s \quad \text{ou} \quad a \\ \Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1 \\ \Delta K_a = K'_a - K''_a = \pm 1, \pm 3, \dots \\ \Delta K_c = K'_c - K''_c = \pm 1, \pm 3, \dots \end{array} \right. \quad (2.55)$$

Ces transitions sont dites de type *b* [28], car elles mettent en jeu la composante du moment dipolaire suivant l'axe  $x = b$ . Pour les trois types de transitions, les transitions avec  $\Delta J = J' - J'' = +1, 0$  ou  $-1$  sont dites *R*, *Q* ou *P*. En utilisant la Table 2.2, on pourra remarquer que les règles de sélection données aux Eqs. (2.51), (2.54) et (2.55) sont compatibles avec celles données à l'Eq. (2.48), obtenues en utilisant des considérations de symétrie. A l'intérieur de l'état vibrationnel de base, les transitions de type *c* sont plus intenses que celles de type *a* pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et de type *b* pour  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . Pour  $\rho = \rho_e$  les valeurs

de  $\mu_z$  et  $\mu_x$  mesurées pour Cohen et Pickett [22] sont respectivement 1.465 et  $-0.185$  Debye pour  $^{14}\text{NH}_2\text{D}$  et 1.482 et 0.211 Debye pour  $^{14}\text{ND}_2\text{H}$ .

## 2.4 Hamiltonien utilisé pour l'analyse

Les hamiltoniens rotationnels donnés aux Eqs. (2.11) et (2.14) ne suffisent pas pour rendre compte des niveaux d'énergies de rotation-inversion des variétés isotopiques de l'ammoniac  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . Il faut pour cela prendre en compte les effets de la distorsion centrifuge. Ces effets seront pris en compte en réécrivant les hamiltoniens des Eqs. (2.11) et (2.14) comme un développement polynômial suivant les puissances des composantes du moment angulaire rotationnel. Un tel hamiltonien, dit Hamiltonien de Watson, sera écrit en prenant la réductions de type  $S$ , introduite par Watson [29–31], jusqu'au troisième ordre. Le hamiltonien rotationnel modifié prend la forme :

$$\begin{aligned}
H_r^v = & E_v + X^v J_x^2 + Y^v J_y^2 + Z^v J_z^2 - D_J^v \mathbf{J}^4 - D_{KJ}^v \mathbf{J}^2 J_z^2 - D_K^v J_z^4 \\
& + d_1^v \mathbf{J}^2 (J_+^2 + J_-^2) + d_2^v (J_+^4 + J_-^4) + H_J^v \mathbf{J}^6 + H_{JK}^v \mathbf{J}^4 J_z^2 \\
& + H_{KJ}^v \mathbf{J}^2 J_z^4 + H_K^v J_z^6 + h_1^v \mathbf{J}^4 (J_+^2 + J_-^2) + h_2^v \mathbf{J}^2 (J_+^4 + J_-^4) \\
& + h_3^v (J_+^6 + J_-^6) + L_J^v \mathbf{J}^8 + L_{JJJK}^v \mathbf{J}^6 J_z^2 + L_{JJKK}^v \mathbf{J}^4 J_z^4 \\
& + L_{JKKK}^v \mathbf{J}^2 J_z^6 + J_K^v J_z^8 + l_1^v \mathbf{J}^6 (J_+^2 + J_-^2) + l_2^v \mathbf{J}^4 (J_+^4 + J_-^4) \\
& + l_3^v \mathbf{J}^2 (J_+^6 + J_-^6) + l_4^v (J_+^8 + J_-^8)
\end{aligned} \tag{2.56}$$

où  $v = s$  ou  $a$  et  $D_J^v, D_{JK}^v, \dots, l_4^v$  sont des constantes dites de distorsion et les opérateurs  $J_{\pm}$  ont été définis à l'Eq. (2.26).

Les effets de la distorsion centrifuge nous amènent également à modifier le terme de couplage de Coriolis entre les sous niveaux  $s$  et  $a$  donné à l'Eq. (2.17). La forme adoptée est également un développement de type polynômial :

$$\begin{aligned}
H_r^{sa} = & F\{J_x, J_z\} + F_J \mathbf{J}^2 \{J_x, J_z\} + F_K \{J_z^2, \{J_x, J_z\}\} \\
& + F_{JJ} \mathbf{J}^4 \{J_x, J_z\} + F_{KJ} \mathbf{J}^2 \{J_z^2, \{J_x, J_z\}\} + F_{KK} \{J_z^4, \{J_x, J_z\}\}
\end{aligned} \tag{2.57}$$

où  $F_K, F_J, F_{KK}, F_{KJ}$  et  $F_{JJ}$  sont également des constantes de distorsion.

# Chapitre 3

## Dispostifs experimentaux et informatiques

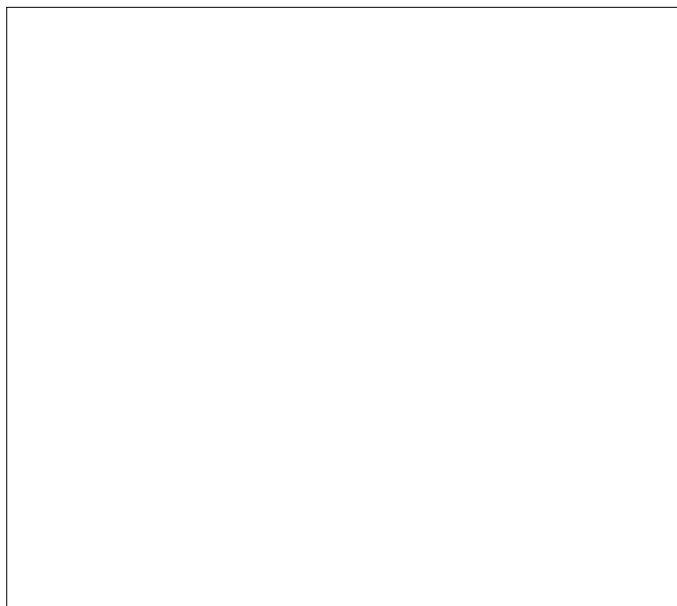
Dans ce chapitre, les dispositifs expérimentaux et informatiques utilisés dans cette thèse sont décrits ci-dessous.

### 3.1 Spectroscopie par transformée de Fourier

Le principe de la technique de base de la spectroscopie par transformée de Fourier ont développés en détails par plusieurs auteurs [32]. Nous allons dans cette partie nous limiter à une brève description de la thechnique et introduire la description du dispositif expérimental utilisé lors de l'enregistrement des spectres.

#### 3.1.1 L'interféromètre de Michelson

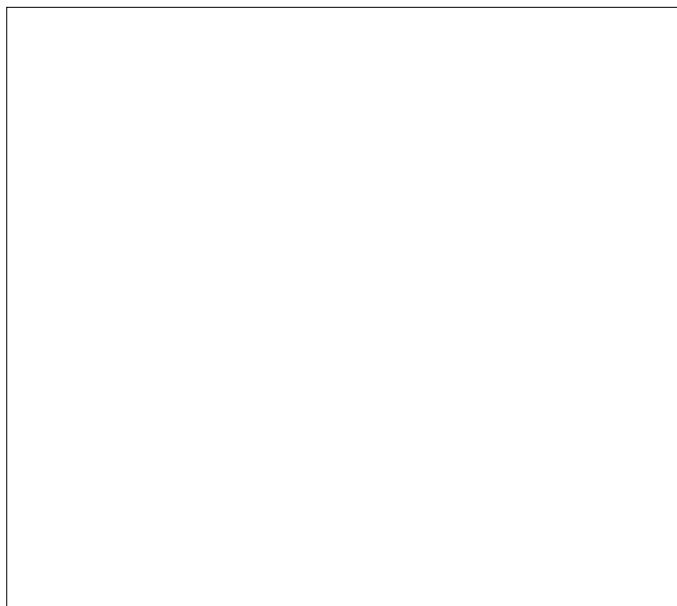
Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est basé sur celui de l'interféromètre de Michelson. La Figure 3.1 le schémasimplifié du principe de l'interféromètre de Michelson. Cet interféromètre est constitué d'une lame semi réfléchissante  $L$ , d'un miroir fixe  $M_2$  et d'un miroir mobile  $M_1$ . Une source de rayonnement monochromatique arrivant sur la lame séparatrice (positionnée à  $45^\circ$  par rapport à l'axe du faisceau incident) a une partie de son intensité (50%) réfléchiée vers le miroir mobile tandis que l'autre partie est transmise vers le miroir fixe. la lumière arrivant sur la séparatrice doit avoir ses rayons strictement parallèles (grâce à une lentille collimatrice) pour que la résolution de cet interféromètre soit optimale.



**Figure 3.1 :** Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.

### 3.1.2 Spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS 120

Le spectromètre utilisé pour l'enregistrement des spectres infrarouges lointain et infrarouges est un spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS 120 du laboratoire interuniversitaires des systèmes atmosphérique de l'université de Paris 12 . Ce spectromètre est un spectromètre commercial à haute résolution de type IFS 120HR, dont un schéma du système optique est présenté à la Figure 3.2. principe de la spectroscopie par transformé de Fourier de cet spectromètre est basé sur celui de l'interféromètre de Michelson. la Figure 3.1 représente le schéma simplifié du principe de l'interféromètre de Michelson. Cet interféromètre est constitué d'une lame semi réfléchissante  $L$ , d'un miroir fixe  $M_2$  et d'un miroir mobile  $M_1$ . Une source de rayonnement monochromatique arrivant sur la lame séparatrice (positionnée à  $45^\circ$  par rapport à l'axe du faisceau incident) a une partie de son intensité (50%) réfléchi vers le miroir mobile tandis que l'autre partie est transmise vers le miroir fixe. la lumière arrivant sur la séparatrice doit avoir ses rayons strictement parallèles (grâce à une lentille collimatrice) pour que la résolution de cet interféromètre soit optimale. Cet spspectromètre et ses élément optiques permettent d'enregistrer des spectres d'absorption ou d'émission dans une gamme spectrale très étendue, comprise entre 10 et  $35000\text{ cm}^{-1}$ ,



**Figure 3.2 :** Schéma de principe de l'interféromètre de Bruker IFS120.

c'est-à-dire de l'infrarouge lointain (FIR) à l'UV proche. Une différence de chemin optique maximum de  $2L = 600\text{cm}$  (c'est-à-dire un déplacement mécanique du miroir de  $300\text{cm}$ ) peut être atteinte, ce qui autorise une résolution spectrale inférieure à  $0.001\text{cm}^{-1}$ .

Sur la Figure 3.2 est représentés le trajet d'un faisceau incident provenant d'une source interne de l'interféromètre et allant jusqu'à un des détecteurs. Nous pouvons également voir sur cette figure que l'interféromètre est constitué de plusieurs compartiments ayant des fonctions différentes :

- Le Compartiment des sources contient toutes les sources internes de l'instrument, qui fournissent un continuum dans les différentes régions du spectre.
- Après l'iris d'entrée, le faisceau lumineux arrive dans le compartiment de la séparatrice. Dans ce compartiment, un miroir elliptique, dont le foyer coïcide avec l'iris d'entrée, rend le faisceau parallèle. Un miroir réfléchit le faisceau vers la séparatrice choisie.
- Le faisceau recombinaison et modulé est refocalisé sur un second iris à nouveau au centre du compartiment échantillon (qui est une zone vide utilisé pour les travaux d'absorption). L'espace disponible dans ce compartiment (voir Figure 3.2) permet de placer une petite cellule d'environ  $30\text{cm}$  ou des miroirs pour diriger le faisceau lumineux vers

l'extérieur de l'interféromètre (par exemple vers une cellule à réflexion multiples).

- Enfin, le compartiments des détecteurs permet (après réflexions sur plusieurs miroirs) de focaliser le faisceau modulé sur un des détecteurs. Ce compartiment contient quatre détecteur dans son enceinte et deux peuvent être placés à l'extérieur.

Le Logiciel OPUS développé par Bruker est installé sur un ordinateur PC et permet d'actionner l'interféromètre ainsi de visualiser et de traiter les spectre enregistrés.

## 3.2 Outil informatiques utilisés pour l'analyse des spectres

Les Molécules  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  sont des toupies asymétriques de type  $C_s$ . Plusieurs auteurs ont développé des programmes informatiques nécessaires pour l'analyse des spectres de vibration-rotation des molécules et, la plupart de ces programmes sont spécifique à un type de molécules données. Nous n'avons pas trouver dans la littérature des programmes spécifique aux molécules  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  alors monsieur coudert a développé des programmes d'analyse spécifique à ces deux molécule. La figure ?? de l'annexe A Schématise la série des programmes utilisés pour l'analyse des spectres de ces deux molécules.



# Chapitre 4

## État fondamental de $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ et $^{15}\text{ND}_2\text{H}$

Dans ce chapitre, l'analyse des spectres infrarouge lointain et microonde de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  dans leur état vibrationnel de base est présentée. Après avoir passé en revue les travaux concernant certaines variétés isotopiques de l'ammoniac, les spectres expérimentaux utilisés dans la présente thèse seront décrits ainsi que la méthode utilisée pour l'attribution des transitions infrarouge lointain et microondes. Les résultats de l'analyse des nombres d'onde et des fréquences seront ensuite présentés.

### 4.1 Travaux antérieurs

En raison de leur intérêt astrophysique et planétologique, les variétés isotopiques de l'ammoniac ont fait l'objet d'un grand nombre d'études spectroscopiques. Nous nous intéresserons dans ce paragraphe uniquement à celles concernant les variétés partiellement deutérées ou contenant de l'azote  $^{15}\text{N}$ .

L'état vibrationnel de base des espèces partiellement deutérées  $^{14}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{14}\text{ND}_2\text{H}$  a été étudié par spectroscopie microonde [21, 22, 33–35] et grâce à des spectres enregistrés dans le domaine infrarouge lointain [36]. Des spectres infrarouges mettant en jeu leurs premiers états vibrationnels ont ensuite été analysés [37–42]. Ces deux variétés isotopiques ont été détectées dans le milieu interstellaire [43].

Parallèlement, les spectres des deux variétés isotopiques symétriques de l'ammoniac avec de l'azote  $^{15}\text{N}$ , à savoir,  $^{15}\text{NH}_3$  et  $^{15}\text{ND}_3$ , ont également été abondamment étudiées [44–49] et la variété  $^{15}\text{NH}_3$  a aussi été détectée dans le milieu interstellaire [1].

Quand cette thèse a débuté, aucun résultat concernant une étude des spectres haute-résolution de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  ou  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  n'était disponible.

## 4.2 Spectres infrarouge lointain et microonde

Les spectres infrarouge lointain utilisés dans la première partie de cette thèse ont été enregistrés à l'université Paris Sud au laboratoire de Photophysique Moléculaire par Johannes Orphal et Carlos Fellows. Les spectres microondes ont été enregistrés à l'Université des Sciences et Technologies de Lille au laboratoire PhLAM par Georges Wlodarczak. Les dispositifs expérimentaux utilisés par ces auteurs ainsi que les spectres qu'ils ont obtenus sont décrits ci-dessous.

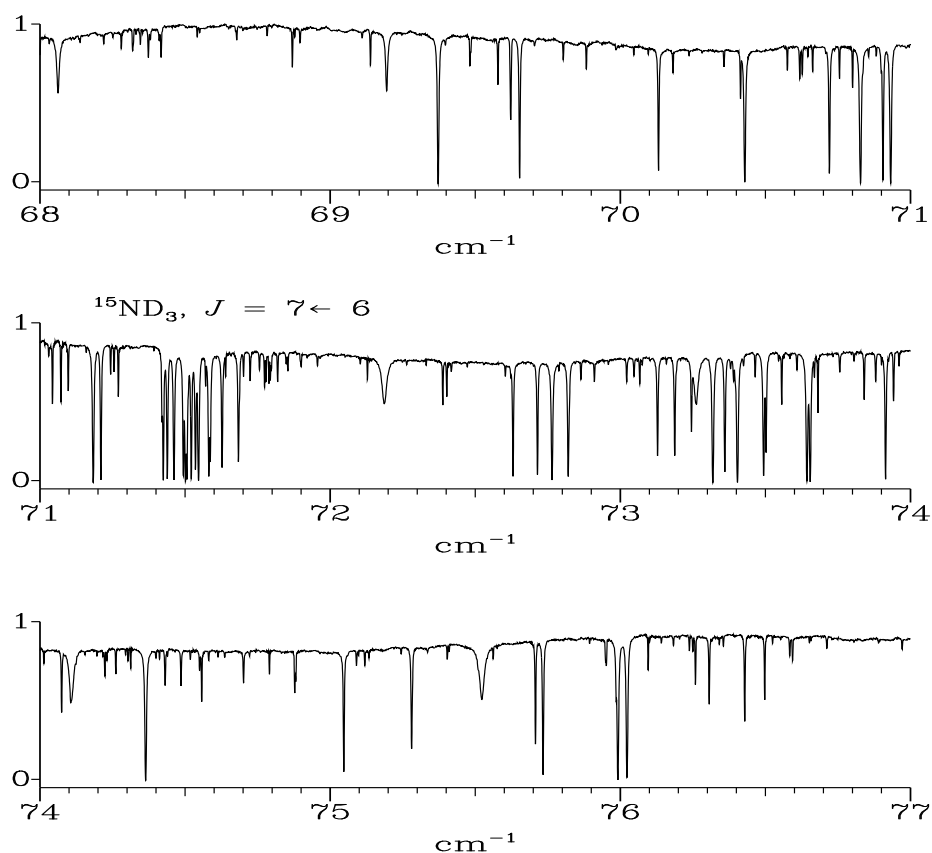
### 4.2.1 Spectres d'absorption infrarouge lointain

Le spectromètre utilisé pour l'enregistrement des spectres infrarouge lointain est un spectromètre à transformée de Fourier commercial de type Bruker IFS 120. Le principe théorique et les techniques de base de la spectroscopie par transformée de Fourier, abordés par de nombreux auteurs [32], sont maintenant bien compris.

Les spectres d'absorption infrarouge lointain ont été enregistrés de 20 à 105  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 0.002  $\text{cm}^{-1}$ . Pour ce faire, une cuve de 25 cm de long a été remplie d'un mélange de  $^{15}\text{NH}_3$  et  $^{15}\text{ND}_3$  dans des proportions différentes et à des pressions totales variant de 0.8 à 2 mbar. Les positions des raies ont été calibrées en utilisant les fréquences des raies de la vapeur d'eau données par Matushima *et al.* [50] jusqu'à 4.8 THz (= 160  $\text{cm}^{-1}$ ). La Figure 4.1 montre la portion de spectre enregistré de 68 à 77  $\text{cm}^{-1}$ . Comme le confirme cette figure, en plus des transitions de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , le spectre contient également des transitions de  $^{15}\text{NH}_3$  et  $^{15}\text{ND}_3$ .

### 4.2.2 Spectres microondes expérimentaux

Les spectres microondes ont été mesurés entre 150 et 700 GHz avec le même type de mélanges que pour les spectres infrarouge lointain. Un échantillon pur de  $^{15}\text{ND}_3$  a été introduit sous une pression de l'ordre de 10 mTorr dans une cellule d'absorption de 1 m. Des échanges avec des molécules adsorbées sur les parois de la cellule produisent très rapidement du  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . La précision expérimentale pour la fréquence des raies est de 50 kHz.



**Figure 4.1** : Portion du spectre d'absorption expérimental infrarouge lointain enregistré pour l'étude de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . On peut remarquer les transitions de  $^{15}\text{ND}_3$  correspondant aux composantes de la transition  $J = 7, s \leftarrow 6, a$ .

### 4.3 Analyse des spectres

L'analyse des spectres dans l'état fondamental comprend deux étapes. La première étape consiste à les attribuer, c'est à dire à associer à chaque raie du spectre expérimental le jeu de nombres quantiques caractérisant les niveaux supérieur et inférieur qu'elle relie. La seconde étape a trait à l'analyse des nombres d'onde et des fréquences des transitions de façon à remonter aux constantes spectroscopiques : énergie d'inversion, constantes rotationnelles, de Coriolis et de distorsion centrifuge.

### 4.3.1 Attribution des spectres

En raison de la forte asymétrie des molécules  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  et de leur légèreté, leur spectre infrarouge n'est pas régulier et aucune structure ne peut y être facilement identifiée. Afin d'attribuer le spectre nous avons utilisé le fait que la position des transitions d'absorption de ces deux molécules est relativement proche, du moins pour l'état vibrationnel de base, de celles de  $^{14}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{14}\text{ND}_2\text{H}$ . En partant des constantes spectroscopiques disponibles pour ces deux molécules, des listes de transitions ont été compilées.

A l'aide de ces listes, les transitions de type *c* de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  ont été cherchées dans le spectre expérimental et trouvées relativement facilement. Dans le cas de la première molécule, la Table 4.1 montre une comparaison entre les nombres d'onde observés provenant de transitions attribuées et les nombres d'onde prédits. On peut voir que les écarts sont inférieurs au  $\text{cm}^{-1}$  et ceci explique pourquoi on a pu attribuer facilement le spectre, du moins pour les transitions caractérisées par de petites valeurs des nombres quantiques rotationnels. Cette méthode nous a permis d'attribuer une trentaine de transitions pour les deux variétés isotopiques. Il a alors été possible d'effectuer une analyse préliminaire de nombres d'onde observés et de prédire ainsi la position de nouvelles transitions et notamment celles de type *a* pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et de type *b* pour  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . Ces nouvelles transitions ont pu être observées et il a été possible d'attribuer 346 transitions pour la première molécule et 312 pour la seconde.

L'attribution du spectre microonde a été effectuée en construisant, à l'aide des transitions attribuées dans l'infrarouge lointain, des liste de transitions pour le domaine microonde, couvrant la région 150 à 700 GHz. Ces transitions ont été cherchées et trouvées à environ 20 MHz de leur fréquence prédite. 56 transitions microondes ont été attribuées ainsi pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et 52 pour  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ .

### 4.3.2 Analyse des nombres d'onde et des fréquences

Dans cette analyse, ce sont les paramètres spectroscopiques du hamiltonien effectif des Eqs. (2.56) et (2.57) qui sont déterminés. Ces paramètres ont été obtenus par une procédure de moindres carrés. Une transition *i* de rotation-inversion attribuée comme  $J', K'_a, K'_c, v' \leftarrow J'', K''_a, K''_c, v''$  et ayant pour nombre d'onde observé  $\sigma_i^{\text{Obs}}$  avec l'incertitude expérimentale  $u_i$  a comme nombre d'onde calculé  $\sigma_i^{\text{Cal}}$  donné par :

$$\sigma_i^{\text{Cal}} = E(J', K'_a, K'_c, v' : P) - E(J'', K''_a, K''_c, v'' : P) \quad (4.1)$$

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Pred</b>
2	2	1	0	1	1	1	1	34.95317	34.81346
2	2	1	1	1	1	1	0	35.70413	35.62458
3	2	2	0	2	1	2	1	47.71065	47.37539
3	2	2	1	2	1	2	0	48.45780	48.18261
4	2	3	0	3	1	3	1	61.18471	60.59760
4	2	3	1	3	1	3	0	61.92861	61.40015
5	2	4	0	4	1	4	1	75.28180	74.40992
5	2	4	1	4	1	4	0	76.02389	75.20762
6	2	5	0	5	1	5	1	89.84663	88.68923
6	2	5	1	5	1	5	0	90.58992	89.48220

**Table 4.1 :** Pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ , une comparaison entre les nombres d'onde observés, colonne **Obs** en  $\text{cm}^{-1}$ , et prédits, colonne **Pred** en  $\text{cm}^{-1}$ , à l'aide des constantes données pour  $^{14}\text{NH}_2\text{D}$  par Fusina *et al.* [36]. L'attribution des transitions est donnée dans les 8 premières colonnes de la table.

où  $E(J, K_a, K_c, v : P)$  est l'énergie de rotation-inversion calculée en utilisant les résultats du Chapitre 2 pour le jeu de paramètres  $P$ . La procédure de moindres carrés consiste à trouver le jeu de paramètres  $P$  minimisant la somme :

$$\sum_{i=1}^N \omega_i (\sigma_i^{\text{Obs}} - \sigma_i^{\text{Cal}})^2 \quad (4.2)$$

où  $N$  est le nombre de transitions et  $\omega_i$  le poids de la transition  $i$ . Cette équation peut être résolue itérativement si la dérivée de  $\sigma_i^{\text{Cal}}$  par rapport à tous les paramètres  $P$  est déterminable.

Dans le cas des deux variétés isotopiques,  $N$  est égale à 402 pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et à 383 pour  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . L'équation (4.2) a été résolue numériquement en faisant appel à un programme **FORTAN** écrit par L. Coudert. Dans l'analyse, le poids  $\omega_i$  est pris égal à  $1/u_i^2$ , l'inverse du carré de l'incertitude expérimentale du nombre d'onde ou de la fréquence observée. Pour les transitions infrarouge lointain,  $u_i$  vaut  $0.25 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ; pour les transitions microonde,  $u_i$  a été pris égal à 0.1 MHz.

Le premier résultat de l'analyse des données expérimentales est l'obtention d'une table dite des observés moins calculés contenant pour chaque transition observée les informations suivantes :

- l'attribution en termes de nombres quantiques rotationnels et vibrationnels pour les niveaux supérieur et inférieur,
- le nombre d'onde observé,
- l'incertitude expérimentale du nombre d'onde observée et
- la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé, ce dernier s'obtenant grâce à l'Eq. (4.1).

Dans le cas d'une transition microonde, il convient de remplacer nombre d'onde par fréquence dans cette liste. Dans le cas présent, il y a une table observés moins calculés pour chaque variété isotopique. Dans le cas de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ , les Tables 4.2 et 4.3 sont relatives aux transitions microondes et infrarouge lointain, respectivement. Dans le cas de  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , les résultats sont présentés dans les Tables 4.4 et 4.5. Dans les Tables 4.3 et 4.5, l'exposant  $d$  indique les paires de transitions non-résolues expérimentalement. Dans ce cas leur nombre d'onde calculé est la moyenne des nombres d'onde calculés pour chaque composante.

Le deuxième résultat de l'analyse est contenu dans la Table 4.6 où les valeurs des constantes spectroscopiques définies aux Eqs. (2.56) et (2.57) sont données. Il faut souligner que seules les constantes non nulles apparaissent dans cette table. Le résultat important contenu dans cette table est la valeur du dédoublement d'inversion pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , non encore déterminé jusqu'à présent. Dans la Figure 4.2, on peut voir une comparaison du dédoublement d'inversion pour toutes les variétés isotopiques de l'ammoniac pour lequel il est connu.

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
13	5	9	<i>s</i>	13	4	9	<i>a</i>	151616.24	0.21	8	3	5	<i>a</i>	8	3	6	<i>a</i>	543548.75	0.14
2	1	1	<i>a</i>	2	1	2	<i>a</i>	152812.92	-0.07	3	3	1	<i>s</i>	3	2	1	<i>a</i>	544287.21	-0.17
2	1	1	<i>s</i>	2	1	2	<i>s</i>	153059.58	-0.01	8	3	5	<i>s</i>	8	3	6	<i>s</i>	544613.49	-0.07
8	4	4	<i>a</i>	8	4	5	<i>a</i>	157810.58	-0.17	7	4	4	<i>s</i>	7	3	4	<i>a</i>	559630.72	0.02
8	4	4	<i>s</i>	8	4	5	<i>s</i>	158293.82	-0.12	3	2	2	<i>a</i>	3	0	3	<i>a</i>	561808.48	0.02
13	5	9	<i>a</i>	13	4	9	<i>s</i>	164122.10	0.01	3	2	2	<i>s</i>	3	0	3	<i>s</i>	562246.71	0.17
10	4	7	<i>s</i>	10	3	7	<i>a</i>	164430.28	-0.20	9	1	8	<i>s</i>	8	4	4	<i>a</i>	565551.91	-0.08
7	3	5	<i>s</i>	7	2	5	<i>a</i>	164920.62	0.19	3	3	1	<i>a</i>	3	2	1	<i>s</i>	565729.28	-0.12
4	2	3	<i>a</i>	4	1	3	<i>s</i>	165433.64	0.09	8	2	6	<i>s</i>	7	5	2	<i>a</i>	572385.68	-0.16
5	0	5	<i>a</i>	4	3	1	<i>s</i>	170410.36	-0.14	7	4	4	<i>a</i>	7	3	4	<i>s</i>	577761.64	-0.03
6	3	3	<i>a</i>	6	3	4	<i>a</i>	173920.00	0.02	16	7	10	<i>s</i>	16	6	10	<i>a</i>	578136.46	0.04
6	3	3	<i>s</i>	6	3	4	<i>s</i>	174377.50	0.00	8	1	7	<i>s</i>	7	4	3	<i>a</i>	585069.00	0.19
4	2	2	<i>a</i>	4	2	3	<i>a</i>	175518.95	-0.06	16	7	10	<i>a</i>	16	6	10	<i>s</i>	585714.55	-0.02
4	2	2	<i>s</i>	4	2	3	<i>s</i>	175892.62	0.01	16	7	10	<i>a</i>	16	6	10	<i>s</i>	585714.60	0.03
10	4	7	<i>a</i>	10	3	7	<i>s</i>	180415.30	0.03	3	2	1	<i>s</i>	3	1	3	<i>a</i>	588906.23	0.00
7	3	5	<i>a</i>	7	2	5	<i>s</i>	184109.46	0.05	8	2	6	<i>a</i>	7	5	2	<i>s</i>	590431.95	-0.04
6	0	6	<i>a</i>	5	3	2	<i>s</i>	206510.06	0.03	13	6	8	<i>s</i>	13	5	8	<i>a</i>	603470.34	-0.03
3	2	2	<i>s</i>	3	1	2	<i>a</i>	217247.46	0.10	8	1	7	<i>a</i>	7	4	3	<i>s</i>	604641.07	0.19
3	2	2	<i>a</i>	3	1	2	<i>s</i>	239190.88	0.01	3	2	1	<i>a</i>	3	1	3	<i>s</i>	611166.08	0.00
15	6	10	<i>s</i>	15	5	10	<i>a</i>	248772.72	-0.11	2	1	2	<i>s</i>	1	1	1	<i>s</i>	612831.32	0.00
2	2	1	<i>a</i>	2	0	2	<i>a</i>	508276.21	-0.05	2	1	2	<i>a</i>	1	1	1	<i>a</i>	612833.81	0.07
2	2	1	<i>s</i>	2	0	2	<i>s</i>	508589.73	-0.05	13	6	8	<i>a</i>	13	5	8	<i>s</i>	614399.40	0.00
2	0	2	<i>a</i>	1	1	0	<i>s</i>	511065.12	0.09	10	5	6	<i>a</i>	10	4	6	<i>s</i>	614769.75	-0.08
7	1	6	<i>a</i>	6	4	2	<i>s</i>	513039.93	-0.10	3	3	0	<i>s</i>	3	2	2	<i>a</i>	616344.52	-0.18
10	4	6	<i>a</i>	10	4	7	<i>a</i>	525102.90	-0.01	3	3	0	<i>a</i>	3	2	2	<i>s</i>	637938.60	-0.17
10	4	6	<i>s</i>	10	4	7	<i>s</i>	526235.17	0.05	2	0	2	<i>a</i>	1	0	1	<i>a</i>	648523.33	-0.01
6	2	4	<i>a</i>	6	2	5	<i>a</i>	533423.80	0.02	2	0	2	<i>s</i>	1	0	1	<i>s</i>	648563.92	0.00
6	2	4	<i>s</i>	6	2	5	<i>s</i>	534351.95	0.16	4	2	3	<i>a</i>	4	0	4	<i>a</i>	656561.10	0.14

**Table 4.2 :** Transitions microondes observées pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est la fréquence observée en MHz. La colonne **Diff** est la différence fréquence observée moins fréquence calculée en MHz.

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
4	3	1	s	4	2	3	a	22.29444	0.1	8	5	3	s	8	4	5	a	35.67547	0.1
6	4	3	s	6	3	3	a	22.64318	0.1	2	2	1	a	1	1	1	s	35.70413	0.1
4	3	1	a	4	2	3	s	23.00167	-0.5	6	5	1	a	6	4	3	s	35.82760	0.2
6	4	3	a	6	3	3	s	23.27701	0.2	5	5	1	a	5	4	1	s	35.99995	0.3
2	1	1	s	1	1	0	s	23.84446	-0.5	4	1	3	s	3	2	1	a	36.02398	0.0
3	0	3	a	2	1	1	s	24.61267	0.4	5	5	0	a	5	4	2	s	36.14301	0.2
3	1	2	s	2	2	0	a	24.70747	0.0	6	0	6	a	5	1	4	s	36.24305	-0.2
9	5	5	s	9	4	5	a	25.42336	0.1	8	5	3	a	8	4	5	s	36.24706	0.0
5	4	2	s	5	3	2	a	25.47519	0.2	4	1	3	a	3	2	1	s	36.74365	-0.1
5	3	2	s	5	2	4	a	26.04706	0.0	7	1	7	a	6	2	5	s	37.55821	-0.4
5	4	2	a	5	3	2	s	26.13492	0.1	5	2	3	a	5	1	5	s	37.55821	0.3
4	4	1	s	4	3	1	a	27.04299	0.0	10	6	5	a	10	5	5	s	37.63420	0.2
4	2	2	a	4	1	4	s	27.70590	0.2	9	5	4	s	9	4	6	a	37.66952	-0.1
4	4	1	a	4	3	1	s	27.72348	-0.1	8	4	4	a	8	3	6	s	38.04790	0.1
5	4	1	s	5	3	3	a	27.96865	0.1	6	3	4	s	5	4	2	a	38.71263	0.4
4	4	0	a	4	3	2	s	28.40481	0.1	4	1	4	s	3	1	3	s	40.07785	0.4
2	1	1	s	1	0	1	a	28.43017	0.1	9	6	4	s	9	5	4	a	40.14356	-0.3
4	2	2	s	3	3	0	a	28.43747	0.5	9	6	4	a	9	5	4	s	40.65713	0.1
5	4	1	a	5	3	3	s	28.63502	0.1	4	0	4	a	3	0	3	a	40.68429	-0.1
6	4	2	s	6	3	4	a	29.10154	0.0	8	6	3	s	8	5	3	a	41.87741	0.6
4	2	2	a	3	3	0	s	29.14079	0.1	10	5	5	s	10	4	7	a	42.03495	-0.1
4	0	4	s	3	1	2	a	29.17390	-0.3	3	1	2	s	2	0	2	a	42.17143	0.1
2	1	1	a	1	0	1	s	29.18476	0.2	5	2	3	s	4	3	1	a	42.33314	0.0
6	4	2	a	6	3	4	s	29.74798	0.0	8	6	3	a	8	5	3	s	42.42037	0.1
8	5	4	s	8	4	4	a	29.83422	0.1	8	6	2	s	8	5	4	a	42.47862	0.0
4	0	4	a	3	1	2	s	29.92310	0.0	9	6	3	a	9	5	5	s	42.58064	0.1
3	1	3	s	2	1	2	s	30.37461	0.3	10	6	4	a	10	5	6	s	42.60587	-0.1
8	5	4	a	8	4	4	s	30.39236	0.2	7	6	2	s	7	5	2	a	42.84437	0.1
7	4	3	s	7	3	5	a	31.96697	0.5	3	1	2	a	2	0	2	s	42.91773	0.1
6	3	3	s	6	2	5	a	32.54169	0.3	7	6	1	s	7	5	3	a	42.99124	0.1
7	4	3	a	7	3	5	s	32.58915	0.0	5	2	3	a	4	3	1	s	43.01597	0.1
7	5	3	s	7	4	3	a	32.83745	0.2	8	6	2	a	8	5	4	s	43.02430	0.0
6	3	3	a	6	2	5	s	33.21414	0.1	6	6	1	s	6	5	1	a	43.40377	0.4
7	5	3	a	7	4	3	s	33.42765	-0.1	7	6	2	a	7	5	2	s	43.41245	0.1
5	0	5	a	4	1	3	s	33.49723	0.3	6	6	0	s	6	5	2	a	43.42867	0.1
2	2	0	s	1	1	0	a	33.76452	0.2	7	6	1	a	7	5	3	s	43.55991	0.1
2	2	0	a	1	1	0	s	34.51123	0.1	11	6	5	a	11	5	7	s	43.75489	-0.1
6	5	2	s	6	4	2	a	34.52845	0.2	4	2	3	a	3	2	2	a	43.84515	0.1
2	2	1	s	1	1	1	a	34.95317	0.0	6	6	1	a	6	5	1	s	43.99157	0.2
7	5	2	s	7	4	4	a	35.10848	0.1	6	6	0	a	6	5	2	s	44.01687	0.1
6	5	2	a	6	4	2	s	35.14571	0.3	7	4	4	a	6	5	2	s	44.03113	0.1
6	5	1	s	6	4	3	a	35.20799	0.1	6	3	3	s	5	4	1	a	44.38870	0.1
5	5	1	s	5	4	1	a	35.36218	0.1	3	2	1	s	2	1	1	a	44.92174	0.1
5	5	0	s	5	4	2	a	35.50482	0.1	3	2	1	a	2	1	1	s	45.65519	0.1

**Table 4.3** : Transitions infrarouge lointain observées pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ . Un  $d$  en exposant indique les transitions traitées comme un doublet non résolu.



$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
5	1	4	<i>a</i>	4	2	2	<i>s</i>	45.71463	0.1	5	1	4	<i>s</i>	4	1	3	<i>s</i>	56.38334	0.0
7	4	3	<i>a</i>	6	5	1	<i>s</i>	46.13370	0.1	12	8	5	<i>a</i>	12	7	5	<i>s</i>	56.44295	0.2
4	1	3	<i>s</i>	3	1	2	<i>s</i>	46.30544	0.1	5	4	1	<i>a</i>	4	4	0	<i>a</i>	56.46092	0.0
9	4	5	<i>a</i>	9	3	7	<i>s</i>	46.55196	0.0	4	2	2	<i>s</i>	3	1	2	<i>a</i>	56.96312	0.2
8	5	4	<i>s</i>	7	6	2	<i>a</i>	47.00490	0.4	4	1	3	<i>s</i>	3	0	3	<i>a</i>	57.06696	0.3
7	2	6	<i>a</i>	6	3	4	<i>s</i>	47.15592	0.0	9	2	8	<i>a</i>	8	3	6	<i>s</i>	57.35558	-0.4
11	7	5	<i>s</i>	11	6	5	<i>a</i>	47.31798	-0.5	8	1	7	<i>s</i>	7	2	5	<i>a</i>	57.60601	-0.1
4	2	2	<i>a</i>	3	2	1	<i>a</i>	47.39686	0.0	8	3	6	<i>s</i>	7	4	4	<i>a</i>	57.64332	0.0
3	2	2	<i>s</i>	2	1	2	<i>a</i>	47.71065	0.0	11	8	4	<i>a</i>	11	7	4	<i>s</i>	57.64966	-0.1
3	2	2	<i>a</i>	2	1	2	<i>s</i>	48.45780	0.1	4	2	2	<i>a</i>	3	1	2	<i>s</i>	57.67826	0.0
7	3	5	<i>s</i>	6	4	3	<i>a</i>	48.75257	0.2	11	8	3	<i>a</i>	11	7	5	<i>s</i>	57.75936	-0.1
11	7	4	<i>s</i>	11	6	6	<i>a</i>	48.85483	-0.6	4	1	3	<i>a</i>	3	0	3	<i>s</i>	57.80656	0.0
10	7	4	<i>s</i>	10	6	4	<i>a</i>	49.06021	-0.3	5	3	2	<i>s</i>	4	3	1	<i>s</i>	57.92549	-0.1
10	7	3	<i>s</i>	10	6	5	<i>a</i>	49.55628	-0.4	8	3	6	<i>a</i>	7	4	4	<i>s</i>	58.26690	0.1
5	1	5	<i>s</i>	4	1	4	<i>s</i>	49.60355	0.1	10	8	3	<i>a</i>	10	7	3	<i>s</i>	58.52134	0.1
5	0	5	<i>a</i>	4	0	4	<i>a</i>	49.87930	0.2	10	8	2	<i>a</i>	10	7	4	<i>s</i>	58.54689	0.1
9	7	3	<i>s</i>	9	6	3	<i>a</i>	50.13872	-0.2	9	8	2	<i>s</i>	9	7	2	<i>a</i>	58.71692	0.1
9	7	3	<i>a</i>	9	6	3	<i>s</i>	50.63094	0.0	6	1	6	<i>s</i>	5	1	5	<i>s</i>	59.01931	0.1
9	7	2	<i>a</i>	9	6	4	<i>s</i>	50.76329	0.0	9	5	5	<i>s</i>	8	6	3	<i>a</i>	59.10028	0.3
8	7	2	<i>s</i>	8	6	2	<i>a</i>	50.84724	0.1	6	0	6	<i>a</i>	5	0	5	<i>a</i>	59.12978	0.1
8	7	1	<i>s</i>	8	6	3	<i>a</i>	50.87465	0.1	9	8	2	<i>a</i>	9	7	2	<i>s</i>	59.17678	0.2
6	1	5	<i>s</i>	5	2	3	<i>a</i>	51.24809	0.1	9	8	1	<i>a</i>	9	7	3	<i>s</i>	59.18122	0.0
7	7	1	<i>s</i>	7	6	1	<i>a</i>	51.33582	0.2	8	8	0	<i>s</i>	8	7	2	<i>a</i>	59.19876	-0.2
7	7	0	<i>s</i>	7	6	2	<i>a</i>	51.33986	0.2	8	8	1	<i>s</i>	8	7	1	<i>a</i>	59.19876	0.4
8	7	2	<i>a</i>	8	6	2	<i>s</i>	51.36227	0.2	7	3	4	<i>s</i>	6	4	2	<i>a</i>	59.28725	0.0
8	7	1	<i>a</i>	8	6	3	<i>s</i>	51.38971	0.1	5	2	3	<i>a</i>	4	2	2	<i>a</i>	59.45554	0.0
7	7	1	<i>a</i>	7	6	1	<i>s</i>	51.87026	0.3	8	8	0	<i>a</i>	8	7	2	<i>s</i>	59.67732	-0.2
7	7	0	<i>a</i>	7	6	2	<i>s</i>	51.87429	0.3	8	8	1	<i>a</i>	8	7	1	<i>s</i>	59.67732	0.4
6	1	5	<i>a</i>	5	2	3	<i>s</i>	51.93789	0.1	9	1	8	<i>s</i>	8	2	6	<i>a</i>	59.75278	0.0
8	2	7	<i>a</i>	7	3	5	<i>s</i>	52.69658	0.2	7	3	4	<i>a</i>	6	4	2	<i>s</i>	59.90064	0.0
3	3	0	<i>s</i>	2	2	0	<i>a</i>	53.24517	0.1	8	4	4	<i>a</i>	7	5	2	<i>s</i>	60.58269	0.0
3	3	1	<i>s</i>	2	2	1	<i>a</i>	53.65393	0.1	9	5	4	<i>s</i>	8	6	2	<i>a</i>	60.86941	0.0
3	3	0	<i>a</i>	2	2	0	<i>s</i>	53.96802	0.1	4	2	3	<i>s</i>	3	1	3	<i>a</i>	61.18471	0.0
5	2	4	<i>a</i>	4	2	3	<i>a</i>	54.17302	0.2	9	5	4	<i>a</i>	8	6	2	<i>s</i>	61.39515	0.4
3	3	1	<i>a</i>	2	2	1	<i>s</i>	54.37848	0.1	10	2	9	<i>a</i>	9	3	7	<i>s</i>	61.42186	0.0
7	1	6	<i>s</i>	6	2	4	<i>a</i>	55.12555	0.2	4	2	3	<i>a</i>	3	1	3	<i>s</i>	61.92861	0.1
6	2	4	<i>s</i>	5	3	2	<i>a</i>	55.25709	-0.2	10	1	9	<i>s</i>	9	2	7	<i>a</i>	62.21559	0.1
12	1	12	<i>a</i>	11	2	10	<i>s</i>	55.40510	-1.3	4	3	1	<i>s</i>	3	2	1	<i>a</i>	63.83669	0.1
8	4	5	<i>a</i>	7	5	3	<i>s</i>	55.46220	0.0	6	2	5	<i>a</i>	5	2	4	<i>a</i>	64.16956	0.1
7	1	6	<i>a</i>	6	2	4	<i>s</i>	55.80297	-0.4	4	3	1	<i>a</i>	3	2	1	<i>s</i>	64.54312	0.1
6	2	4	<i>a</i>	5	3	2	<i>s</i>	55.91528	-0.2	11	1	10	<i>s</i>	10	2	8	<i>a</i>	65.09664	0.3
5	3	3	<i>s</i>	4	3	2	<i>s</i>	56.23075	0.0	9	3	7	<i>s</i>	8	4	5	<i>a</i>	65.22051	0.1
5	4	2	<i>a</i>	4	4	1	<i>a</i>	56.33690	0.1	4	3	2	<i>s</i>	3	2	2	<i>a</i>	65.47438	0.0
5	1	4	<i>a</i>	4	1	3	<i>a</i>	56.37920	0.4	6	1	5	<i>s</i>	5	1	4	<i>s</i>	65.69293	-0.2

**Table 4.3** : Transitions infrarouge lointain observées pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ . Un  $d$  en exposant indique les transitions traitées comme un doublet non résolu.

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
9	3	7	<i>a</i>	8	4	5	<i>s</i>	65.82776	0.5	10	10	1	<i>a</i>	10	9	1	<i>s</i>	75.09179	-0.6
11	7	5	<i>a</i>	10	8	3	<i>s</i>	65.87546	0.9	5	2	4	<i>s</i>	4	1	4	<i>a</i>	75.28180	0.2
7	2	5	<i>s</i>	6	3	3	<i>a</i>	65.89546	0.0	10	5	5	<i>s</i>	9	6	3	<i>a</i>	75.40468	0.3
4	3	2	<i>a</i>	3	2	2	<i>s</i>	66.18852	0.0	10	4	7	<i>a</i>	9	5	5	<i>s</i>	75.94996	0.1
9	4	6	<i>a</i>	8	5	4	<i>s</i>	66.22435	0.2	5	2	4	<i>a</i>	4	1	4	<i>s</i>	76.02389	0.0
10	9	2	<i>s</i>	10	8	2	<i>a</i>	66.49765	-1.3 <sup><i>d</i></sup>	9	4	5	<i>a</i>	8	5	3	<i>s</i>	76.09700	0.0
10	9	1	<i>s</i>	10	8	3	<i>a</i>	66.49765	-1.3 <sup><i>d</i></sup>	11	3	9	<i>s</i>	10	4	7	<i>a</i>	76.71287	-0.1
7	2	5	<i>a</i>	6	3	3	<i>s</i>	66.52803	0.0	8	1	8	<i>s</i>	7	1	7	<i>s</i>	77.69487	0.2
9	9	1	<i>s</i>	9	8	1	<i>a</i>	66.99543	-0.3	8	1	8	<i>a</i>	7	1	7	<i>a</i>	77.70338	0.6
9	9	0	<i>s</i>	9	8	2	<i>a</i>	66.99543	-0.4	8	0	8	<i>s</i>	7	0	7	<i>s</i>	77.70654	-0.5
6	3	4	<i>a</i>	5	3	3	<i>a</i>	67.19906	0.3	8	0	8	<i>a</i>	7	0	7	<i>a</i>	77.71542	0.1
6	3	4	<i>s</i>	5	3	3	<i>s</i>	67.20712	0.2	7	3	5	<i>a</i>	6	3	4	<i>a</i>	77.83833	0.3
6	4	3	<i>a</i>	5	4	2	<i>a</i>	67.80588	0.2	7	3	5	<i>s</i>	6	3	4	<i>s</i>	77.84601	0.2
6	4	2	<i>a</i>	5	4	1	<i>a</i>	68.32008	0.1	5	3	3	<i>s</i>	4	2	3	<i>a</i>	77.86007	0.0
7	1	7	<i>s</i>	6	1	6	<i>s</i>	68.37447	0.1	9	2	7	<i>s</i>	8	3	5	<i>a</i>	78.06346	0.1
7	0	7	<i>a</i>	6	0	6	<i>a</i>	68.41837	0.1	5	3	3	<i>a</i>	4	2	3	<i>s</i>	78.56239	0.0
5	2	3	<i>s</i>	4	1	3	<i>a</i>	70.13261	0.2	9	2	7	<i>a</i>	8	3	5	<i>s</i>	78.65345	0.0
6	3	3	<i>a</i>	5	3	2	<i>a</i>	70.64735	0.0	7	5	3	<i>s</i>	6	5	2	<i>s</i>	78.99553	-0.4
6	3	3	<i>s</i>	5	3	2	<i>s</i>	70.66386	0.1	7	5	2	<i>s</i>	6	5	1	<i>s</i>	79.11442	0.0
5	2	3	<i>a</i>	4	1	3	<i>s</i>	70.82876	0.2	7	4	4	<i>a</i>	6	4	3	<i>a</i>	79.21396	0.1
6	2	4	<i>s</i>	5	2	3	<i>s</i>	70.83667	-0.4	10	2	8	<i>a</i>	9	3	6	<i>s</i>	81.14685	0.0
10	5	6	<i>s</i>	9	6	4	<i>a</i>	71.03111	0.1	7	2	5	<i>a</i>	6	2	4	<i>a</i>	81.27636	0.1
10	3	8	<i>s</i>	9	4	6	<i>a</i>	71.51199	-0.1	7	2	5	<i>s</i>	6	2	4	<i>s</i>	81.28553	0.0
10	5	6	<i>a</i>	9	6	4	<i>s</i>	71.53684	-0.2	11	2	9	<i>a</i>	10	3	7	<i>s</i>	82.78343	-0.2
4	4	0	<i>s</i>	3	3	0	<i>a</i>	72.63130	0.1	7	3	4	<i>a</i>	6	3	3	<i>a</i>	83.20084	0.1
4	4	1	<i>s</i>	3	3	1	<i>a</i>	72.71546	0.1	7	3	4	<i>s</i>	6	3	3	<i>s</i>	83.21868	0.1
5	1	4	<i>s</i>	4	0	4	<i>a</i>	72.76566	0.1	8	2	7	<i>a</i>	7	2	6	<i>a</i>	83.38624	0.0
4	4	0	<i>a</i>	3	3	0	<i>s</i>	73.31981	-0.3	5	4	1	<i>s</i>	4	3	1	<i>a</i>	83.52881	0.1
4	4	1	<i>a</i>	3	3	1	<i>s</i>	73.40456	-0.1	8	1	7	<i>s</i>	7	1	6	<i>s</i>	83.75727	0.2
8	2	6	<i>s</i>	7	3	4	<i>a</i>	73.46577	0.0	5	4	2	<i>s</i>	4	3	2	<i>a</i>	84.05077	0.1
5	1	4	<i>a</i>	4	0	4	<i>s</i>	73.50326	0.1	5	4	1	<i>a</i>	4	3	1	<i>s</i>	84.20097	0.3
8	3	5	<i>s</i>	7	4	3	<i>a</i>	73.68207	0.0	11	4	8	<i>a</i>	10	5	6	<i>s</i>	84.38250	0.3
7	2	6	<i>a</i>	6	2	5	<i>a</i>	73.88108	0.4	6	2	4	<i>s</i>	5	1	4	<i>a</i>	84.59088	0.2
12	10	2	<i>a</i>	12	9	4	<i>s</i>	73.90115	-0.5 <sup><i>d</i></sup>	5	4	2	<i>a</i>	4	3	2	<i>s</i>	84.72546	0.1
12	10	3	<i>a</i>	12	9	3	<i>s</i>	73.90115	-0.5 <sup><i>d</i></sup>	4	3	1	<i>s</i>	3	0	3	<i>a</i>	84.87945	0.2
8	2	6	<i>a</i>	7	3	4	<i>s</i>	74.07572	0.6	6	2	4	<i>a</i>	5	1	4	<i>s</i>	85.27010	-0.2
8	3	5	<i>a</i>	7	4	3	<i>s</i>	74.26247	-0.1	6	3	3	<i>s</i>	5	2	3	<i>a</i>	85.57354	0.2
5	3	2	<i>s</i>	4	2	2	<i>a</i>	74.36522	0.0	4	3	1	<i>a</i>	3	0	3	<i>s</i>	85.60641	0.6
11	10	1	<i>a</i>	11	9	3	<i>s</i>	74.55088	-0.6	9	3	6	<i>s</i>	8	4	4	<i>a</i>	86.09211	0.1
11	10	2	<i>a</i>	11	9	2	<i>s</i>	74.55088	-0.5	6	3	3	<i>a</i>	5	2	3	<i>s</i>	86.22735	0.2
7	1	6	<i>s</i>	6	1	5	<i>s</i>	74.70257	0.1	9	3	6	<i>a</i>	8	4	4	<i>s</i>	86.63889	0.0
7	1	6	<i>a</i>	6	1	5	<i>a</i>	74.70257	-0.1	9	1	9	<i>s</i>	8	1	8	<i>s</i>	86.99086	0.3
5	3	2	<i>a</i>	4	2	2	<i>s</i>	75.04809	0.1	9	0	9	<i>a</i>	8	0	8	<i>a</i>	87.00458	0.2
10	10	0	<i>a</i>	10	9	2	<i>s</i>	75.09179	-0.6	6	1	5	<i>s</i>	5	0	5	<i>a</i>	88.57952	-0.1

**Table 4.3** : Transitions infrarouge lointain observées pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ . Un  $d$  en exposant indique les transitions traitées comme un doublet non résolu.

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
6	1	5	<i>a</i>	5	0	5	<i>s</i>	89.31943	0.1	10	2	8	<i>a</i>	10	1	10	<i>s</i>	100.20803	-0.2
8	7	1	<i>s</i>	7	7	0	<i>s</i>	89.53669	-0.2	9	8	1	<i>s</i>	8	8	0	<i>s</i>	100.45791	0.2
6	2	5	<i>s</i>	5	1	5	<i>a</i>	89.84663	0.0	9	8	2	<i>s</i>	8	8	1	<i>s</i>	100.45791	0.2
8	6	3	<i>a</i>	7	6	2	<i>a</i>	90.00205	0.1	7	2	5	<i>a</i>	6	1	5	<i>s</i>	100.85310	-0.3
8	6	2	<i>a</i>	7	6	1	<i>a</i>	90.02480	0.0	11	3	8	<i>s</i>	10	4	6	<i>a</i>	101.14964	-0.3
8	4	5	<i>a</i>	7	4	4	<i>a</i>	90.42717	0.1	9	4	6	<i>a</i>	8	4	5	<i>a</i>	101.32243	0.1
8	5	4	<i>s</i>	7	5	3	<i>s</i>	90.56041	0.1	9	6	3	<i>a</i>	8	6	2	<i>a</i>	101.65358	-0.1
6	2	5	<i>a</i>	5	1	5	<i>s</i>	90.58992	0.0	10	2	9	<i>s</i>	9	2	8	<i>s</i>	102.06729	0.7
8	2	6	<i>a</i>	7	2	5	<i>a</i>	90.76584	0.1	9	5	5	<i>s</i>	8	5	4	<i>s</i>	102.09786	0.4
8	2	6	<i>s</i>	7	2	5	<i>s</i>	90.77091	-0.2	13	5	9	<i>s</i>	12	6	7	<i>a</i>	102.28950	0.4
6	3	4	<i>s</i>	5	2	4	<i>a</i>	90.89415	0.0	6	5	1	<i>s</i>	5	4	1	<i>a</i>	102.87292	-0.3
8	5	3	<i>s</i>	7	5	2	<i>s</i>	90.99408	0.1	6	5	2	<i>s</i>	5	4	2	<i>a</i>	102.98842	-0.1
10	4	6	<i>s</i>	9	5	4	<i>a</i>	91.17411	-0.2	9	5	4	<i>s</i>	8	5	3	<i>s</i>	103.31645	-0.1
11	5	6	<i>s</i>	10	6	4	<i>a</i>	91.26119	0.2	6	5	1	<i>a</i>	5	4	1	<i>s</i>	103.50208	0.0
12	4	9	<i>a</i>	11	5	7	<i>s</i>	91.44505	0.2	6	5	2	<i>a</i>	5	4	2	<i>s</i>	103.61795	0.0
6	3	4	<i>a</i>	5	2	4	<i>s</i>	91.58474	0.1	7	4	3	<i>s</i>	6	3	3	<i>a</i>	104.00335	0.2
10	4	6	<i>a</i>	9	5	4	<i>s</i>	91.66942	0.3	12	3	9	<i>s</i>	11	4	7	<i>a</i>	104.11321	0.0
11	5	6	<i>a</i>	10	6	4	<i>s</i>	91.71186	0.5	7	1	6	<i>s</i>	6	0	6	<i>a</i>	104.15236	0.0
5	5	0	<i>s</i>	4	4	0	<i>a</i>	91.82538	0.1	7	4	3	<i>a</i>	6	3	3	<i>s</i>	104.61801	-0.3
5	5	1	<i>s</i>	4	4	1	<i>a</i>	91.83921	0.1	7	2	6	<i>s</i>	6	1	6	<i>a</i>	104.70397	-0.1
13	7	6	<i>a</i>	12	8	4	<i>s</i>	91.90878	0.6	7	1	6	<i>a</i>	6	0	6	<i>s</i>	104.89746	-0.1
9	2	8	<i>s</i>	8	2	7	<i>s</i>	92.76187	-0.6	7	3	5	<i>a</i>	6	2	5	<i>s</i>	105.25077	0.0
9	1	8	<i>s</i>	8	1	7	<i>s</i>	92.91232	-0.1	11	4	7	<i>s</i>	10	5	5	<i>a</i>	105.31586	0.0
12	5	8	<i>s</i>	11	6	6	<i>a</i>	92.98173	0.0	7	2	6	<i>a</i>	6	1	6	<i>s</i>	105.45185	0.5
8	4	4	<i>a</i>	7	4	3	<i>a</i>	93.56338	-0.1	11	0	11	<i>s</i>	10	0	10	<i>s</i>	105.51700	-0.6
6	4	2	<i>s</i>	5	3	2	<i>a</i>	93.94755	0.0	11	1	11	<i>s</i>	10	1	10	<i>s</i>	105.51700	-0.2
6	4	2	<i>a</i>	5	3	2	<i>s</i>	94.59513	0.0	11	0	11	<i>a</i>	10	0	10	<i>a</i>	105.53057	-0.5
8	3	5	<i>a</i>	7	3	4	<i>a</i>	95.06496	0.0	11	1	11	<i>a</i>	10	1	10	<i>a</i>	105.53057	-0.1
8	3	5	<i>s</i>	7	3	4	<i>s</i>	95.08179	0.1	11	4	7	<i>a</i>	10	5	5	<i>s</i>	105.77121	-0.3
10	3	7	<i>s</i>	9	4	5	<i>a</i>	95.35510	0.0	14	7	7	<i>s</i>	13	8	5	<i>a</i>	105.83729	-0.2
6	4	3	<i>s</i>	5	3	3	<i>a</i>	95.64327	0.1	9	3	6	<i>a</i>	8	3	5	<i>a</i>	105.95946	-0.5
10	3	7	<i>a</i>	9	4	5	<i>s</i>	95.87135	0.1	9	3	6	<i>s</i>	8	3	5	<i>s</i>	105.97321	-0.2
10	0	10	<i>s</i>	9	0	9	<i>s</i>	96.26651	0.5	9	4	5	<i>a</i>	8	4	4	<i>a</i>	106.50789	-0.5
10	0	10	<i>a</i>	9	0	9	<i>a</i>	96.27690	-0.8	13	6	7	<i>s</i>	12	7	5	<i>a</i>	106.52784	0.0
6	4	3	<i>a</i>	5	3	3	<i>s</i>	96.30014	-0.2	9	4	5	<i>s</i>	8	4	4	<i>s</i>	106.53027	-0.2
13	4	10	<i>a</i>	12	5	8	<i>s</i>	97.25110	0.3	13	6	7	<i>a</i>	12	7	5	<i>s</i>	106.89868	0.7
7	3	4	<i>s</i>	6	2	4	<i>a</i>	97.96702	0.2	14	3	11	<i>a</i>	13	4	9	<i>s</i>	107.06936	-0.4
9	3	7	<i>s</i>	8	3	6	<i>s</i>	98.00430	0.2	10	3	8	<i>a</i>	9	3	7	<i>a</i>	107.61034	-0.3
7	3	4	<i>a</i>	6	2	4	<i>s</i>	98.59117	0.4	10	3	8	<i>s</i>	9	3	7	<i>s</i>	107.61374	-0.3
13	6	8	<i>a</i>	12	7	6	<i>s</i>	99.45991	0.0	7	4	4	<i>s</i>	6	3	4	<i>a</i>	107.66936	0.0
9	2	7	<i>a</i>	8	2	6	<i>a</i>	99.66025	0.2	7	4	4	<i>a</i>	6	3	4	<i>s</i>	108.30768	0.4
7	2	5	<i>s</i>	6	1	5	<i>a</i>	100.18516	0.4	10	2	8	<i>a</i>	9	2	7	<i>a</i>	108.46713	0.3

**Table 4.3** : Transitions infrarouge lointain observées pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ . Un  $d$  en exposant indique les transitions traitées comme un doublet non résolu.

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
8	4	5	<i>s</i>	8	3	5	<i>a</i>	172154.28	0.07	5	3	3	<i>s</i>	5	2	4	<i>s</i>	551838.66	0.07
2	1	1	<i>a</i>	2	0	2	<i>a</i>	176526.50	0.09	2	1	2	<i>a</i>	1	0	1	<i>a</i>	558579.85	-0.01
2	1	1	<i>s</i>	2	0	2	<i>s</i>	176624.42	0.15	2	1	2	<i>s</i>	1	0	1	<i>s</i>	558630.24	0.02
8	4	5	<i>a</i>	8	3	5	<i>s</i>	179601.88	0.06	4	1	4	<i>a</i>	3	2	2	<i>s</i>	559064.62	-0.05
2	2	1	<i>s</i>	2	1	1	<i>a</i>	181239.94	0.11	4	4	0	<i>a</i>	4	3	2	<i>s</i>	581735.73	-0.13
2	2	1	<i>a</i>	2	1	1	<i>s</i>	190327.46	0.04	3	0	3	<i>a</i>	2	1	1	<i>s</i>	582704.81	0.00
5	3	3	<i>s</i>	5	2	3	<i>a</i>	198867.50	-0.02	5	4	2	<i>a</i>	5	3	3	<i>a</i>	588485.66	0.15
2	2	0	<i>a</i>	2	1	1	<i>a</i>	204643.44	-0.03	5	4	1	<i>a</i>	5	3	3	<i>s</i>	602344.22	0.04
2	2	0	<i>s</i>	2	1	1	<i>s</i>	204835.14	0.17	7	5	3	<i>s</i>	7	4	3	<i>a</i>	609012.50	-0.05
5	3	3	<i>a</i>	5	2	3	<i>s</i>	207297.80	-0.07	5	1	4	<i>a</i>	5	0	5	<i>a</i>	612969.40	-0.02
3	2	1	<i>a</i>	3	1	2	<i>a</i>	210178.98	-0.09	5	1	4	<i>s</i>	5	0	5	<i>s</i>	613263.59	0.06
3	2	1	<i>s</i>	3	1	2	<i>s</i>	210338.16	0.04	7	5	3	<i>a</i>	7	4	3	<i>s</i>	615782.16	-0.03
10	5	5	<i>a</i>	10	4	6	<i>a</i>	508192.60	-0.02	8	3	5	<i>a</i>	8	2	6	<i>a</i>	621055.45	-0.05
10	5	5	<i>s</i>	10	4	6	<i>s</i>	508451.51	0.01	8	3	5	<i>s</i>	8	2	6	<i>s</i>	621213.52	0.02
4	3	1	<i>s</i>	4	2	3	<i>a</i>	508986.61	-0.15	6	4	3	<i>a</i>	6	3	4	<i>a</i>	622247.95	-0.06
4	3	1	<i>a</i>	4	2	3	<i>s</i>	517536.19	-0.13	6	4	3	<i>s</i>	6	3	4	<i>s</i>	622656.72	0.12
4	2	3	<i>a</i>	4	1	4	<i>a</i>	518392.73	-0.06	7	5	2	<i>a</i>	7	4	3	<i>a</i>	625108.22	0.09
9	4	5	<i>a</i>	9	3	6	<i>a</i>	529473.15	0.05	7	5	2	<i>s</i>	7	4	3	<i>s</i>	625685.55	0.08
9	4	5	<i>s</i>	9	3	6	<i>s</i>	529612.74	-0.01	4	2	3	<i>s</i>	3	3	0	<i>s</i>	628530.05	-0.07
4	4	1	<i>s</i>	4	3	1	<i>a</i>	540248.56	-0.01	4	2	3	<i>a</i>	3	3	0	<i>a</i>	629263.22	-0.16
6	2	4	<i>a</i>	6	1	5	<i>a</i>	541083.49	0.14	4	2	3	<i>s</i>	3	3	1	<i>a</i>	630534.30	-0.04
6	2	4	<i>s</i>	6	1	5	<i>s</i>	541271.94	0.01	4	2	3	<i>a</i>	3	3	1	<i>s</i>	638673.55	0.25
4	1	4	<i>s</i>	3	2	2	<i>a</i>	549875.93	0.08	5	2	4	<i>a</i>	5	1	5	<i>a</i>	644400.55	0.00
8	5	3	<i>a</i>	8	4	4	<i>a</i>	549985.62	-0.07	5	2	4	<i>s</i>	5	1	5	<i>s</i>	644756.65	-0.01
8	5	3	<i>s</i>	8	4	4	<i>s</i>	550473.32	-0.07	6	3	4	<i>a</i>	6	2	5	<i>a</i>	649230.30	-0.06
5	3	3	<i>a</i>	5	2	4	<i>a</i>	551499.01	0.01	6	3	4	<i>s</i>	6	2	5	<i>s</i>	649587.30	-0.11

**Table 4.4 :** Transitions microondes observées pour  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est la fréquence observée en MHz. La colonne **Diff** est la différence fréquence observée moins fréquence calculée en MHz.

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
10	2	9	s	9	3	6	s	20.59675	-0.1	7	6	2	a	7	5	2	s	28.93718	0.1
5	3	2	a	5	2	4	s	21.99731	0.1	8	6	3	a	8	5	4	a	29.00492	-0.7
6	4	2	s	6	3	4	a	22.00826	-0.1	7	6	1	s	7	5	3	a	29.15493	0.2
3	1	2	s	2	2	0	a	22.13108	0.0	6	3	3	s	6	2	5	a	29.15920	0.5
6	4	2	a	6	3	4	s	22.26619	0.1	8	6	2	a	8	5	4	s	29.17353	0.2
5	1	5	s	4	2	3	a	22.32456	-0.2	9	6	3	s	9	5	5	a	29.36466	-0.3
3	1	2	a	2	2	0	s	22.43288	-0.1	7	6	1	a	7	5	3	s	29.38262	-0.1
5	1	5	a	4	2	3	s	22.63280	0.6	6	6	1	s	6	5	1	a	29.39073	-0.1
6	5	2	s	6	4	2	a	22.69424	0.3	6	3	3	a	6	2	5	s	29.44167	-0.1
7	4	4	s	7	3	5	s	22.80608	-0.1	6	6	0	s	6	5	2	a	29.44988	0.3
6	5	2	a	6	4	2	s	22.95982	-0.1	6	6	0	s	6	5	1	s	29.53577	0.3
2	1	1	s	1	0	1	a	23.26198	0.3	9	6	3	a	9	5	5	s	29.55328	-0.4
2	1	1	a	1	0	1	s	23.57509	0.4	6	6	1	a	6	5	2	a	29.57447	0.3
5	5	1	s	5	4	1	a	23.88144	0.2	6	6	1	a	6	5	1	s	29.65981	-0.1
3	0	3	s	2	1	2	s	24.06547	-0.3 <sup>d</sup>	6	6	0	a	6	5	2	s	29.71826	-0.3
3	0	3	a	2	1	2	a	24.06547	-0.3 <sup>d</sup>	7	2	6	a	6	3	3	a	30.18198	-0.6
6	5	1	s	6	4	3	a	24.12668	0.1	4	1	3	s	3	2	1	a	30.51296	-0.1
5	5	1	a	5	4	1	s	24.13451	-0.6	5	3	2	a	4	4	0	s	30.66043	0.1
6	5	1	a	6	4	3	s	24.39152	-0.2	4	1	3	a	3	2	1	s	30.81332	0.2
9	2	8	a	8	3	5	a	24.45419	-0.1	10	6	4	a	10	5	6	s	31.32583	0.1
5	5	0	a	5	4	2	s	24.46697	0.1	9	5	4	a	9	4	6	s	31.35793	-0.3
7	5	2	s	7	4	4	a	24.70807	-0.7	6	4	3	s	5	5	1	a	31.76351	0.4
5	0	5	s	4	1	3	a	24.71797	-0.1	6	4	3	a	5	5	1	s	32.01862	-0.7
7	5	2	a	7	4	4	s	24.93317	0.2	4	1	4	a	3	0	3	a	32.64793	-0.1
9	6	3	a	9	5	4	a	25.19363	-0.6	4	1	4	s	3	0	3	s	32.64793	0.1
3	1	3	a	2	0	2	a	25.60786	0.0 <sup>d</sup>	3	2	2	s	2	1	1	s	33.43646	-0.1
3	1	3	s	2	0	2	s	25.60786	0.0 <sup>d</sup>	8	4	4	s	8	3	6	a	34.11116	-0.1
2	2	0	s	1	1	0	a	26.43213	0.0	9	7	2	a	9	6	4	s	34.13428	-0.1
7	4	3	s	7	3	5	a	26.63159	0.4	8	7	2	a	8	6	3	a	34.43165	-0.2
8	5	3	s	8	4	5	a	26.70085	-0.1	8	7	2	a	8	6	2	s	34.52161	-0.4
2	2	0	a	1	1	0	s	26.73611	0.0	8	7	1	a	8	6	3	s	34.58774	0.0
7	4	3	a	7	3	5	s	26.88785	0.0	7	7	1	s	7	6	1	a	34.71598	0.3
8	5	3	a	8	4	5	s	26.92525	-0.6	7	7	0	s	7	6	2	a	34.72830	0.3
5	3	3	s	4	4	1	a	26.95889	-0.3	3	1	2	s	2	0	2	a	34.84554	0.0
4	2	2	s	3	3	0	a	27.28301	-0.4	7	7	0	a	7	6	2	s	34.96826	-0.1
2	2	1	s	1	1	1	a	27.39529	-0.1	3	1	2	a	2	0	2	s	35.15707	-0.1
8	6	2	s	8	5	3	s	27.45226	0.5	6	3	4	a	5	4	2	s	35.58970	0.1
8	6	3	a	8	5	3	s	27.54229	0.3	3	2	1	s	2	1	1	a	35.97341	0.0
2	2	1	a	1	1	1	s	27.69975	-0.1	3	2	1	a	2	1	1	s	36.27643	0.0
5	2	4	a	4	3	2	s	28.07154	0.0	5	1	4	s	4	2	2	a	36.29821	-0.2
2	2	0	s	1	1	1	s	28.18321	-0.6	7	2	6	s	6	3	4	a	37.67402	-0.3
7	6	2	s	7	5	2	a	28.70844	-0.3	3	2	2	s	2	1	2	a	38.06598	-0.1
7	1	7	a	6	2	5	s	28.82238	0.4	5	2	3	s	4	3	1	a	38.34514	-0.1
8	6	2	s	8	5	4	a	28.91537	0.0	3	2	2	a	2	1	2	s	38.37094	0.0

**Table 4.5** : Transitions infrarouge lointain observées pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ . Un  $d$  en exposant indique les transitions traitées comme un doublet non résolu.

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
5	2	3	<i>a</i>	4	3	1	<i>s</i>	38.62781	0.4	4	2	3	<i>s</i>	3	1	3	<i>a</i>	49.35467	-0.1
6	1	5	<i>s</i>	5	2	3	<i>a</i>	39.65768	-0.5	4	2	3	<i>a</i>	3	1	3	<i>s</i>	49.65991	0.0
5	0	5	<i>s</i>	4	1	4	<i>s</i>	39.73337	0.1 <sup><i>d</i></sup>	8	4	5	<i>a</i>	7	5	3	<i>s</i>	50.13842	0.7
5	0	5	<i>a</i>	4	1	4	<i>a</i>	39.73337	0.1 <sup><i>d</i></sup>	4	3	1	<i>a</i>	3	2	1	<i>s</i>	50.36363	0.0
9	8	2	<i>a</i>	9	7	2	<i>s</i>	39.77384	0.0	6	2	4	<i>s</i>	5	3	3	<i>s</i>	51.07923	-0.3
9	8	1	<i>a</i>	9	7	3	<i>s</i>	39.79020	0.1	4	3	2	<i>s</i>	3	2	2	<i>a</i>	51.69924	-0.1
5	1	5	<i>a</i>	4	0	4	<i>a</i>	39.91796	-0.3 <sup><i>d</i></sup>	4	3	2	<i>a</i>	3	2	2	<i>s</i>	51.98432	-0.1
5	1	5	<i>s</i>	4	0	4	<i>s</i>	39.91796	-0.3 <sup><i>d</i></sup>	4	3	1	<i>s</i>	3	2	2	<i>s</i>	52.91792	-0.2
6	1	5	<i>a</i>	5	2	3	<i>s</i>	39.95147	0.1	6	2	5	<i>a</i>	5	1	4	<i>a</i>	52.93102	0.1
4	2	3	<i>a</i>	3	1	2	<i>a</i>	40.11114	0.1	9	3	7	<i>s</i>	8	4	5	<i>a</i>	53.22383	-0.1
8	6	3	<i>a</i>	7	7	1	<i>s</i>	40.28242	0.1	7	2	5	<i>s</i>	6	3	3	<i>a</i>	53.72416	-0.1
7	4	4	<i>s</i>	6	5	2	<i>a</i>	41.16211	0.0	7	2	5	<i>a</i>	6	3	3	<i>s</i>	53.99809	-0.1
3	3	1	<i>a</i>	2	2	0	<i>a</i>	41.21521	-0.1	7	3	4	<i>s</i>	6	4	2	<i>a</i>	54.53778	0.1
3	3	0	<i>s</i>	2	2	0	<i>a</i>	41.28209	-0.1	7	1	7	<i>a</i>	6	0	6	<i>a</i>	54.74724	-1.2 <sup><i>d</i></sup>
8	2	7	<i>a</i>	7	3	5	<i>s</i>	41.48713	-0.3	7	1	7	<i>s</i>	6	0	6	<i>s</i>	54.74724	-1.2 <sup><i>d</i></sup>
3	3	0	<i>a</i>	2	2	0	<i>s</i>	41.55403	-0.1	7	3	4	<i>a</i>	6	4	2	<i>s</i>	54.79343	-0.1
3	3	1	<i>s</i>	2	2	1	<i>a</i>	41.72403	-0.1	5	3	3	<i>a</i>	4	2	2	<i>a</i>	55.93416	-0.4
7	1	6	<i>a</i>	6	2	4	<i>s</i>	41.84206	-0.1	5	3	3	<i>s</i>	4	2	2	<i>s</i>	55.94513	-0.3
3	3	1	<i>a</i>	2	2	1	<i>s</i>	41.99588	-0.1	4	4	0	<i>s</i>	3	3	0	<i>a</i>	56.15824	-0.1
3	3	0	<i>s</i>	2	2	1	<i>s</i>	42.06262	-0.2	4	4	1	<i>s</i>	3	3	0	<i>s</i>	56.24931	-0.1
7	3	5	<i>s</i>	6	4	3	<i>a</i>	42.56813	-0.2	4	4	1	<i>s</i>	3	3	1	<i>a</i>	56.31616	-0.1
6	3	3	<i>s</i>	5	4	1	<i>a</i>	42.64713	-0.3	4	4	0	<i>a</i>	3	3	0	<i>s</i>	56.42560	-0.1
7	3	5	<i>a</i>	6	4	3	<i>s</i>	42.82401	0.3	4	4	0	<i>a</i>	3	3	1	<i>a</i>	56.49246	-0.1
5	1	4	<i>a</i>	4	2	3	<i>a</i>	42.88862	-0.1	4	4	1	<i>a</i>	3	3	1	<i>s</i>	56.58345	-0.1
6	3	3	<i>a</i>	5	4	1	<i>s</i>	42.90253	0.1	8	2	6	<i>s</i>	7	3	4	<i>a</i>	57.15031	0.2
8	1	7	<i>s</i>	7	2	5	<i>a</i>	43.12108	-0.1	8	2	6	<i>a</i>	7	3	4	<i>s</i>	57.41765	-0.2
9	7	2	<i>a</i>	8	8	0	<i>s</i>	44.27836	1.1	9	4	6	<i>s</i>	8	5	4	<i>a</i>	57.54353	-0.3
7	4	3	<i>a</i>	6	5	1	<i>s</i>	45.32936	-0.2	5	2	3	<i>s</i>	4	1	3	<i>a</i>	57.89578	-0.1
8	5	4	<i>a</i>	7	6	2	<i>s</i>	46.12925	-0.2	8	4	4	<i>s</i>	7	5	2	<i>a</i>	57.93989	-0.2
4	2	2	<i>s</i>	3	1	2	<i>a</i>	46.40456	0.0	8	4	4	<i>a</i>	7	5	2	<i>s</i>	58.16511	-0.3
5	2	4	<i>s</i>	4	1	3	<i>s</i>	46.41858	-0.1	5	2	3	<i>a</i>	4	1	3	<i>s</i>	58.19257	0.0
4	2	2	<i>a</i>	3	1	2	<i>s</i>	46.70516	0.0	9	2	7	<i>a</i>	8	3	5	<i>s</i>	59.04996	-0.3
6	0	6	<i>s</i>	5	1	5	<i>s</i>	47.25907	0.3	5	3	2	<i>s</i>	4	2	2	<i>a</i>	59.25110	0.0
6	1	6	<i>a</i>	5	0	5	<i>a</i>	47.31346	0.2 <sup><i>d</i></sup>	7	1	6	<i>s</i>	6	2	5	<i>s</i>	59.34100	0.1
6	1	6	<i>s</i>	5	0	5	<i>s</i>	47.31346	0.2 <sup><i>d</i></sup>	7	1	6	<i>a</i>	6	2	5	<i>a</i>	59.34100	-0.1
4	1	3	<i>s</i>	3	0	3	<i>a</i>	47.35246	-0.1	5	3	2	<i>a</i>	4	2	2	<i>s</i>	59.53526	0.0
8	5	3	<i>s</i>	7	6	1	<i>a</i>	47.45583	-0.2	9	5	4	<i>s</i>	8	6	2	<i>a</i>	59.72619	-0.3
6	2	4	<i>s</i>	5	3	2	<i>a</i>	47.48954	-0.2	7	2	6	<i>s</i>	6	1	5	<i>s</i>	59.88573	0.1 <sup><i>d</i></sup>
4	1	3	<i>a</i>	3	0	3	<i>s</i>	47.66224	0.0	7	2	6	<i>a</i>	6	1	5	<i>a</i>	59.88573	0.1 <sup><i>d</i></sup>
6	2	4	<i>a</i>	5	3	2	<i>s</i>	47.76853	-0.1	5	1	4	<i>s</i>	4	0	4	<i>a</i>	60.17342	0.0
8	3	6	<i>s</i>	7	4	4	<i>a</i>	48.50851	-0.3	11	3	9	<i>a</i>	10	4	7	<i>s</i>	60.33949	0.3
8	3	6	<i>a</i>	7	4	4	<i>s</i>	48.76165	-0.1	5	1	4	<i>a</i>	4	0	4	<i>s</i>	60.48161	0.0
7	5	3	<i>s</i>	7	2	5	<i>a</i>	49.02547	-0.1	5	2	4	<i>s</i>	4	1	4	<i>a</i>	61.12323	0.0
4	3	2	<i>a</i>	3	2	1	<i>a</i>	49.14456	0.0	5	2	4	<i>a</i>	4	1	4	<i>s</i>	61.42842	-0.5

**Table 4.5** : Transitions infrarouge lointain observées pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ . Un *d* en exposant indique les transitions traitées comme un doublet non résolu.

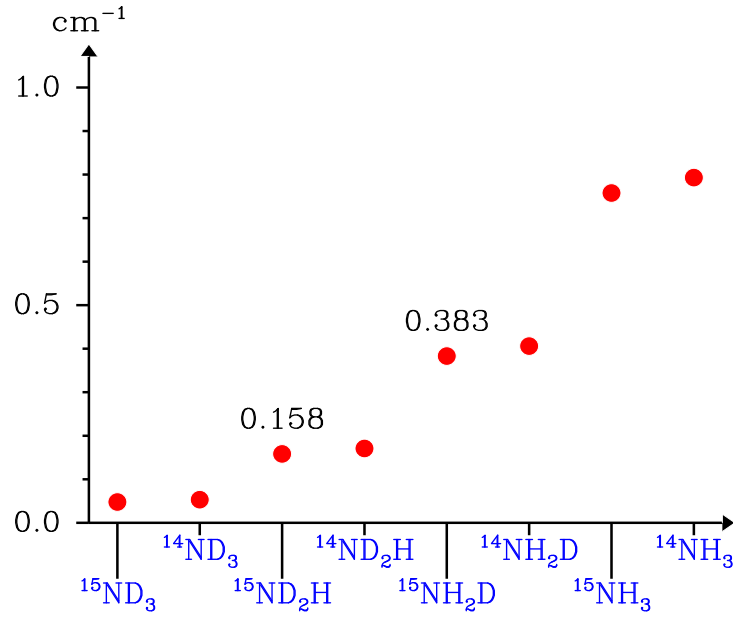
$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
7	2	5	s	6	3	4	s	61.49979	0.2 <sup>d</sup>	6	3	4	s	5	2	4	a	73.36108	-0.2
7	2	5	a	6	3	4	a	61.49979	0.2 <sup>d</sup>	8	3	6	a	7	2	5	a	73.39141	0.1
6	3	4	a	5	2	3	a	61.87029	0.1	6	2	5	a	5	1	5	s	73.49479	0.0
6	3	4	s	5	2	3	s	61.87995	0.0	6	3	4	a	5	2	4	s	73.64390	-0.1
8	1	8	s	7	0	7	s	62.18729	-0.5	6	4	2	s	5	3	2	a	73.65523	0.0
8	1	8	a	7	0	7	a	62.19018	-0.8	6	4	2	a	5	3	2	s	73.91502	0.2
5	3	3	s	4	2	3	a	62.23896	0.1	9	2	8	s	8	1	7	s	74.48699	0.2
5	3	3	a	4	2	3	s	62.52302	-0.1	9	2	8	a	8	1	7	a	74.48699	-0.6
8	3	5	s	7	4	3	a	64.46121	-0.1	6	4	3	s	5	3	3	a	75.73470	-0.1
8	3	5	a	7	4	3	s	64.71313	-0.2	6	4	3	a	5	3	3	s	75.99248	-0.1
5	4	2	a	4	3	1	a	64.88976	0.0	6	4	2	s	5	3	3	s	77.24502	0.0
5	4	1	s	4	3	1	a	65.09655	0.0	7	4	4	a	6	3	3	a	78.61277	0.2
5	4	1	a	4	3	1	s	65.35295	0.0	7	4	4	s	6	3	3	s	78.62798	0.3
5	3	2	a	4	2	3	a	65.82831	-0.4	9	2	7	s	8	3	6	s	78.83209	0.1
5	4	2	s	4	3	2	a	65.84153	-0.1	9	2	7	a	8	3	6	a	78.83209	0.7
5	4	2	a	4	3	2	s	66.09727	-0.1	9	3	7	s	8	2	6	s	79.93610	-0.2
5	4	1	s	4	3	2	s	66.30410	-0.1	6	5	1	s	5	4	1	a	80.02731	0.2
4	3	1	s	3	0	3	a	66.91774	0.1	6	5	2	s	5	4	1	s	80.08874	0.1
8	2	7	s	7	1	6	s	67.12655	-0.3	6	5	2	a	5	4	1	a	80.11283	-0.1
8	2	7	a	7	1	6	a	67.12655	0.0	6	5	1	a	5	4	1	s	80.28994	0.0
7	3	5	a	6	2	4	a	67.47340	0.1	6	5	2	s	5	4	2	a	80.29549	0.0
7	3	5	s	6	2	4	s	67.48143	0.1	6	5	1	s	5	4	2	s	80.47222	0.1
8	3	5	s	7	4	4	s	68.54288	-0.1	6	5	1	a	5	4	2	a	80.49678	0.0
6	3	3	s	5	2	3	a	69.37293	0.0	6	5	2	a	5	4	2	s	80.55785	-0.1
6	3	3	a	5	2	3	s	69.65382	0.1	7	3	4	s	6	2	4	a	80.68391	0.1
6	2	4	s	5	1	4	a	70.42980	0.0	7	3	4	a	6	2	4	s	80.95902	0.1
9	4	5	s	8	5	3	a	70.57654	-0.2	6	3	3	s	5	2	4	s	81.14680	0.0
8	2	6	s	7	3	5	s	70.62789	-0.1 <sup>d</sup>	7	4	3	s	6	3	3	a	82.45063	-0.1
8	2	6	a	7	3	5	a	70.62789	-0.1 <sup>d</sup>	7	4	3	a	6	3	3	s	82.70927	0.0
6	2	4	a	5	1	4	s	70.72143	0.1	7	2	5	s	6	1	5	a	83.42680	0.1
9	4	5	a	8	5	3	s	70.80131	-0.2	7	2	5	a	6	1	5	s	83.71291	0.0
5	5	0	s	4	4	0	a	70.90612	0.1	8	4	5	a	7	3	4	a	83.86274	0.3
5	5	1	s	4	4	1	a	70.93257	0.1	8	4	5	s	7	3	4	s	83.87673	0.2
5	5	1	s	4	4	0	s	71.04391	0.1	5	4	1	a	4	1	3	s	84.91827	0.1
5	5	0	a	4	4	1	a	71.07312	0.0	7	3	5	s	6	2	5	a	84.98033	0.1
5	5	0	a	4	4	0	s	71.18428	-0.1	7	3	5	a	6	2	5	s	85.26130	0.1
5	5	1	a	4	4	1	s	71.21084	-0.1	7	2	6	s	6	1	6	a	85.39366	0.1
9	3	6	s	8	4	4	a	71.25613	-0.2	6	6	0	s	5	5	0	a	85.54103	0.3
9	3	6	a	8	4	4	s	71.50216	0.1	6	6	1	s	5	5	1	a	85.54606	0.3
6	4	3	a	5	3	2	a	72.40288	0.1	7	1	6	a	6	0	6	s	85.57669	-0.5
6	4	3	s	5	3	2	s	72.41832	0.0	6	6	1	a	5	5	0	a	85.66537	0.1
6	1	5	s	5	0	5	a	72.82137	0.0	6	6	0	a	5	5	1	a	85.67240	0.2
6	1	5	a	5	0	5	s	73.12923	0.2	6	6	0	s	5	5	1	s	85.68159	0.3
6	2	5	s	5	1	5	a	73.18845	0.2	7	2	6	a	6	1	6	s	85.70173	0.1

**Table 4.5** : Transitions infrarouge lointain observées pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ . Un  $d$  en exposant indique les transitions traitées comme un doublet non résolu.

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
6	6	0	<i>a</i>	5	5	0	<i>s</i>	85.80084	0.0	8	2	7	<i>s</i>	7	1	7	<i>a</i>	97.64610	0.3
6	6	1	<i>a</i>	5	5	1	<i>s</i>	85.80576	-0.1	8	1	7	<i>a</i>	7	0	7	<i>s</i>	97.91735	0.1
7	4	4	<i>s</i>	6	3	4	<i>a</i>	86.13034	-0.1	8	2	7	<i>a</i>	7	1	7	<i>s</i>	97.95652	0.1
7	4	4	<i>a</i>	6	3	4	<i>s</i>	86.38638	0.0	8	5	4	<i>s</i>	7	4	4	<i>a</i>	99.54626	-0.1
10	2	8	<i>s</i>	9	3	7	<i>s</i>	86.54910	-0.1	8	5	4	<i>a</i>	7	4	4	<i>s</i>	99.77116	0.0
10	2	8	<i>a</i>	9	3	7	<i>a</i>	86.54910	0.5	7	7	0	<i>s</i>	6	6	0	<i>a</i>	100.08249	0.5 <sup>d</sup>
10	3	8	<i>s</i>	9	2	7	<i>s</i>	86.94466	-0.7 <sup>d</sup>	7	7	1	<i>s</i>	6	6	1	<i>a</i>	100.08249	0.5 <sup>d</sup>
10	3	8	<i>a</i>	9	2	7	<i>a</i>	86.94466	-0.7 <sup>d</sup>	7	7	1	<i>a</i>	6	6	0	<i>a</i>	100.19842	0.9 <sup>d</sup>
7	5	3	<i>a</i>	6	4	2	<i>a</i>	88.49845	-0.2	7	7	0	<i>a</i>	6	6	1	<i>a</i>	100.19842	0.9 <sup>d</sup>
7	5	2	<i>s</i>	6	4	2	<i>a</i>	88.82902	0.0	7	7	1	<i>s</i>	6	6	0	<i>s</i>	100.20787	0.3 <sup>d</sup>
7	5	2	<i>a</i>	6	4	2	<i>s</i>	89.05494	-0.1	7	7	0	<i>s</i>	6	6	1	<i>s</i>	100.20787	0.3 <sup>d</sup>
7	5	3	<i>s</i>	6	4	3	<i>a</i>	89.77046	-0.1	7	7	0	<i>a</i>	6	6	0	<i>s</i>	100.32310	0.1 <sup>d</sup>
7	5	3	<i>a</i>	6	4	3	<i>s</i>	89.99518	0.0	7	7	1	<i>a</i>	6	6	1	<i>s</i>	100.32310	0.1 <sup>d</sup>
7	4	3	<i>a</i>	6	3	4	<i>a</i>	90.21196	-0.1	8	5	3	<i>s</i>	7	4	4	<i>s</i>	101.23478	-0.1
7	4	3	<i>s</i>	6	3	4	<i>s</i>	90.22486	0.3	9	4	5	<i>s</i>	8	3	5	<i>a</i>	103.24490	-0.1
7	5	2	<i>s</i>	6	4	3	<i>s</i>	90.32559	0.1	9	4	5	<i>a</i>	8	3	5	<i>s</i>	103.49318	-0.2
6	2	4	<i>s</i>	5	1	5	<i>s</i>	90.99393	0.2	8	6	2	<i>s</i>	7	5	2	<i>a</i>	103.75381	0.2
8	4	4	<i>s</i>	7	3	4	<i>a</i>	92.20185	0.2	8	6	3	<i>s</i>	7	5	2	<i>s</i>	103.79404	0.4
8	3	5	<i>s</i>	7	2	5	<i>a</i>	93.17244	0.0	8	6	3	<i>a</i>	7	5	2	<i>a</i>	103.84369	-0.1
8	3	5	<i>a</i>	7	2	5	<i>s</i>	93.43962	-0.1	8	6	2	<i>a</i>	7	5	2	<i>s</i>	104.01105	0.1
11	2	9	<i>s</i>	10	3	8	<i>s</i>	94.05097	-0.2	8	6	3	<i>s</i>	7	5	3	<i>a</i>	104.12411	0.2
11	2	9	<i>a</i>	10	3	8	<i>a</i>	94.05097	-0.6	8	6	3	<i>a</i>	7	5	3	<i>s</i>	104.38063	-0.1
11	3	9	<i>s</i>	10	2	8	<i>s</i>	94.18466	0.1	9	5	4	<i>s</i>	8	4	4	<i>a</i>	105.57296	0.9
11	3	9	<i>a</i>	10	2	8	<i>a</i>	94.18466	0.3	9	5	4	<i>a</i>	8	4	4	<i>s</i>	105.79988	-0.3
7	6	1	<i>s</i>	6	5	1	<i>a</i>	94.75851	0.3	9	3	6	<i>s</i>	8	2	6	<i>a</i>	106.29509	-0.1
7	6	2	<i>s</i>	6	5	2	<i>a</i>	94.80411	0.3	9	3	6	<i>a</i>	8	2	6	<i>s</i>	106.55339	-0.2
7	6	2	<i>s</i>	6	5	1	<i>s</i>	94.88977	0.1	9	4	6	<i>s</i>	8	3	6	<i>a</i>	108.55375	0.5
7	6	1	<i>a</i>	6	5	2	<i>a</i>	94.94106	0.1	9	4	6	<i>a</i>	8	3	6	<i>s</i>	108.80279	0.1
7	6	1	<i>a</i>	6	5	1	<i>s</i>	95.02650	-0.2	9	2	7	<i>s</i>	8	1	7	<i>a</i>	108.82232	-0.2
7	6	2	<i>a</i>	6	5	2	<i>s</i>	95.07209	-0.1	9	3	7	<i>s</i>	8	2	7	<i>a</i>	109.07647	-0.1
8	5	4	<i>a</i>	7	4	3	<i>a</i>	95.68969	0.1	9	2	7	<i>a</i>	8	1	7	<i>s</i>	109.10068	-0.8
8	2	6	<i>s</i>	7	1	6	<i>a</i>	96.26656	-0.3	8	7	1	<i>s</i>	7	6	1	<i>a</i>	109.31780	0.4
8	2	6	<i>a</i>	7	1	6	<i>s</i>	96.54861	0.0	8	7	2	<i>s</i>	7	6	2	<i>a</i>	109.32847	1.1
6	4	2	<i>s</i>	5	1	4	<i>a</i>	96.59540	0.1	9	3	7	<i>a</i>	8	2	7	<i>s</i>	109.35411	-0.3
8	3	6	<i>s</i>	7	2	6	<i>a</i>	96.93875	0.0	8	7	2	<i>s</i>	7	6	1	<i>s</i>	109.44065	0.5
8	4	5	<i>s</i>	7	3	5	<i>a</i>	97.08685	-0.1	8	7	1	<i>a</i>	7	6	2	<i>a</i>	109.44403	-0.1
8	5	3	<i>s</i>	7	4	3	<i>a</i>	97.15320	0.0	8	7	1	<i>s</i>	7	6	2	<i>s</i>	109.45459	0.1
8	3	6	<i>a</i>	7	2	6	<i>s</i>	97.21789	0.0	8	7	1	<i>a</i>	7	6	1	<i>s</i>	109.55720	0.3
8	4	5	<i>a</i>	7	3	5	<i>s</i>	97.34007	0.0	8	7	2	<i>a</i>	7	6	2	<i>s</i>	109.56616	-0.8
8	5	3	<i>a</i>	7	4	3	<i>s</i>	97.38165	0.1	9	5	5	<i>s</i>	8	4	5	<i>a</i>	109.78018	0.3
8	1	7	<i>s</i>	7	0	7	<i>a</i>	97.60680	0.4										

**Table 4.5** : Transitions infrarouge lointain observées pour  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . Elles sont attribuées en utilisant les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ . Un *d* en exposant indique les transitions traitées comme un doublet non résolu.





**Figure 4.2** : Dédoublage d'inversion de toutes les variétés isotopiques de l'ammoniac dans l'état vibrationnel de base.

Afin d'évaluer la qualité de l'analyse effectuée, on calcule deux quantités : l'écart quadratique moyen et la déviation standard sans unité. L'écart quadratique moyen RMS est défini comme :

$$\text{RMS} = \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\sigma_i^{\text{Obs}} - \sigma_i^{\text{Cal}})^2 \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

où  $n$  est le nombre de transitions considérées. Dans le cas de transition microonde, il convient de remplacer le nombre d'onde par la fréquence. Dans le cas de <sup>15</sup>NH<sub>2</sub>D, l'écart quadratique moyen est de  $0.24 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  pour les transitions infrarouge lointain et de 0.101 MHz pour les transitions microondes. Dans le cas de <sup>15</sup>ND<sub>2</sub>H, il convient de remplacer ces deux quantités par  $0.28 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  et 0.086 MHz. Ces valeurs, comme on peut le voir, sont proches des incertitudes expérimentales. La déviation standard sans unité  $\sigma$  est donnée par :

$$\sigma = \left[ \frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N \omega_i (\sigma_i^{\text{Obs}} - \sigma_i^{\text{Cal}})^2 \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

Dans cette équation, en plus des paramètres définis ci-dessus,  $p$  est le nombre de paramètres variés dans l'analyse. Idéalement  $\sigma$  est proche de 1, ce qui traduit le fait qu'en moyenne l'écart observé moins calculé est de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale.

		Sous-niveau $s$		Sous-niveau $a$	
		$^{15}\text{NH}_2\text{D}$	$^{15}\text{ND}_2\text{H}$	$^{15}\text{NH}_2\text{D}$	$^{15}\text{ND}_2\text{H}$
$E_v$		0.0	0.0	0.383 168(2)	0.158 329(4)
$A^v$		9.648 560(62)	7.407 817(1)	9.645 540(62)	7.406 782(1)
$B^v$		6.388 416(5)	5.331 691(2)	6.387 263(5)	5.331 348(2)
$C^v$		4.691 656(62)	3.749 726(1)	4.692 364(62)	3.749 979(1)
$D_K^v$	$\times 10^3$	-0.365 194(24)	-0.210 985(400)	-0.358 018(41)	-0.208 918(390)
$D_{KJ}^v$	$\times 10^3$	0.800 396(17)	0.485 990(360)	0.787 545(49)	0.482 574(330)
$D_J^v$	$\times 10^3$	-0.528 704(15)	-0.333 863(72)	-0.522 486(13)	-0.332 117(63)
$d_1^v$	$\times 10^3$	-0.140 229(7)	0.113 672(17)	-0.137 510(7)	0.112 575(20)
$d_2^v$	$\times 10^3$	0.004 574(4)	-0.053 144(10)	0.004 935(5)	-0.052 701(12)
$H_K^v$	$\times 10^6$	-0.131 471(650)	-0.059 330(4200)	-0.121 648(360)	-0.043 036(3400)
$H_{KJ}^v$	$\times 10^6$	0.301 780(800)	0.180 707(3100)	0.278 741(370)	0.146 980(2700)
$H_{JK}^v$	$\times 10^6$	-0.294 274(340)	-0.164 489(2800)	-0.268 015(170)	-0.150 718(2200)
$H_J^v$	$\times 10^6$	0.125 151(110)	0.061 871(1400)	0.112 380(82)	0.058 016(1400)
$h_1^v$	$\times 10^6$	0.064 316(100)	-0.040 917(330)	0.057 048(71)	-0.035 364(320)
$h_2^v$	$\times 10^6$	0.014 806(54)	0.026 504(230)	0.013 412(38)	0.021 392(250)
$h_3^v$	$\times 10^6$	0.001 114 <sup>a</sup>	-0.005 046(59)	0.001 363 <sup>a</sup>	-0.003 298(75)
$L_K^v$	$\times 10^9$	-0.075 721 <sup>a</sup>		-0.055 673 <sup>a</sup>	
$L_{KKKJ}^v$	$\times 10^9$	0.198 970 <sup>a</sup>	-0.045 636(55000)	0.149 068 <sup>a</sup>	-0.133 042(58000)
$L_{KKJJ}^v$	$\times 10^9$	-0.167 674 <sup>a</sup>	-0.127 525(39000)	-0.120 565 <sup>a</sup>	0.168 071(38000)
$L_{KJJJ}^v$	$\times 10^9$	0.094 081 <sup>a</sup>	0.050 498(16000)	0.065 955 <sup>a</sup>	-0.051 283(13000)
$L_J^v$	$\times 10^9$	-0.031 181 <sup>a</sup>	0.014 329(9200)	-0.020 229 <sup>a</sup>	0.011 235(9200)
$l_1^v$	$\times 10^9$	-0.012 697 <sup>a</sup>	0.012 932 <sup>a</sup>	-0.007 910 <sup>a</sup>	0.011 639 <sup>a</sup>
$l_2^v$	$\times 10^9$		-0.010 569 <sup>a</sup>		-0.007 931 <sup>a</sup>
$l_3^v$	$\times 10^9$		0.004 105 <sup>a</sup>		0.002 462 <sup>a</sup>
$F$		-0.170 680(890)	0.106 607(8)		
$F_K$	$\times 10^6$		15.967 981(1200000)		
$F_J$	$\times 10^6$		-17.714 510(330000)		

**Table 4.6 :** Paramètres spectroscopiques obtenus à l'issue de l'analyse des données de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . Les paramètres sont donnés en  $\text{cm}^{-1}$ . Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes dans la même unité que le dernier chiffre. Un  $a$  en exposant indique les paramètres, non-variés au cours de l'analyse, dont la valeur a été fixée à celle de  $^{14}\text{NH}_2\text{D}$  ou de  $^{14}\text{ND}_2\text{H}$ .

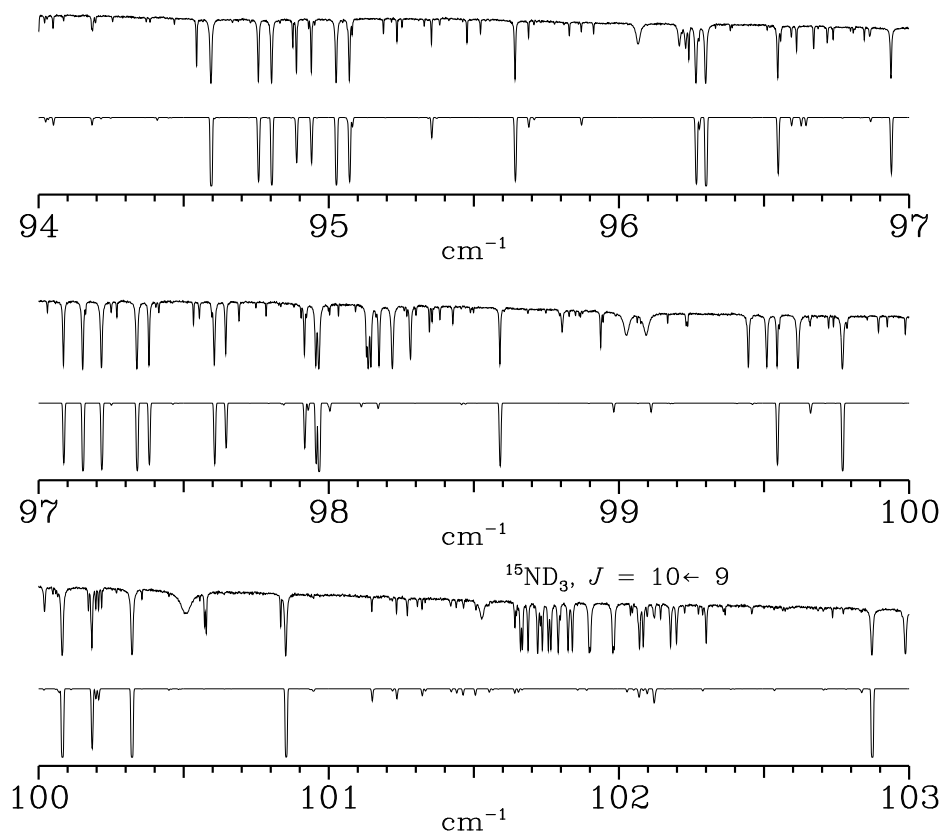
Comme l'indique la Table 4.6,  $p$  vaut 30 pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et 42 pour  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . Les valeurs obtenues pour les déviations standard sans unité sont, avec les molécule dans le même ordre, de 1.25 et 1.21. Le fait que la valeur obtenue pour la déviation standard sans unité soit supérieure à 1 peut être la conséquence soit d'une sous estimation des incertitudes expérimentales soit de l'inadéquation du hamiltonien effectif que nous avons utilisé pour reproduire l'énergie de rotation-torsion.

### 4.3.3 Compilation de la base de données

La dernier résultat de l'analyse des données de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  est la compilation de la base de données à usage astrophysique. Celle-ci est constituée d'une liste de raies avec positions et intensités. Nous les avons calculées avec les paramètres issues de la présente analyse. Les valeurs des composantes  $\mu_x$  et  $\mu_z$  du moment dipolaire, nécessaires au calcul des intensités, sont données à la fin du Paragraphe 4.2 pour les variétés isotopiques avec du  $^{14}\text{N}$ . Le passage de  $^{14}\text{N}$  à  $^{15}\text{N}$  change très peu ces valeurs. Toutes les transitions ont été calculées jusqu'à  $J = 15$  et nous n'avons retenu que celles dont la force de raie  $S_A^B = |M_A^B|^2$ , où  $M_A^B$  est défini à l'Eq. (2.44), est supérieure à un seuil égale à  $10^{-5}$  Debye<sup>2</sup>.

Cette base de données ne sera pas donnée ici. Toutefois, afin d'illustrer le résultat du calcul, nous avons effectué une comparaison entre spectres observé et synthétique. Une telle comparaison fournie de plus un test très important de la qualité de l'analyse. Cette comparaison permet de déceler facilement les absorptions qui ne sont pas dues aux transitions rotationnelles à l'intérieur de l'état fondamental (autre bande ou autre molécule) ou encore de détecter d'éventuelles perturbations.

Le spectre synthétique a été calculé en prenant une pression partielle de 0.5 Torr pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  et une longueur d'absorption de la cellule de 1 m. Le spectre calculé contient donc les transitions des deux espèces. Un profil Gaussien avec une demi largeur à mi-hauteur de  $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  a été choisi pour les transitions FIR. La Figure 4.3 présente les spectres observé et calculé. Toutes les transitions calculées sont observées dans le spectre expérimental ce qui semble indiquer que la présente analyse est correcte. Le spectre expérimental contient cependant plus de transitions. Celles-ci peuvent être des transitions appartenant aux espèces symétriques  $^{15}\text{NH}_3$  et  $^{15}\text{ND}_3$  ou bien être une transitions à l'intérieur du premier état vibrationnellement excité. Certaines d'entres elles ont put être identifiées.



**Figure 4.3 :** Comparaison spectres infrarouge lointain observé et calculé pour la région 94 à 103  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le spectre observé les absorptions vers 102  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux composantes de la transition  $J = 10, s \leftarrow 9, a$  de  $^{15}\text{ND}_3$ .

# Chapitre 5

## Analyse de la bande $\nu_2$ de $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ et $^{15}\text{ND}_2\text{H}$

Dans ce chapitre, l'analyse des spectres infrarouges de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  dans la région de la bande  $\nu_2$  est présentée. Les travaux déjà effectués sur les variétés isotopiques partiellement deutérées de l'ammoniac ont été présentés dans le chapitre précédent et nous ne reviendrons pas dessus. Ci-dessous nous décrivons les spectres expérimentaux utilisés, l'attribution des transitions infrarouges et l'analyse des nombres d'onde.

### 5.1 Les niveaux et les transitions mis en jeu

Avant d'étudier la bande  $\nu_2$ , il convient de redéfinir le nombre quantique vibrationnel  $v$  introduit au Paragraphe 2.1.4. Dans ce paragraphe, ce nombre quantique désignait les deux sous-niveaux d'inversion du fondamental  $s$  et  $a$ . Dans le présent chapitre, afin de tenir compte du fait que quatre niveaux sont mis en jeu par la bande  $\nu_2$ , le nombre quantique vibrationnel  $v$  va prendre les valeurs :  $0s$ ,  $0a$ ,  $1s$  et  $1a$ . Les deux premières valeurs correspondent aux sous-niveaux d'inversion de l'état fondamental tandis que les deux dernières correspondent aux sous-niveaux d'inversion issue de l'état vibrationnellement excité  $v_2 = 1$ . A titre d'illustration, la Table 5.1 donne les énergies de ces quatre niveaux dans le cas des variétés partiellement deutérées  $^{14}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{14}\text{ND}_2\text{H}$ . Il convient de signaler que l'on peut encore parler de dédoublement d'inversion pour l'état vibrationnel  $v_2 = 1$ , car cet état se situe bien en dessous de la barrière de potentiel. La Table 5.1 montre que pour ces deux molécules, la valeur du dédoublement d'inversion augmente considérablement en passant du niveau vibrationnel fondamental à l'état  $v_2 = 1$ .

$v$	$^{14}\text{NH}_2\text{D}$	$^{14}\text{ND}_2\text{H}$
$0s$	0.0	0.0
$0a$	0.406	0.170
$1s$	876.374	810.227
$1a$	896.562	819.565

**Table 5.1 :** Les énergies en  $\text{cm}^{-1}$  des premiers niveaux de vibration-inversion de  $^{14}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{14}\text{ND}_2\text{H}$ . Les sous-niveaux sont identifiés par le nombre quantique  $v$ . On pourra remarquer que le dédoublement d'inversion croît considérablement quand on passe de l'état fondamental à l'état  $v_2 = 1$ .

Il faut souligner que du point de vue de la symétrie, les sous-niveaux  $1s$  et  $1a$  sont équivalents aux sous-niveaux  $0s$  et  $0a$ , étudiés au Chapitre 2. Ceci garanti que les règles de sélection de rotation-inversion du Paragraphe 2.3.2 sont également valides pour les sous-niveaux  $1s$  et  $1a$ . Le fait que ces sous-niveaux sont isolés, comme les sous-niveaux  $0s$  et  $0a$ , nous permet également d'utiliser le hamiltonien effectif des Eqs. (2.56) et (2.57) pour calculer les énergies de vibration-rotation-inversion. Dans ces équations,  $v$  vaudra  $1s$  ou  $1a$ .

Dans le cas de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , la bande  $\nu_2$  contient des transitions de type  $c$  satisfaisant :

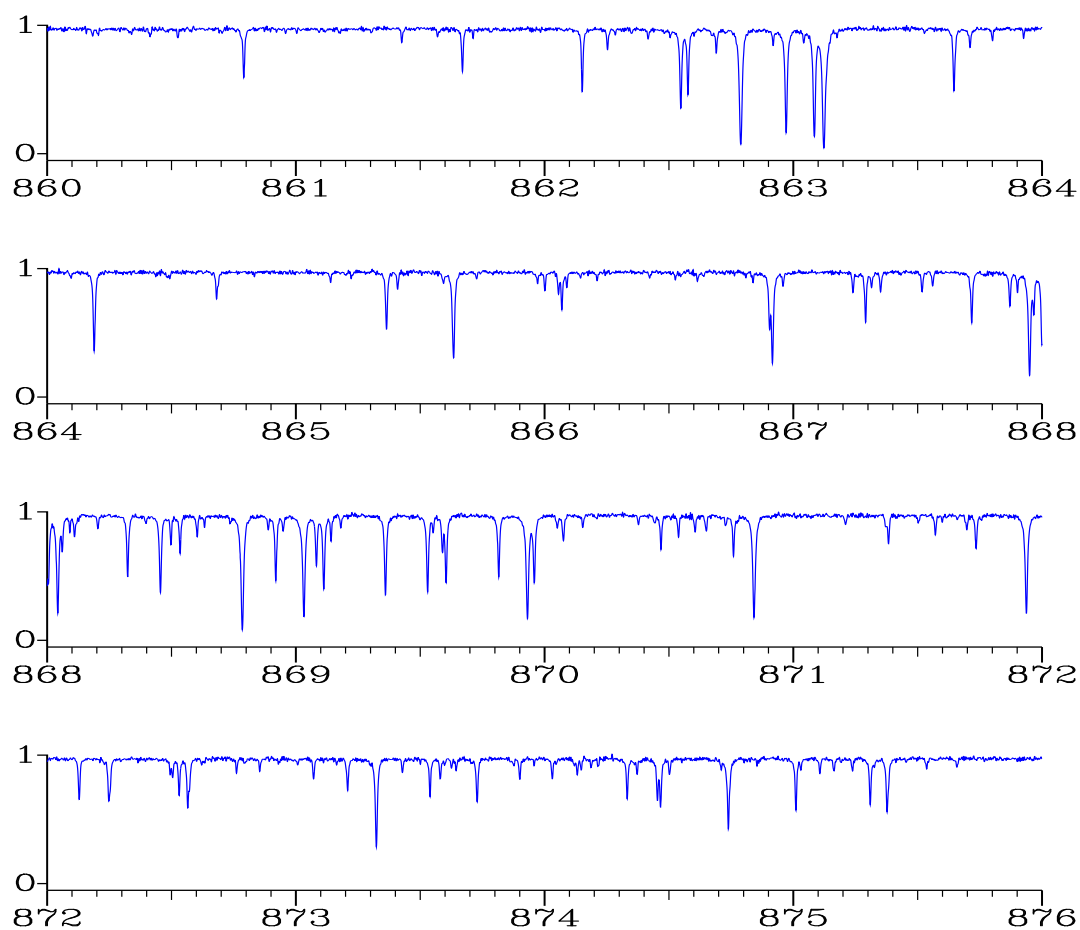
$$1a \leftarrow 0s \quad \text{et} \quad 1s \leftarrow 0a \quad (5.1)$$

Dans le cas de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  ( $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ ), on aura des transitions de type  $a$  (type  $b$ ) satisfaisant :

$$1s \leftarrow 0s \quad \text{et} \quad 1a \leftarrow 0a \quad (5.2)$$

## 5.2 Spectres expérimentaux infrarouges

Les spectres infrarouges utilisés dans la deuxième partie de cette thèse ont été enregistrés au laboratoire de Photophysique Moléculaire par par Johannes Orphal et Carlos Fellow. Le spectromètre utilisé est un Brucker IFS 120, comme pour les spectres infrarouge



**Figure 5.1** : Portion du spectre d'absorption expérimental infrarouge enregistré pour l'étude de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ .

lointain décrits au Paragraphe 4.2.1. Les spectres d'absorption infrarouges ont été mesurés entre 690 et 1150  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 0.0034  $\text{cm}^{-1}$  et une différence de marche de 500 cm. On a eu recours aux mêmes types de mélanges que pour les spectres infrarouge lointain. La Figure 5.1 montre la portion du spectre expérimental s'étendant de 860 à 876  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3 Attribution de la bande $\nu_2$

Comme le montre la Figure 5.1, le spectre expérimental ne présente pas de régularité évidente conduisant à une attribution aisée. Afin de mener celle-ci à bien, nous avons eu

recours à une méthode de combinaison de différences. Dans le cas de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  cette méthode s'avère de plus très judicieuse, car les énergies de l'état fondamental sont connues grâce aux résultats obtenus dans le chapitre précédent.

La méthode de combinaison de différences se ramène à la recherche dans le spectre des transitions ayant le même niveau du haut. Soient  $T_1$  et  $T_2$  deux transitions d'absorption de la bande  $\nu_2$  caractérisées par les nombres quantiques suivants :

$$J'_1, K'_{a1}, K'_{c1}, v'_1 \leftarrow J''_1, K''_{a1}, K''_{c1}, v''_1 \quad \text{et} \quad J'_2, K'_{a2}, K'_{c2}, v'_2 \leftarrow J''_2, K''_{a2}, K''_{c2}, v''_2 \quad (5.3)$$

où comme pour l'Eq. (2.44) les signes ' et '' indiquent respectivement les niveaux supérieur et inférieur de la transitions. Soient  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  les nombre d'onde correspondant à ces deux transitions. Dans le cas où ces deux transitions ont le même niveau du haut, on a en raison du principe de Ritz :

$$\sigma_1 - \sigma_2 = E(J''_2, K''_{a2}, K''_{c2}, v''_2) - E(J''_1, K''_{a1}, K''_{c1}, v''_1) \quad (5.4)$$

où  $E(J, K_a, K_c, v)$  est l'énergie du niveau  $J, K_a, K_c, v$ . Dans le cas de la bande  $\nu_2$  on a  $v''_1, v''_2 = 0s$  ou  $0a$ . Les énergies apparaissant dans le membre de droite de l'Eq. (5.4) sont donc connues. L'attribution du spectre par combinaison de différences repose donc sur la recherche des couples de transitions  $T_1, T_2$  satisfaisant l'Eq. (5.4) à l'incertitude expérimentale près. Une telle recherche se prête bien à un calcul systématique par ordinateur, car nous avons à notre disposition une liste contenant les nombres d'onde de toutes les transitions observées.

La méthode de combinaison de différences a rendu possible dans un premier temps l'identification d'environ 12 transitions jusqu'à  $J = 2$ . Le reste des transitions a été attribué en effectuant une préanalyse de leur nombre d'onde puis en prédisant le nombre d'onde des transitions non-encore observées. De la sorte 422 et 402 transitions ont pu être attribuées et ce jusqu'à  $J = 16$  et  $J = 12$  pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , respectivement.

## 5.4 Analyse des nombres d'onde

Dans cette analyse, ce sont les paramètres spectroscopiques du hamiltonien effectif des Eqs. (2.56) et (2.57) qui ont été déterminées par une approche de type moindres carrés. Cet ajustement s'est effectué sur ordinateur en utilisant un programme FORTAN écrit par L. Coudert. Les paramètres spectroscopiques relatifs aux sous-niveaux  $0s$  et  $0a$  ne sont pas



modifiés et sont pris égaux aux valeurs de la Table 4.6.

Les résultats de l'analyse des nombres d'onde apparaissent dans les Tables 5.2 et 5.3 qui sont les tables des observés moins calculés pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , respectivement. Pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ , l'écart quadratique moyen de la différence nombre d'onde observé moins calculé vaut  $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Il est de  $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  pour  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . Dans les deux cas ces valeurs sont acceptables, car proches de l'incertitude expérimentale sur les nombres d'onde. Le deuxième résultat de l'analyse des nombres d'onde est contenu dans la Table 5.4 où les constantes déterminées dans l'analyse des nombres d'onde sont données.

La Figure 5.2, montre une comparaison du dédoublement d'inversion dans l'état  $v_2 = 1$  pour toutes les variétés isotopiques de l'ammoniac. C'est grâce au présent travail que ce dédoublement est connu pour toutes les variétés isotopiques de l'ammoniac avec de l'azote  $^{15}\text{N}$  ou du deutérium.

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
11	5	7	1s	12	6	7	0a	694.55552	1.7	8	1	8	1s	9	2	8	0a	731.78490	0.7
10	9	1	1a	11	10	1	0s	695.29873	-2.0	8	0	8	1s	9	1	8	0a	731.86646	1.5
10	6	5	1s	11	7	5	0a	701.25741	2.7	9	5	5	1a	10	6	5	0s	732.36354	-0.7
10	8	2	1a	11	9	2	0s	701.29918	0.7	9	3	6	1s	10	4	6	0a	733.35208	-0.2
10	8	3	1a	11	9	3	0s	701.29918	1.2	7	6	1	1s	8	7	1	0a	735.09049	-0.5
11	5	6	1s	12	6	6	0a	701.30736	-0.2	8	4	5	1s	9	5	5	0a	735.42081	0.8
11	3	8	1s	12	4	8	0a	701.68197	0.5	8	2	7	1s	9	3	7	0a	735.62829	1.5
11	6	6	1a	12	7	6	0s	701.77725	1.6	7	2	6	1a	8	4	5	0a	736.13746	0.7
10	1	9	1s	11	2	9	0a	704.02252	1.1	9	1	9	1a	10	2	9	0s	736.31979	1.0
11	1	10	1a	12	2	10	0s	706.02830	-2.5	9	0	9	1a	10	1	9	0s	736.34537	-0.7
9	7	2	1s	10	8	2	0a	706.57818	3.7	8	1	7	1s	9	2	7	0a	736.88437	0.7
10	5	6	1s	11	6	6	0a	706.79760	1.4	9	4	6	1a	10	5	6	0s	737.23989	0.8
11	4	7	1s	12	5	7	0a	706.81981	1.7	8	3	6	1s	9	4	6	0a	737.51980	0.1
7	4	3	1s	8	6	2	0s	707.80725	0.5	9	2	8	1a	10	3	8	0s	737.87181	0.7
10	3	8	1s	11	4	8	0a	707.90884	0.0	8	6	3	1a	9	7	3	0s	737.92809	0.2
9	3	6	1s	10	5	5	0s	708.83043	-2.4	8	6	2	1a	9	7	2	0s	737.94703	0.0
11	2	9	1a	12	3	9	0s	708.98656	1.8	9	1	8	1a	10	2	8	0s	738.38407	-2.8
9	6	4	1s	10	7	4	0a	712.51307	-0.7	9	3	7	1a	10	4	7	0s	738.84832	0.4
9	8	2	1a	10	9	2	0s	713.22819	1.2	8	4	4	1s	9	5	4	0a	740.21488	-0.1
10	6	5	1a	11	7	5	0s	713.92363	0.4	7	5	3	1s	8	6	3	0a	741.29563	-0.3
10	6	4	1a	11	7	4	0s	714.23872	-0.1	7	5	2	1s	8	6	2	0a	741.44583	-0.3
9	1	9	1s	10	2	9	0a	715.43849	1.0	9	4	5	1a	10	5	5	0s	742.54069	0.3
11	4	7	1a	12	5	7	0s	717.39107	1.5	9	2	7	1a	10	3	7	0s	742.58349	0.4
8	2	7	1a	9	4	6	0a	717.46329	4.9	7	7	1	1a	8	8	1	0s	743.28416	-0.2
10	3	7	1s	11	4	7	0a	718.19494	-0.8	8	2	6	1s	9	3	6	0a	744.01946	0.0
9	5	5	1s	10	6	5	0a	718.54273	1.0	8	5	4	1a	9	6	4	0s	744.56839	0.6
10	4	6	1s	11	5	6	0a	719.39415	0.0	8	5	3	1a	9	6	3	0s	744.96332	0.3
9	5	4	1s	10	6	4	0a	720.21564	0.6	9	3	6	1a	10	4	6	0s	745.93936	0.3
10	0	10	1a	11	1	10	0s	720.31054	2.2	6	6	0	1s	7	7	0	0a	746.41441	1.3
9	1	8	1s	10	2	8	0a	720.39327	0.5	8	3	5	1s	9	4	5	0a	747.08544	0.8
10	2	9	1a	11	3	9	0s	721.97445	-0.6	7	4	4	1s	8	5	4	0a	747.43871	1.2
9	4	6	1s	10	5	6	0a	722.80107	-0.2	7	1	7	1s	8	2	7	0a	747.96030	0.5
9	3	7	1s	10	4	7	0a	723.01972	0.5	7	0	7	1s	8	1	7	0a	748.17869	0.5
10	4	7	1a	11	5	7	0s	723.40216	0.7	7	4	3	1s	8	5	3	0a	749.71052	0.1
8	6	3	1s	9	7	3	0a	723.78543	1.1	7	6	2	1a	8	7	2	0s	749.84549	1.6
8	8	1	1a	9	9	1	0s	725.10564	0.4	10	6	5	1s	11	6	6	0s	750.44453	0.7
10	2	8	1a	11	3	8	0s	725.71987	0.4	7	2	6	1s	8	3	6	0a	751.03880	0.9
9	6	4	1a	10	7	4	0s	725.95696	-0.5	7	3	5	1s	8	4	5	0a	751.30451	0.5
9	6	3	1a	10	7	3	0s	726.04583	0.1	8	1	8	1a	9	2	8	0s	752.25301	0.9
6	3	4	1s	7	5	3	0s	729.38190	0.0	8	0	8	1a	9	1	8	0s	752.32979	0.2
8	5	4	1s	9	6	4	0a	729.98518	0.5	6	5	2	1s	7	6	2	0a	752.58053	-0.3
8	5	3	1s	9	6	3	0a	730.55981	0.3	6	5	1	1s	7	6	1	0a	752.60766	-0.4
10	4	6	1a	11	5	6	0s	730.62503	0.1	5	1	5	1s	6	3	4	0s	752.84124	-1.9
8	7	2	1a	9	8	2	0s	731.41280	0.1	8	2	7	1a	9	3	7	0s	753.56020	-0.2

**Table 5.2 :** Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
8	3	6	1a	9	4	6	0s	753.57187	0.0	5	2	4	1s	6	3	4	0a	780.15245	0.3
7	3	4	1s	8	4	4	0a	753.93729	0.6	5	5	1	1a	6	6	1	0s	780.32010	0.9
8	1	7	1a	9	2	7	0s	754.71374	0.9	8	4	4	1a	9	4	5	0a	780.79000	0.3
7	5	3	1a	8	6	3	0s	756.58288	-4.8	5	0	5	1s	6	1	5	0a	780.83269	-0.1
7	5	2	1a	8	6	2	0s	756.69084	0.6	6	3	4	1a	7	4	4	0s	781.09267	0.3
8	2	6	1a	9	3	6	0s	758.93470	-0.1	5	2	3	1a	6	4	2	0a	781.10491	0.0
6	4	3	1s	7	5	3	0a	759.03342	0.6	4	4	1	1s	5	5	1	0a	781.67835	-0.3
10	0	10	1s	11	0	11	0s	759.10214	0.1	4	4	0	1s	5	5	0	0a	781.69945	-0.3
10	1	10	1s	11	1	11	0s	759.10214	-0.3	4	2	3	1a	5	4	2	0a	783.17976	0.6
7	2	5	1a	8	4	4	0a	759.74814	0.6	10	6	4	1s	11	5	6	0a	783.59993	4.4
6	4	2	1s	7	5	2	0a	759.80028	0.4	6	1	6	1a	7	2	6	0s	783.73315	-0.3
7	2	5	1s	8	3	5	0a	759.82787	1.2	6	2	5	1a	7	3	5	0s	783.80145	-0.1
6	6	1	1a	7	7	1	0s	761.69573	-0.1	9	2	8	1a	10	2	9	0a	784.06352	0.1
7	4	4	1a	8	5	4	0s	763.10132	0.6	6	0	6	1a	7	1	6	0s	784.25011	-0.1
11	1	10	1a	12	1	11	0a	763.57552	4.9	6	3	3	1a	7	4	3	0s	784.36758	0.4
5	5	1	1s	6	6	1	0a	763.87801	0.6	5	2	3	1s	6	3	3	0a	784.85075	0.4
6	1	6	1s	7	2	6	0a	763.91750	-0.3	8	4	5	1a	9	4	6	0a	786.31613	-1.0
6	3	4	1s	7	4	4	0a	764.34741	0.5	5	1	4	1s	6	2	4	0a	786.49347	0.5
7	4	3	1a	8	5	3	0s	764.50594	0.5	7	1	6	1s	8	1	7	0s	786.73514	0.1
6	3	3	1s	7	4	3	0a	766.00308	0.5	5	4	1	1a	6	5	1	0s	787.42757	1.2
9	1	8	1s	10	1	9	0s	766.64445	0.4	8	6	3	1a	9	6	4	0a	788.19478	0.9
7	3	5	1a	8	4	5	0s	767.66415	0.1	4	3	2	1s	5	4	2	0a	788.51182	0.2
7	1	7	1a	8	2	7	0s	768.07538	0.3	9	1	9	1a	10	1	10	0a	789.87534	-2.0
7	0	7	1a	8	1	7	0s	768.28333	0.2	5	1	4	1a	6	3	3	0a	790.17689	1.6
6	5	2	1a	7	6	2	0s	768.49711	0.3	4	2	2	1a	5	4	1	0a	790.44399	0.0
6	5	1	1a	7	6	1	0s	768.51602	0.7	7	3	4	1a	8	3	5	0a	791.99700	-2.8
7	2	6	1a	8	3	6	0s	768.92066	0.0	6	2	4	1a	7	3	4	0s	792.55826	0.8
5	2	4	1a	6	4	3	0a	768.97906	0.4	4	2	3	1s	5	3	3	0a	793.72753	0.7
11	0	11	1a	12	0	12	0a	769.35668	-0.1	8	1	7	1a	9	1	8	0a	793.95319	-2.1
11	1	11	1a	12	1	12	0a	769.35668	-0.3	8	2	7	1a	9	2	8	0a	794.20915	0.5
9	1	9	1s	10	1	10	0s	769.78544	0.4	4	1	4	1s	5	2	4	0a	794.76884	-0.3
6	1	5	1s	7	2	5	0a	770.29158	0.4	10	4	7	1s	11	3	9	0a	794.80481	-1.8
5	4	2	1s	6	5	2	0a	770.39833	0.3	7	4	3	1a	8	4	4	0a	794.91775	0.9
5	4	1	1s	6	5	1	0a	770.57261	0.3	5	3	2	1a	6	4	2	0s	795.45393	0.3
6	2	4	1a	7	4	3	0a	771.15828	0.5	6	5	2	1s	7	5	3	0s	796.13248	-4.2
7	3	4	1a	8	4	4	0s	772.67837	-0.2	3	2	2	1a	4	4	1	0a	796.24876	1.3
6	2	4	1s	7	3	4	0a	774.70889	1.2	6	1	5	1s	7	1	6	0s	796.44214	0.0
6	4	3	1a	7	5	3	0s	775.34652	0.6	4	2	2	1s	5	3	2	0a	796.69876	0.6
9	6	4	1a	10	6	5	0a	775.48837	-0.6	4	0	4	1s	5	1	4	0a	797.27218	0.1
6	4	2	1a	7	5	2	0s	775.81080	0.4	5	2	4	1a	6	3	4	0s	798.07212	0.0
5	3	3	1s	6	4	3	0a	776.70933	0.7	3	2	1	1a	4	4	0	0a	798.17816	0.9
5	3	2	1s	6	4	2	0a	776.75197	0.8	7	4	4	1a	8	4	5	0a	798.19863	-0.3
5	1	5	1s	6	2	5	0a	779.56738	-0.6	4	4	1	1a	5	5	1	0s	799.12857	0.5
10	1	10	1a	11	1	11	0a	779.65592	0.7	4	4	0	1a	5	5	0	0s	799.14112	0.4

**Table 5.2 :** Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
3	3	1	1s	4	4	1	0a	799.90436	0.0	3	1	2	1s	4	2	2	0a	813.94640	0.3
4	1	3	1s	5	2	3	0a	800.05462	-0.1	4	1	4	1a	5	2	4	0s	814.01020	-0.3
5	0	5	1a	6	1	5	0s	800.21588	0.0	6	4	2	1s	7	3	4	0a	814.17272	-0.3
11	8	4	1s	12	7	6	0a	800.21588	1.3	4	1	3	1s	5	1	4	0s	814.50009	0.1
5	2	3	1s	6	2	4	0s	800.24031	0.0	7	4	3	1a	8	3	5	0s	814.79778	-0.6
3	3	0	1s	4	4	0	0a	800.30793	-0.4	9	4	6	1a	10	3	8	0s	815.08530	0.6
9	4	6	1s	10	3	8	0a	800.59239	2.3	12	9	4	1a	12	10	2	0s	815.96951	-1.8
7	2	5	1a	8	2	6	0a	800.63671	1.0	4	2	2	1a	5	3	2	0s	816.71886	-0.2
5	3	2	1s	6	3	3	0s	800.68340	0.9	6	2	4	1s	7	1	6	0a	817.49688	1.7
7	6	1	1a	8	6	2	0a	800.69440	0.0	4	0	4	1a	5	1	4	0s	817.66994	0.6
8	1	7	1s	8	4	5	0a	800.91748	-2.2	4	4	1	1s	5	4	2	0s	817.81863	-0.6
6	0	6	1s	7	0	7	0s	800.95373	-2.2	2	2	1	1s	3	3	1	0a	817.83197	0.5
6	1	6	1s	7	1	7	0s	800.99516	0.4	3	3	1	1a	4	4	1	0s	818.07603	0.3
8	4	4	1a	9	3	6	0s	801.20595	-0.3	3	3	0	1a	4	4	0	0s	818.15551	0.3
4	0	4	1a	5	2	3	0a	803.22476	0.6	9	7	3	1s	9	8	1	0a	818.36303	-3.0
11	4	8	1a	12	3	10	0s	803.32117	-0.7	5	2	3	1a	6	2	4	0a	819.78457	-0.2
7	2	6	1a	8	2	7	0a	804.32777	-1.3	4	1	3	1a	5	2	3	0s	819.95373	-0.1
10	2	9	1a	10	3	7	0s	804.70836	2.0	6	0	6	1a	7	0	7	0a	819.98408	-0.1
5	2	3	1a	6	3	3	0s	805.03610	-0.2	4	0	4	1s	5	0	5	0s	820.89985	-0.1
6	3	3	1a	7	3	4	0a	805.17044	0.8	4	1	4	1s	5	1	5	0s	821.18999	0.3
3	2	2	1s	4	3	2	0a	805.22314	0.3	7	4	3	1s	8	2	6	0s	821.59688	-1.1
5	1	4	1a	6	2	4	0s	805.56608	0.7	3	0	3	1a	4	2	2	0a	821.80299	-0.1
4	3	2	1a	5	4	2	0s	806.17560	0.5	5	4	1	1a	6	4	2	0a	821.98022	0.5
4	3	1	1a	5	4	1	0s	806.66290	0.5	5	3	3	1a	6	3	4	0a	822.33911	-0.7
7	2	6	1s	7	4	3	0s	807.16821	-1.4	5	4	2	1a	6	4	3	0a	822.50490	0.7
3	1	3	1a	4	3	2	0a	807.33006	0.7	2	1	2	1s	3	2	2	0a	823.17360	-0.2
3	2	1	1s	4	3	1	0a	807.51526	0.6	10	8	3	1a	10	9	1	0s	823.88420	0.0
5	5	0	1s	6	5	1	0s	807.86981	-2.0	5	1	4	1a	6	1	5	0a	824.46456	-0.1
6	3	4	1s	6	5	1	0s	808.35233	-0.6	3	2	2	1a	4	3	2	0s	824.63664	0.5
6	4	2	1a	7	4	3	0a	808.79209	0.8	5	2	4	1a	6	2	5	0a	824.79764	0.7
6	2	4	1a	7	2	5	0a	809.24845	0.2	3	1	2	1s	4	1	3	0s	825.31964	0.6
3	1	3	1s	4	2	3	0a	809.35213	-0.4	6	3	4	1s	7	2	6	0a	825.49902	0.7
7	0	7	1a	8	0	8	0a	810.05911	0.2	3	2	1	1a	4	3	1	0s	825.91807	1.0
10	1	10	1s	10	1	9	0s	810.66073	-1.8	2	1	1	1s	3	2	1	0a	826.17151	0.4
6	3	4	1a	7	3	5	0a	810.92349	-0.3	9	3	6	1s	9	5	5	0s	826.81691	-0.8
11	1	10	1s	12	0	12	0a	811.02927	0.0	3	3	0	1s	4	3	1	0s	828.04817	0.0
5	1	5	1s	6	1	6	0s	811.13870	0.1	2	0	2	1s	3	1	2	0a	828.61866	0.0
4	2	3	1a	5	3	3	0s	811.67418	0.3	11	2	10	1a	12	1	12	0s	829.56622	3.4
11	9	3	1s	12	8	5	0a	811.99596	-1.3	3	1	3	1a	4	2	3	0s	829.66718	-1.6
4	2	2	1s	5	2	3	0s	812.27898	1.0	6	4	2	1a	7	3	4	0s	830.19106	0.1
9	8	1	1s	9	9	1	0a	812.29922	2.8	3	0	3	1s	4	0	4	0s	830.55246	-0.2
12	8	4	1s	12	9	4	0a	812.32766	0.2	10	5	6	1s	10	6	4	0a	831.10250	0.6
3	0	3	1s	4	1	3	0a	813.42830	0.0	6	5	2	1s	6	6	0	0a	831.11512	-0.7
4	3	1	1s	5	3	2	0s	813.70753	0.8	6	5	1	1s	6	6	1	0a	831.14657	-0.9

**Table 5.2 :** Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
3	1	3	1s	4	1	4	0s	831.20322	-0.4	2	1	2	1s	3	1	3	0s	841.25783	0.5
7	5	3	1s	7	6	1	0a	831.29355	-0.4	3	2	1	1a	4	2	2	0a	842.35462	-2.2
7	5	2	1s	7	6	2	0a	831.47527	0.2	1	0	1	1s	2	1	1	0a	842.52165	0.0
8	5	4	1s	8	6	2	0a	831.51092	-0.3	8	2	7	1a	9	1	9	0s	842.75052	-0.5
9	5	5	1s	9	6	3	0a	831.58129	1.1	2	1	2	1a	3	2	2	0s	842.84760	-0.2
4	2	2	1a	5	2	3	0a	831.62852	-0.3	6	3	4	1s	6	4	2	0a	842.90671	0.5
8	5	3	1s	8	6	3	0a	832.24029	0.1	4	2	3	1s	5	1	5	0a	843.78681	-0.7
4	3	1	1a	5	3	2	0a	832.27867	0.4	4	3	1	1s	4	4	1	0a	843.90909	0.4
5	3	3	1s	6	2	5	0a	832.52751	0.5	3	1	2	1a	4	1	3	0a	843.99105	-0.2
3	0	3	1a	4	1	3	0s	833.17633	0.2	5	3	3	1s	5	4	1	0a	844.37468	0.5
3	1	2	1a	4	2	2	0s	833.32694	0.0	3	3	0	1s	4	2	2	0a	844.48733	-0.6
8	3	6	1s	8	4	4	0a	833.57774	-0.4	4	3	2	1s	4	4	0	0a	844.83270	0.4
4	1	3	1a	5	1	4	0a	833.70684	-0.7	5	2	4	1s	5	3	2	0a	844.99821	0.0
9	5	4	1s	9	6	4	0a	833.85315	1.0	5	3	2	1s	5	4	2	0a	845.21229	0.8
4	4	0	1a	5	4	1	0a	834.50606	0.9	9	5	5	1a	9	6	3	0s	845.41597	0.1
4	4	1	1a	5	4	2	0a	834.63057	0.2	2	1	1	1a	3	2	1	0s	845.57686	-0.2
3	2	1	1s	4	1	3	0a	835.31519	1.1	4	2	2	1a	5	1	4	0s	846.07315	-0.9
4	2	3	1a	5	2	4	0a	835.35996	-1.2	3	2	2	1a	4	2	3	0a	846.26570	0.2
5	1	4	1s	6	0	6	0a	835.52010	0.0	2	2	0	1s	3	1	2	0a	846.84094	2.2
12	4	9	1s	12	4	8	0s	835.74514	2.8	4	2	2	1a	4	4	1	0a	846.92061	-0.5
1	1	1	1s	2	2	1	0a	836.15208	0.0	6	5	2	1a	7	4	4	0s	847.04940	2.5
12	6	7	1a	12	7	5	0s	836.31005	-0.1	2	1	1	1s	3	0	3	0a	847.21471	0.8
2	1	1	1s	3	1	2	0s	836.45272	0.2	6	3	3	1s	6	4	3	0a	847.34406	-0.1
10	5	5	1s	10	6	5	0a	836.79944	0.4	1	1	0	1s	2	1	1	0s	848.07807	-0.1
2	2	1	1a	3	3	1	0s	837.03652	0.1	2	0	2	1a	3	1	2	0s	848.25389	0.1
2	2	0	1s	3	2	1	0s	837.28428	0.4	9	4	6	1a	9	5	4	0s	848.92782	0.7
1	1	0	1s	2	2	0	0a	837.41215	0.2	4	2	3	1s	4	3	1	0a	849.28738	0.4
2	2	0	1a	3	3	0	0s	837.43386	0.0	3	0	3	1a	4	0	4	0a	849.55849	0.1
5	4	2	1s	5	5	0	0a	837.87276	-0.4	5	2	3	1a	5	4	2	0a	849.56448	-0.8
6	2	5	1s	6	3	3	0a	837.95919	0.5	8	3	6	1a	8	4	4	0s	849.62710	1.8
6	4	3	1s	6	5	1	0a	837.99279	-0.5	3	3	1	1s	4	2	3	0a	849.92275	0.4
5	4	1	1s	5	5	1	0a	838.07496	0.2	1	0	1	1s	2	0	2	0s	850.07402	1.5
9	6	4	1a	9	7	2	0s	838.38345	-0.7	3	2	2	1s	3	3	0	0a	850.13007	-1.9
9	6	3	1a	9	7	3	0s	838.50134	-0.4	3	1	3	1a	4	1	4	0a	850.77345	-0.5
8	6	3	1a	8	7	1	0s	838.87192	-0.8	3	1	3	1s	3	2	1	0a	850.89448	-0.3
2	2	1	1s	3	2	2	0s	839.01062	0.1	1	1	1	1s	2	1	2	0s	851.41424	-0.1
5	2	3	1a	6	1	5	0s	839.36214	0.3	5	4	2	1a	6	3	4	0s	851.59680	-0.9
7	6	2	1a	7	7	0	0s	839.38148	1.3	8	4	5	1a	8	5	3	0s	851.96458	0.5
7	3	5	1s	7	4	3	0a	839.60364	0.1	6	2	4	1a	6	4	3	0a	852.49936	0.0
2	0	2	1s	3	0	3	0s	840.12704	0.4	3	2	1	1s	3	3	1	0a	853.18811	1.1
4	0	4	1a	5	0	5	0a	840.55580	0.0	10	4	6	1s	10	5	6	0a	853.22164	0.3
4	3	2	1s	5	2	4	0a	840.69330	-0.4	8	3	6	1s	8	3	5	0s	853.45872	-0.9
7	4	3	1s	7	5	3	0a	840.83377	0.3	7	4	4	1a	7	5	2	0s	853.51732	-0.3
11	5	6	1s	11	6	6	0a	841.23005	-0.2	3	2	1	1a	4	1	3	0s	853.73067	0.9

**Table 5.2 :** Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
6	4	3	1a	6	5	1	0s	854.31677	-0.1	9	0	9	1s	9	1	9	0a	865.63413	2.8
4	1	4	1s	4	1	3	0s	854.46012	-0.2	6	3	3	1a	6	4	3	0s	865.72700	-0.3
5	4	2	1a	5	5	0	0s	854.80549	0.2	2	2	0	1a	3	1	2	0s	865.97153	0.0
1	1	0	1s	2	0	2	0a	854.87620	0.4	10	3	7	1s	10	4	7	0a	866.00111	-1.2
5	4	1	1a	5	5	1	0s	854.93812	0.4	7	2	5	1s	7	3	5	0a	866.05592	0.1
6	4	2	1a	6	5	2	0s	854.95017	0.2	11	1	10	1s	11	2	10	0a	866.06929	0.0
2	1	1	1a	3	1	2	0a	855.13114	-0.8	11	2	10	1s	11	1	10	0a	866.08937	0.0
4	2	2	1s	4	3	2	0a	855.27409	0.1	4	2	3	1s	4	2	2	0s	866.42262	0.6
0	0	0	1s	1	1	0	0a	855.36112	-0.1	2	1	2	1s	2	1	1	0s	866.52584	-0.2
7	2	5	1a	7	4	4	0a	855.43921	0.5	6	3	4	1s	6	3	3	0s	866.83828	0.7
7	4	3	1a	7	5	3	0s	855.64285	-0.3	8	0	8	1s	8	1	8	0a	866.90484	0.5
2	2	0	1a	3	2	1	0a	855.69126	1.2	8	1	8	1s	8	0	8	0a	866.91624	0.3
1	1	1	1a	2	2	1	0s	855.69826	-0.1	4	2	3	1a	4	3	1	0s	867.23966	0.0
6	2	5	1a	6	3	3	0s	855.83048	-0.2	10	1	9	1s	10	2	9	0a	867.29089	0.6
2	1	2	1s	2	2	0	0a	855.85970	-0.1	10	2	9	1s	10	1	9	0a	867.35100	0.6
1	1	0	1a	2	2	0	0s	856.88342	-0.4	12	3	10	1s	12	2	10	0a	867.90132	0.1
8	4	4	1a	8	5	4	0s	857.46356	-0.4	10	4	7	1a	10	4	6	0a	868.00511	-3.5
2	2	1	1a	3	2	2	0a	857.49485	0.1	7	1	7	1s	7	0	7	0a	868.04241	0.0
5	2	3	1s	5	3	3	0a	857.85051	0.0	1	0	1	1s	1	1	1	0a	868.06042	-0.5
6	1	5	1a	6	3	4	0a	858.72310	-1.3	11	3	8	1s	11	4	8	0a	868.09143	-1.1
8	3	5	1s	8	4	5	0a	858.85769	0.5	8	2	6	1s	8	3	6	0a	868.11001	-0.4
2	0	2	1a	3	0	3	0a	859.01509	-0.1	9	1	8	1s	9	2	8	0a	868.32393	0.4
6	3	4	1a	6	4	2	0s	859.65972	-0.6	7	3	4	1a	7	4	4	0s	868.39766	0.1
2	1	2	1a	3	1	3	0a	860.18285	-0.5	9	2	8	1s	9	1	8	0a	868.49768	0.6
9	4	5	1a	9	5	5	0s	860.52536	0.1	4	0	4	1a	4	2	3	0a	868.53470	0.3
7	3	5	1s	7	3	4	0s	861.00391	0.6	11	2	9	1s	11	3	9	0a	868.63259	0.6
5	3	3	1a	5	4	1	0s	861.56955	-0.4	12	3	9	1s	12	4	9	0a	868.88868	-1.5
2	1	1	1s	2	2	1	0a	861.66987	0.4	6	0	6	1s	6	1	6	0a	868.91952	-0.3
1	0	1	1a	2	1	1	0s	862.15136	-0.1	1	0	1	1a	2	0	2	0a	868.94872	-0.4
4	3	2	1a	4	4	0	0s	862.50477	0.9	6	1	6	1s	6	0	6	0a	869.03225	-0.2
6	3	4	1s	7	1	7	0s	862.57621	0.9	2	0	2	1s	2	1	2	0a	869.08233	-0.4
9	3	6	1s	9	4	6	0a	862.69037	-0.7	8	1	7	1s	8	2	7	0a	869.11223	0.2
5	2	4	1a	5	3	2	0s	862.91935	0.1	11	3	9	1s	11	2	9	0a	869.14156	-0.1
4	4	1	1a	5	3	3	0s	863.12438	-0.7	10	2	8	1s	10	3	8	0a	869.18049	-1.0
4	3	1	1a	4	4	1	0s	863.14722	-1.0	6	1	5	1s	6	2	5	0a	869.36041	-0.2
5	1	4	1a	5	3	3	0a	863.17567	0.2	7	1	6	1s	7	2	6	0a	869.52960	-0.3
3	1	2	1s	3	2	2	0a	863.64599	0.2	3	2	2	1a	3	3	0	0s	869.55231	0.8
5	3	2	1a	5	4	2	0s	863.92596	-0.4	8	2	7	1s	8	1	7	0a	869.58956	0.4
10	0	10	1s	10	1	10	0a	864.18932	-1.3	5	0	5	1s	5	1	5	0a	869.60371	-0.5
10	4	6	1a	10	5	6	0s	864.49290	1.2	3	0	3	1s	3	1	3	0a	869.81549	-0.3
12	1	11	1s	12	2	11	0a	864.68118	-2.2	5	1	5	1s	5	0	5	0a	869.93132	-0.4
12	2	11	1s	12	1	11	0a	864.68681	-3.0	4	0	4	1s	4	1	4	0a	869.95848	-0.5
4	1	3	1s	4	2	3	0a	865.36465	-0.4	1	1	1	1s	1	1	0	0s	870.15329	-0.5
9	1	9	1s	9	0	9	0a	865.63413	-0.7	10	3	8	1s	10	2	8	0a	870.46826	-0.1

**Table 5.2 :** Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
5	3	3	1s	5	3	2	0s	870.65021	0.9	7	3	4	1s	7	3	5	0s	880.08898	-0.5
7	2	6	1s	7	1	6	0a	870.75961	0.0	3	1	3	1a	3	1	2	0a	880.76478	0.2
4	1	4	1s	4	0	4	0a	870.84221	-0.4	11	3	8	1a	11	4	8	0s	880.92634	0.1
3	1	3	1a	3	2	1	0s	871.20992	0.3	2	1	1	1a	2	2	1	0s	881.08462	-0.2
3	0	3	1a	3	2	2	0a	871.50247	-0.4	6	3	4	1s	6	2	4	0a	881.58689	0.9
3	2	1	1a	3	3	1	0s	871.59883	0.6	6	2	4	1a	6	3	4	0s	881.59243	-0.4
12	4	9	1s	12	3	9	0a	871.69096	1.1	12	5	8	1s	12	4	8	0a	881.60517	0.4
2	2	1	1s	2	2	0	0s	871.69787	-1.2	2	2	1	1s	2	1	1	0a	881.62456	0.7
3	1	3	1s	3	0	3	0a	871.93739	-0.2	9	4	6	1s	9	3	6	0a	882.10968	0.7
9	3	7	1s	9	2	7	0a	872.12881	-0.1	13	1	13	1a	13	0	13	0s	882.16406	0.6
6	2	5	1s	6	1	5	0a	872.24812	0.1	3	1	2	1a	3	2	2	0s	883.04269	-0.6
4	3	2	1s	4	3	1	0s	872.57128	-0.8	8	2	6	1a	8	3	6	0s	883.07417	-0.5
6	4	3	1s	6	4	2	0s	873.16390	0.2	12	2	10	1a	12	3	10	0s	883.29677	0.3
3	3	1	1s	3	3	0	0s	873.20851	0.1	12	1	11	1a	12	2	11	0s	883.36396	0.8
2	1	2	1s	2	0	2	0a	873.32369	0.0	12	2	11	1a	12	1	11	0s	883.37111	-0.1
1	1	0	1s	1	1	1	0s	873.62545	-0.2	12	0	12	1a	12	1	12	0s	883.40927	0.0
3	3	0	1s	3	3	1	0s	873.72884	-0.5	12	1	12	1a	12	0	12	0s	883.40927	-0.1
5	4	2	1s	5	4	1	0s	873.87602	0.8	12	3	10	1a	12	2	10	0s	883.52213	0.1
8	5	4	1s	8	5	3	0s	873.95790	-0.4	11	2	9	1a	11	3	9	0s	884.19191	0.3
11	4	8	1s	11	3	8	0a	874.11992	0.5	9	2	7	1a	9	3	7	0s	884.48997	-0.2
4	4	1	1s	4	4	0	0s	874.14764	-0.3	11	2	10	1a	11	1	10	0s	884.52124	0.0
4	4	0	1s	4	4	1	0s	874.18693	-0.6	11	0	11	1a	11	1	11	0s	884.55961	0.0
5	4	1	1s	5	4	2	0s	874.21481	-0.5	11	1	11	1a	11	0	11	0s	884.55961	-0.4
5	2	4	1s	5	1	4	0a	874.33207	0.3	10	2	8	1a	10	3	8	0s	884.69615	0.1
8	3	6	1s	8	2	6	0a	874.46639	0.1	9	4	5	1s	9	4	6	0s	884.78828	0.4
1	1	1	1s	1	0	1	0a	874.73902	0.2	9	4	5	1s	9	4	6	0s	884.78828	0.4
0	0	0	1a	1	1	0	0s	875.01055	0.0	12	4	9	1a	12	3	9	0s	884.95133	-0.5
7	5	2	1s	7	5	3	0s	875.03006	-0.9	4	1	3	1a	4	2	3	0s	885.28877	-0.5
6	5	2	1s	6	5	1	0s	875.10704	-0.6	10	1	9	1a	10	2	9	0s	885.50952	0.1
6	5	1	1s	6	5	2	0s	875.16355	-0.4	5	3	3	1s	5	2	3	0a	885.55946	0.4
8	5	3	1s	8	5	4	0s	875.23821	0.5	10	2	9	1a	10	1	9	0s	885.58231	0.2
9	3	6	1a	9	4	6	0s	875.32549	0.0	10	0	10	1a	10	1	10	0s	885.61349	0.3
2	1	2	1a	2	2	0	0s	875.53654	0.1	10	1	10	1a	10	0	10	0s	885.61349	-1.1
7	4	3	1s	7	4	4	0s	876.39599	-0.4	7	2	5	1a	7	3	5	0s	885.90048	0.2
6	3	3	1s	6	3	4	0s	876.43697	-0.6	10	3	8	1a	10	2	8	0s	886.19207	0.1
7	6	2	1s	7	6	1	0s	876.48200	-2.5	9	1	8	1a	9	2	8	0s	886.36831	0.1
6	6	0	1s	6	6	1	0s	876.83285	1.4	9	0	9	1a	9	1	9	0s	886.56837	0.4
4	2	3	1s	4	1	3	0a	877.08692	0.5	9	2	8	1a	9	1	8	0s	886.57591	-1.0
10	4	7	1s	10	3	7	0a	877.58419	-0.7	9	1	9	1a	9	0	9	0s	886.57591	3.5
7	3	5	1s	7	2	5	0a	877.69419	0.2	8	1	7	1a	8	2	7	0s	886.98860	0.0
5	2	3	1a	5	3	3	0s	878.05970	-0.3	7	1	6	1a	7	2	6	0s	887.15039	-0.4
3	2	2	1s	3	1	2	0a	878.65831	0.3	8	4	5	1s	8	3	5	0a	887.21604	-1.4
10	3	7	1a	10	4	7	0s	878.70332	0.6	8	0	8	1a	8	1	8	0s	887.41908	-0.1
0	0	0	1a	1	0	1	0a	879.59561	0.0	8	1	8	1a	8	0	8	0s	887.43352	-0.1

**Table 5.2 :** Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
11	5	7	1s	11	4	7	0a	887.47661	1.1	8	8	1	1a	8	8	0	0a	892.54955	-0.6
8	2	7	1a	8	1	7	0s	887.56384	-0.8	8	8	0	1a	8	8	1	0a	892.54955	-0.6
1	1	0	1s	0	0	0	0a	887.58133	0.1	4	1	4	1s	3	2	2	0a	892.78625	-0.8
11	4	8	1a	11	3	8	0s	887.68163	0.1	2	1	2	1a	2	0	2	0s	893.01207	0.0
1	0	1	1a	1	1	1	0s	887.69840	-0.5	10	5	6	1s	10	4	6	0a	893.72710	0.2
2	0	2	1s	1	1	0	0a	887.82420	-0.8	4	3	1	1s	4	2	3	0a	893.92711	0.3
10	6	4	1a	10	6	5	0a	887.87476	4.1	7	3	5	1a	7	2	5	0s	894.07557	0.0
7	0	7	1a	7	1	7	0s	888.15475	-0.2	3	3	0	1s	3	2	2	0a	894.18696	-0.7
7	1	7	1a	7	0	7	0s	888.20096	-0.2	1	1	1	1a	1	0	1	0s	894.29672	-0.2
7	2	6	1a	7	1	6	0s	888.67750	-0.2	5	1	4	1s	5	1	5	0s	894.87614	0.0
2	0	2	1a	2	1	2	0s	888.73314	0.1	4	2	3	1s	3	3	1	0a	894.96223	2.8
6	0	6	1a	6	1	6	0s	888.73890	-0.4	4	2	3	1a	4	1	3	0s	895.05233	0.0
6	1	6	1a	6	0	6	0s	888.88518	-0.2	3	0	3	1s	2	1	1	0a	895.09261	-1.0
4	3	2	1s	4	2	2	0a	889.01278	1.0	2	1	1	1s	1	1	0	0s	895.67126	0.1
5	0	5	1a	5	1	5	0s	889.02135	-0.5	3	1	2	1s	2	2	0	0a	896.33182	0.0
5	1	5	1a	5	0	5	0s	889.51329	-0.2	6	4	3	1s	6	3	3	0a	896.46371	-0.2
4	3	2	1a	4	3	1	0a	889.56548	2.3	9	4	6	1a	9	3	6	0s	896.56348	0.3
3	0	3	1a	3	1	3	0s	889.58622	-0.2	5	3	2	1s	5	2	4	0a	897.39335	-0.2
8	6	3	1a	8	6	2	0a	889.71897	-1.4	7	2	5	1s	7	2	6	0s	897.42570	0.8
4	1	4	1a	4	0	4	0s	890.10821	-0.3	5	1	5	1s	4	2	3	0a	897.90964	-0.7
6	2	5	1a	6	1	5	0s	890.15604	-0.2	5	2	4	1s	5	0	5	0s	897.96049	0.8
3	2	2	1s	3	0	3	0s	890.16607	0.1	3	2	2	1a	3	1	2	0s	898.08953	0.4
2	2	1	1a	2	2	0	0a	890.18054	-0.2	9	3	6	1s	9	3	7	0s	898.79169	-1.4
10	8	2	1a	10	8	3	0a	890.38567	2.2	5	4	2	1s	5	3	2	0a	899.49083	-0.3
5	4	1	1a	5	4	2	0a	890.44103	0.9	9	5	5	1s	9	4	5	0a	899.58471	0.6
8	3	6	1a	8	2	6	0s	890.54588	0.1	5	3	3	1s	5	1	4	0s	900.00485	0.6
3	3	1	1a	3	3	0	0a	890.69025	-0.5	2	1	1	1s	1	0	1	0a	900.25635	0.1
7	6	2	1a	7	6	1	0a	890.71575	-0.1	4	3	2	1s	4	1	3	0s	900.38516	0.4
7	6	1	1a	7	6	2	0a	890.72278	-0.5	2	2	1	1a	2	1	1	0s	900.84701	0.0
3	3	0	1a	3	3	1	0a	890.88694	0.1	6	1	5	1s	6	1	6	0s	900.93089	-0.4
4	4	1	1a	4	4	0	0a	890.95136	0.3	6	3	4	1s	6	1	5	0s	901.16371	0.6
4	4	0	1a	4	4	1	0a	890.98237	0.1	4	4	1	1s	4	3	1	0a	901.20757	0.4
2	2	0	1a	2	2	1	0a	891.18799	-0.5	1	0	1	1a	0	0	0	0a	901.65453	0.1
5	5	0	1a	5	5	1	0a	891.22596	-1.1	3	3	1	1s	3	1	2	0s	901.74659	0.6
3	3	1	1s	3	2	1	0a	891.46456	0.0	4	4	0	1s	4	3	2	0a	901.89279	-0.6
9	8	2	1a	9	8	1	0a	891.52132	-0.4	6	1	6	1s	5	2	4	0a	901.96736	-0.7
10	4	7	1a	10	3	7	0s	891.54259	0.2	5	4	1	1s	5	3	3	0a	902.04345	0.3
6	6	0	1a	6	6	1	0a	891.57035	-0.7	8	4	5	1a	8	3	5	0s	902.25720	0.2
8	3	5	1s	8	3	6	0s	891.64170	0.7	3	0	3	1s	2	0	2	0s	902.64423	-0.3
3	2	1	1s	3	1	3	0a	891.70251	0.9	5	3	3	1a	5	2	3	0s	902.76589	0.3
7	7	0	1a	7	7	1	0a	892.00989	-1.1	7	3	5	1s	7	1	6	0s	903.84537	0.4
2	1	2	1s	1	1	1	0s	892.07291	-0.6	8	2	6	1s	8	2	7	0s	904.19092	-1.1
7	4	4	1s	7	3	4	0a	892.21646	0.5	8	5	4	1s	8	4	4	0a	904.36946	-0.3
3	1	3	1a	3	0	3	0s	892.27359	1.1	8	5	4	1s	8	4	4	0a	904.36946	-0.3

**Table 5.2 :** Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .



$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
7	1	7	1s	6	2	5	0a	905.22786	1.0	5	4	1	1a	5	3	3	0s	918.93502	0.2
2	2	0	1s	1	1	0	0a	906.04547	0.4	8	5	4	1a	8	4	4	0s	918.97705	0.0
7	4	3	1s	7	3	5	0a	906.22829	0.5	3	2	2	1s	2	1	2	0a	919.12181	-0.3
2	2	0	1a	2	1	2	0s	906.45076	0.0	6	4	2	1a	6	3	4	0s	919.22622	-0.1
7	1	6	1s	7	1	7	0s	906.60787	1.0	7	6	2	1s	7	5	2	0a	919.33295	0.2
4	3	2	1a	4	2	2	0s	906.69846	0.3	4	4	0	1a	4	3	2	0s	919.37073	-0.2
3	1	2	1s	2	1	1	0s	906.99787	-0.2	7	6	1	1s	7	5	3	0a	919.48003	-0.3
1	1	0	1a	0	0	0	0s	907.06758	0.0	2	1	1	1a	1	0	1	0s	919.68303	-0.3
2	2	1	1s	1	1	1	0a	907.16329	0.2	5	0	5	1s	4	0	4	0s	920.02781	0.3
2	0	2	1a	1	1	0	0s	907.47230	-0.2	4	2	2	1a	3	3	0	0s	920.22493	-0.2
8	3	6	1s	8	1	7	0s	907.62648	0.5	6	6	0	1s	6	5	2	0a	920.26111	1.3
7	5	3	1s	7	4	3	0a	907.69053	-0.6	4	0	4	1a	3	1	2	0s	920.35829	0.2
7	4	4	1a	7	3	4	0s	907.89828	0.1	7	3	5	1s	6	4	3	0a	920.94527	0.1
6	2	4	1a	6	2	5	0a	908.31716	-0.5	7	4	3	1a	7	3	5	0s	921.06925	-0.4
3	1	1	1a	3	2	1	0s	909.66087	-1.0	5	2	4	1a	4	3	2	0s	921.50961	-0.3
7	5	2	1s	7	4	4	0a	909.99532	-0.6	3	0	3	1a	2	0	2	0a	921.65196	-0.8
4	0	4	1a	3	2	1	0a	910.07697	0.3	6	1	5	1s	5	2	3	0a	922.39248	-0.2
3	2	1	1a	3	1	3	0s	910.14060	0.5	7	5	3	1a	7	4	3	0s	923.01483	-0.4
8	5	3	1s	8	4	5	0a	910.33580	-0.1	3	2	2	1a	2	2	1	0a	923.30632	0.1
6	5	1	1s	6	4	3	0a	910.34602	-0.8	3	2	1	1a	2	2	0	0a	924.74309	0.6
5	5	1	1s	5	4	1	0a	910.74153	-0.7	10	6	5	1a	10	5	5	0s	925.08331	-0.6
7	1	6	1s	6	3	3	0s	910.86976	0.6	2	2	0	1a	1	1	0	0s	925.18987	-0.3
6	3	4	1s	5	4	2	0a	911.36750	0.9	7	5	2	1a	7	4	4	0s	925.28010	0.2
4	0	4	1s	3	0	3	0s	911.45684	-0.7	6	5	2	1a	6	4	2	0s	925.61598	1.2
8	1	7	1s	8	1	8	0s	911.88020	-0.3	9	6	3	1s	8	7	1	0a	926.01343	-3.4
2	0	2	1a	1	0	1	0a	912.05760	0.0	6	5	1	1a	6	4	3	0s	926.29453	0.1
3	3	0	1a	3	2	2	0s	912.06545	-0.5	2	2	1	1a	1	1	1	0s	926.39408	-0.4
9	5	4	1s	9	4	6	0a	912.17819	-0.6	4	1	3	1a	3	2	1	0s	926.83064	0.5
3	3	0	1s	3	1	3	0s	912.27037	-0.8	3	3	0	1s	2	2	0	0a	926.87277	-0.9
6	4	3	1a	6	3	3	0s	912.80192	0.3	3	3	1	1s	2	2	1	0a	926.96272	-0.3
4	3	1	1a	4	2	3	0s	913.19373	0.2	5	5	1	1a	5	4	1	0s	927.22476	0.0
3	1	2	1s	2	0	2	0a	913.79575	0.0	5	5	0	1a	5	4	2	0s	927.36739	-0.3
3	1	2	1a	2	2	0	0s	915.73192	0.0	9	7	3	1s	9	6	3	0a	927.68827	2.4
5	3	2	1a	5	2	4	0s	916.13920	-0.9	4	1	3	1s	3	0	3	0a	927.94960	-0.5
5	4	2	1a	5	3	2	0s	916.44527	0.5	5	1	4	1s	4	1	3	0s	928.14693	0.2
10	5	5	1s	10	4	7	0a	916.46836	0.1	7	3	4	1s	6	4	2	0a	928.19077	3.5
4	3	2	1s	4	0	4	0a	916.76761	0.5	6	1	6	1s	5	1	5	0s	928.38827	-0.2
5	1	4	1s	4	2	2	0a	916.77393	0.1	6	0	6	1s	5	0	5	0s	928.49174	-0.4
3	2	1	1s	2	1	1	0a	916.97996	0.5	9	1	8	1s	8	2	6	0a	928.52378	3.9
8	6	3	1s	8	5	3	0a	917.98633	0.9	6	2	4	1s	5	3	2	0a	928.55603	0.1
4	3	2	1s	3	3	1	0s	918.25384	0.6	4	2	2	1s	3	1	2	0a	928.70965	0.5
8	6	2	1s	8	5	4	0a	918.59214	0.2	6	2	5	1a	5	3	3	0s	928.85515	0.8
4	4	1	1a	4	3	1	0s	918.69109	0.2	6	2	5	1a	5	3	3	0s	928.85515	0.8
4	2	2	1a	4	1	4	0s	918.79020	0.0	5	3	3	1s	4	3	2	0s	929.24011	0.2

**Table 5.2 :** Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
8	3	6	1s	7	4	4	0a	929.26885	-0.5	6	2	4	1s	5	2	3	0s	944.13571	0.0
9	6	4	1a	9	5	4	0s	929.31062	-1.1	7	2	6	1s	6	2	5	0s	944.38698	-0.2
4	1	4	1a	3	1	3	0a	929.37145	-0.3	5	1	4	1s	4	0	4	0a	944.52909	0.1
10	1	9	1s	9	2	7	0a	929.89620	-0.3	3	3	0	1a	2	2	0	0s	944.75433	-0.2
10	6	4	1a	10	5	6	0s	930.00515	-0.3	8	1	8	1s	7	1	7	0s	945.01218	0.2
6	4	3	1s	6	1	5	0a	930.75504	1.7	8	0	8	1s	7	0	7	0s	945.02445	0.0
9	6	3	1a	9	5	5	0s	931.22124	0.2	3	3	1	1a	2	2	1	0s	945.16955	-0.1
9	7	2	1a	8	8	0	0s	931.75555	4.1	7	1	6	1s	6	1	5	0s	945.19422	-0.4
8	6	2	1a	8	5	4	0s	932.76762	-0.8	5	3	2	1s	4	2	2	0a	945.71195	0.2
12	2	11	1s	11	3	9	0a	933.05857	-0.9	4	3	1	1s	3	1	2	0s	945.75071	0.3
3	1	2	1a	2	0	2	0s	933.20716	-0.4	5	3	3	1a	4	3	2	0a	945.76060	-1.0
4	2	3	1a	3	2	2	0a	933.37890	-0.2	6	2	4	1a	5	3	2	0s	946.43991	-0.1
4	2	3	1s	3	1	3	0a	933.47411	0.1	5	4	2	1a	4	4	1	0a	946.64669	-0.1
5	2	3	1a	4	3	1	0s	933.62525	-0.5	5	4	1	1a	4	4	0	0a	946.76091	0.1
7	2	5	1s	7	1	7	0a	933.74446	-3.6	4	4	0	1s	3	3	0	0a	946.80179	-0.8
12	8	5	1s	12	7	5	0a	933.84123	-3.9	4	4	1	1s	3	3	1	0a	946.87885	-0.7
7	2	5	1a	6	4	2	0a	933.99842	0.3	5	2	4	1s	4	1	4	0a	947.01857	-0.1
7	6	2	1a	7	5	2	0s	934.13160	-0.6	8	3	5	1s	7	4	3	0a	947.15687	0.2
12	8	4	1s	12	7	6	0a	934.23402	-2.5	5	3	2	1a	4	3	1	0a	947.31415	-0.2
7	6	1	1a	7	5	3	0s	934.27871	-0.5	6	1	6	1a	5	1	5	0a	947.46195	0.0
7	2	6	1a	6	3	4	0s	934.87175	0.4	6	0	6	1a	5	0	5	0a	947.53199	-0.4
4	3	2	1a	3	3	1	0a	935.23672	1.2	8	4	4	1a	7	5	2	0s	947.88244	1.6
10	4	6	1a	9	6	3	0a	935.39682	1.3	4	1	3	1a	3	0	3	0s	947.89268	-0.3
3	2	1	1a	2	1	1	0s	935.40942	0.6	4	2	2	1a	3	1	2	0s	948.76214	-0.6
4	3	1	1s	3	2	1	0a	935.46922	0.2	12	3	10	1s	11	4	8	0a	949.21763	-2.4
6	6	1	1a	6	5	1	0s	935.56360	1.4	7	3	5	1s	6	3	4	0s	950.03837	-0.3
6	6	0	1a	6	5	2	0s	935.58859	1.0	5	2	3	1a	4	2	2	0a	950.06479	-0.7
4	3	1	1a	3	3	0	0a	935.76279	-0.4	5	3	3	1s	4	2	3	0a	950.86983	0.5
7	1	7	1s	6	1	6	0s	936.79750	0.0	4	2	3	1a	3	1	3	0s	951.46243	-0.2
6	1	5	1s	5	1	4	0s	936.83725	-0.6	10	5	6	1s	10	2	8	0a	951.88926	4.1
3	3	0	1s	2	1	1	0s	937.53915	-0.8	8	8	0	1a	8	7	2	0s	952.22685	-0.8
7	2	5	1s	6	3	3	0a	938.09284	0.3	6	2	5	1a	5	2	4	0a	952.54105	-0.7
4	2	2	1a	3	2	1	0a	938.48077	-0.6	7	6	2	1s	7	4	3	0s	952.90327	-0.2
5	1	5	1a	4	1	4	0a	938.56860	-3.9	9	1	9	1s	8	1	8	0s	953.04056	-0.1
3	2	2	1a	2	1	2	0s	938.56862	0.2	8	1	7	1s	7	1	6	0s	953.46056	-0.1
5	0	5	1a	4	0	4	0a	938.67415	-0.6	7	2	5	1s	6	2	4	0s	953.48276	0.2
4	3	2	1s	3	2	2	0a	938.71147	-0.1	7	5	3	1s	6	5	2	0s	953.84718	-2.7
8	2	7	1a	7	3	5	0s	939.66970	0.2	4	3	1	1a	3	2	1	0s	954.73443	0.1
6	3	4	1s	5	3	3	0s	939.86165	0.4	12	9	3	1a	12	8	5	0s	955.02925	3.3
7	5	2	1s	7	3	5	0s	940.45502	-2.4	6	3	4	1a	5	3	3	0a	955.96120	0.4
9	7	3	1a	9	6	3	0s	940.64172	-0.3	7	1	7	1a	6	1	6	0a	956.16447	-0.6
5	2	3	1s	4	1	3	0a	941.20994	-0.2	7	0	7	1a	6	0	6	0a	956.19415	1.5
3	3	1	1s	2	1	2	0s	942.22486	-0.4	6	3	3	1s	5	2	3	0a	956.19475	0.2
5	2	4	1a	4	2	3	0a	943.13874	-0.6	4	3	2	1a	3	2	2	0s	956.41453	0.0

**Table 5.2 :** Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
4	3	2	1s	3	1	3	0s	956.79455	-0.6	8	2	7	1a	7	2	6	0a	970.35906	-0.4
5	3	2	1s	4	1	3	0s	957.08506	0.4	8	1	7	1a	7	1	6	0a	970.63013	1.4
6	4	3	1a	5	4	2	0a	957.33046	-0.1	6	3	3	1s	5	1	4	0s	970.63927	-0.4
5	4	1	1s	4	3	1	0a	957.60289	-0.4	7	2	5	1s	6	1	5	0a	972.38180	-0.2
6	4	2	1a	5	4	1	0a	957.79844	0.1	7	2	5	1a	6	2	4	0a	972.67813	0.2
7	2	5	1a	6	3	3	0s	957.92999	0.5	5	3	3	1s	4	1	4	0s	972.72022	-0.2
6	5	2	1a	5	5	1	0a	957.94664	-0.2	9	0	9	1a	8	0	8	0a	973.15629	-1.0
5	4	2	1s	4	3	2	0a	958.06649	-0.4	5	4	1	1a	4	3	1	0s	974.50090	0.3
5	2	3	1s	4	0	4	0s	958.33175	-2.7	6	3	3	1a	5	2	3	0s	974.59739	-0.3
6	3	3	1a	5	3	2	0a	959.01759	-0.3	7	1	6	1s	6	0	6	0a	974.64421	-0.4
9	3	7	1s	9	0	9	0a	959.71567	-4.3	5	4	2	1a	4	3	2	0s	975.03566	0.2
6	1	5	1s	5	0	5	0a	959.72314	-1.2	8	3	6	1a	7	3	5	0a	975.17532	-0.3
8	2	6	1a	7	3	4	0s	959.98933	-0.7	7	2	6	1s	6	1	6	0a	975.20904	-0.4
6	2	5	1s	5	1	5	0a	961.01931	-0.2	6	2	4	1a	5	1	4	0s	975.79485	-0.1
6	2	4	1a	5	2	3	0a	961.34992	0.2	6	1	5	1a	5	0	5	0s	976.53097	-0.9
5	2	3	1a	4	1	3	0s	961.43794	-0.5	8	2	6	1a	7	2	5	0a	976.68023	-0.5
7	2	6	1a	6	2	5	0a	961.59726	1.1	7	3	5	1s	6	2	5	0a	976.76338	-0.1
9	1	8	1s	8	1	7	0s	961.67984	0.3	10	3	8	1s	9	3	7	0s	977.74966	-1.3
6	3	4	1s	5	2	4	0a	963.54882	0.2	9	5	4	1s	8	5	3	0s	977.82515	-0.7
5	1	4	1a	4	0	4	0s	963.65959	0.1	6	5	1	1s	5	4	1	0a	978.01136	-1.0
9	4	6	1a	9	1	8	0s	963.79378	3.3	8	4	5	1a	7	4	4	0a	978.06675	0.0
4	4	0	1a	3	3	0	0s	964.28633	0.0	6	5	2	1s	5	4	2	0a	978.12046	-0.9
9	2	7	1a	8	3	5	0s	964.32827	0.3	7	4	3	1s	6	3	3	0a	978.26431	-0.3
4	4	1	1a	3	3	1	0s	964.37206	0.0	9	3	6	1s	8	3	5	0s	978.63059	-0.4
5	3	2	1a	4	2	2	0s	964.44918	-0.2	9	2	8	1a	8	2	7	0a	978.89760	-0.4
8	1	8	1a	7	1	7	0a	964.72424	0.5	6	2	5	1a	5	1	5	0s	978.96166	-0.5
8	0	8	1a	7	0	7	0a	964.73266	-0.6	8	6	3	1a	7	6	2	0a	979.75066	1.4
5	2	4	1a	4	1	4	0s	964.98992	-0.5	6	3	4	1a	5	2	4	0s	980.35014	3.4
8	5	3	1s	7	5	2	0s	965.64986	-4.7	8	3	5	1a	7	3	4	0a	980.76640	-0.2
7	3	5	1a	6	3	4	0a	965.77193	-0.5	11	3	9	1s	11	0	11	0a	980.79957	0.1
8	6	2	1s	7	6	1	0s	966.14890	-0.1	8	4	4	1a	7	4	3	0a	980.86109	-0.6
7	3	4	1s	6	2	4	0a	966.86659	-0.5	7	4	4	1s	6	3	4	0a	981.21803	-0.1
5	5	0	1s	4	4	0	0a	967.20521	-1.0	10	1	10	1a	9	1	9	0a	981.46222	0.2
10	3	7	1s	9	4	5	0a	967.37470	-0.8	10	0	10	1a	9	0	9	0a	981.46222	-0.7
7	4	4	1a	6	4	3	0a	967.84177	1.7	5	5	0	1a	4	4	0	0s	983.69640	0.0
6	4	2	1s	5	3	2	0a	968.02090	-0.4	5	5	1	1a	4	4	1	0s	983.71041	-0.1
5	3	3	1a	4	2	3	0s	968.10078	-0.3	6	4	2	1a	5	3	2	0s	984.07346	0.0
8	3	5	1s	7	3	4	0s	968.55649	0.1	8	3	5	1s	7	2	5	0a	985.24718	0.0
9	3	7	1s	8	3	6	0s	968.94772	-1.0	9	2	7	1a	8	2	6	0a	985.33434	-0.3
7	4	3	1a	6	4	2	0a	969.16708	-0.4	7	3	4	1a	6	2	4	0s	985.65533	-0.5
7	6	2	1a	6	6	1	0a	969.25652	1.3	6	4	3	1a	5	3	3	0s	985.82527	0.0
6	4	3	1s	5	3	3	0a	969.46396	-0.2	7	3	4	1s	6	1	5	0s	986.44366	-0.5
10	1	9	1s	9	1	8	0s	969.80514	1.3	10	2	9	1a	9	2	8	0a	987.26131	-0.3
7	3	4	1a	6	3	3	0a	970.26542	-0.3	6	6	1	1s	5	5	1	0a	987.73704	0.1

**Table 5.2 :** Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
6	6	0	1s	5	5	0	0a	987.73704	2.1	7	5	2	1a	6	4	2	0s	1003.84771	-0.1
8	2	6	1s	7	1	6	0a	987.83160	-0.6	9	3	7	1s	8	2	7	0a	1004.35664	-0.6
9	4	6	1a	8	4	5	0a	987.91904	-0.2	7	5	3	1a	6	4	3	0s	1004.37509	-0.3
7	5	2	1s	6	4	2	0a	988.55422	-1.0	8	4	4	1s	7	2	5	0s	1006.17095	-1.3
8	4	4	1s	7	3	4	0a	988.86660	-0.3	9	4	6	1s	8	3	6	0a	1006.19958	-0.4
7	5	3	1s	6	4	3	0a	989.03178	-0.9	11	4	8	1a	10	4	7	0a	1006.34684	-0.1
8	1	7	1s	7	0	7	0a	989.19446	-0.2	8	3	6	1a	7	2	6	0s	1006.54416	-0.6
8	2	7	1s	7	1	7	0a	989.41639	-0.1	8	1	7	1a	7	0	7	0s	1007.11353	-1.2
11	1	11	1a	10	1	10	0a	989.64734	-1.3	8	2	7	1a	7	1	7	0s	1007.43626	-0.2
11	0	11	1a	10	0	10	0a	989.64734	-1.5	9	5	4	1s	8	4	4	0a	1008.23689	-0.3
9	6	4	1a	8	6	3	0a	990.20776	-0.3	8	4	5	1a	7	3	5	0s	1008.52798	-0.3
8	3	6	1s	7	2	6	0a	990.42049	-0.3	8	6	2	1s	7	5	2	0a	1008.99708	-0.1
10	5	5	1s	9	5	4	0s	990.62246	0.6	9	5	5	1s	8	4	5	0a	1011.35635	-0.2
9	3	6	1a	8	3	5	0a	990.70035	0.2	8	3	5	1s	7	1	6	0s	1011.39818	0.1
7	2	5	1a	6	1	5	0s	992.25524	0.2	9	3	6	1a	8	2	6	0s	1012.29937	0.0
7	1	6	1a	6	0	6	0s	992.30230	-0.4	9	4	5	1a	8	3	5	0s	1012.33800	-0.5
10	9	2	1s	9	9	1	0s	992.79207	1.2	10	4	6	1s	9	3	6	0a	1012.52841	-0.7
7	4	3	1a	6	3	3	0s	993.09865	-0.2	8	5	3	1a	7	4	3	0s	1013.08378	-0.2
7	2	6	1a	6	1	6	0s	993.16641	-0.4	7	6	1	1a	6	5	1	0s	1013.24966	-0.5
7	3	5	1a	6	2	5	0s	993.18486	-0.3	7	6	2	1a	6	5	2	0s	1013.27121	-0.5
8	4	5	1s	7	3	5	0a	993.44629	-0.3	11	4	7	1a	10	4	6	0a	1013.49378	0.4
10	2	8	1a	9	2	7	0a	993.49437	-0.2	8	5	4	1a	7	4	4	0s	1014.69578	-0.2
7	4	3	1s	6	2	4	0s	993.65470	0.1	10	3	7	1s	9	2	7	0a	1015.11063	-1.3
6	5	1	1a	5	4	1	0s	993.96937	0.2	10	1	9	1s	9	0	9	0a	1017.48782	0.2
6	5	2	1a	5	4	2	0s	994.08755	0.1	10	2	9	1s	9	1	9	0a	1017.51727	1.5
11	2	10	1a	10	2	9	0a	995.47746	-1.0	10	5	5	1s	9	4	5	0a	1017.84094	-0.5
7	4	4	1a	6	3	4	0s	996.93343	-0.1	10	2	8	1s	9	1	8	0a	1017.84094	1.3
10	4	7	1a	9	4	6	0a	997.34725	-0.1	10	3	8	1s	9	2	8	0a	1018.39854	-0.6
8	3	5	1a	7	2	5	0s	998.07179	-0.2	9	2	7	1a	8	1	7	0s	1018.49393	-0.4
7	6	1	1s	6	5	1	0a	998.44140	0.6	9	6	3	1s	8	5	3	0a	1019.28334	0.2
7	6	2	1s	6	5	2	0a	998.46162	0.5	10	4	7	1s	9	3	7	0a	1019.43884	-0.7
8	5	3	1s	7	4	3	0a	998.63479	-0.6	9	6	4	1s	8	5	4	0a	1019.70946	0.1
9	3	6	1s	8	2	6	0a	999.63701	-0.6	9	3	7	1a	8	2	7	0s	1020.26663	-1.5
10	3	7	1a	9	3	6	0a	999.95023	-0.2	9	4	6	1a	8	3	6	0s	1020.70276	-0.3
8	5	4	1s	7	4	4	0a	1000.06026	-0.7	9	1	8	1a	8	0	8	0s	1021.54968	-0.1
9	4	5	1s	8	3	5	0a	1000.16194	-0.5	9	5	4	1a	8	4	4	0s	1021.59142	-0.7
11	2	9	1a	10	2	8	0a	1001.54716	-0.3	9	2	8	1a	8	1	8	0s	1021.66671	0.2
12	4	9	1s	11	4	8	0s	1002.21356	2.7	7	7	0	1a	6	6	0	0s	1022.42805	-0.9
8	2	6	1a	7	1	6	0s	1002.83109	-0.7	10	5	6	1s	9	4	6	0a	1023.06571	0.0
6	6	0	1a	5	5	0	0s	1003.07205	0.5	8	6	2	1a	7	5	2	0s	1023.18449	-0.9
6	6	1	1a	5	5	1	0s	1003.07205	-1.5	8	6	3	1a	7	5	3	0s	1023.30429	-0.8
10	4	6	1a	9	4	5	0a	1003.39914	-0.2	10	4	6	1a	9	3	6	0s	1023.81572	-0.2
9	1	8	1s	8	0	8	0a	1003.45542	0.1	9	5	5	1a	8	4	5	0s	1025.23314	-0.1
9	2	8	1s	8	1	8	0a	1003.53627	-0.2	11	4	7	1s	10	3	7	0a	1026.38354	-1.2

**Table 5.2 :** Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
10	3	7	1a	9	2	7	0s	1027.84749	0.3	11	3	9	1a	10	2	9	0s	1048.11168	0.0
11	5	6	1s	10	4	6	0a	1028.16008	-0.9	11	2	10	1a	10	1	10	0s	1049.82517	-0.9
10	6	4	1s	9	5	4	0a	1029.10452	0.8	11	6	5	1a	10	5	5	0s	1049.84592	-0.6
10	5	5	1a	9	4	5	0s	1029.84781	-0.8	11	7	5	1s	10	6	5	0a	1049.97955	4.4
10	6	5	1s	9	5	5	0a	1030.34903	0.6	9	8	1	1a	8	7	1	0s	1051.64701	-0.8
11	3	8	1s	10	2	8	0a	1030.65051	-1.6	12	4	8	1a	11	3	8	0s	1051.87337	0.9
11	1	10	1s	10	0	10	0a	1031.32130	-0.1	10	7	3	1a	9	6	3	0s	1051.90828	-1.6
11	2	9	1s	10	1	9	0a	1032.18608	0.3	10	7	4	1a	9	6	4	0s	1052.01467	-1.7
11	3	9	1s	10	2	9	0a	1032.41012	-0.5	13	5	8	1s	12	4	8	0a	1052.68282	-0.4
8	7	1	1a	7	6	1	0s	1032.46792	0.8	11	6	6	1a	10	5	6	0s	1053.05833	-0.4
9	6	3	1a	8	5	3	0s	1032.74057	-0.8	12	6	6	1a	11	5	6	0s	1057.41026	0.1
11	4	8	1s	10	3	8	0a	1033.04282	0.3	13	1	12	1s	12	0	12	0a	1058.43957	4.7
9	6	4	1a	8	5	4	0s	1033.20489	-0.7	12	5	8	1a	11	4	8	0s	1059.78173	-1.0
10	2	8	1a	9	1	8	0s	1033.40167	-0.2	11	8	3	1s	10	7	3	0a	1059.78173	-2.7
10	4	7	1a	9	3	7	0s	1033.44897	-0.4	11	8	4	1s	10	7	4	0a	1059.80261	-1.8
10	3	8	1a	9	2	8	0s	1034.17297	-0.4	12	4	9	1a	11	3	9	0s	1060.15937	0.6
11	5	7	1s	10	4	7	0a	1035.28232	0.2	12	7	6	1s	11	6	6	0a	1060.20313	-1.6
10	1	9	1a	9	0	9	0s	1035.76227	-0.8	11	7	4	1a	10	6	4	0s	1061.15100	-1.5
10	2	9	1a	9	1	9	0s	1035.80404	0.0	13	5	9	1s	12	4	9	0a	1061.18822	1.5
10	5	6	1a	9	4	6	0s	1036.18014	-0.4	10	8	2	1a	9	7	2	0s	1061.35650	0.3
11	4	7	1a	10	3	7	0s	1037.02796	0.8	11	7	5	1a	10	6	5	0s	1061.53310	-1.1
11	6	5	1s	10	5	5	0a	1038.31215	1.6	12	2	10	1a	11	1	10	0s	1061.86721	-0.5
11	5	6	1a	10	4	6	0s	1038.76301	-1.1	12	6	7	1a	11	5	7	0s	1063.37509	-0.3
12	5	7	1s	11	4	7	0a	1039.67018	-1.2	12	2	11	1a	11	1	11	0s	1063.72264	-1.6
11	6	6	1s	10	5	6	0a	1041.16502	1.8	13	6	7	1a	12	5	7	0s	1065.21041	-0.1
10	6	4	1a	9	5	4	0s	1041.69274	-0.8	10	5	5	1s	9	2	7	0a	1065.57926	1.4
9	7	2	1a	8	6	2	0s	1042.31091	-1.6	11	8	3	1a	10	7	3	0s	1070.86205	-0.8
9	7	3	1a	8	6	3	0s	1042.33378	-1.7	11	8	4	1a	10	7	4	0s	1070.88334	-0.6
10	6	5	1a	9	5	5	0s	1043.06830	-0.6	12	7	6	1a	11	6	6	0s	1070.96167	0.8
11	3	8	1a	10	2	8	0s	1043.52710	-0.5	12	7	6	1a	11	6	6	0s	1070.96167	0.8
12	1	11	1s	11	0	11	0a	1044.96586	-3.0	13	4	10	1a	12	3	10	0s	1073.77831	-0.4
12	3	10	1s	11	2	10	0a	1046.30726	-0.6	13	6	8	1a	12	5	8	0s	1074.19617	-0.8
11	4	8	1a	10	3	8	0s	1046.65767	-0.4	12	8	4	1a	11	7	4	0s	1080.12496	0.1
12	4	9	1s	11	3	9	0a	1046.84132	-1.3	12	8	5	1a	11	7	5	0s	1080.21292	0.4
11	5	7	1a	10	4	7	0s	1047.68018	-0.5	11	9	3	1a	10	8	3	0s	1080.34514	1.9
11	2	9	1a	10	1	9	0s	1047.79834	-0.4	9	8	2	1s	8	6	3	0s	1090.76052	0.8
12	5	8	1s	11	4	8	0a	1048.01687	1.0	12	3	9	1s	11	1	10	0s	1098.00222	-1.7

**Table 5.2** : Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
9	2	7	1a	10	3	7	0s	690.92266	3.4	3	0	3	1s	4	1	3	0a	756.82008	0.6
8	1	7	1s	9	2	7	0a	693.90008	1.7	4	1	3	1s	5	2	4	0s	758.15491	0.4
8	2	6	1a	9	3	6	0s	704.58119	1.3	3	1	2	1s	4	2	2	0a	758.36533	1.5
7	2	5	1s	8	3	5	0a	710.57860	-1.3	5	1	4	1a	6	2	5	0a	759.44320	1.7
7	1	6	1a	8	2	6	0s	715.16641	0.1	3	2	2	1a	4	3	1	0a	760.49845	1.3
6	0	6	1s	7	1	6	0a	717.67159	-1.5	3	2	1	1a	4	3	1	0s	763.16424	-0.2
7	2	5	1a	8	3	5	0s	718.26288	1.1	2	2	1	1s	3	3	1	0a	763.22017	0.7
6	2	5	1s	7	3	5	0a	718.80298	-2.2	3	1	3	1a	4	2	3	0s	763.36114	-0.2
6	2	4	1s	7	3	4	0a	723.35693	0.1	2	2	0	1s	3	3	0	0a	763.59566	0.8
6	0	6	1a	7	1	6	0s	726.65773	-2.7	3	2	1	1a	4	3	2	0a	764.09804	-0.1
6	2	5	1a	7	3	5	0s	726.92305	0.6	4	1	4	1s	5	0	5	0s	764.46886	-0.2
5	1	5	1s	6	2	5	0a	730.27897	-1.6	5	0	5	1a	6	1	6	0a	765.05313	-0.2
5	0	5	1s	6	1	5	0a	730.63544	-1.8	5	1	5	1a	6	0	6	0a	765.10200	-0.5
5	2	4	1s	6	3	4	0a	730.82605	-1.3	3	0	3	1a	4	1	3	0s	765.67504	0.7
6	2	4	1a	7	3	4	0s	731.25725	-0.5	2	1	2	1s	3	2	2	0a	766.41679	0.1
5	1	4	1s	6	2	4	0a	733.58911	-0.9	3	1	2	1a	4	2	2	0s	766.66817	-0.4
5	2	3	1s	6	3	3	0a	735.12430	1.7	2	1	1	1s	3	2	1	0a	768.49742	1.4
3	1	2	1a	4	4	0	0s	737.79443	0.7	2	0	2	1s	3	1	2	0a	769.53369	0.0
5	2	4	1a	6	3	4	0s	738.80702	0.0	5	1	5	1s	5	2	3	0a	770.49276	-1.8
5	1	5	1a	6	2	5	0s	739.17432	-0.4	2	1	1	1s	3	2	2	0s	771.33568	-0.2
5	0	5	1a	6	1	5	0s	739.54581	-0.2	2	2	1	1a	3	3	1	0s	771.88114	0.1
4	1	4	1a	5	2	3	0a	739.80716	-1.6	2	2	0	1a	3	3	0	0s	772.27980	-0.3
5	1	4	1a	6	2	4	0s	741.94260	0.1	2	2	0	1a	3	3	1	0a	772.34702	0.1
4	2	3	1s	5	3	3	0a	742.27871	-0.7	3	1	3	1s	4	0	4	0s	772.47081	0.4
4	1	4	1s	5	2	4	0a	742.77174	-1.0	2	1	2	1a	3	2	1	0a	772.52051	0.6
5	2	3	1a	6	3	3	0s	743.04223	1.5	4	1	4	1a	5	0	5	0a	772.97272	0.8
4	0	4	1s	5	1	4	0a	743.69417	-1.5	2	1	2	1a	3	2	2	0s	775.36015	0.4
4	2	2	1s	5	3	2	0a	744.71739	0.1	4	2	2	1a	5	1	4	0s	776.55049	-1.8
4	1	3	1s	5	2	3	0a	746.38072	0.1	1	1	1	1s	2	2	0	0s	776.76995	-0.4
4	2	3	1a	5	3	2	0a	747.55418	1.7	1	1	1	1s	2	2	1	0a	777.25465	0.4
4	2	2	1s	5	3	3	0s	748.30680	-0.3	2	1	1	1a	3	2	1	0s	777.35435	-0.3
3	1	3	1s	4	2	2	0s	748.58312	-0.9	1	1	0	1s	2	2	0	0a	778.22120	1.4
4	2	3	1a	5	3	3	0s	751.14373	1.5	2	0	2	1a	3	1	2	0s	778.42168	0.2
4	1	4	1a	5	2	4	0s	751.58365	1.0	2	0	2	1s	3	1	3	0s	779.08299	0.4
3	2	2	1s	4	3	1	0s	752.13313	-0.7	2	1	1	1a	3	2	2	0a	779.89844	0.5
4	0	4	1a	5	1	4	0s	752.55940	1.4	3	0	3	1a	4	1	4	0a	780.38013	1.3
3	2	2	1s	4	3	2	0a	753.06704	-0.4	1	0	1	1s	2	1	1	0a	781.25953	1.9
4	2	2	1a	5	3	2	0s	753.59866	-0.9	8	1	7	1a	8	2	6	0a	781.53858	-0.5
3	2	1	1s	4	3	1	0a	754.48381	0.9	5	1	5	1s	5	2	4	0s	782.26570	-2.7
4	1	3	1a	5	2	3	0s	754.85657	0.5	5	2	4	1s	5	3	2	0a	782.47307	-1.1
3	1	3	1s	4	2	3	0a	754.87660	-0.9	5	2	4	1s	5	3	3	0s	786.06304	-0.9
3	2	1	1s	4	3	2	0s	755.69147	1.0	1	1	1	1a	2	2	1	0s	786.13881	0.2
5	0	5	1s	6	1	6	0s	756.45303	-0.9	1	1	0	1a	2	2	0	0s	787.07567	-0.5
5	1	5	1s	6	0	6	0s	756.51349	-3.2	1	1	0	1a	2	2	1	0a	787.55930	-0.8

**Table 5.3** : Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
2	0	2	1a	3	1	3	0a	787.65818	-1.4	3	1	2	1a	3	2	2	0s	808.90158	-0.6
3	1	3	1s	3	2	1	0a	787.97573	-2.0	3	2	2	1s	3	1	2	0a	809.22290	0.0
4	1	4	1a	4	2	2	0s	789.12189	1.2	7	2	5	1a	7	3	5	0s	809.61058	-0.1
4	0	4	1s	4	1	3	0s	789.17027	-1.2	8	2	6	1a	8	3	6	0s	810.20345	1.4
2	1	2	1a	3	0	3	0a	789.36031	0.9	9	0	9	1a	9	1	9	0s	810.35569	2.3
1	1	1	1s	2	0	2	0s	789.49632	1.8	9	1	9	1a	9	0	9	0s	810.35569	1.9
3	2	2	1s	3	3	0	0a	790.10211	0.4	4	1	3	1a	4	2	3	0s	810.46424	-0.3
1	0	1	1a	2	1	1	0s	790.17736	-0.8	2	2	1	1s	2	1	1	0a	811.26144	0.4
3	1	3	1s	3	2	2	0s	790.81740	-0.2	5	1	4	1a	5	2	4	0s	811.42968	0.3
0	0	0	1s	1	1	0	0a	792.00931	0.8	7	1	6	1a	7	2	6	0s	811.44333	-0.6
6	2	4	1s	6	3	3	0s	792.65516	-0.6	1	0	1	1a	1	1	1	0s	811.52875	-0.6
4	2	2	1s	4	3	1	0s	793.56873	0.8	6	1	5	1a	6	2	5	0s	811.67434	-0.8
0	0	0	1s	1	1	1	0s	793.76210	2.0	7	2	6	1a	7	1	6	0s	811.70922	-1.1
4	2	2	1s	4	3	2	0a	794.50216	0.5	6	0	6	1a	6	1	6	0s	812.07585	-2.6
1	0	1	1a	2	1	2	0a	794.80693	-0.7	6	1	6	1a	6	0	6	0s	812.09836	-2.5
4	1	3	1s	4	2	2	0s	795.69211	-0.4	2	0	2	1a	2	1	2	0s	812.31942	-0.1
4	2	3	1a	4	3	2	0a	797.33803	1.2	6	2	5	1a	6	1	5	0s	812.45913	0.6
5	2	3	1s	5	3	3	0a	797.86224	0.7	5	0	5	1a	5	1	5	0s	812.48471	0.0
2	1	1	1s	2	2	0	0s	797.94045	0.7	5	1	5	1a	5	0	5	0s	812.56426	-0.1
12	0	12	1s	12	1	12	0a	797.98696	-0.8	4	0	4	1a	4	1	4	0s	812.74711	0.4
12	1	12	1s	12	0	12	0a	797.98696	-0.8	3	0	3	1a	3	1	3	0s	812.74711	0.0
2	1	1	1s	2	2	1	0a	798.42425	0.5	4	1	4	1a	4	0	4	0s	813.00728	0.2
5	1	4	1a	5	2	3	0a	799.65463	-0.9	3	1	3	1a	3	0	3	0s	813.31170	0.7
1	1	0	1a	2	0	2	0s	799.79976	-0.5	5	2	4	1a	5	1	4	0s	813.40873	0.4
6	2	4	1s	6	3	4	0a	800.15870	0.2	2	1	2	1a	2	0	2	0s	814.68827	0.4
8	1	8	1s	8	0	8	0a	801.76244	16.1	3	1	2	1s	3	0	3	0s	814.90322	1.2
7	2	5	1s	7	3	5	0a	801.92420	-0.1	1	1	1	1a	1	0	1	0s	815.75981	0.9
4	1	3	1s	4	2	3	0a	801.98570	-0.3	4	2	3	1a	4	1	3	0s	815.97000	1.7
10	2	8	1s	10	3	8	0a	802.44118	5.7	2	2	1	1s	2	1	2	0s	816.20275	0.9
1	0	1	1s	1	1	1	0a	802.60808	0.6	2	2	0	1s	2	1	2	0a	816.61236	1.3
8	2	6	1s	8	3	6	0a	802.74843	-0.4	1	1	0	1s	0	0	0	0a	817.54547	1.8
8	1	7	1s	8	2	7	0a	802.81237	0.7	5	0	5	1a	4	3	1	0s	817.83192	0.4
8	2	7	1s	8	1	7	0a	802.90890	0.0	3	2	2	1a	3	1	2	0s	817.87770	0.8
5	1	5	1s	5	0	5	0a	803.65628	-1.5	2	0	2	1s	1	1	0	0a	818.39825	-0.6
4	0	4	1s	4	1	4	0a	803.87456	-1.5	3	2	2	1s	3	1	3	0s	818.77229	0.6
4	1	3	1a	4	2	2	0a	803.87456	-1.4	4	1	3	1s	4	0	4	0s	819.57839	-0.5
4	1	4	1s	4	0	4	0a	804.18472	-1.6	2	2	1	1a	2	1	1	0s	819.95415	0.3
3	1	3	1s	3	0	3	0a	804.81678	-0.4	3	2	1	1a	3	1	2	0a	820.25431	0.8
2	1	2	1s	2	0	2	0a	805.73525	0.1	9	1	8	1a	8	4	4	0s	820.44350	-0.6
5	2	3	1a	5	3	3	0s	805.77917	-0.9	6	2	4	1s	6	1	5	0s	822.37061	0.1
3	1	2	1a	3	2	1	0a	806.06175	-0.5	5	2	3	1a	5	1	4	0a	825.12930	-1.0
1	1	1	1s	1	0	1	0a	806.86564	1.0	1	1	0	1a	0	0	0	0s	826.41029	0.4
4	2	3	1s	4	1	3	0a	807.08978	-0.1	4	0	4	1s	3	1	2	0a	826.69362	-1.8
2	1	1	1a	2	2	1	0s	807.28336	0.8	2	1	1	1s	1	0	1	0a	828.03497	0.9

**Table 5.3** : Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

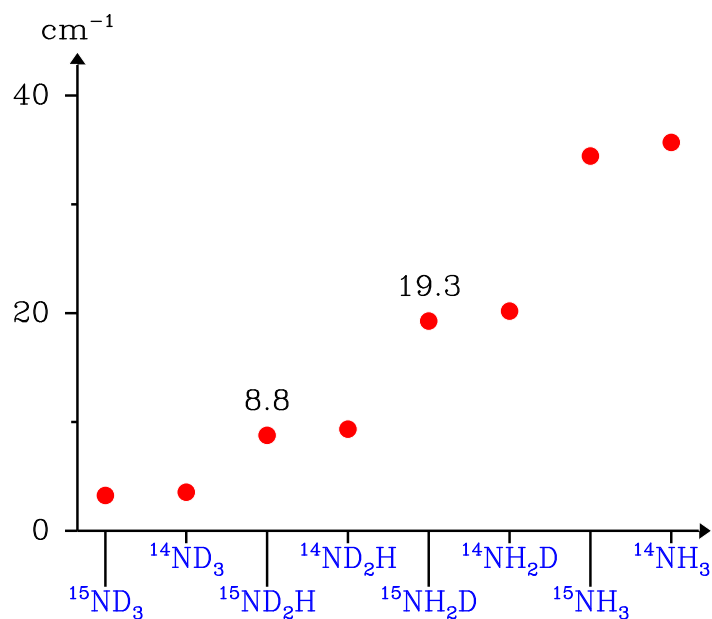
$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
3	0	3	1s	2	1	2	0s	828.54726	0.5	6	1	6	1a	5	0	5	0a	859.23975	-2.1
2	0	2	1a	1	1	1	0a	828.72671	-1.9	4	2	2	1a	3	1	2	0s	859.55538	-0.5
3	2	1	1a	3	1	3	0s	829.80176	-0.6	6	2	4	1a	5	3	2	0s	859.70900	-0.9
3	1	3	1s	2	0	2	0s	830.14476	-0.9	4	2	2	1s	3	1	3	0s	860.20613	0.3
2	2	0	1s	1	1	0	0a	831.58154	0.4	4	1	3	1a	3	0	3	0s	860.41424	0.1
2	2	1	1s	1	1	1	0a	832.61106	0.2	8	2	6	1s	7	3	4	0a	860.83881	-0.3
4	1	3	1s	3	2	1	0a	835.08586	-0.4	5	2	3	1s	4	1	3	0a	862.67418	2.2
7	2	5	1a	7	1	6	0a	835.25208	2.0	4	2	3	1a	3	1	3	0s	863.04226	1.2
3	1	2	1a	2	2	0	0s	835.50606	0.0	6	1	5	1a	5	2	4	0a	863.37008	1.7
4	0	4	1s	3	1	3	0s	836.24285	-1.4	7	2	6	1s	6	1	5	0s	863.46846	-0.7
4	1	4	1s	3	0	3	0s	836.84694	-2.5	5	3	2	1s	4	2	2	0a	863.80090	1.0
2	1	1	1a	1	0	1	0s	836.90277	0.0	6	2	5	1a	5	1	4	0a	864.83370	0.4
3	0	3	1a	2	1	2	0a	837.09378	0.5	4	3	2	1a	3	2	2	0s	865.40927	-1.3
3	1	2	1s	2	0	2	0a	839.91499	0.5	7	2	5	1a	6	3	3	0s	865.43303	1.0
2	2	0	1a	1	1	0	0s	840.29870	0.3	5	2	4	1s	4	1	4	0a	865.59341	-1.1
3	2	1	1s	2	1	1	0a	840.82072	0.8	5	3	3	1s	4	2	3	0a	867.31450	-1.0
2	2	1	1a	1	1	1	0s	841.30542	0.4	5	2	3	1a	4	1	3	0s	870.60531	-0.8
3	2	2	1s	2	1	2	0a	843.11834	0.4	7	1	6	1a	6	2	5	0a	870.77347	-0.5
4	1	3	1a	3	2	1	0s	843.56610	1.1	7	2	6	1a	6	1	5	0a	871.31150	-0.1
6	1	5	1s	5	2	3	0a	843.64395	0.1	6	3	3	1s	5	2	3	0a	872.50464	0.0
5	1	5	1s	4	0	4	0s	843.69093	-2.0	5	1	4	1a	4	0	4	0s	872.85451	0.7
4	0	4	1a	3	1	3	0a	844.79887	-0.8	5	2	4	1a	4	1	4	0s	873.59744	0.3
4	1	4	1a	3	0	3	0a	845.35427	0.4	5	3	3	1a	4	2	3	0s	875.65796	-0.6
6	2	5	1a	5	3	3	0s	845.48409	1.0	9	1	8	1s	8	2	7	0s	876.78179	5.1
4	1	3	1a	3	2	2	0a	846.10775	-0.5	6	1	5	1s	5	0	5	0a	876.80620	-0.8
3	3	0	1s	2	2	0	0a	846.80205	0.4	6	2	5	1s	5	1	5	0a	877.25365	-0.7
3	3	1	1s	2	2	1	0a	847.29542	-0.3	6	3	4	1s	5	2	4	0a	878.11299	-1.2
3	1	2	1a	2	0	2	0s	848.22977	-0.4	6	3	3	1a	5	2	3	0s	881.75005	-1.5
3	2	1	1a	2	1	1	0s	849.51879	-0.3	6	2	4	1a	5	1	4	0s	882.66242	-0.2
4	2	2	1s	3	1	2	0a	850.65740	0.4	6	1	5	1a	5	0	5	0s	885.06585	1.1
5	2	3	1a	4	3	1	0s	851.04022	-0.8	7	3	4	1s	6	2	4	0a	885.13522	1.4
6	2	4	1s	5	3	2	0a	851.80567	0.4	6	2	5	1a	5	1	5	0s	885.39781	0.6
4	1	3	1s	3	0	3	0a	851.92550	-0.2	6	3	4	1a	5	2	4	0s	887.22543	0.2
5	0	5	1a	4	1	4	0a	852.10078	-0.4	7	1	6	1s	6	0	6	0a	888.81684	-1.1
5	1	5	1a	4	0	4	0a	852.28189	0.4	7	2	6	1s	6	1	6	0a	888.97603	-0.5
8	2	7	1a	7	3	5	0s	852.33909	-3.1	9	2	7	1a	8	3	6	0a	889.07896	-0.1
4	2	3	1s	3	1	3	0a	854.15700	-0.2	7	3	5	1s	6	2	5	0a	889.32397	-1.1
4	3	1	1s	3	2	1	0a	855.22122	0.9	10	1	9	1a	9	2	8	0a	891.34368	-2.6
3	3	0	1a	2	2	0	0s	855.27312	-1.3	7	3	4	1a	6	2	4	0s	892.42872	-1.2
6	1	5	1s	5	2	4	0s	855.41539	-2.3	7	2	5	1a	6	1	5	0s	895.14759	0.8
3	3	1	1a	2	2	1	0s	855.75694	-1.9	7	3	5	1a	6	2	5	0s	896.53596	0.1
4	3	2	1s	3	2	2	0a	857.02773	-0.6	7	1	6	1a	6	0	6	0s	897.00986	-0.3
7	2	5	1s	6	3	3	0a	857.74318	-0.5	8	3	5	1s	7	2	5	0a	897.08170	0.6
5	2	4	1a	4	1	3	0a	858.58307	0.4	7	2	6	1a	6	1	6	0s	897.12851	0.2

**Table 5.3** : Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .



$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$v'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$v''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>
8	2	6	1s	7	1	6	0a	899.95459	-1.4	9	2	8	1s	8	1	8	0a	912.25643	0.6
8	1	7	1s	7	0	7	0a	900.60748	-0.2	9	3	7	1s	8	2	7	0a	912.39948	-1.0
8	2	7	1s	7	1	7	0a	900.65996	0.4	9	3	6	1a	8	2	6	0s	916.77537	-1.2
8	3	6	1s	7	2	6	0a	900.80648	-0.2	9	2	7	1a	8	1	7	0s	919.34928	-0.7
8	3	5	1a	7	2	5	0s	904.28781	-0.2	9	3	7	1a	8	2	7	0s	919.60188	-0.6
8	2	6	1a	7	1	6	0s	907.42465	0.5	9	1	8	1a	8	0	8	0s	920.41290	0.8
8	3	6	1a	7	2	6	0s	908.07223	0.5	10	3	7	1s	9	2	7	0a	922.56653	-0.8
9	3	6	1s	8	2	6	0a	909.86519	-1.0	10	2	8	1s	9	1	8	0a	923.86420	0.2
9	2	7	1s	8	1	7	0a	912.06432	-0.8	10	3	8	1s	9	2	8	0a	923.98485	-0.3
9	1	8	1s	8	0	8	0a	912.23986	0.2	12	1	11	1s	11	0	11	0a	946.43997	-3.5

**Table 5.3** : Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  et  $v$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .



**Figure 5.2** : Dédoublé d'inversion de toutes les variétés isotopiques de l'ammoniac dans l'état vibrationnellement excité  $v_2 = 1$ .

	Sous-niveau 1s		Sous-niveau 1a	
	$^{15}\text{NH}_2\text{D}$	$^{15}\text{ND}_2\text{H}$	$^{15}\text{NH}_2\text{D}$	$^{15}\text{ND}_2\text{H}$
$E_v$	871.780 655(150)	804.910 144(340)	891.051 820(150)	813.680 004(350)
$A^v$	9.801 709(13)	7.494 249(200)	9.676 544(11)	7.444 636(210)
$B^v$	6.387 094(14)	5.301 132(60)	6.339 679(13)	5.285 075(54)
$C^v$	4.614 476(15)	3.702 371(22)	4.644 105(15)	3.714 409(35)
$D_K^v$	$\times 10^3$ -0.509 045(1200)	-0.270 451(2500)	-0.315 841(470)	-0.165 883(3100)
$D_{KJ}^v$	$\times 10^3$ 1.066 270(1000)	0.581 900(7800)	0.704 799(510)	0.409 753(9300)
$D_J^v$	$\times 10^3$ -0.661 793(130)	-0.380 987(5700)	-0.472 831(100)	-0.296 101(6600)
$d_1^v$	$\times 10^3$ -0.202 870(64)	0.146 853(5400)	-0.119 999(71)	0.095 550(5800)
$d_2^v$	$\times 10^3$ -0.006 569(45)	-0.062 800(2300)	0.009 311(62)	-0.047 526(2300)
$H_K^v$	$\times 10^6$ -0.098 060(8200)	-0.145 421 <sup>a</sup>	-0.150 397(5100)	-0.014 001 <sup>a</sup>
$H_{KJ}^v$	$\times 10^6$ 0.402 801(9300)	0.322 135 <sup>a</sup>	0.283 152(8100)	0.040 585 <sup>a</sup>
$H_{JK}^v$	$\times 10^6$ -0.470 659(3800)	-0.268 104 <sup>a</sup>	-0.136 359(3700)	-0.052 430 <sup>a</sup>
$H_J^v$	$\times 10^6$ 0.195 024 <sup>a</sup>	0.094 241 <sup>a</sup>	0.012 828 <sup>a</sup>	0.030 973 <sup>a</sup>
$h_1^v$	$\times 10^6$ 0.084 329 <sup>a</sup>	-0.061 837 <sup>a</sup>	-0.007 041 <sup>a</sup>	-0.017 005 <sup>a</sup>
$h_2^v$	$\times 10^6$ -0.006 070 <sup>a</sup>	0.026 925 <sup>a</sup>	-0.008 280 <sup>a</sup>	0.018 557 <sup>a</sup>
$h_3^v$	$\times 10^6$ -0.007 546 <sup>a</sup>	-0.004 034 <sup>a</sup>	-0.003 917 <sup>a</sup>	-0.002 852 <sup>a</sup>
$L_K^v$	$\times 10^9$ -0.200 119 <sup>a</sup>		-0.226 230 <sup>a</sup>	
$L_{KKKJ}^v$	$\times 10^9$ 0.371 127 <sup>a</sup>		0.495 057 <sup>a</sup>	
$L_{KKJJ}^v$	$\times 10^9$ -0.231 531 <sup>a</sup>		-0.359 502 <sup>a</sup>	
$L_{KJJJ}^v$	$\times 10^9$ 0.040 686 <sup>a</sup>		0.126 145 <sup>a</sup>	
$L_J^v$	$\times 10^9$ 0.015 476 <sup>a</sup>		-0.029 869 <sup>a</sup>	
$F$	-0.183 905(16)	0.120 124(110)		
$F_K$	$\times 10^3$ -0.146 984(2900)			
$F_J$	$\times 10^3$ 0.047 104(1300)	-0.010 530(3600)		

**Table 5.4 :** Paramètres spectroscopiques obtenus à l'issue de l'analyse des données de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . Les paramètres sont donnés en  $\text{cm}^{-1}$ . Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes dans la même unité que le dernier chiffre. Un *a* en exposant indique les paramètres, non-variés au cours de l'analyse, dont la valeur a été fixée à celle de  $^{14}\text{NH}_2\text{D}$  ou de  $^{14}\text{ND}_2\text{H}$ .

# Conclusion

Dans cette thèse les spectres haute résolution de deux molécules ont été étudiés. Ces molécules ont été choisies d'une part pour leur intérêt astrophysique et d'autre part pour leur intérêt théorique. Il s'agit en effet de molécules non-rigides, présentant un mouvement de grande amplitude et redevables de traitements théoriques spécifiques pour le calcul de leurs niveaux d'énergie.

Les deux molécules auxquelles nous nous sommes intéressés sont les dérivés partiellement deutérés de l'ammoniac  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . Partant de nouvelles données spectroscopiques haute résolution, nous avons effectué la première attribution de leurs spectres microonde et infrarouge lointain. Pour chaque molécule, environ 400 transitions ont été identifiées. En tenant compte du fait que ces deux variétés isotopiques présentent un mouvement de grande amplitude d'inversion, l'analyse des fréquences et des nombres d'onde a conduit à l'obtention des dédoublements d'inversion, des constantes rotationnelles, des paramètres relatifs à l'interaction inversion-rotation et des paramètres de distorsion centrifuge. A l'aide de ces paramètres nous avons pu construire une base de données à usage astrophysique et effectuer ensuite la première analyse de leur bande  $\nu_2$ . La première détermination du dédoublement d'inversion dans le premier état vibrationnellement excité a ainsi été obtenue.

Les bases de données compilées dans cette thèse devraient apporter aux astrophysiciens les éléments nécessaires à la détection dans le milieu interstellaire des deux molécules étudiées. Elles apporteront de ce fait des informations sur les rapports isotopiques D/H et  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ .



# Bibliographie

- [1] T. L. Wilson, R. Mauersberger, and C. Henkel, *Mitteilungen der Astronomischen Gesellschaft Hamburg* **65**, 191–191 (1986).
- [2] E. Roueff, S. Tiné, L. H. Coudert, G. Pineau des Foreêts, E. Flagarone, and M. Gerin, *Astronomy and Astrophysics* **354**, L63–L66 (2000).
- [3] F. F. S. van der Tak, P. Schilke, H. S. P. Müller, D. C. Lis, T. G. Phillips, M. Gerin, and E. Roueff, *Astronomy and Astrophysics* **388**, L53–L56 (2002).
- [4] D. C. Lis, E. Roueff, T. G. Phillips, L. H. coudert, F. F. S. van der Tak, and P. Schilke, *Astrophys. J.* **571**, L55–L58 (2002).
- [5] D. Despois, N. Biver, D. Bockelée, and J. Crovisier, Observation of molecules in comets, Proceedings IAU Symposium No. 231, page 119, 2005.
- [6] K. J. Meech and et al., *Scienceexpress* **10**, 1126–1135 (2005).
- [7] C. Arpigny, E. Jehin, J. Manfroid, D. Hutsemékers, R. Schulz, J. A. Stüwe, J. M. Zucconi, and I. Ilyin, *Science* **301**, 1522–1524 (2003).
- [8] P. M. Solomon and N. J. Woolf, *Astrophys. J.* **180**, L89–L89 (1973).
- [9] M. Born and R. Oppenheimer, *J. Chem. Phys.* **84**, 457–484 (1927).
- [10] A. Messiah, « Mécanique Quantique, Dunod, Paris », 1964.
- [11] E. Bright Wilson, J. C. Decius, and Paul C. Cross, “Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra, McGraw-Hill, Inc, New York Toronto London”, 1955.
- [12] J. T. Hougen, P. R. Bunker, and J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 136–172 (1970).
- [13] L. Landau et E. Lifchitz, “Mécanique, Mir, Moscou”, 1973.
- [14] P. R. Bunker, “Molecular Symmetry and Spectroscopy, AP, New York San Francisco London”, 1979.

- [15] C. Cohen-Tannoudji and B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique*, Tome II, Hermann, 1973.
- [16] B. Podolsky, *Phys. Rev.* **32**, 812–816 (1928).
- [17] D. M. Dennison and J. D. Hardy, *Phys. Rev.* **39**, 938–947 (1932).
- [18] D. M. Dennison and G. E. Uhlenbeck, *Phys. Rev.* **41**, 313–321 (1932).
- [19] D. Papousek, J. M. R. Stone, and V. Spirko, *J. Mol. Spectrosc.* **48**, 17–37 (1973).
- [20] V. Danielis, D. Papousek, V. Spirko, and M. Horak, *J. Mol. Spectrosc.* **54**, 339–349 (1975).
- [21] Frank C. de Lucia and Piaul Helminger, *J. Mol. Spectrosc.* **54**, 200–214 (1975).
- [22] E. A. Cohen and H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 83–100 (1982).
- [23] B. S. Ray, *J. Chem. Phys.* **78**, 74–91 (1932).
- [24] A. R. Edmonds, “Angular Momentum in Quantum Mechanics”, 1960.
- [25] S. C. Wang, *Phys. Rev.* **34**, 243–252 (1929).
- [26] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **59**, 873–889 (1941).
- [27] H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **6**, 445–460 (1963).
- [28] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, 1945.
- [29] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **46**, 1935–1949 (1967).
- [30] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **48**, 181–185 (1968).
- [31] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **48**, 4517–4524 (1968).
- [32] R. J. Bell In, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*. Academic Press, 1972.
- [33] M. T. Weiss and M. W. P. strandberg, *Phys. Rev.* **83**, 567–575 (1951).
- [34] M. Lichtenstein, J. J. Gallagher, and V. E. Derr, *J. Mol. Spectrosc.* **12**, 87–97 (1964).
- [35] C. P. Endres, H. S. P. Müller, D. G. Paveliev, T. F. Giesen, S. Schlemmer, and F. Leven, *J. Mol. Struct.* **795**, 242–255 (2006).
- [36] L. Fusina, G. Di Lonardo, J. W. C. Johns, and L. Halonen, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 240–254 (1988).
- [37] L. Coudert, A. Valentin, and L. Henry, *J. Mol. Spectrosc.* **120**, 185–204 (1986).
- [38] V. A. Job, S. B. Kartha, V. B. Karttha, and K. B. Thakur, *J. Mol. Spectrosc.* **120**, 205–218 (1986).

- [39] V. A. Job, S. B. Kartha, K. Singh, and V. B. Kartha, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 290–306 (1987).
- [40] S. B. Kartha, K. Singh, V. A. Job, and V. B. Karttha, *J. Mol. Spectrosc.* **129**, 86–98 (1988).
- [41] M. Snels, H. Hollenstein, and M. Quanck, *J. Chem. Phys.* **119**, 7893–7902 (2003).
- [42] M. Snels, H. Hollenstein, and M. Quanck, *J. Mol. Spectrosc.* **237**, 143–148 (2006).
- [43] L. H. Coudert and E. Roueff, *Astronomy and Astrophysics* **449**, 855–856 (2006).
- [44] H. Sasada, *J. Mol. Spectrosc.* **83**, 15–20 (1980).
- [45] V. Malathy Devi, P. P. Das, K. Narahari Rao, Š. Urban, D. Papoušek, and V. Špirko, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 293–299 (1981).
- [46] Š. Urban, D. Papoušek, S. P. Belov, A. F. Krupnov, M. Yu. Tret'yakov, K. Yamada, and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **101**, 16–29 (1983).
- [47] A. Guarnieri, G. Tolkmitt, M. Bester, Š. Urban, K. Yamada, and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **106**, 22–28 (1984).
- [48] Š. Urban, D. Papoušek, M. Bester, K. Yamada, G. Winnewisser, and A. Guarnieri, *J. Mol. Spectrosc.* **106**, 29–37 (1984).
- [49] Š. Urban, R. D'Cunha, K. Narahari Rao, and D. Papoušek, *J. Mol. Spectrosc.* **111**, 361–376 (1985).
- [50] F. Matsushima, H. Odashima, T. Iwasaki, S. Tsunekawa, and K. Takagi, *J. Mol. Struct.* **352/353**, 371–378 (1995).

## Résumé

Au cours de cette thèse, on a procédé à une étude théorique des spectres d'absorption haute résolution des molécules non-rigides  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ ,  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ . Les deux molécules, leurs spectres de rotation-inversion et de vibration-rotation-inversion ont été analysés et environ 700 transitions ont été attribuées pour chaque molécule. L'analyse de ces données a conduit à la détermination des dédoublements d'inversion, des constantes rotationnelles et des paramètres relatifs à l'interaction rotation-inversion. Pour ces deux molécules, nous avons construit des bases de données spectroscopiques à usage astrophysique.

**Mots clés :** spectroscopie, molécule, haute résolution, mouvement de grande amplitude, inversion, microonde, infrarouge lointain, infrarouge, base de données.

## Abstract

The high-resolution absorption spectra of the three non-rigid molecules  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ ,  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  have been studied. The two molecules, their rotation-inversion and vibration-inversion-rotation spectra have been analyzed and more than 700 transitions were assigned for each molecule. The analysis of these data led to the determination of the inversion splittings, of the rotational constants, and of the rotation-inversion coupling parameters. For the two molecules, spectroscopic databases for astrophysical purposes have been built.

**Key words :** spectroscopy, molecule, high resolution, large amplitude motion, inversion, microwave, far infrared, infrared, data base.