50376
1965
9

Université de Lille
Faculté des Sciences

50376
1965
9

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SPECTRE DE ROTATION DE LA MOLECULE CH_3POF_2

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

doctorat 3e cycle
mention : Electronique
presenté le 20 mars 1965

Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectroscopie Hertzienne du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de LILLE, sous la direction de Monsieur le Professeur WERTHEIMER, à qui je tiens à exprimer ma profonde gratitude.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur GABILLARD, directeur du Centre de 3ème cycle d'Electronique de LILLE, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur le Professeur LEBRUN, qui m'a permis de faire des mesures dans son laboratoire.

Je tiens à remercier également Monsieur ROSSEELS et le personnel technique d'électronique pour les conseils qu'ils m'ont apportés.

Nous remercions également le Centre d'Etudes du BOUCHET qui a bien voulu se charger de la préparation du produit.

- S O M M A I R E -

I - Introduction.

II - Préparation et propriétés.

- Préparation.
- Propriétés chimiques et physiques.

III - Etude du moment dipolaire.

- Détermination du moment dipolaire par la méthode du batonnet.
- Détermination du moment dipolaire par les moments de liaison.

IV - Etude des vibrations.

- Symétrie de la molécule.
- Spectre de vibrations.
- Etats de vibrations.

V - Etude du spectre de rotation.

- Spectromètres.
- Allure générale du spectre.
- Mesure précise des roues d'absorption.
- Etude théorique.

VI - Conclusion.

INTRODUCTION

L'étude du spectre de rotation de la molécule de difluorure de méthylphosphonyle CH_3 PO F_2 a présenté quelques difficultés, imputables aux propriétés chimiques et à l'instabilité du produit.

Une étude théorique pour l'obtention d'un spectre possible avait été entreprise à partir d'une structure approximative de la molécule. Cette étude avait montré que la molécule était du type toupie presque sphérique, et que les raies d'absorption devaient etre groupées en paquets.

La première partie du travail consiste en la recherche des propriétés chimiques et physiques du composé. De plus une étude du moment dipolaire permanent a été faite pour vérifier l'existence de ce moment dipolaire, indispensable à l'obtention d'un spectre de rotation.

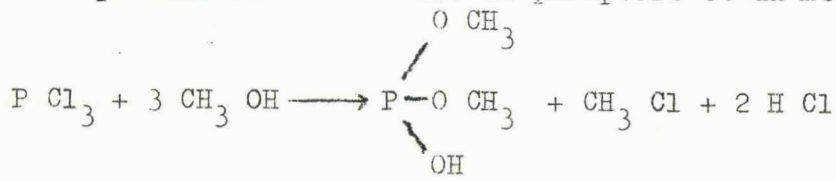
La seconde partie est consacrée à l'étude du spectre de rotation, et à l'essai d'une première détermination approximative des paramètres de la molécule.

- II -

P R E P A R A T I O N E T P R O P R I E T E S.

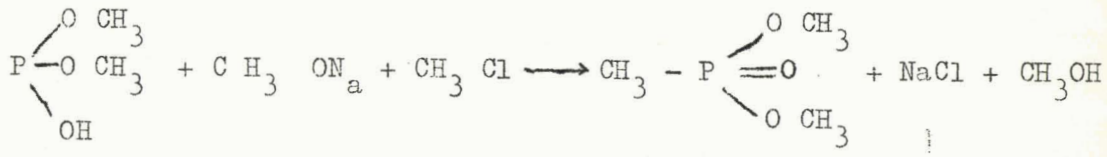
I - Préparation (1)

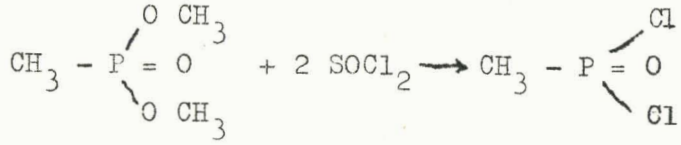
Le difluorure de méthylphosphonyle $CH_3\ PO\ F_2$ est préparé à partir du dérivé chloré $CH_3\ PO\ Cl_2$. Ce dichlorure de méthylphosphonyle est obtenu en portant du trichlorure de phosphore et du méthanol :



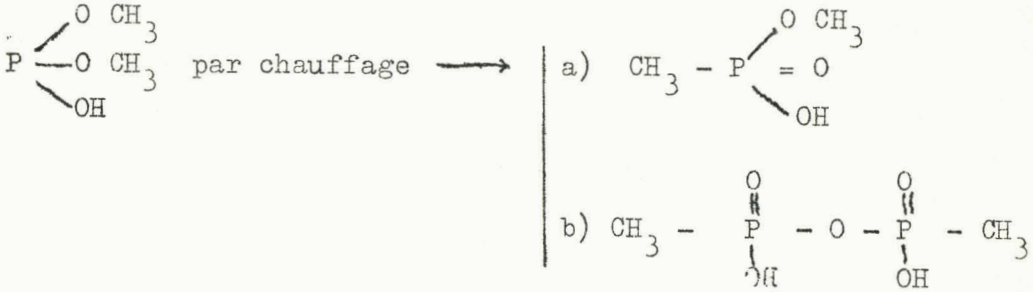
A ce stade, deux méthodes sont possibles :

1)

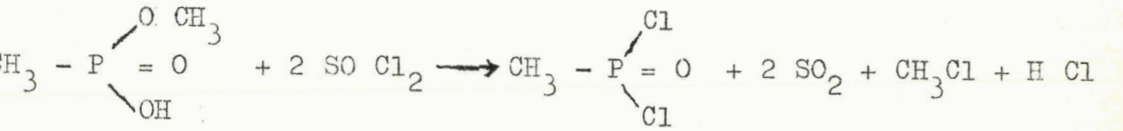




2)

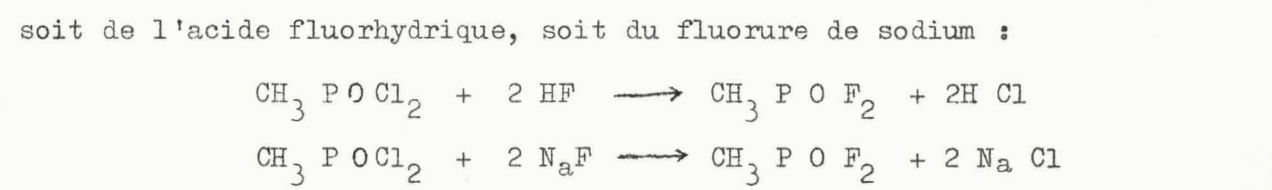


a)



b) $CH_3 - P(=O)(OH) - O - P(=O)(OH) - CH_3 + 3\ SOCl_2 \longrightarrow 2\ CH_3 - P(=O)(Cl)_2 + 3\ SO_2 + 2\ HCl$

Puis on passe du dérivé chloré au dérivé fluoré par action, soit de l'acide fluorhydrique, soit du fluorure de sodium :

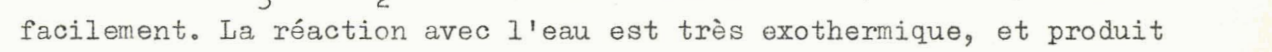


$CH_3\ PO\ Cl_2 + 2\ HF \longrightarrow CH_3\ P\ O\ F_2 + 2H\ Cl$

$CH_3\ PO\ Cl_2 + 2\ N_aF \longrightarrow CH_3\ P\ O\ F_2 + 2\ N_a\ Cl$

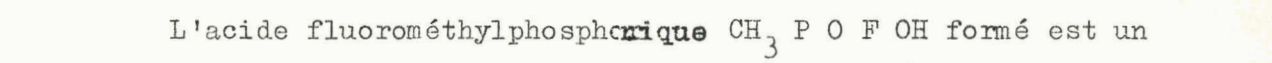
II - Propriétés chimiques et physiques.

Le $CH_3\ P\ O\ F_2$ est un corps assez instable, qui s'hydrolyse facilement. La réaction avec l'eau est très exothermique, et produit de l'acide fluorhydrique :



$CH_3\ P\ O\ F_2 + H_2O \longrightarrow CH_3\ P\ O\ F\ OH + HF$

L'acide fluorométhylphosphorique $CH_3\ P\ O\ F\ OH$ formé est un liquide visqueux, hydrolysable, mais la réaction d'hydrolyse est beaucoup moins exothermique que la précédente.



$CH_3\ P\ O\ F\ OH + H_2O \longrightarrow CH_3\ P\ O\ (OH)_2 + HF$

Le $CH_3\ P\ O\ F_2$ ne réagit pratiquement pas sur l'argent, ni sur le nickel. De même, il n'a aucune action sur le téflon.

Avec le cuivre, au contraire, on constate une augmentation exponentielle de la pression en fonction du temps ; ce qui laisse penser qu'une décomposition du corps doit se produire en présence du cuivre.

D'autre part, le $CH_3\ P\ O\ F_2$ présente peu de caractère de toxicité propre. Il devient dangereux au-dessus de 100 $\mu g/m^3$. Il est nécrosant et provoque la brulure des tissus. Pourtant la réaction avec les alcools conduit à des produits toxiques. En particulier, avec l'alcool isopropylique, la réaction entraine la formation du sarin, qui est très toxique, et agit comme inhibiteur des fonctions motrices.

.../...

A température ordinaire, le CH_3 P O F_2 est un liquide. Il bout à 98° C, et son point de fusion est de -37° C.

Le CH_3 P O F_2 est un produit peu volatil ; sa tension de vapeur saturante est faible. Les mesures de cette tension de vapeur ont été difficiles et souvent discordantes. Ceci est du aux impuretés inclues dans le produit, et en particulier à l'acide fluorhydrique dont la teneur diffère dans chaque échantillon. Les mesures ont été faites à l'aide d'un manomètre différentiel à phtalate de butyle dont la précision atteint 0,03 mm de mercure.

La valeur moyenne de la tension de vapeur saturante obtenue est de 2,6 mm de mercure à 25° C.

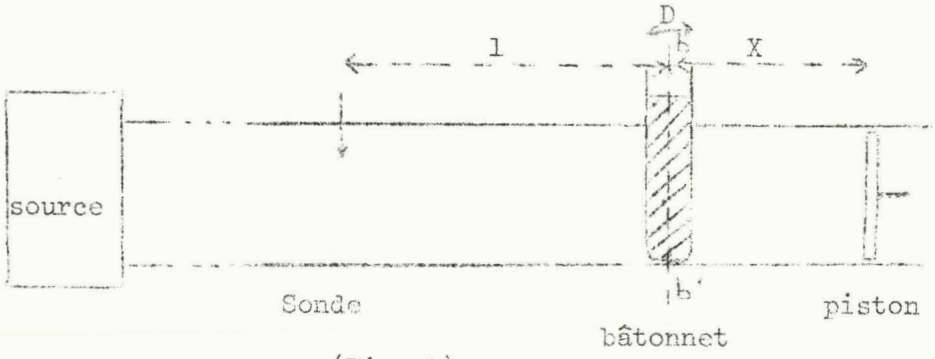
- III -

E T U D E D U M O M E N T D I P O L A I R E

I - Détermination du moment dipolaire par la méthode du bâtonnet

La méthode du bâtonnet de LE BOT et LE MONTAGNER [2] permet de mesurer les composantes ε' et ε'' de la permittivité complexe à différentes fréquences.

Dans un guide d'onde (fig. 1) où est placée à une extrémité une source hyperfréquence, et à l'autre extrémité un piston de court circuit mobile, on dispose un bâtonnet circulaire en verre à l'intérieur duquel est mis le liquide à étudier. Une sonde de mesure mobile détecte les minima et les maxima de l'onde stationnaire formée.



(Fig. 1)

On admet que les dimensions du bâtonnet sont faibles devant celles de la section du guide pour que le champ électromagnétique ne soit pas perturbé par la présence du bâtonnet.

On place un court circuit dans le plan (bb'), et on cherche un minimum de tension à l'aide de la sonde. Puis on déplace la sonde de $\frac{\lambda g}{4}$ de telle façon que l'on ait un ventre de tension dans le plan (bb')

lorsque l'on détecte un minimum à la sonde. On a ainsi $l = (2k + 1) \frac{\lambda_g}{4}$. Ensuite, on enlève le court circuit, et sans déplacer la sonde, on ramène à l'aide du piston, l'admittance y_{cc} de ce piston pour qu'elle soit nulle dans le plan (bb'), c'est à dire pour que l'on ait un ventre de tension dans le plan (bb'), donc un minimum dans le plan de la sonde. On a alors $X = (2\,n + 1) \frac{\lambda_g}{4}$. Puis on introduit le bâtonnet, et l'admittance mesurée sera donc celle du bâtonnet seul.

Pour mesurer cette admittance, deux informations sont nécessaires : d'une part la mesure du déplacement d'un minimum, et d'autre part la mesure du T.O.S.

Lorsque le tube n'est pas introduit dans le guide, on détermine un minimum pour une position l_o de la sonde, puis lorsque l'on introduit le bâtonnet, ce minimum est à une position l_1. On obtient ainsi un déplacement $l = l_o - l_1$, et sur l'abaque de SMITH, on place directement le point l/λ_g.

La mesure du taux d'onde stationnaire S se fait soit par la méthode du double du minimum lorsque S est supérieur à 2, et l'on a alors

$$[3] \qquad S = \frac{\sqrt{1 + \sin^2 \beta_g \Delta l}}{\sin \beta_g \Delta l} \quad \text{avec} \quad \beta_g = \frac{2\pi}{\lambda_g} \quad \text{et} \quad \Delta l \text{ demi largeur}$$

au double du minimum, soit directement lorsque S est inférieur à 2, et l'on a

$$S = \sqrt{\frac{V_M}{V_m}}$$, la détection étant quadratique.

L'admittance réduite due au produit à étudier est donc mesurée sur l'abaque : $y = g + j\,b = y' - y_o$

$y_o = g_o + j\,b_o$ étant l'admittance du tube vide

$y' = g' + j\,b'$ étant l'admittance du tube plein.

De ces mesures, on peut calculer la permittivité et la conductivité du produit :

$$\varepsilon' = \frac{k\,u}{u^2 + v^2} + 1$$

$$\varepsilon'' = \frac{k\,v}{u^2 + v^2}$$

$$\sigma = \varepsilon_o\,\varepsilon''\,\omega$$

avec $$k = 2\left(\frac{\lambda}{\pi D}\right)^2 + 0{,}5$$

$$u = B + \frac{2\,\lambda_g}{a} \cdot \frac{b}{g^2 + b^2}$$

$$v = \frac{2\,\lambda_g}{a} \cdot \frac{g}{g^2 + b^2}$$

$$B = 0{,}25 + \mathrm{Log}\,\frac{4\,a}{\pi\,D} - 2 + 2\sum_{n=2}^{\infty}\left(\frac{1}{\sqrt{n^2 - \left(\frac{2\,a}{\lambda}\right)^2}} - \frac{1}{n}\right)$$

λ étant la longueur d'onde dans le vide

D le diamètre du bâtonnet

et "a" la longueur intérieure du grand côté du guide.

Les mesures sur le $CH_3\,P\,O\,F_2$ ont été faites à deux fréquences différentes, l'une dans la bande S, et l'autre dans la bande X.

Dans la bande S, la fréquence était de 3,278 GHz, et les mesures ont donné :

$\varepsilon' = 28{,}4$ $\qquad$ $\varepsilon'' = 4{,}43$

$\sigma = 0{,}807$ mho/m $\qquad$ $\rho = 124\ \Omega \times$ cm

Dans la bande X, la fréquence était de 6,791 GHz, et l'on obtient :

$\varepsilon' = 15{,}4$ $\qquad$ $\varepsilon'' = 0{,}095$

$\sigma = 0{,}036$ mho/m $\qquad$ $\rho = 2780\ \Omega \times$ cm

D'autre part, dans la bande visible, la constante diélectrique $\varepsilon' = n^2$, n étant l'indice de réfractoon qui vaut ici n = 1,322 ;

d'où $\varepsilon' = 1{,}747$

De ces mesures de la constante diélectrique à différentes fréquences, on en déduit la valeur du moment dipolaire permanent μ . En admettant l'hypothèse de la formule de Clausius Mossotti[4] , la polarisation molaire est :

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4 \pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 kT} \right)$$

où M est la masse moléculaire

d la masse spécifique

N le nombre d'Avogadro

et α la polarisabilité.

Aux basses fréquences, la polarisation induite et la polarisation due au dipôle permanent interviennent :

$$P_m = \frac{\varepsilon'_{BF} - 1}{\varepsilon'_{BF} + 2} \frac{M}{d} = \frac{4 \pi N}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

avec $\varepsilon'_{BF} = 28,4$

$M = 100$

$d = 1$

Aux très hautes fréquences (gamme du visible), la polarisation électronique est la seule qui subsiste :

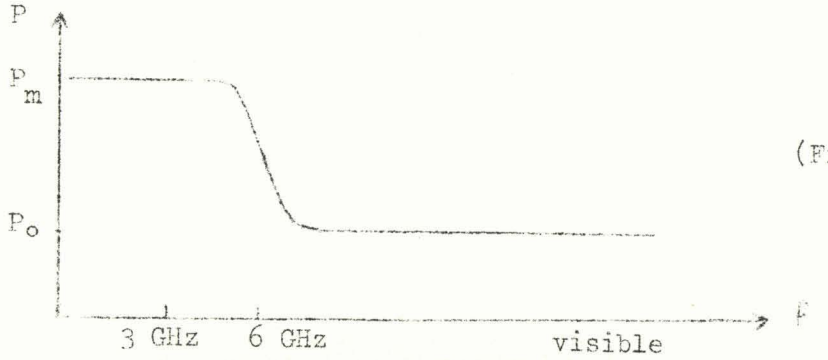
$$P_o = \frac{\varepsilon'_{HF} - 1}{\varepsilon'_{HF} + 2} \frac{M}{d} = \frac{4 \pi N}{3} \alpha$$

avec $\varepsilon'_{HF} = 1,747$

Ainsi le moment dipolaire est :

$$\mu = \sqrt{\frac{9 k T}{4 \pi N} (P_m - P_o)}$$

et la valeur numérique trouvée $\mu = 1,88$ Debyes.



(Fig. 2)

II - Détermination du moment dipolaire par les moments de liaison

Dans une liaison entre deux atomes A et B, le doublet électronique de liaison est attiré préférentiellement par l'atome le plus électronégatif. Le moment dipolaire de liaison qui apparait est donc colinéaire à l'axe joignant les noyaux des deux atomes, et est d'autant plus grand que la différence d'électronégativité des atomes A et B est plus marquée [5].

Le moment dipolaire total de la molécule est obtenu en faisant la somme vectorielle des moments de liaison.

PAULING a défini le taux de liaison ionique dans une liaison covalente entre deux atomes A et B, comme le rapport entre le moment de liaison réel m et la quantité el (l étant la distance entre les deux noyaux).

SMYTH a montré empiriquement que ce rapport était :

$$\frac{m}{e\,l} \sim 0{,}16\,(x_A - x_B) + 0{,}035\,(x_A - x_B)^2$$

x_A et x_B étant les électronégativités des atomes A et B.

Les distances intératomiques ont été calculées à l'aide de la théorie de SCHOMAKER et STEVENSON [6], d'après laquelle la distance entre deux noyaux est :

$$D_{(A-B)} = r_A + r_B - C\,|x_A - x_B|$$

r_A et r_B étant les rayons de covalence
C étant le coefficient de SCHOMAKER - STEVENSON

Les angles de valence ont été déterminés par la théorie statistique de DAUDEL [7], et les résultats obtenus sont les suivants :

Distances :	C - H = 1,05 Å	P - O = 1,42 Å
	C - P = 1,87 Å	P - F = 1,56 Å
Angles :	$\widehat{HCH}$ = 110°	$\widehat{FPF}$ = 102°
	$\widehat{CPO}$ = 110°	$\widehat{FPO}$ = 116°

Moments de liaison : $m_{\overrightarrow{CH}} = 0,40$ D $\qquad m_{\overrightarrow{FP}} = 3,76$ D

$m_{\overrightarrow{CP}} = 1,06$ D $\qquad m_{\overrightarrow{OP}} = 2,7$ D

Ainsi le moment dipolaire total de la molécule est alors :

$\mu = 2,45$ Debyes.

Cette valeur ainsi calculée est assez différente de celle calculée à partir de la relation de CLAUSIUS-MOSSOTTI, mais il faut remarquer que les deux méthodes sont approximatives, et qu'en général le moment dipolaire calculé par la méthode des moments de liaison est toujours plus grand que sa valeur réelle [5] .

- IV -

ETUDE DES VIBRATIONS

I - Symétrie de la molécule

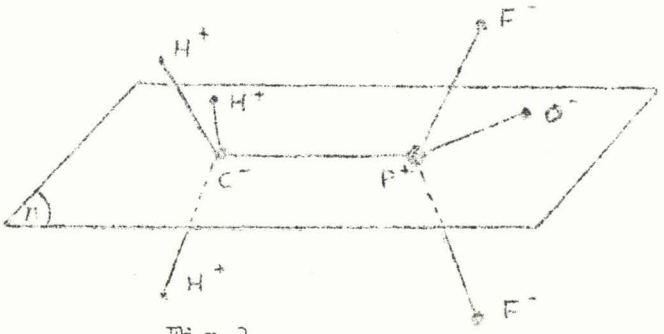


Fig 3.

Il nous semble que l'hypothèse d'un plan de symétrie soit valable car si l'on trace un plan (π) passant par les noyaux des atomes de carbone, phosphore et oxygène, les deux atomes de fluor sont symétriques l'un de l'autre par rapport à ce plan, puisqu'ils subissent les mêmes intéractions de la part des atomes environnant.

Les répartitions électroniques des atomes de carbone, phosphore, oxygène, et des deux fluor vont donc être symétriques par rapport au plan (π). Les délocalisations des doublets de liaison entrainent une répartition globale de charges électroniques négatives pour les fluor, l'oxygène et le carbone, et positive pour les fluor, l'oxygène et le carbone, et positive pour le phosphore. Ainsi le potentiel créé en tout point de l'espace au voisinage du carbone passera par un minimum pour chaque point du plan (π) par rapport aux points extérieurs, et l'un des noyaux d'hydrogène tendra donc à se placer dans ce plan. Les deux autres atomes d'hydrogène seront symétriques l'un de l'autre par rapport au plan (π).

Nous pouvons donc admettre que le plan (π) est un plan de symétrie de la molécule, et il est le seul élément de symétrie possible. Ainsi le vecteur moment dipolaire sera placé dans ce plan.

.../...

II - Spectre de vibrations.

Le spectre de vibrations obtenu en infrarouge est très voisin de celui de CH_3 P O Cl_2 [8].

On trouve ainsi pour CH_3 P O F_2 dans la gamme allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}, les raies suivantes :

un doublet à 2980 cm^{-1} et 2900 cm^{-1}
une raie faible à 1415 cm^{-1}
deux raies fortement absorbantes à 1335 cm^{-1} et 1310 cm^{-1}
une bande large et intense à 935 cm^{-1}
un doublet à 880 cm^{-1} et 855 cm^{-1}
une bande d'absorption à 472 cm^{-1}
et un doublet à 416 cm^{-1} et 408 cm^{-1}

III Etats de vibrations.

Une molécule non linéaire formée de P atomes, possède (3 P - 6) degrés de liberté de vibration.

Dans le cas de CH_3 P O F_2, la molécule a donc 18 possibilités de vibrations normales. Ces vibrations normales sont orthogonales entre elles, et un mouvement de vibration possible du système est représentable par une superposition des vibrations normales.

L'énergie des états de vibrations harmoniques est :

$$E_i = h\,\nu_i\,(v_i + \frac{g_i}{2})$$

ν_i étant la fréquence de la vibration normale i

$(i = 1, 2, 3, \ldots, 18)$

v_i étant le nombre quantique de vibration

$(v_i = 0, 1, 2, \ldots \infty)$

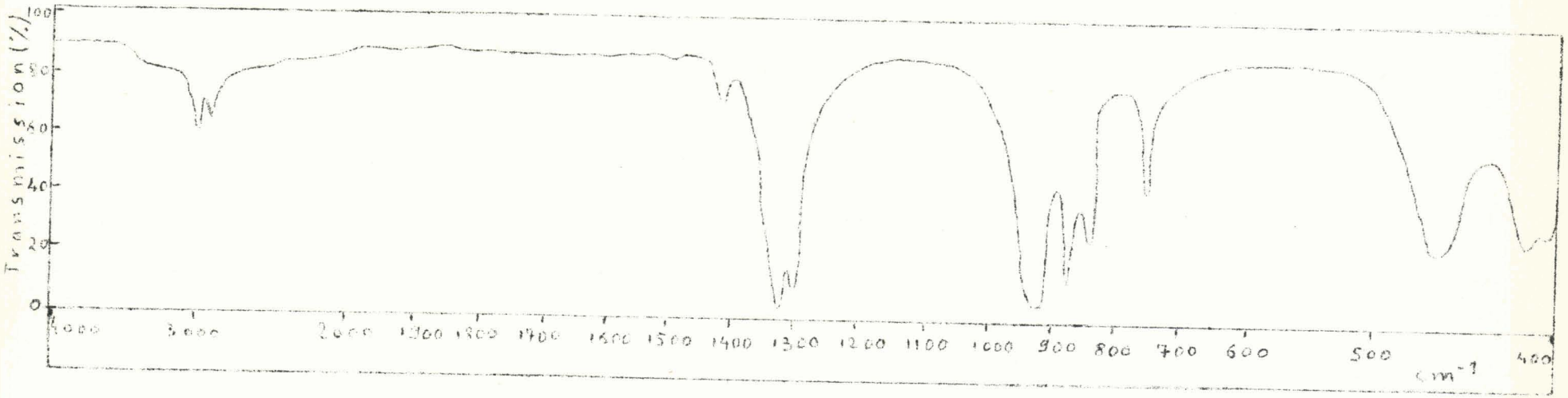
g_i étant le degré de dégénérescence de la vibration i.

$(g_i = 1, 2, \text{ ou } 3)$.

Les différents états de vibrations normales sont donc :

ν_1 : $(v_1, 0, 0, \ldots, 0)$
ν_2 : $(0, v_2, 0, \ldots, 0)$
ν_3 : $(0, 0, v_3, \ldots, 0)$
$\vdots$
ν_{18} : $(0, 0, 0, \ldots, v_{18})$

.../...


Transmission (%)
100
80
60
40
20
0
4000
3000
2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
cm⁻¹

(Fig. 4)

- V -

ETUDE DU SPECTRE DE ROTATION

I - Spectromètres [9]

Les spectromètres utilisés dans nos expériences ont été de deux types. Le premier était un spectromètre vidéo utilisé en haute fréquence dans la gamme 66 GHz à 73 GHz ; le second était un spectromètre Stark beaucoup plus sensible en basse fréquence dans les gammes 15 GHz à 21 GHz, 22 GHz à 25 GHz et 28,5 GHz à 36 GHz.

1°) Spectromètre vidéo (fig 5)

C'est un spectromètre de type classique. L'onde électromagnétique haute fréquence est produite par un klystron dont la tension réflecteur est modulée par une tension en dent de scie à la fréquence de 50 Hz pour permettre le balayage en fréquence sur une bande de quelques dizaines de MHz autour de la fréquence HF.

Un coupleur directif permet de prélever une fraction de l'énergie pour mesurer la fréquence émise par la source à l'aide d'un ondemètre à absorption suivi d'un détecteur.

L'onde électromagnétique se propage dans une cellule constituée par un guide d'onde de type RG 53 U , de 8 mètres de long, et dont l'intérieur est nickelé. Cette cellule, fermée aux deux extrémités par des fenêtres de mica de 0,03 mm d'épaisseur, est étanche et contient le gaz à étudier sous une pression de l'ordre de 0,05 mm de Hg, à la température ordinaire.

A la sortie de la cellule est placé un détecteur équipé d'un cristal 1 N 26 ou 1 N 53 suivant la gamme de fréquences utilisée, et qui détecte le signal pour l'envoyer sur un ampli de basse fréquence de gain 10.000 environ. Ce signal amplifié est ensuite observé sur un oscilloscope.

.../...

En général le bruit de l'installation est important. On limite la puissance émise pour ne faire intervenir, ni le bruit du klystron, ni surtout le bruit de scintillation du au cristal.

2°) Spectromètre Stark de Hughes et Wilson (fig. 6)

Le spectromètre utilisé est à modulation Stark 100 kHz sinusoïdale [10]. Il est constitué par une cellule de 2 mètres de long à l'intérieur de laquelle est placée une électrode Stark isolée par des supports de téflon, et portée à un potentiel de plusieurs centaines de volts.

Le signal détécté est envoyé sur un amplificateur 100 khz suivi d'un détecteur de phase avant d'etre observé à l'oscilloscope.

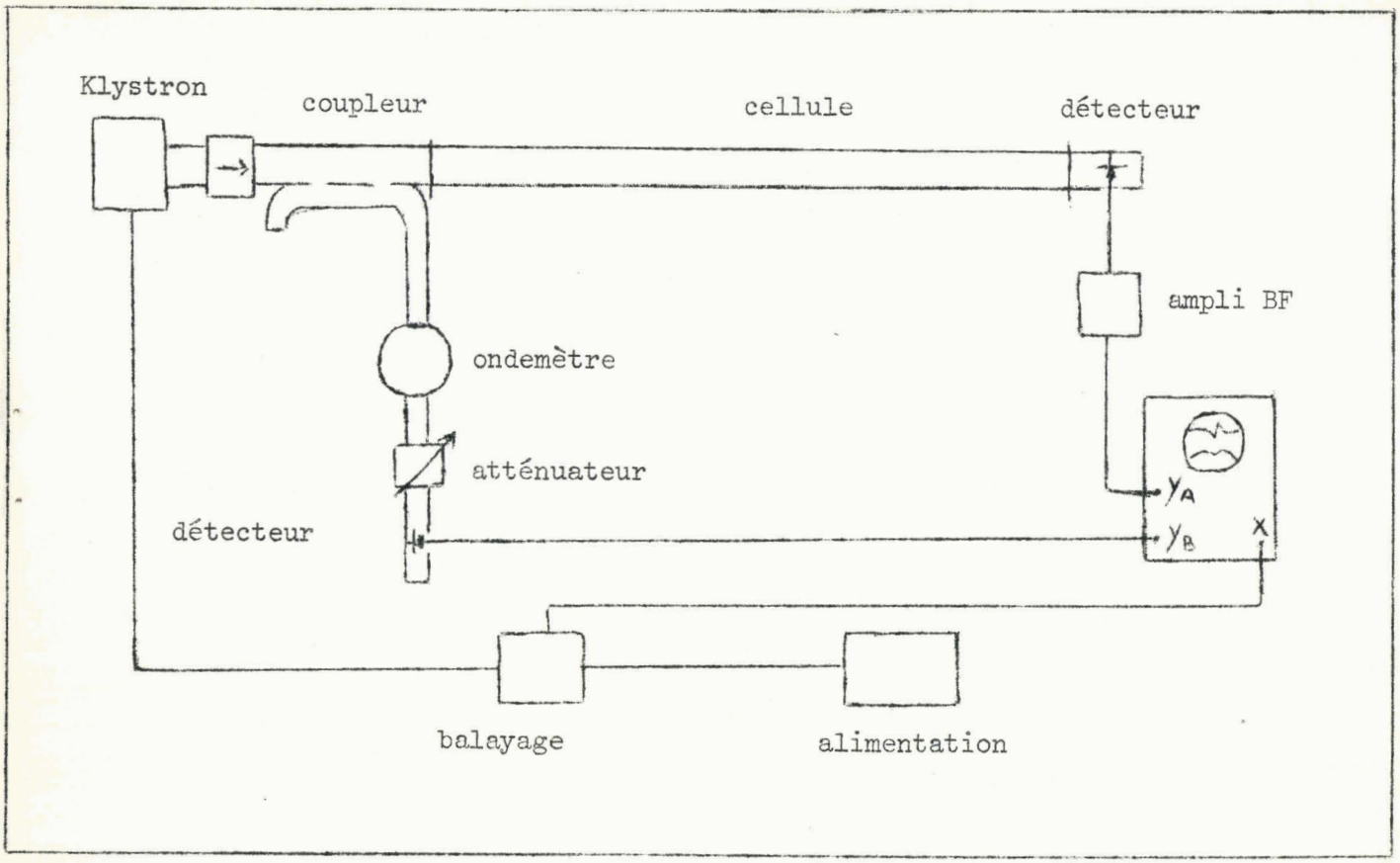
On balaye le réflecteur très lentement à une vitesse de l'ordre de 40 MHz/s pour diminuer la durée du signal, donc la bande passante de l'amplificateur. Le bruit est faible et la sensibilité est environ 100 fois meilleure qu'en vidéo.

Le champ Stark appliqué permet de lever partiellement ou totalement la dégénerescence des niveaux d'énergie J, qui dépend alors de l'orientation du vecteur moment cinétique total de la molécule par rapport à la direction du champ électrique. La mécanique quantique permet de montrer que le moment cinétique peut prendre (2 J + 1) orientations possibles caractérisées chacune par un nombre quantique M. Pour les molécules du type toupie asymétrique, les niveaux + M et - M ayant la même énergie, on observera donc, compte tenu de la règle de sélection $\Delta M = 0$, pour chaque raie d'absorption due à une transition :

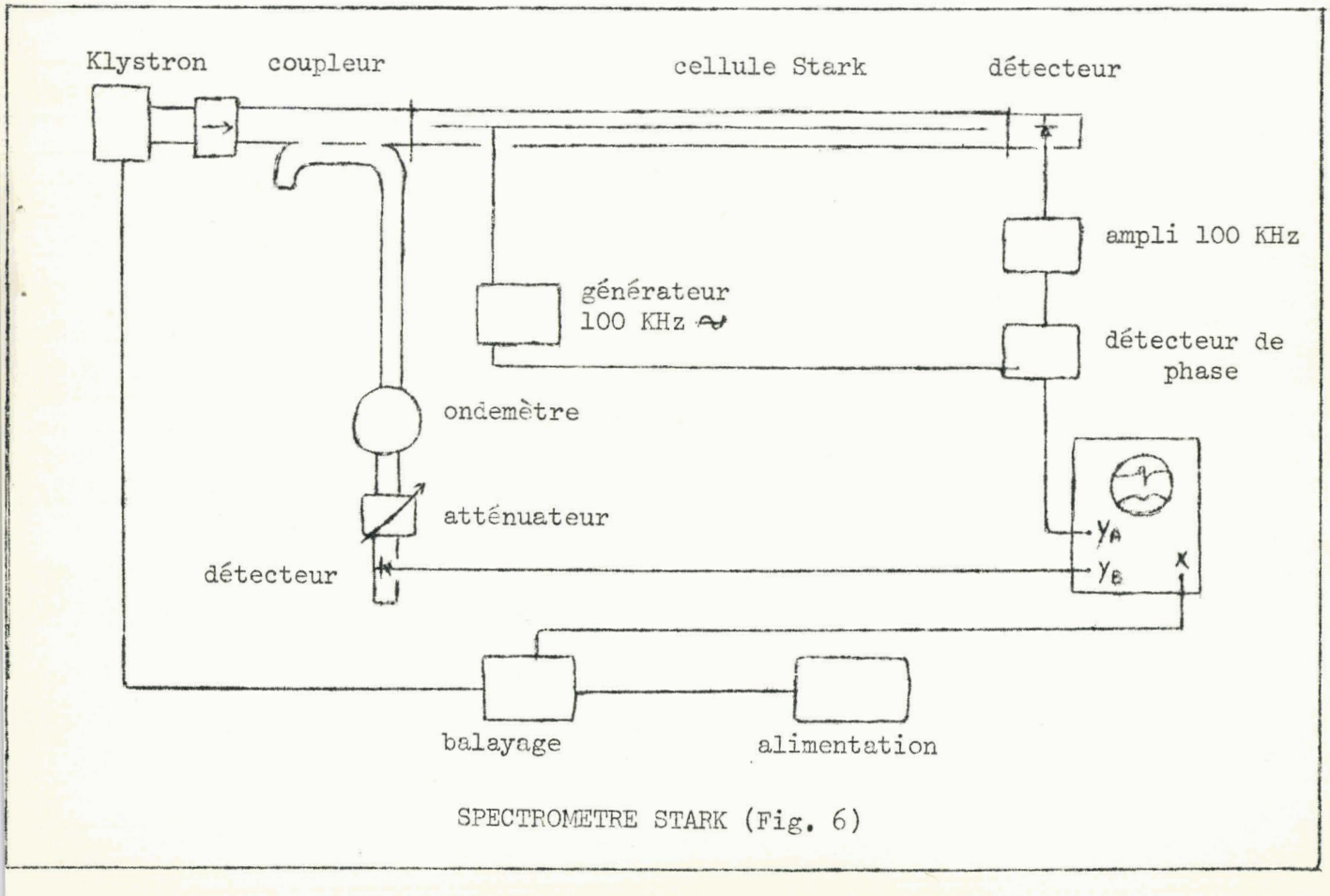
$J_{K_{-1}, K_1} \rightarrow J'_{K'_{-1}, K'_1}$ une raie principale et (J + 1) composantes Stark en opposition de phase avec la raie. En modulation sinusoïdale, les composantes Stark sont difficiles à voir, et sont le plus souvent non résolues.

Le 100 kHz Stark sinusoïdal a une sensibilité très grande, mais la résolution est assez faible, et les raies obtenues sont en général très larges. Pour obtenir une meilleure résolution, il faudrait utiliser une modulation Stark carrée et dont la fréquence serait aussi basse que possible.

.../...



SPECTROMETRE VIDEO (Fig. 5)



SPECTROMETRE STARK (Fig. 6)

II - Allure générale du spectre.

Une étude théorique faite à partir d'une structure approximative de CH_3 P O F_2 avait donnée pour les constantes de rotation de la molécule considérée comme rigide :

A_o = 4,14 GHz

B_o = 4,12 GHz

C_o = 3,91 GHz

On en déduisait un spectre d'absorption calculé sur la gamme 15 GHz à 70 GHz, et dont les raies étaient réparties en paquets distants l'un de l'autre d'environ 8 GHz. Ces paquets s'étalaient sur 2 GHz environ dans les basses fréquences puis l'étalement augmentait et atteignait 5 GHz environ en haute fréquence.

Le premier paquet correspondant aux transitions J = 1 → 2 se plaçait entre 16 GHz et 17 GHz, puis pour les ensembles suivants, on obtenait :

transitions	J = 2 → 3	entre	23,7 GHz et 25,5 GHz
"	J = 3 → 4	"	31,5 GHz et 34,2 GHz
"	J = 4 → 5	"	39,1 GHz et 42,7 GHz
"	J = 5 → 6	"	47,3 GHz et 51,6 GHz
"	J = 6 → 7	"	55,1 GHz et 59,9 GHz
"	J = 7 → 8	"	62,9 GHz et 68,6 GHz

Expérimentalement, nous avons trouvé deux ensembles de raies, l'un situé autour de 34 GHz, et l'autre entre 67 et 68 GHz. Ces paquets sont placés dans les zones calculées mais sont beaucoup plus resserés que ceux déterminés à partir des paramètres approchés.

Ainsi, l'ensemble à 34 GHz comprend 24 raies entre 33,320 GHz et 34,580 GHz. Ce paquet a été vu en Stark, et aucune autre raie n'a été observée sur la gamme du 8 mm comprise entre 28,5 GHz et 36,5 GHz.

Le second paquet à 67 GHz comprend 9 raies d'intensités très faibles, mais celles-ci ont été observées en vidéo, et compte tenu de la faible sensibilité de l'installation utilisée, on peut raisonnablement admettre qu'il doit exister des raies non détectées.

.../...

D'autres ensembles de raies devraient se placer respectivement vers 42,3 GHz. 50,6 GHz et 59 GHz mais toutes ces gammes de fréquences ne sont accessibles qu'en utilisant les harmoniques des fréquences émises par les klystrons actuellement au laboratoire, et la recherche de raies dans ces bandes n'a pas été faite.

III - Mesure des raies d'absorption

La mesure de la fréquence des raies vues en Stark à 34 GHz ont été faites simplement à l'aide de l'ondemètre étalonné, et la précision est assez faible, de l'ordre de 10 MHz. Le rapport signal sur bruit $\frac{S}{B}$ des raies observées est assez grand, et l'on a obtenu les résultats suivants :

f (GHz)	$\frac{S}{B}$	f (GHz)	$\frac{S}{B}$
33,325	15	33,875	12
33,375	18	33,900	20
33,425	21	33,950	13
33,475	18	33,970	16
33,500	22	34,075	14
33,540	13	34,175	14
33,600	17	34,200	30
33,650	31	34,240	19
33,700	14	34,275	17
33,740	12	34,425	21
33,750	17	34,480	20
33,850	15	34,575	11

.../...

D'autre part, les fréquences des 9 raies observées en vidéo ont été mesurées de façon précise grâce à un étalon de fréquences [11] dont un harmonique de rang élevé bat avec la fréquence de la source HF pour produire une fréquence intermédiaire que l'on envoie sur un récepteur. Le signal de sortie est appliqué à l'oscilloscope, et le marqueur obtenu est alors superposé au signal de la raie.

La précision de ces mesures est d'autant moins bonne que les raies sont faibles (de l'ordre de quelques 10^{-6} pour la plupart de ces transitions).

$f_{(MHz)}$	$\frac{S}{B}$
67349,3	2,5
67354,1	1,5
67369,8	2,5
67375,4	1,5
67387,6	2,5
67406,0	1,5
67420,9	1,5
67491,8	.2
67739,3	2

V - Etude théorique.

L'interprétation du spectre de rotation de la molécule sera faite dans l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire en considèrant la molécule comme rigide. La molécule sera supposée dans son état de vibration fondamental, et dans son état électronique fondamental.

.../...

L'énergie de rotation d'une molécule qui, dans le cas le plus général a ses 3 moments d'inertie principaux I_x , I_y , I_z différents, peut se mettre sous la forme :

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{P_x^{\,2}}{I_x} + \frac{P_y^{\,2}}{I_y} + \frac{P_z^{\,2}}{I_z} \right)$$

où P_x , P_y , P_z sont les composantes du moment cinétique dans le trièdre lié à la molécule [o] . Or comme le moment cinétique total est une constante du mouvement, ses projections P_X , P_Y , P_Z sur un trièdre fixe sont aussi des constantes, en mécanique classique.

En mécanique quantique, on considère H, P^2 , P_x , P_y , P_z , P_X , P_Y , P_Z comme des opérateurs, et la détermination des niveaux d'énergie du rotateur se ramène au calcul des valeurs propres de H. Les valeurs propres de P^2 , P_Z et P_z sont respectivement $J\,(J + 1)\,\hbar^2$, $M\hbar$ et $K\hbar$, avec J, K, M entiers, $- J \leqslant M \leqslant + J$ et $- J \leqslant K \leqslant + J$.

On choisit comme base, celle constituée par les vecteurs propres $| J, K, M >$ communs à P^2 , P_z et P_Z. La matrice $P_z^{\,2}$ est alors diagonale, et les termes non nuls sont :

$$< J, K, M \mid P^2_z \mid J, K, M > \; = K^2 \hbar^2$$

alors que P^2_x et P^2_y comportent des termes diagonaux :

$$< J, K, M \mid P^2_y \mid J, K, M > = < J, K, M \mid P^2_x \mid J, K, M> =$$

$$\frac{\hbar^2}{2} \left[J\,(J + 1) - K^2 \right]$$

et des termes non diagonaux :

$$< J, K, M \mid P^2_y \mid J, K \pm 2, M > = - < J, K, M \mid P_x^{\,2} \mid J, K \pm 2, M >$$

$$= \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \left[J(J + 1) - K(K \pm 1) \right] \left[J(J + 1) - (K \pm 1)\,(K \pm 2) \right] \right\}^{1/2}$$

On prend pour axes G_x , G_y , G_z liés à la molécule des axes principaux d'inertie GA, GB, GC de telle façon que l'on ait toujours $I_A < I_B < I_C$. On appelle constantes de rotation les grandeurs

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_A} \qquad B = \frac{h}{8\pi^2 I_B} \qquad C = \frac{h}{8\pi^2 I_C}$$

qui ont la dimension d'une fréquence, et l'on obtient finalement pour la matrice énergie :

$$|E| = h \left\{ \frac{A+C}{2} J(J+1) \, |I| + \frac{A-C}{2} \, |E(\kappa)| \right\}$$

$|I|$ étant la matrice unité

et $|E(\kappa)|$ est une matrice dont les seuls éléments non nuls sont :

$$< J, K, M \mid E(\kappa) \mid J, K, M > = \kappa K^2$$

$$< J, K, M \mid E(\kappa) \mid J, K \pm 2, M > = \frac{1}{2} \left\{ \left[J(J+1) - K(K \pm 1) \right] \left[J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2) \right] \right\}^{1/2}$$

κ étant le paramètre d'asymétrie de Ray : $\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$

La valeur de l'énergie du niveau correspondant peut s'exprimer en MHz par la relation :

$$\nu = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E_\tau^{(J)}(\kappa)$$

$E_\tau^{(J)}(\kappa)$ étant la valeur propre de la matrice $|E^J(\kappa)|$ pour le niveau considéré.

Une raie d'absorption sera donc due à la transition entre deux niveaux d'énergie, mais toutes les transitions ne sont pas permises, car il faut tenir compte des règles de sélection.

Régles de sélection

Lors d'une transition d'un niveau d'énergie à un autre, le nombre quantique J ne peut varier que de 0 ou $\pm$ 1.

On introduit les nombres K_{-1} et K_1 qui sont les valeurs de K respectivement pour la toupie symétrique allongée et la toupie symétrique aplatie. D'après la notation de MULLIKEN [12] on désignera donc un niveau d'énergie par J_{K_{-1}, K_1}

On a alors les relations

$$\tau = K_{-1} - K_1$$

et $\quad K_{-1} + K_1 = J \qquad$ si $J + \tau$ pair

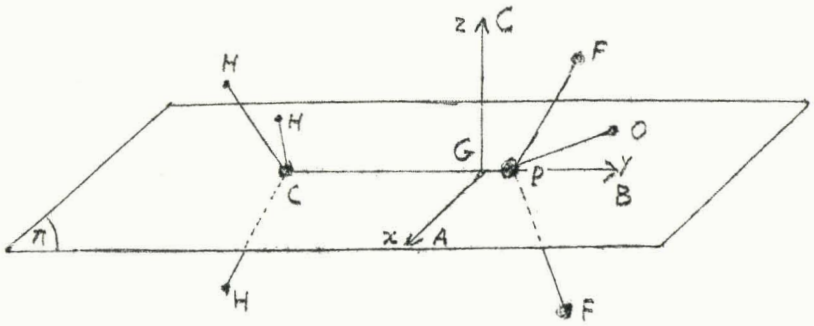
$\quad K_{-1} + K_1 = J + 1 \qquad$ si $J + \tau$ impair

Le vecteur moment dipolaire $\vec{\mu}$ étant dans le plan (π)(fig. 7) les composantes μ_A et μ_B vont intervenir, et seuls les éléments de matrice :

$$< J_{K_{-1}, K_1}, M \mid \mu_A \mid J'_{K'_{-1}, K'_1}, M' >$$

$$< J_{K_{-1}, K_1}, M \mid \mu_B \mid J'_{K'_{-1}, K'_1}, M' >$$

non nuls conduiront à des transitions.



(Figure 7)

En utilisant les notations de KING, HAINER et CROSS (K_{-1} et K_1 pairs = e ; K_{-1} et K_1 impairs = O), on en déduit que les seules transitions permises sont :

$$\left.\begin{array}{l} ee \leftrightarrow eo \\ \\ oo \leftrightarrow oe \end{array}\right\} \text{pour la composante } \mu_A \text{ avec } \begin{array}{l} \Delta K_{-1} = 0, \pm 2, \ldots \\ \Delta K_1 = \pm 1, \pm 3, \ldots \end{array}$$

$$\text{et} \left.\begin{array}{l} ee \leftrightarrow oo \\ \\ eo \leftrightarrow oe \end{array}\right\} \text{pour la composante } \mu_B \text{ avec } \begin{array}{l} \Delta K_{-1} = \pm 1, \pm 3, \ldots \\ \Delta K_1 = \pm 1, \pm 3, \ldots \end{array}$$

Une transition de la branche R par exemple ($\Delta J = +1$) sera donc caractérisée par deux niveaux $\left[J_\tau \ , (J+1)_{\tau'} \right]$

$$\nu_1 = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E_\tau^{(J)}(\kappa)$$

$$\nu_2 = \frac{A+C}{2} (J+1)(J+2) + \frac{A-C}{2} E_{\tau'}^{(J+1)}(\kappa)$$

et la fréquence de la transition sera :

$$f = \nu_2 - \nu_1 = (A+C)(J+1) + \frac{A-C}{2} \left[E_{\tau'}^{(J+1)}(\kappa) - E_\tau^{(J)}(\kappa) \right]$$

Or, pour chaque transition les nombres J, τ , τ' sont inconnus et pour toutes les transitions A, C et κ sont inconnus ; il en résulte que le nombre d'équations sera toujours inférieur au nombre d'inconnues.

L'étude théorique nous a montré que les constantes de rotation A et B étaient très proches l'une de l'autre. Nous pouvons donc supposer que la molécule $CH_3 P O F_2$ est du type toupie faiblement **asymétrique** voisine d'une toupie symétrique aplatie, et appliquer les calculs des niveaux d'énergie de la toupie faiblement asymétrique.

.../...

- Toupie faiblement asymétrique

Les niveaux d'énergie J_{K_{-1}, K_1} d'une toupie faiblement asymétrique voisine d'une toupie symétrique aplatie sont donnés par la relation :

$$\nu = \frac{A + B}{2} J(J + 1) + (C - \frac{A + B}{2}) \omega$$

$$\text{avec} \quad \omega = K^2 + c_1 b + c_2 b^2 + \ldots$$

$$b = \frac{A - B}{2C - B - A}$$

et les coefficients c_i étant tabulés dans le TOWNES.

Pour de faibles valeurs du paramètre b, le terme du premier degré en b dans le polynome ω suffit pour déterminer le niveau d'énergie considéré avec une bonne approximation.

Dans le cas de la toupie symétrique aplatie, on a $K_1 = K$, et en général les niveaux ayant la meme valeur de K sont dégénérés sauf ceux pour lesquels $c_1 \neq 0$.

La fréquence d'une transition $J_\tau \rightarrow J'_{\tau'}$ sera donc pour la branche R :

$$f = (A+B)\ (J+1) + (C - \frac{A+B}{2})\ (K'^2 + c'_1 b - K^2 - c_1 b) \qquad (3)$$

et pour la branche Q ($\Delta J = 0$) :

$$f = (C - \frac{A+B}{2})\ (K'^2 + c'_1 b - K^2 - c_1 b)$$

Les calculs entrepris ont permis de montrer que les constantes de rotation étaient voisines de 4,2 GHz, c'est-à-dire que l'on devrait trouver des ensembles de raies tous les 8,4 GHz pour la branche R, puisque dans la formule (3), le second terme est un terme correctif toujours très faible devant le terme (A+B) (J+1). Ainsi chaque paquet de raies serait caractéristique d'une valeur de J donnée.

.../...

Ainsi entre les deux paquets trouvés expérimentalement, l'un à 34 GHz et l'autre à 67,5 GHz, on devrait observer trois ensembles respectivement à 42,4 GHz - 50,8 GHz et 59,2 GHz. Puis en basse fréquence devrait se placer deux paquets à 25,6 GHz et à 17,4 GHz.

- VI -

C O N C L U S I O N

La justification des constantes de rotation trouvées, et l'hypothèse de la toupie faiblement asymétrique seraient solidement étayées si l'on arrivait à trouver les paquets manquants.

Malheureusement des difficultés techniques nous ont empeché de vérifier la présence de ces ensembles.

Le klystron 2K33 utilisé dans la bande K n'oscille que jusqu'à 25 GHz tandis que le klystron EMI ne descend que jusqu'à 26 GHz. Ainsi le paquet de raies devant se trouver vers 25,6 GHz n'a pu être confirmé.

D'autre part, le paquet à 42,4 GHz ne pourra être atteint qu'à l'aide du klystron OKI qui doit arriver au laboratoire.

L'ensemble suivant à 50,8 GHz ne peut pas être obtenu actuellement au laboratoire, sauf en utilisant l'harmonique 3 du klystron Varian.

Enfin, le paquet à 59,2 GHz ne sera atteint qu'à l'aide de l'harmonique 2 du klystron EMI.

Bien que les raies observées à 67,5 GHz avaient un rapport $\frac{S}{B}$ faible, et que l'intensité des paquets doit diminuer au fur et à mesure que J diminue, on peut espérer observer des raies vers 59,2 GHz car la sensibilité du spectromètre vidéo utilisé passe par un maximum vers 50 GHz.

B I B L I O G R A P H I E

[1] C. MONARD et J. QUINCHON - Bulletin de la Société chimique de France - (1961)- 1 - p. 1084

[2] J. LE BOT - Thèse - Paris 1954 - Annales de Physique 1956
LE MONTAGNER - Thèse - Paris 1957 - Annales de Physique 1960.

[3] Cours d'Hyperfréquences de Monsieur le Professeur LEBRUN.

[4] J. BARRIOL - Les Moments Dipolaires - (Gauthier Villars).

[5] J. GILBERT - Chimie Physique I - (Masson)

[6] L. PAULING - The Nature of the Chemical Bond - (Cornell)

[7] R. DAUDEL - Structure Electronique des Molécules - (Gauthier-Villars)

[8] M. LE SECH et J. QUINCHON - Bulletin de la Société chimique de France - (1961) - 1 - p 735.

[9] Cours d'Hyperfréquences de Monsieur le Professeur WERTHEIMER.

[10] D.E.S. de A. RISBOURG - Lille - Juin 1955.
D.E.S. de C. ABBAR - Lille - Février 1959

[11] Thèse de 3ème cycle - A. BAUER - Lille - Juin 1964

[12] C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW - Microwave Spectroscopy - p. 83

[13] C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW - Microwave Spectroscopy - p. 522.