

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY SAIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

### MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : **SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE**

Par

**ALLIOUANE Fatima**

Sur le thème

Etude de l'inversion dans la bande  $\nu_2$   
Pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$

Soutenu le 15/06/2014 devant le jury composé de

M. Kadda AMARA	Maître de Conférences B (Université de Saïda)	Président
M. Mohammed ELKEURTI	Maître de Conférences A (Université de Saïda)	Rapporteur
M. Mostefa ZEMOULI	Maître de Conférences B (Université de Saïda)	Examineur
M. Mourad CHEHROURI	Maître de Conférences B (Université de Saïda)	Examineur
Mlle Fatiha SAADAOUI	Doctorante (Université de Saïda)	Examinatrice

**Année Universitaire 2013 - 2014**

## Remerciement

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur M.EL KEURTI Mohamed, Maître de conférences à l'université **TAHAR MOULAY SAIDA**, qui a supervisé ce travail dont il est l'initiateur. Je le remercie pour son savoir, ces critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.

J'adresse un vif remerciement à monsieur Kadda AMARA, Maîtres de conférences à l'université **TAHAR MOULAY SAIDA**, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury.

Je remercie messieurs Mostefa ZEMOULI et Mourad CHEROURI, Maîtres de conférences à l'université **TAHAR MOULAY SAIDA**, et Melle Fatiha SAADAOUI Doctorante à l'université **TAHAR MOULAY SAIDA**, ont bien voulu participer au jury, qu'ils trouvent ici l'expression de mes profonds respects.

Que tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin durant toute ma formation, trouvent ici mes remerciements les plus vifs et ma reconnaissance la plus profonde

# Dédicace

## **A mon cher père**

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Merci beaucoup, vous avez fait plus des efforts pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

## **A ma très chère mère**

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner des ma naissance.

## **A mon mari Daoudi Mohamed**

Du profond de mon cœur. Je te souhaite tous ce qu'est bien dans la vie, tu m'a compris, et m'a aidé beaucoup sans hésitation, sans rouspétance.

## **A ma fille assil**

J'ai fait tous ca pour toi, tu es la lumière de ma vie, ca pour moi, est un simple travail je te promis de plus, jet 'aime pour toujours.

**A mes frères** : Fath, Ahmed, Abdel Kader.

**A mes sœurs** : Nawal, Zohra, Fatiha, Sohila, Samia, Amra, Zana, Malika, Ibtissem.

A ma promotion je dédie ce mémoire.



# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>08</b>
<b>1 Le hamiltonien moléculaire</b>	
1.1 Le hamiltonien de vibration-rotation .....	09
1.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer .....	09
1.1.2 Séparation de la translation et angles d'Euler .....	10
1.2 Le hamiltonien d'une molécule non-rigide .....	11
<b>2 Les molécules <math>^{15}\text{NH}_2\text{D}</math> et <math>^{15}\text{ND}_2\text{H}</math></b>	
2.1 Hamiltonien exact et niveaux d'énergie .....	17
2.1.1 Configuration de référence moléculaire .....	18
2.1.2 Choix du système d'axe .....	19
2.1.3 Niveaux d'énergie d'inversion .....	21
2.1.4 Niveaux d'énergie de rotation-inversion .....	24
2.2 Propriétés de symétrie de $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ et $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ .....	32
2.3 Règles de sélection .....	35
2.3.1 Règles de sélection avec le groupe de symétrie .....	36
2.3.2 Règles de sélection de rotation-inversion .....	37
2.4 Hamiltonien utilisé pour l'analyse .....	39
<b>3 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>	
3.1 Les niveaux et les transitions mis en jeu .....	41
3.2 Spectres expérimentaux infrarouges .....	42
3.3 Attribution de la bande $\nu_2$ .....	43
3.4 Analyse des nombres d'onde .....	43

# Liste des figures

Figure 2.1 ..... 17  
Figure 2.2 ..... 19  
Figure 2.3 ..... 20  
Figure 2.4 ..... 21  
Figure 2.5 ..... 22  
Figure 2.6 ..... 23  
Figure 2.7 ..... 24  
Figure 2.8 ..... 25  
Figure 2.9 ..... 26

Figure 3.1 ..... 42  
Figure 3.2 ..... 60

# Liste des tableaux

Table 2.1 .....	28
Table 2.2 .....	33
Table 2.3 .....	34
Table 2.4 .....	35
Table 2.5 .....	36
Table 3.1 .....	41
Table 3.2 .....	45
Table 3.3 .....	57
Table 3.4 .....	61

# Introduction

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 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 de nombre d'onde inférieur à  $100\text{ cm}^{-1}$ .

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 grande 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 3 concerne l'analyse des spectres expérimentaux de la bande fondamentale  $\nu_2$ .



## 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 découpler l'équation de Schrödinger en deux équations relatives aux fonctions d'onde électroniques et nucléaires. On choisit ensuite le repère dans lequel on écrit le hamiltonien de la molécule de façon à séparer l'énergie de translation globale des termes associés à la rotation et à la vibration. 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 [12, 13] consiste à écrire la fonction d'onde totale de la molécule sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire. En raison de la petitesse de la masse de l'électron par rapport à celle du noyau, on peut négliger le gradient de la fonction d'onde électronique dans l'espace des coordonnées nucléaires. Ceci permet de découpler l'équation de Schrödinger en deux équations : une pour les électrons l'autre pour les noyaux.

En accord avec l'approximation de Born-Oppenheimer, on suppose résolue la première équation, celle pour les électrons, qui correspond à leurs mouvements dans le champ des noyaux fixes. C'est à dire que l'on suppose connues les valeurs propres du hamiltonien électronique :

$$H_e = \sum_j \frac{p_j^2}{2m_e} + U(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \quad (1,1)$$

Où  $m_e$  représente la masse de l'électron, les indices  $i$  et  $j$  correspondent respectivement aux noyaux et aux électrons ;  $U(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$  est l'énergie potentielle Coulombienne contenant le potentiel de répulsion des noyaux, celui de répulsion des électrons et celui d'attraction noyaux électrons ; 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 est le moment cinétique de l'électron  $\mathbf{P}_j$ . Le hamiltonien de l'Eq. (1.1) a des états propres  $\psi_e(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$  et des valeurs propres  $E_e(\mathbf{R}_i)$  qui dépendent de façon paramétrique des coordonnées nucléaires:

$$H_e \psi_e(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = E_e(\mathbf{R}_i) \psi_e(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \quad (1,2)$$

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

$$H_{er} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{R}_i) \quad (1,3)$$

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 Séparation de la translation et angles d'Euler

Afin de séparer la contribution à l'énergie cinétique provenant du mouvement de translation globale de la molécule de celle provenant de la vibration et de la rotation, 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'énergie cinétique provenant du mouvement de translation globale de la molécule ne sera pas considérée dans le cadre de ce travail. 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 molécule 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 :

$$S^{-1}(\chi, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} +c\chi c\theta c\phi - s\chi s\phi - s\chi c\theta c\phi - c\chi s\phi + s\theta c\phi \\ +c\chi c\theta c\phi + s\chi s\phi - s\chi c\theta s\phi + c\chi c\phi + s\theta s\phi \\ -c\chi s\phi + s\chi s\theta + c\theta \end{pmatrix} \quad (1,5)$$

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  $\chi$  ni  $\theta$  des trois angles d'Euler mais seulement des coordonnées. 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 traitées théoriquement en utilisant l'approximation harmonique [14]. Ceci provient du fait que la fonction énergie potentielle associée au mouvement de grande amplitude ne peut être reproduite par un développement polynomial. On est amené à utiliser d'autres approches pour calculer leurs niveaux d'énergie.

En 1970, Hougen, Bunker et Johns [15] ont développé une nouvelle approche pour les molécules triatomiques non-rigides dans laquelle le mouvement de grande amplitude est séparé de la partie vibrationnelle du hamiltonien en faisant appel à une configuration mobile, dite de référence. Avec cette approche seule 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 [15], 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. Ceux-ci ne seront pas considérés dans le cadre de cette thèse. Afin de déterminer le Lagrangien de la molécule on doit tout d'abord calculer l'énergie cinétique [16] 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 dérivée par rapport au temps de  $S^{-1}(\chi, \theta, \phi)$ . On peut montrer que celle-ci est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} S^{-1}(\chi, \theta, \phi)_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} S^{-1}(\chi, \theta, \phi)_{\gamma\delta} \varepsilon_{\gamma\delta\beta} \omega_\delta \quad (1,8)$$

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 [14] en fonction des dérivées 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 :

$$\dot{\mathbf{R}}_i = \dot{\mathbf{R}}_{O'} + S^{-1}(\chi, \theta, \phi) \cdot \left[ \omega \wedge \mathbf{a}_i(q) + \frac{\partial \mathbf{a}_i(q)}{\partial q} \dot{q} \right] \quad (1,11)$$

Cette équation montre que la vitesse s'exprime en fonction de  $\dot{\mathbf{R}}_{O'}$ , du vecteur vitesse angulaire de rotation  $\omega$  et de  $\dot{q}$ . Comme souligné plus haut, le premier terme de cette équation ne sera pas pris en compte, car il correspond à la translation globale de la molécule. L'énergie cinétique correspondant à la rotation globale de la molécule et au mouvement de grande amplitude va donc s'exprimer à l'aide de  $\omega$  et de  $\dot{q}$  seulement. En accord avec Wilson *et al.* [14] et Bunker [17], on l'exprime à l'aide du tenseur d'inertie généralisé  $\mathbf{I}$  de la façon suivante :

$$2T = \boldsymbol{\omega}^\dagger \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} \quad (1,12)$$

Où  $\omega$  et  $\omega^\dagger$  sont respectivement les vectrices colonnes et ligne suivants :

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \\ \dot{q} \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\omega}^\dagger = (\omega_x, \omega_y, \omega_z, \dot{q}) \quad (1,13)$$

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 :

$$I_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i [\mathbf{a}_i(q)^2 \delta_{\alpha\beta} - a_{i\alpha}(q)a_{i\beta}(q)] \quad (1,15)$$

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 [16] par :

$$L = T - V(q) = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^\dagger \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} - V(q) \quad (1,18)$$

Où  $V(q)$  représente l'énergie potentielle de la molécule associée au mouvement de grande amplitude.

Grâce à l'Eq. (1.18) on peut obtenir facilement la fonction de Hamilton ou hamiltonien [18] 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 :

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \\ P_q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial L}{\partial \omega_x} \\ \frac{\partial L}{\partial \omega_y} \\ \frac{\partial L}{\partial \omega_z} \\ \frac{\partial L}{\partial \omega_{\dot{q}}} \end{pmatrix} = \mathbf{I}\boldsymbol{\omega} \quad (1,19)$$

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 :

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{P}^\dagger \boldsymbol{\mu} \mathbf{P} + V(q) \quad (1,20)$$

Où le tenseur  $\boldsymbol{\mu}$  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 [19]. Le hamiltonien quantique s'écrit :

$$H = \frac{1}{2} |\boldsymbol{\mu}|^{\frac{1}{4}} \mathbf{P}^\dagger |\boldsymbol{\mu}|^{-\frac{1}{2}} \boldsymbol{\mu} \mathbf{P} |\boldsymbol{\mu}|^{\frac{1}{4}} + V(q) \quad (1,21)$$

Où  $|\boldsymbol{\mu}|$  est le déterminant du  $\boldsymbol{\mu}$ . Dans cette équation les moments conjugués sont des opérateurs agissant sur la fonction d'onde [14]. Le moment conjugué à la coordonnée  $q$  est le suivant :

$$P_q = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} \quad (1,22)$$

Où est la constante de Planck  $\hbar$ , divisée par  $2\pi$  Tandis que les moments 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 [17]. Ils satisfont aux règles de commutation anormales [17] :

$$[J_x, J_y] = -i\hbar J_z \quad [J_y, J_z] = -i\hbar J_x \quad [J_z, J_x] = -i\hbar J_y \quad (1,23)$$

L'utilisation du hamiltonien donné à l'Eq. (1.21) nécessite [14] l'emploi de l'élément de volume  $\sin\theta d\theta d\phi d\chi dq$  lors du calcul d'intégrale mettant en jeu des fonctions d'ondes.

Dans la suite de cette thèse, les énergies seront exprimées en  $cm^{-1}$ , 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 composante 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./29979.2458 et d'enlever le facteur

# Chapitre 2

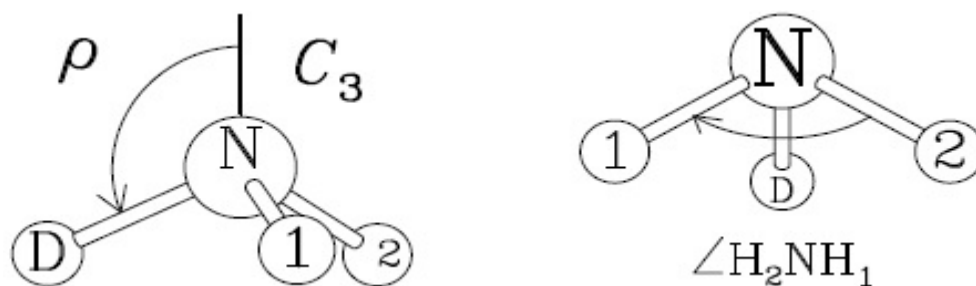
## Les molécules $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ et $^{15}\text{ND}_2\text{H}$

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 [20, 21] 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 oeuvre une approche similaire à celle de Spirko et de ses collaborateurs [22, 23] 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 partie gauche de la figure montre la coordonnée d'inversion  $\rho$  qui est l'angle entre la liaison ND et l'axe  $C_3$ . Également pour  $\text{NH}_2\text{D}$ , la partie droite de la figure illustre l'angle de valence  $\angle \text{H}_2\text{NH}_1$ . Dans le cas de  $\text{ND}_2\text{H}$ , on fera la substitution  $\text{D} \leftrightarrow \text{H}$  dans les deux parties de la figure.



Sur le modèle théorique de Hougen *et al.* [15], utilisé au Paragraphe 1.2.

### 2.1.1 Configuration de référence moléculaire

A l'instar de Danielis *et al.* [23], dans le cas de NH<sub>2</sub>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.* [23], on suppose que les angles entre cet axe et les liaisons NH<sub>1</sub> et NH<sub>2</sub> sont identiques et égaux à  $\rho$ . De même les trois angles de valence  $\angle H_1ND$ ,  $\angle DNH_2$  et  $\angle H_2NH_1$ , dont l'un est illustré sur la Figure 2.1, sont supposés égaux entre eux et égaux à  $\alpha$ . 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.* [23], les longueurs des liaisons NH<sub>1</sub>, NH<sub>2</sub> et ND sont supposées indépendantes de  $\rho$  et prises égales à  $r_0$ .

Le repère lié à la molécule  $\hat{O}xyz$  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  $\hat{O}z$ , comme le montre la Figure 2.2. Le plan de symétrie de la molécule reste confondu avec le plan  $xz$ . Dans le cas de NH<sub>2</sub>D, les coordonnées des deux atomes d'hydrogène sont alors données par :

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

Les coordonnées de l'atome de deutérium sont :

$$\begin{cases} a_{Dx} = -\left(\frac{3m_H+m_N}{m}\right) r_0 \sin \rho \cos \epsilon + \left(\frac{m_N}{m}\right) r_0 \cos \rho \sin \epsilon \\ a_{Dy} = 0 \\ a_{Dz} = \left(\frac{3m_H+m_N}{m}\right) r_0 \sin \rho \cos \epsilon + \left(\frac{m_N}{m}\right) r_0 \cos \rho \sin \epsilon \end{cases} \quad (2,3)$$

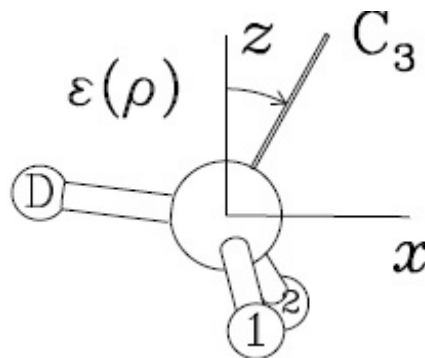
Enfin, celles de l'atome d'azote s'écrivent :

$$\begin{cases} a_{Nx} = -\left(\frac{m_H - m_D}{m}\right) r_0 \sin \rho \cos \epsilon - \left(\frac{2m_H + m_D}{m}\right) r_0 \cos \rho \sin \epsilon \\ a_{Ny} = 0 \\ a_{Nz} = \left(\frac{m_H - m_D}{m}\right) r_0 \sin \rho \cos \epsilon - \left(\frac{2m_H + m_D}{m}\right) r_0 \cos \rho \sin \epsilon \end{cases} \quad (2,4)$$

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  $\partial xyz$ , 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  $\partial xyz$  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  $\partial xyz$  est attaché à la molécule NH<sub>2</sub>D.  $\epsilon(\rho)$  est l'angle entre l'axe z et le pseudo 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

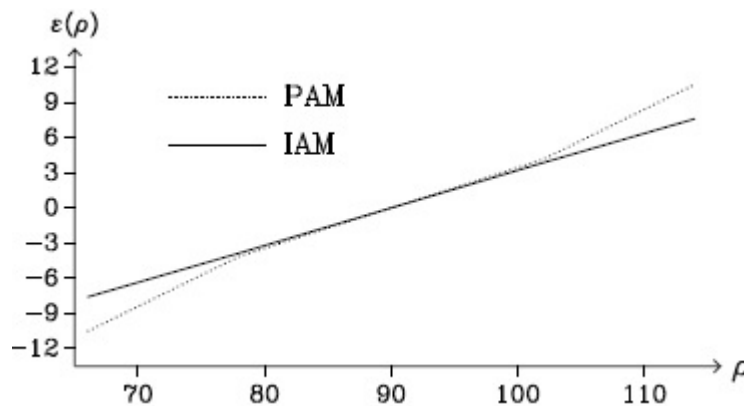
Le choix PAM de  $\epsilon(\rho)$  permet d'avoir en plus une composante  $I_{xz}(\rho)$  identiquement nulle. La forme analytique de la fonction  $\epsilon(\rho)$  est alors donnée par :

$$(2,5) \quad \epsilon(\rho) = \frac{1}{2} \arctan \rho \left[ \frac{2\mu_1 \tan \rho}{\mu_2 - (\mu_2 + \mu_3) \tan^2 \rho} \right]$$

Où  $\mu_1 = m_N (m_D - m_H)$ ,  $\mu_2 = m_N (2m_H + m_D)$  et  $\mu_3 = \frac{3}{2} m_N (3m_D - m_N)$ . 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  $\epsilon(\rho)$



**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.

S'obtient en résolvant l'équation différentielle donnée à l'Eq. (5) de Danielis *et al.* [23] :

$$\frac{d\epsilon}{d\rho} = \frac{\mu_1}{(\mu_2 + \mu_3 \sin^2 \rho)} \quad (2,6)$$

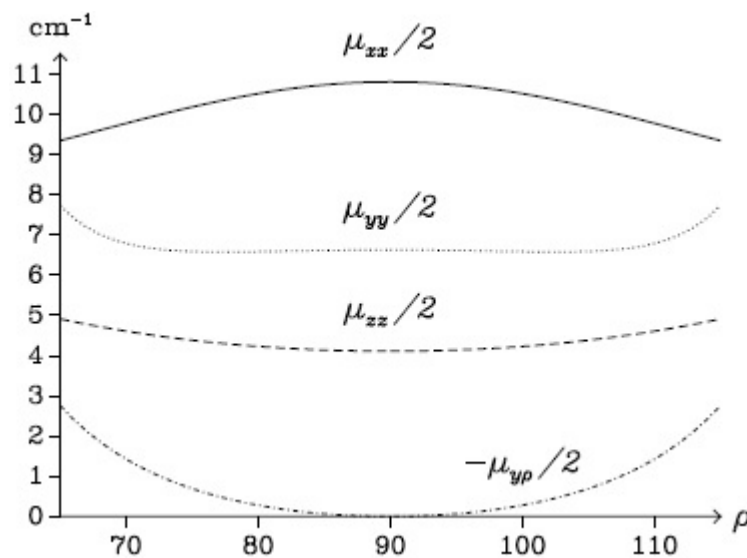
Où  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  et  $\mu_3$  ont été définis pour l'Eq. (2.5). Cette équation se résout facilement et la fonction  $\epsilon(\rho)$  est alors donnée par :

$$\epsilon(\rho) = \frac{\mu_1}{\sqrt{\mu_2(\mu_2 + \mu_3)}} \left( \arctan \left[ \sqrt{\frac{\mu_2 + \mu_3}{\mu_2}} \tan \rho \right] - \frac{\pi}{2} \right) \quad (2,7)$$

### 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 NH<sub>2</sub>D. Chaque configuration d'équilibre correspond à un des minima de la fonction énergie potentielle



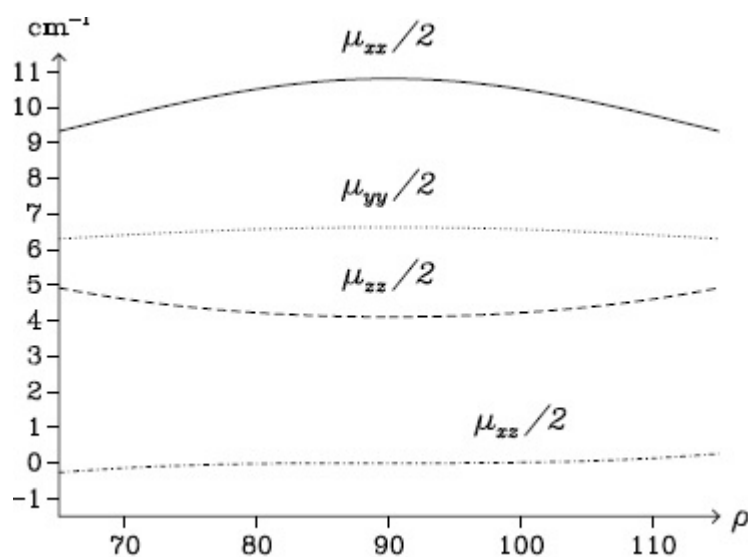
**Figure 2.4** : Les variations des quatre composantes  $\mu_{xx}$ ,  $\mu_{yy}$ ,  $\mu_{zz}$  et  $\mu_{y\rho}$  de l'inverse du tenseur d'inertie tenseur d'inertie généralisé  $\mu$  en fonction de l'angle  $\rho$  en degrés pour le choix PAM.

$V(\rho)$  qui est tracée en fonction de la coordonnée d'inversion à la Figure 2.7 en prenant la forme analytique donnée à la Table IV de Danielis *et al.* [23] pour  $\text{NH}_3$ . En accord avec cette référence, 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 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  $J_z$  :

$$H_i = \frac{1}{2} |\mu|^{1/4} P_\rho |\mu|^{-1/2} \mu_{\rho\rho} P_\rho |\mu|^{1/4} + V(\rho) \quad (2,8)$$

Où  $P_\rho = -\frac{i\partial}{\partial\rho}$  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



**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.

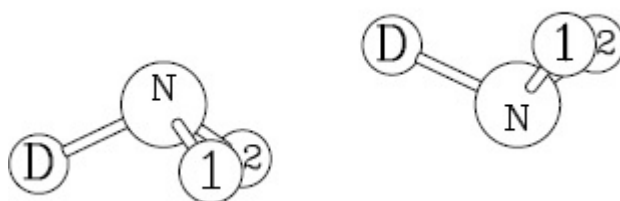
pourcents. On peut donc les remplacer par leur valeur pour  $\rho = \rho_e$ . Ceci nous permet d'obtenir un hamiltonien quantique d'inversion simplifié :

$$H'_i = \frac{1}{2} \mu_{\rho\rho}^e P_\rho^2 + V(\rho) \quad (2,9)$$

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. Une description qualitative de ceux-ci peut être trouvée dans le livre d'Herzberg [24]. 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. (2.8) 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



**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.

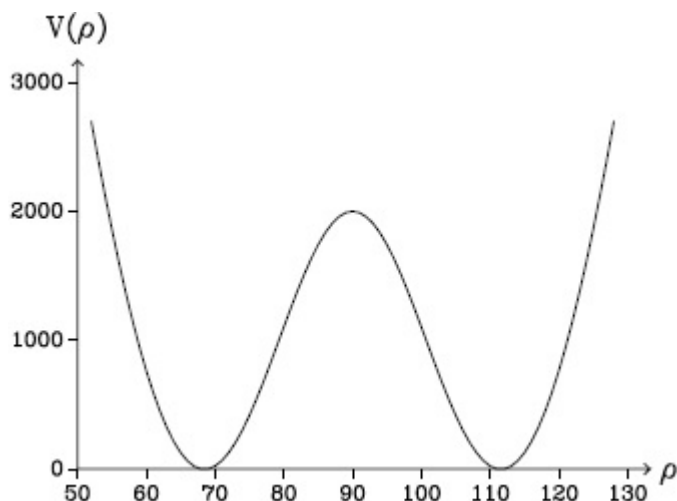
$\psi_1(\rho)$  et  $\psi_2(\rho)$  centrées autour de  $\rho = \rho_e$  et  $\rho = \pi - \rho_e$ , respectivement, et satisfaisant  $\psi_2(\rho) = \psi_1(\pi - \rho)$ . Avec cette approximation, on a :

$$(2,10) \quad \begin{cases} \psi_s(\rho) = [\psi_1(\rho) + \psi_2(\rho)]/\sqrt{2} \\ \psi_a(\rho) = [\psi_1(\rho) - \psi_2(\rho)]/\sqrt{2} \end{cases}$$

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 profit 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 spectres. 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



**Figure 2.7 :** Tracé de la fonction énergie potentielle, en  $\text{cm}^{-1}$ , en fonction de la coordonnée d'inversion  $\rho$  en degrés. La forme analytique utilisée est celle donnée pour  $\text{NH}_3$  dans la Table IV de Danielis *et al.* [23]. 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 environ  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

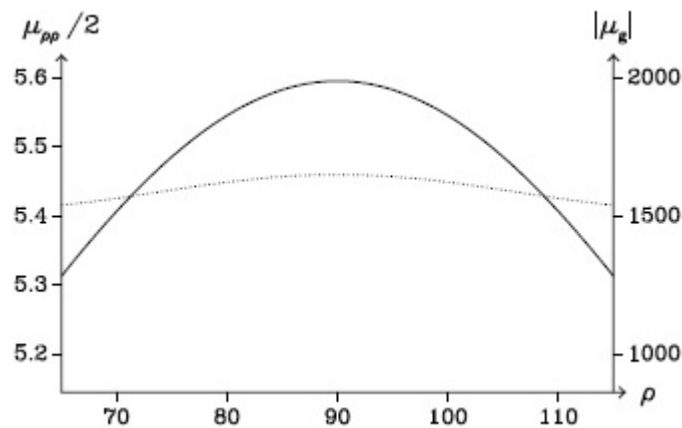
présenterait alors un terme en  $\{\mu_{y\rho}, P_\rho\}J_y$ . On préfère calculer les niveaux d'énergie de rotation-inversion en faisant le choix IAM comme dans les précédents travaux [25, 26] sur les spectres des variétés partiellement deutérées de l'ammoniac  $^{14}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{14}\text{ND}_2\text{H}$ .

### 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 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 :

$$(2,11) \quad H_r = \frac{1}{2} (\mu_{xx} J_x^2 + \mu_{yy} J_y^2 + \mu_{zz} J_z^2 + \mu_{xx} \{J_x, J_z\})$$

où  $\{, \}$  est l'anticommutateur et 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



**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.



$\mu_{xz}(\pi - \rho) = -\mu_{xz}(\rho)$ . 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  $H_{ri}$  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 jeu la fonction de type  $s$  est le suivant :

$$H_i^s = E_s + X^s J_x^2 + Y^s J_y^2 + Z^s J_z^2 \quad (2,12)$$

avec

$$E_s = \langle \psi_s | H_i | \psi_s \rangle \quad (2,13)$$

et

$$X^s = \langle \psi_s | \mu_{xx} | \psi_s \rangle / 2, Y^s = \langle \psi_s | \mu_{yy} | \psi_s \rangle / 2, Z^s = \langle \psi_s | \mu_{zz} | \psi_s \rangle / 2. \quad (2,14)$$

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 :

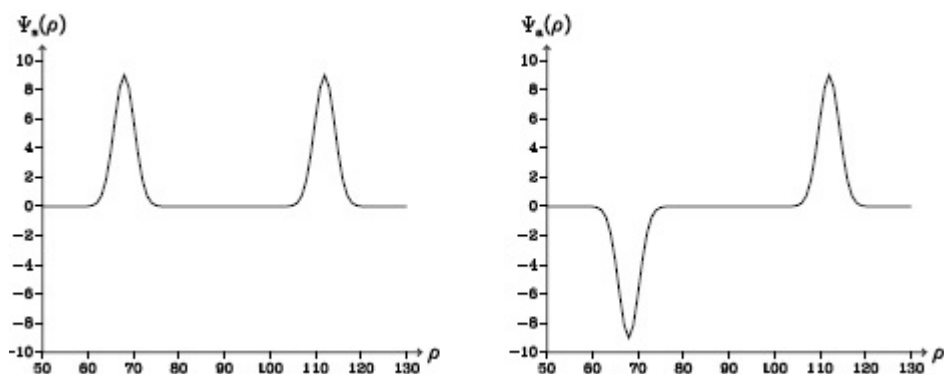
$$H_r^a = E_a + X^a J_x^2 + Y^a J_y^2 + Z^a J_z^2 \quad (2,15)$$

avec

$$E_a = \langle \psi_a | H_i | \psi_a \rangle \quad (2,16)$$

et

$$X^a = \langle \psi_a | \mu_{xx} | \psi_a \rangle / 2, Y^a = \langle \psi_a | \mu_{yy} | \psi_a \rangle / 2, Z^a = \langle \psi_a | \mu_{zz} | \psi_a \rangle / 2. \quad (2,17)$$



**Figure 2.9 :** Fonctions d'onde d'inversion  $\psi_s(\rho)$  et  $\psi_a(\rho)$  pour l'état vibrationnel de base. Elles sont représentées ici qualitativement par la somme et la différence de deux fonctions Gaussienne [24] centrée autour de  $\rho = 68$  et  $120^\circ$ .

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 :

$$H_r^{sa} = F \{J_x, J_z\} \quad \text{avec} \quad F = \langle \psi_a | \mu_{xz} | \psi_s \rangle / 2 \quad (2,18)$$

Où  $F$  est une constante. Les résultats donnés aux Eqs. (2.12), (2.15) et (2.18) 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. (2.10) permet d'effectuer une estimation des sept constantes introduites aux Eqs. (2.12), (2.15) et (2.18). Ceci conduit à :

$$\begin{cases} X^s = X^a = \mu_{xx}(\rho_e)/2, & Y^s = Y^a = \mu_{yy}(\rho_e)/2, & Z^s = Z^a = \mu_{zz}(\rho_e)/2 \\ F = \mu_{xz}(\rho_e)/2 \end{cases} \quad (2,19)$$

Ces équations ont été établies en utilisant la même relation approximative que pour l'Eq. (2.9). L'utilisation du présent modèle [23] avec le choix IAM donne pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  :

$$\begin{cases} X^s = X^a = 9.6 \text{ cm}^{-1}, & Y^s = Y^a = 6.4 \text{ cm}^{-1}, & Z^s = Z^a = 4.7 \text{ cm}^{-1} \\ F = -0.18 \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (2,20)$$

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

$$\begin{cases} X^s = X^a = 5.3 \text{ cm}^{-1}, & Y^s = Y^a = 7.4 \text{ cm}^{-1}, & Z^s = Z^a = 3.8 \text{ cm}^{-1} \\ F = 0.11 \text{ cm}^{-1} \end{cases} \quad (2,21)$$

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. (2.12) et (2.15) :

$$H_i = XJ_x^2 + YJ_y^2 + ZJ_z^2 \quad (2,22)$$

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. (2.20), dans le cas de  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , il faut prendre  $x = a$ ,  $y = b$  et  $z = c$ . C'est donc la représentation IIIr qui doit être utilisée. De la même façon, dans le cas de  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , les Eqs. (2.21) montrent qu'il faut prendre  $x = b$ ,  $y = a$  et  $z = c$  et utiliser donc la représentation IIIl. Pour estimer le degré d'asymétrie d'une molécule, on introduit le paramètre sans dimension de Ray [27] :

$$k = \frac{2B-A-C}{A-C} \quad (2,23)$$

qui est compris entre  $-1$  et  $+1$ . La valeur  $k = -1$  correspond au rotateur symétrique allongé ( $B = C$ ). La valeur  $k = +1$  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  $k$  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. (2.22). 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 total  $J^2$ , 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 :

$$\begin{aligned} J^2|J, k, M\rangle &= J(J+1)|J, k, M\rangle \\ J_z|J, k, M\rangle &= M|J, k, M\rangle \end{aligned} \quad (2,24)$$

$$J_z|J, k, M\rangle = k|J, k, M\rangle$$

Où  $J$ ,  $M$  et  $k$  sont les nombres quantiques correspondant à ces trois opérateurs et satisfont à  $-J \leq kM \leq J$ . L'expression de la fonction d'onde  $|J, k, M\rangle$  dépend des

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  $C$ .

conventions choisies. Dans le présent mémoire nous prenons les mêmes conventions que Bunker [17] et nous l'écrivons de la façon suivante :

$$(2,25) \quad |J, k, M\rangle = \left[ \frac{(2J+1)}{8\pi} \right]^{\frac{1}{2}} D_{kM}^{(J)}(x, \theta, \varphi)$$

où :

$$D_{kM}^{(J)}(x, \theta, \varphi) = e^{ikx} d_{kM}^{(J)}(\theta) e^{iM\varphi} \quad (2,26)$$

La fonction  $d_{kM}^{(J)}(\theta)$ , définie dans le livre d'Edmonds [28], s'exprime à l'aide d'un polynôme de Jacobi  $d_n^{(\alpha, \beta)}$  de la façon suivante :

$$(2,27) \quad d_{kM}^{(J)}(\theta) = \left[ \frac{(J+K)!(J-K)!}{(J+M)!(J-M)!} \right]^{\frac{1}{2}} \left( \cos \frac{\theta}{2} \right)^{k+M} \left( \sin \frac{\theta}{2} \right)^{k-M} P_{J-k}^{(k-M, k+M)}(\cos \theta)$$

Le choix indiqué par les Eqs. (2.25), (2.26) et (2.27) est compatible avec la relation suivante :

$$J_{\pm}|J, k, M\rangle = \sqrt{J(J+1) - k(k \mp 1)} |J, k \mp 1, M\rangle \quad (2,28)$$

Où  $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ . Cette relation permet de calculer les éléments de matrice du hamiltonien  $H_r$  à l'Eq. (2.22) en le réécrivant comme suit :

$$H_r = \left[ Z - \frac{1}{2}(X+Y)J_z^2 \right] + \frac{1}{2}(X+Y)J^2 + \frac{1}{4}(X-Y)(J_+^2 + J_-^2) \quad (2,29)$$

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  $|J, M\rangle$  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 [29, 30] constituée des combinaisons linéaires de fonctions  $|J, M\rangle$  suivantes :

$$|J, k, \gamma\rangle = \begin{cases} (|J, K\rangle + \gamma|J, -K\rangle)/2 & \text{pour } K > 0 \\ |J, K = 0\rangle & \text{pour } K = 0 \end{cases} \quad (2,30)$$

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. (2.22), ses éléments de matrice sont non nuls uniquement entre les combinaisons linéaires de l'Eq. (2.30) 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 :

$$\Psi_r^n = \sum_k a_{k,\gamma}^n |J, K, \gamma\rangle \quad (2,31)$$

Où  $n$  est un compteur prenant  $2J + 1$  valeurs 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  $k_c$  [30]. Bien que ces derniers ne soient pas de vrais nombres quantiques, l'ensemble des trois nombres quantiques  $J$ ,  $k_a$  et  $k_c$  avec :

$$0 \leq k_a \leq J, \quad 0 \leq k_c \leq J, \quad k_a = k_c = J \text{ ou } J + 1 \quad (2,32)$$

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 :

$$E_r^{J, k_a, k_c} \quad \text{et} \quad \Psi_r^{J, k_a, k_c} \quad (2,33)$$

### 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 :

$$\Psi_{ri}^{J, k, \nu} = |\Psi_\nu\rangle \times |J, k\rangle \quad (2,34)$$

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

$$\langle \Psi_{ri}^{J, k, \nu} | H_{ri} | \Psi_{ri}^{J, k', \nu'} \rangle \quad (2,35)$$

On est amené à distinguer deux types d'éléments de matrice. Ceux avec  $\nu = \nu'$  qui, en utilisant les Eqs. (2.12) et (2.15), se mettent sous la forme :

$$\langle \Psi_{ri}^{J, k, \nu} | H_{ri} | \Psi_{ri}^{J, k', \nu} \rangle = \langle J, k | H_r^\nu | J, k' \rangle \quad (2,36)$$

$$= E_\nu \delta_{kk'} + \langle J, k | X^\nu J_x^2 + Y^\nu J_y^2 + Z^\nu J_z^2 | J, k' \rangle$$

Où  $\nu = s$  ou  $a$ . Ceux avec  $\nu \neq \nu'$  qui, compte tenu de l'Eq. (2.18), s'écrivent :

$$\langle \Psi_{ri}^{J, k, s} | H_{ri} | \Psi_{ri}^{J, k', a} \rangle = \langle J, k | H_r^{sa} | J, k' \rangle = F \langle J, k | \{J_x, J_z\} | J, k' \rangle \quad (2,37)$$

Les Eqs. (2.36) et (2.37) 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. (2.36) se fera en utilisant l'Eq. (2.29). De même, pour l'Eq. (2.37), 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  $\psi_r^{E^+}, \psi_r^{E^-}, \psi_r^{O^+}$  et  $\psi_r^{O^-}$  de type  $E^+, E^-, O^+$  et  $O^-$ , respectivement. Plus précisément, pour chacun des blocs, les fonctions d'onde de rotation-inversion doivent être de la forme suivante :

$$(2,38) \quad \begin{aligned} |\psi_s\rangle \times \psi_{r,s}^{E^+} + |\psi_a\rangle \times \psi_{r,a}^{O^-}, & \quad |\psi_s\rangle \times \psi_{r,s}^{E^-} + |\psi_a\rangle \times \psi_{r,a}^{O^+}, \\ |\psi_s\rangle \times \psi_{r,s}^{O^+} + |\psi_a\rangle \times \psi_{r,a}^{E^-}, & \quad |\psi_s\rangle \times \psi_{r,s}^{O^-} + |\psi_a\rangle \times \psi_{r,a}^{E^+}. \end{aligned}$$

où les lettres  $s$  et  $a$  en indice après la lettre  $r$  sur les fonctions d'onde rotationnelles indiquent que celles-ci dépendent du sous-niveau d'inversion.

Dans le cas où la constante  $F$  est nulle, les Eqs. (2.36) et (2.37) 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  $\nu$  qui vaut alors  $s$  ou  $a$ . En réalité, la constante  $F$  est non nulle, comme le montre les Eqs. (2.20) et (2.21). 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 :

$$J, K_a, K_c, \nu. \quad (2,39)$$

Les fonctions d'onde de rotation-inversion, en accord avec l'Eq. (2.34), se mettent sous la forme :

$$(2,40) \quad |J, K_a, K_c, \nu\rangle = |\psi_s\rangle \times |\psi_{r,s}^{J, K_a, K_c, \nu}\rangle + |\psi_a\rangle \times |\psi_{r,a}^{J, K_a, K_c, \nu}\rangle$$

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. (2.31), 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. (2.40).

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. (2.20) et (2.21). Les valeurs des dédoublements d'inversion,  $E_a - E_s$ , ont été prises égales aux valeurs présentées au Chapitre 3. Enfin  $E_{s,a}$  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  $B \neq C$ .

## 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 [31], 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 [31], le groupe à utiliser dans le cas présent est un groupe de permutation-inversion (PI) contenant quatre éléments :

$$E, (12), E^* \text{ et } (12)^* \quad (2,41)$$

$J K_a K_c$	$^{15}\text{NH}_2\text{D}$			
	$s$		$A$	
	$\Gamma$	$E$	$\Gamma$	$E$
$0_{00}$	$A_1$	0.000	$B_1$	0.383
$1_{01}$	$A_2$	11.094	$B_2$	11.476
$1_{11}$	$B_1$	14.300	$A_1$	14.683
$1_{10}$	$B_2$	16.007	$A_2$	16.389
$2_{02}$	$A_1$	32.760	$B_1$	33.141
$2_{12}$	$B_2$	34.780	$A_2$	35.162
$2_{11}$	$B_1$	39.902	$A_1$	40.281
$2_{21}$	$A_2$	49.520	$B_2$	49.902
$2_{20}$	$A_1$	50.042	$B_1$	50.423

$J K_a K_c$	$^{15}\text{ND}_2\text{H}$			
	$s$		$a$	
	$\Gamma$	$E$	$\Gamma$	$E$
$0_{00}$	$A_1$	0.000	$B_1$	0.158
$1_{01}$	$B_1$	9.100	$A_1$	9.258
$1_{11}$	$A_1$	11.193	$B_2$	11.349
$1_{10}$	$B_2$	12.709	$A_2$	12.865
$2_{02}$	$A_1$	26.724	$B_1$	26.882
$2_{12}$	$B_2$	27.877	$A_2$	28.033
$2_{11}$	$A_2$	32.425	$B_2$	32.581
$2_{21}$	$B_1$	38.703	$A_1$	38.853
$2_{20}$	$A_1$	39.280	$B_1$	39.431



**Table 2.2 :** Représentation irréductible  $\chi_j$  dans  $C_{2v}$  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  $J \leq 2$ .

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 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 [17], 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  $C_{2v}(M)$ . Sa table de caractère est donnée à la Table 2.3. Afin d'utiliser le groupe  $C_{2v}(M)$ , il nous reste à déterminer l'effet des quatre opérations de symétrie de l'Eq. (2.41) sur les coordonnées utilisées avec le présent modèle [23] : 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  $\mathbf{R}_\sigma$ . Soient  $\chi', \theta', \phi', \rho'$  et  $\mathbf{R}'_\sigma$  les nouvelles valeurs

$C_{2v}(M)$	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	$T_x, R_y$

**Table 2.3 :** Table de caractères du groupe  $C_{2v}(M)$  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  $X, Y$  ou  $Z$ .

de ces coordonnées après l'application de l'opération de symétrie  $S$ , elles sont obtenues en résolvant pour les quatre atomes l'équation suivante :

$$S \cdot \mathbf{R}_i = \mathbf{R}'_\sigma + S^{-1}(\chi', \theta', \phi'). a_i(\rho') \quad (2,42)$$

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 remarquer qu'il existe trois transformations qui sont :

$$(\chi, \theta, \phi) \rightarrow \begin{cases} (2\pi - \chi, \pi - \theta, \phi + \pi) \\ (\pi - \chi, \pi - \theta, \phi + \pi) \\ (\chi + \pi, \theta, \phi) \end{cases} \quad (2,43)$$

En accord avec Bunker [17], 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  $C_{2v}(M)$ , respectivement. Compte

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

**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  $R_{O'}$  sous l'effet des quatre opérations de symétrie du groupe  $C_{2v}(M)$ .

tenu du fait que les transformations des angles d'Euler modifient les fonctions d'onde rotationnelles  $|J, k, M\rangle$  de la façon suivante :

$$(2,44) \quad \begin{cases} C_x(\pi)|J, k, M\rangle = (-1)^J |J, -k, M\rangle \\ C_y(\pi)|J, k, M\rangle = (-1)^{J-k} |J, -k, M\rangle \\ C_z(\pi)|J, k, M\rangle = (-1)^k |J, k, M\rangle \end{cases}$$

Il est possible de connaître la représentation irréductible à laquelle appartiennent les combinaisons linéaires de fonctions d'onde rotationnelles de l'Eq. (2.30). 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. (2.39), par les fonctions d'onde suivantes :

$$\psi_B = |J', K'_a, K'_c, v', M'\rangle \quad \text{et} \quad \psi_A = |J'', K''_a, K''_c, v'', M''\rangle \quad (2,45)$$

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

$$M_A^B = \langle J', K'_a, K'_c, v', M' | \mu_Z | J'', K''_a, K''_c, v'', M'' \rangle \quad (2,46)$$

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 :

$$\mu_Z = \phi_{Z,x} \mu_x + \phi_{Z,y} \mu_y + \phi_{Z,z} \mu_z \quad (2,47)$$

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. (2.46) est non nul. Si on

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 linéaire de fonctions d'onde rotationnelles de l'Eq. (2.30).

fait l'hypothèse du rayonnement isotrope on peut utiliser comme Flaud et Camy-Peyret [32] une forme plus simple pour l'Eq. (2.46), ne dépendant pas de  $M'$  et de  $M''$

$$M_A^{I'B} = \langle J', K'_a, K'_c, v' | \mu_Z | J'', K''_a, K''_c, v'' \rangle \quad (2,48)$$

Dans cette équation  $\mu'_Z$  est le moment dipolaire transformé défini par :

$$\mu'_Z = \phi_x \mu_Z + \phi_y \mu_y + \phi_z \mu_z \quad (2,49)$$

Où  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  et  $\mu_z$  sont définis comme pour l'Eq. (2.47) et  $\phi_x$ ,  $\phi_y$  et  $\phi_z$  sont des fonctions ne dépendant que des angles d'Euler dont les éléments de matrice sont donnés par Flaud et Camy-Peyret [32]. Pour la détermination des règles de sélection, on utilisera l'Eq. (2.48) et on tiendra compte du fait que le moment dipolaire transformé  $\mu'_Z$  se comporte comme  $\mu_z$  sous l'effet des opérations du groupe de symétrie.

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

Conformément à la théorie des groupes, l'élément de matrice de l'Eq. (2.48) est non nul si le produit de la symétrie des trois termes de cette équation contient la représentation irréductible complètement symétrique du groupe  $C_{2v}(M)$ . Ce qui se traduit par :

$$\Gamma(|J', K'_a, K'_c, v'\rangle) \otimes (\mu'_Z) \otimes \Gamma(|J'', K''_a, K''_c, v''\rangle) \otimes \supset A_1 \quad (2,50)$$

Cette équation se simplifie notablement en raison du fait que  $C_{2v}(M)$  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 :

$$\Gamma(|J', K'_a, K'_c, v'\rangle) \otimes \Gamma(|J'', K''_a, K''_c, v''\rangle) = A_2 \quad (2,51)$$

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

$$A_1 \leftrightarrow A_2 \quad \text{et} \quad B_1 \leftrightarrow B_2 \quad (2,52)$$

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 transformé, donnée à l'Eq. (2.49). Dans cette équation, en raison de la symétrie de la molécule et du modèle choisi [23], 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. (2.48) se met sous la forme suivante, compte tenu de la forme de la fonction d'onde données à l'Eq. (2.40) :

$$M_A'^B = \langle \Psi_a | \mu_z | \Psi_s \rangle \times \left( \langle \Psi_{r,s}^{J',K'_a,K'_c,v'} | \Phi_x | \Psi_{r,a}^{J'',K''_a,K''_c,v''} \rangle + \langle \Psi_{r,a}^{J',K'_a,K'_c,v'} | \Phi_x | \Psi_{r,s}^{J'',K''_a,K''_c,v''} \rangle \right) \quad (2,53)$$

Comme souligné pour l'Eq. (2.40), cet élément de matrice est approximé en ne gardant que la partie prépondérante de la fonction d'onde rotationnelle, ce qui donne :

$$M_A'^B = \langle \Psi_{v'} | \mu_z | \Psi_{v''} \rangle \times \langle \Psi_{r,v'}^{J',K'_a,K'_c,v'} | \Phi_z | \Psi_{r,v''}^{J'',K''_a,K''_c,v''} \rangle \quad (2,54)$$

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

$$\begin{cases} v', v'' = s, a \text{ ou } a, s \\ \Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1 \\ \Delta K_a = K'_a - K''_a = \pm 1, \pm 3, \dots \\ \Delta K_c = K'_c - K''_c = 0, \pm 2, \dots \end{cases} \quad (2,55)$$

Pour les deux variétés isotopiques  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , ces transitions sont dites de type  $c$  [24], 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. (2.46)

se met sous une forme analogue à celle de l'Eq. (2.53) :

$$M_A'^B = \langle \Psi_s | \mu_x | \Psi_s \rangle \times \langle \Psi_{r,s}^{J',K'_a,K'_c,v'} | \Phi_x | \Psi_{r,s}^{J'',K''_a,K''_c,v''} \rangle \quad (2,56)$$

$$+\langle \Psi_a | \mu_x | \Psi_a \rangle \times \left\langle \Psi_{r,a}^{J',K'_a,K'_c,v'} \middle| \Phi_x \middle| \Psi_{r,a}^{J'',K''_a,K''_c,v''} \right\rangle$$

Comme dans la cas de l'Eq. (2.53), cet élément de matrice est approximé par :

$$M_A'^B = \langle \Psi_{v'} | \mu_x | \Psi_{v''} \rangle \times \left\langle \Psi_{r,v'}^{J',K'_a,K'_c,v'} \middle| \Phi_x \middle| \Psi_{r,v''}^{J'',K''_a,K''_c,v''} \right\rangle \quad (2,57)$$

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 :

$$\begin{cases} v' = v'' = s \text{ ou } a \\ \Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1 \\ \Delta K_a = K'_a - K''_a = 0, \pm 2, \dots \\ \Delta K_c = K'_c - K''_c = \pm 1, \pm 3, \dots \end{cases} \quad (2,58)$$

Ces transitions sont dite de type *a* [24], 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. (2.57) sera non nul si :

$$\begin{cases} v' = v'' = s \text{ ou } a \\ \Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1 \\ \Delta K_a = K'_a - K''_a = \pm 1, \pm 3, \dots \\ \Delta K_c = K'_c - K''_c = \pm 1, \pm 3, \dots \end{cases} \quad (2,59)$$

Ces transitions sont dites de type *b* [24], car elles mettent en jeu la composante du moment dipolaire suivant l'axe  $x = b$ . Pour les trois types de transitions, les transitions avec  $\Delta J = J' - J'' = +1$ , 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. (2.55), (2.58) et (2.59) sont compatibles avec celles données à l'Eq. (2.52), 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 [26] sont respectivement 1.482 et 0.211 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. (2.12) et (2.15) ne suffisent par 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. (2.12) et (2.15) comme un développement polynomial 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 [33–35], jusqu'au troisième ordre Le hamiltonien rotationnel modifié prend la forme :

$$\begin{aligned}
 H_r^v &= E_v + X^v J_x^2 + Y^v J_y^2 + Z^v J_z^2 - D_J^v J^4 - D_K^v J^2 J_z^2 - D_K^v J_z^4 Z^v \\
 &+ d_1^v J^2 (J_+^2 + J_-^2) + d_2^v (J_+^4 + J_-^4) + H_J^v J^6 + H_{JK}^v J^4 J_z^2 \\
 &+ H_{KJ}^v J^2 J_z^4 + H_K^v J_z^6 + h_1^v J^4 (J_+^2 + J_-^2) + h_2^v J^2 (J_+^4 + J_-^4) \\
 &+ h_3^v (J_+^6 + J_-^6) + L_J^v J^8 + L_{JJJK}^v J^6 J_z^2 + L_{JJKK}^v J^4 J_z^4 \\
 &+ L_{JKKK}^v J^2 J_z^6 + J_K^v J_z^8 + l_1^v J^6 (J_+^2 + J_-^2) + l_2^v J^4 (J_+^4 + J_-^4) \\
 &+ l_3^v J^2 (J_+^6 + J_-^6) + l_4^v (J_+^8 + J_-^8)
 \end{aligned}
 \tag{2,60}$$

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  $J_{\mp}$  ont été définis à l'Eq. (2.28). 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. (2.18). En accord avec Fusina *et al.* [36], la forme adoptée est également un développement de type polynomial :

$$\begin{aligned}
 H_r^{sa} &= F \{J_x, J_z\} + F_J J^2 \{J_x, J_z\} + F_K \{J_z^2, \{J_x, J_z\}\} \\
 &+ F_{JJ} J^4 \{J_x, J_z\} + F_{KJ} J^2 \{J_z^2, \{J_x, J_z\}\} + F_{KK} \{J_z^4, \{J_x, J_z\}\}
 \end{aligned}
 \tag{2,61}$$

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

## Chapitre 3

### 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.

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

Avant d'étudier la bande  $\nu_2$ , il convient de redéfinir le nombre quantique vibrationnel  $\nu$  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  $\nu$  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  $\nu_2 = 1$ . A titre d'illustration, la Table 4.1 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  $\nu_2 = 1$ , car cet état se situe bien en dessous de la barrière de potentiel. La Table 4.1 montre que pour ces deux molécules, la valeur du dédoublement d'inversion augmente considérablement en passant du niveau vibrationnel fondamental à l'état  $\nu_2 = 1$ .

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

**Table 3.1 :** Les énergies observées [40] 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  $\nu$ . On pourra remarquer que le dédoublement d'inversion croît considérablement quand on passe de l'état fondamental à l'état  $\nu_2 = 1$ .



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 garantit 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. (2.60) et (2.61) pour calculer les énergies de vibration-rotation-inversion. Dans ces équations,  $\nu$  vaudra  $1s$  ou  $1a$ .

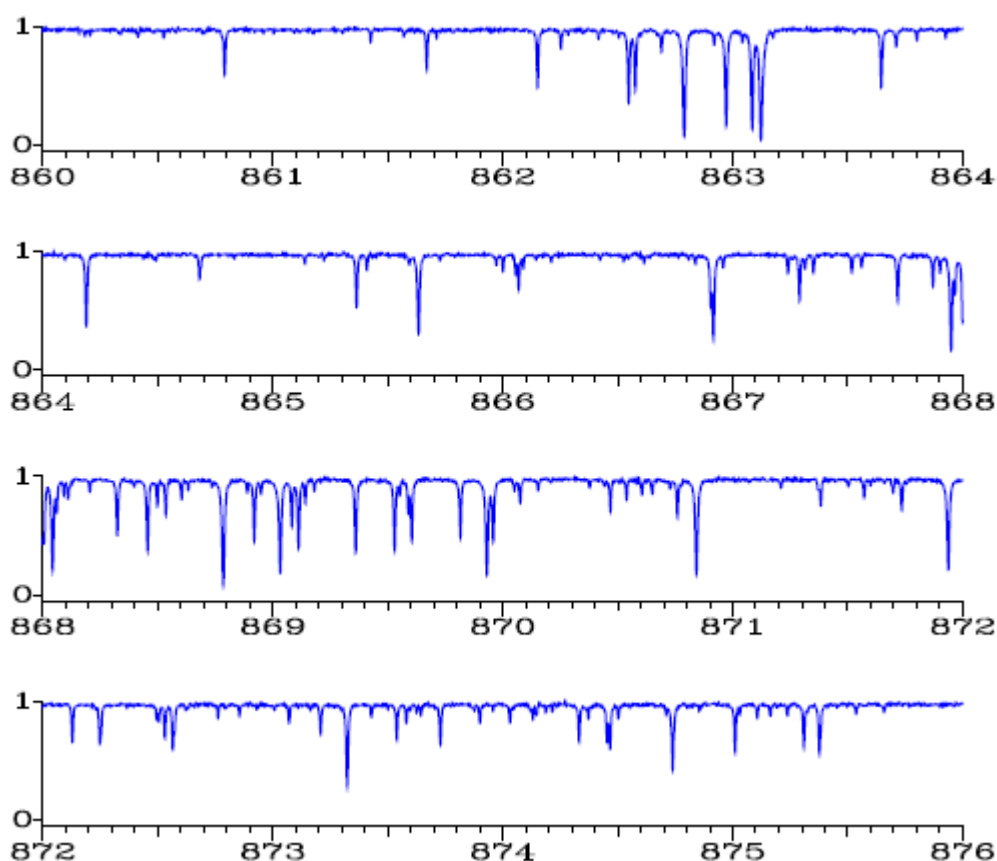
Dans le cas de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , la bande  $\nu_2$  contient des transitions de type  $c$   
Satisfaisant :

$$1a \leftarrow 0s \text{ et } 1s \leftarrow 0a \quad (3,1)$$

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 :

$$1s \leftarrow 0s \text{ et } 1a \leftarrow 0a \quad (3,2)$$



**Figure 3.1** : Portion du spectre d'absorption expérimental infrarouge enregistré pour l'étude de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ .

## 3.2 Spectres expérimentaux infrarouges

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

Décrits au Paragraphe 3.2.1. 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  $500 \text{ cm}$ . On a eu recours aux mêmes types de mélanges que pour les spectres infrarouges lointains. La Figure 4.1 montre la portion du spectre expérimental s'étendant de  $860$  à  $876 \text{ cm}^{-1}$ .

## 3.3 Attribution de la bande $\nu_2$

Comme le montre la Figure 4.1, 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 :

$$J'_1, K'_{a1}, K'_{c1}, \nu'_1 \leftarrow J''_1, K''_{a1}, K''_{c1}, \nu''_1 \text{ et } J'_2, K'_{a2}, K'_{c2}, \nu'_2 \leftarrow J''_2, K''_{a2}, K''_{c2}, \nu''_2 \quad (3,3)$$

Où comme pour l'Eq. (2.46) 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 :

$$\sigma_1 - \sigma_2 = E(J''_2, K''_{a2}, K''_{c2}, \nu''_2) - E(J''_1, K''_{a1}, K''_{c1}, \nu''_1) \quad (3,4)$$

Où  $E(J, K_a, K_c, \nu)$  est l'énergie du niveau  $J, K_a, K_c, \nu$ . Dans le cas de la bande  $\nu_2$  on a  $\nu''_1, \nu''_2 = 0s$  ou  $0a$ . Les énergies apparaissant dans le membre de droite de l'Eq. (3.4) 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. (3.4) 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.

### 3.4 Analyse des nombres d'onde

Dans cette analyse, ce sont les paramètres spectroscopiques du hamiltonien effectif des Eqs. (2.60) et (2.61) qui ont été déterminés 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 3.6.

Les résultats de l'analyse des nombres d'onde apparaissent dans les Tables 4.2 et 4.3 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 4.4 où les constantes déterminées dans l'analyse des nombres d'onde sont données.

La Figure 4.2, montre une comparaison du dédoublement d'inversion dans l'état  $\nu_2 = 1$  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.

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff
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	0	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 3.2 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<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 3.2 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<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	0a	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 3.2 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<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	0a	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 3.2 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff
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	1	9	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 3.2 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .



$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff
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 3.2 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<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 3.2 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff
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 3.2 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<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	0a	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 3.2 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff
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 3.2 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<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 3.2 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff
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 3.2 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff
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 3.3 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .



$J'$	$K_a'$	$K_c'$	$\nu'$	$J''$	$K_a''$	$K_c''$	$\nu''$	Obs	Diff	$J'$	$K_a'$	$K_c'$	$\nu'$	$J''$	$K_a''$	$K_c''$	$\nu''$	Obs	Diff
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

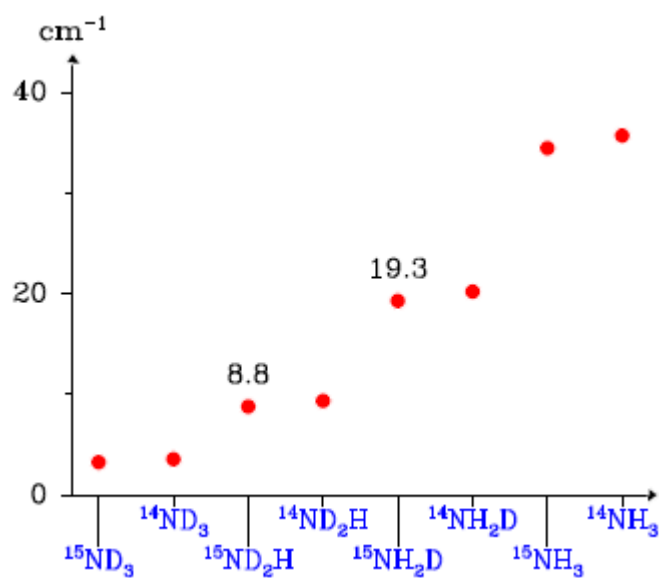
**Table 3.3 :** Transitions infrarouges de la bande  $\nu_2$  de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$ . L'attribution est effectuée avec les nombres quantiques  $J, K_a, K_c$  et  $\nu$ . La colonne **Obs** est le nombre d'onde observé en  $\text{cm}^{-1}$ . La colonne **Diff** est la différence nombre d'onde observé moins nombre d'onde calculé en  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<b>Obs</b>	<b>Diff</b>	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	<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 3.3 :** 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  $\nu$ . 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  $10^{-3} \text{cm}^{-1}$ .

$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff	$J'$	$K'_a$	$K'_c$	$\nu'$	$J''$	$K''_a$	$K''_c$	$\nu''$	Obs	Diff
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 3.3 :** 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  $\nu$ . 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 3.2 :** Dédoublage d'inversion de toutes les variétés isotopiques de L'ammoniac dans l'état vibrationnellement excité  $\nu_2 = 1$

	Sous-niveau 1s		Sous-niveau 1s	
	$^{15}\text{NH}_2\text{D}$	$^{15}\text{ND}_2\text{H}$	$^{15}\text{NH}_2\text{D}$	$^{15}\text{ND}_2\text{H}$
$E^v$	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 421a	-0.150 397(5100)	-0.014 001a
$H_{KJ}^v \times 10^6$	0.402 801(9300)	0.322 135a	0.283 152(8100)	0.040 585a
$H_{JK}^v \times 10^6$	-0.470 659(3800)	-0.268 104a	-0.136 359(3700)	-0.052 430a
$H_J^v \times 10^6$	0.195 024a	0.094 241a	0.012 828a	0.030 973a
$h_1^v \times 10^6$	0.084 329a	-0.061 837a	-0.007 041a	-0.017 005a
$h_2^v \times 10^6$	-0.006 070a	0.026 925a	-0.008 280a	0.018 557a
$h_3^v \times 10^6$	-0.007 546a	-0.004 034a	-0.003 917a	-0.002 852a
$L_K^v \times 10^9$	-0.200 119a		-0.226 230a	
$L_{KKKJ}^v \times 10^9$	0.371 127a		0.495 057a	
$L_{KKJJ}^v \times 10^9$	-0.231 531a		-0.359 502a	
$L_{KJJJ}^v \times 10^9$	0.040 686a		0.126 145a	
$L_J^v \times 10^9$	0.015 476a		-0.029 869a	
$F$	-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 3.4** : 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  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ .

## Conclusion

Dans ce travail, on a abordé l'étude des énergies de rotation-inversion de  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$ , afin d'analyser le spectre d'inversion-rotation de ces molécules.

L'ammoniac comme ses variétés partiellement détritée sont des molécules non rigides présentant un mouvement de grande amplitude correspondant à l'inversion.

Les niveaux d'énergie en présence de rotation sont compliqués par l'interaction rotation-inversion, qui joue un rôle fondamental. Ce travail par la suite de Etude de l'inversion dans la bande  $\nu_2$  Pour  $^{15}\text{NH}_2\text{D}$  et  $^{15}\text{ND}_2\text{H}$  (concerne l'analyse des spectres expérimentaux de la bande fondamentale  $\nu_2$ ).