

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

CENTRE DE 3^e CYCLE D'OPTIQUE

Option Spectroscopie Hertziennne

THÈSE DE 3^e CYCLE

Etude des spectres de rotation
des isotopes deutérés
de la molécule d'acide formique



0300137133

Membres du Jury :	M. WERTHEIMER,	Président
	M. MAES,	Examineur
	M. BELLET,	Examineur
	M. STEENBECKELIERS,	Invité

Présentée à Lille, le 27 Juin 1969

par

Alain DELDALLE

UNIVERSITE DE LILLE

Faculté des Sciences.

Doyens Honoraires.

MM. H. LEFEBVRE - M. PARREAU -

Professeurs Honoraires.

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG.

MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

Doyen.

M. DEFRETIN, Professeur de Biologie et Physiologie animales.

Assesseurs.

MM. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale.
LEBRUN, Professeur d'Electronique, Electrotechnique et Automatique.

Professeurs.

MM. BACCHUS	Mathématiques Appliquées
BEAUFILS	Chimie
BONNEMAN	Chimie
BECART	Physique
BLOCH	Biologie et Physiologie Animales
BONTE	Sciences de la Terre
BOUGHON	Mathématiques Pures
BOUISSET	Biologie et Physiologie Animales
BOURIQUET	Biologie Végétale
CELET	Sciences de la Terre
CONSTANT	Electronique, Electrotechnique et Automatique
CORSIN	Sciences de la Terre
DECUYPER	Mathématiques Pures
DEDECKER	Mathématiques Pures
DEFRETIN	Biologie et Physiologie Animales
DEHORS	Electronique, Electrotechnique et Automatique
DELATTRE	Sciences de la Terre
DELEAU	Sciences de la Terre
DELHAYE	Chimie
DERCOURT	Géologie et Minéralogie
DESCOMBES	Mathématiques Pures
DURCHON	Biologie et Physiologie Animales
FOURET	Physique
GABILLARD	Electronique, Electrotechnique et Automatique
GLACET	Chimie

	GONTIER	Mathématiques Appliquées
	HEIM DE BALSAC	Biologie et Physiologie Animales
	HEUBEL	Chimie
	HOCQUETTE	Biologie Végétale
	LEBRUN	Electronique, Electrotechnique et Automatique
Mlle	LENOBLE	Physique
	LINDER	Biologie Végétale
	LURQUIN	Chimie
	MARTINOT-LAGARDE	Mathématiques Appliquées
Mlle	MARQUET	Mathématiques Pures
	MONTARIOL	Chimie
	MONTREUIL	Chimie
	MORIAMEZ	Physique
	PARREAU	Mathématiques Pures
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques Pures
	PROUVOST	Sciences de la Terre
	SAVARD	Chimie
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Biologie et Physiologie Animales
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques Pures
	TILLIEU	Physique
	TRIDOT	Chimie
	VAILLANT	Mathématiques Pures
	VIDAL	Automatique Théorique et Appliquée
	WATERLOT	Sciences de la Terre
	WERTHEIMER	Physique

Maîtres de Conférences.

MM.	AUBIN	Mathématiques Pures
	BEGHIN	Mécanique des Fluides
	BELLETT	Physique
	BENABOU	Mathématiques Pures
	BILLARD	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques Pures
	CAPURON	Biologie Animale
	CARPEZ	Calcul Numérique
	CHERRUAULT	Mathématiques Pures
	CORTOIS	Physique
	DEVRAINNE	Chimie
Mme	DRAN	Chimie
	GOUDMAND	Chimie
	GUILBAULT	Biologie et Physiologie Animales
	GUILLAUME	Biologie Végétale
	HUARD DE LA MARRE	Mathématiques Appliquées
	JOLY	Biologie et Physiologie Animales
	LABLACHE-COMBIER	Chimie
	LACOSTE	Biologie Végétale
	LANDAIS	Chimie
	LAURENT	Mathématiques

LEHMANN	Mathématiques Pures
Mme LEHMANN	Mathématiques Pures
LOUCHEUX	Chimie
MAES	Physique
MONSIGNY	Chimie Biologique
MONTEL	Physique
PANET	Electronique, Electrotechnique et Automatique
PARSY	Mathématiques Pures
PONSOLLE	Chimie CSU Valenciennes
RACZY	Physique
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Physique
SALMER	Radioélectricité et Electronique
SEGARD	Chimie
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques Pures

=====

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne du Département de Physique de la Faculté des Sciences de Lille sous la bienveillante direction de Monsieur le Professeur BELLET à qui je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude.

J'accorde toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui n'a cessé de s'intéresser à mes travaux et qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le Jury.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent à Monsieur le Professeur MAES qui a accepté de faire partie du Jury.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur STEENBECKELIERS pour l'aide qu'il m'a apporté et qui m'a fait l'honneur d'accepter de se joindre au Jury.

Je remercie Madame WERTHEIMER qui s'est chargée des calculs, avec l'aide du Laboratoire de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille.

Que l'équipe du Laboratoire, dont la collaboration sincère m'a aidé à mener à bien ce travail, soit associée à ces remerciements.

Ceux-ci sont acquis également au Personnel Technique et tout particulièrement à l'atelier d'électronique et à l'atelier de mécanique du Département de Physique.

S O M M A I R E

	Introduction	
I	Techniques utilisées	
	Le spectromètre	2
	Mesures de fréquence	3
	Echantillonneur	4
	Préparation des isotopes	7
II	Spectre de rotation des toupies asymétriques	
	Le rotateur rigide	8
	Règles de sélection. Intensité des raies	10
	Distorsion Centrifuge	11
	Distorsion centrifuge dans le cas de la molécule plane	16
III	Identification du spectre - Méthode de Calcul	
	Molécule D C O O D	19
	Molécules H C O O D et D C O O H	21
	Théorie de Watson	21
IV	Structure de la Molécule	34
V	Annexe Raies non identifiées	38
	Conclusion	42
	Bibliographie	43

I N T R O D U C T I O N

Les récents travaux réalisés au laboratoire de spectroscopie hertzienne de Lille concernant le spectre de rotation de la molécule d'acide formique ont mis en évidence un grand nombre de raies inexplicées [1].

Dans le but de déterminer si un phénomène analogue se produit pour les substitutions isotopiques de la molécule, nous avons étudié les trois substitutions deutérées.

Il est nécessaire de déterminer avec une précision suffisante les paramètres de rotation et de distorsion centrifuge de ces molécules pour l'interprétation complète du spectre, et c'est le but de cette étude.

D'autre part ces résultats permettent de déterminer les positions des atomes d'Hydrogène dans le trièdre principal d'inertie de la molécule, et avec l'aide de travaux antérieurs, de déterminer la structure de cette molécule.

I - TECHNIQUES UTILISEES

Le Spectromètre

Le spectromètre est de type vidéo classique [2] et conforme au schéma de la fig (1). Il se compose :

- d'une source hyperfréquence constituée par un klystron réflex balayé en fréquence à l'aide d'une dent de scie appliquée sur le réflecteur. La fréquence de balayage est de 50 Hz.

La gamme des klystrons disponibles permet pratiquement l'étude de transitions s'étendant de 8 à 80 GHz en fondamental.

- la cellule utilisée a été réalisée en guide rectangulaire RG 52U (guide 3cm) et a une longueur de 20 m., ce qui permet d'obtenir une excellente sensibilité sur la plus grande gamme de fréquence en fondamental [3].

- le détecteur placé en bout de cellule est suivi d'un amplificateur dont la bande passante a été choisie, en fonction de la vitesse de balayage, pour obtenir un optimum du rapport signal sur bruit [3]. Le signal de sortie est appliqué sur les plaques horizontales d'un oscilloscope cathodique qui permet de visualiser le phénomène.

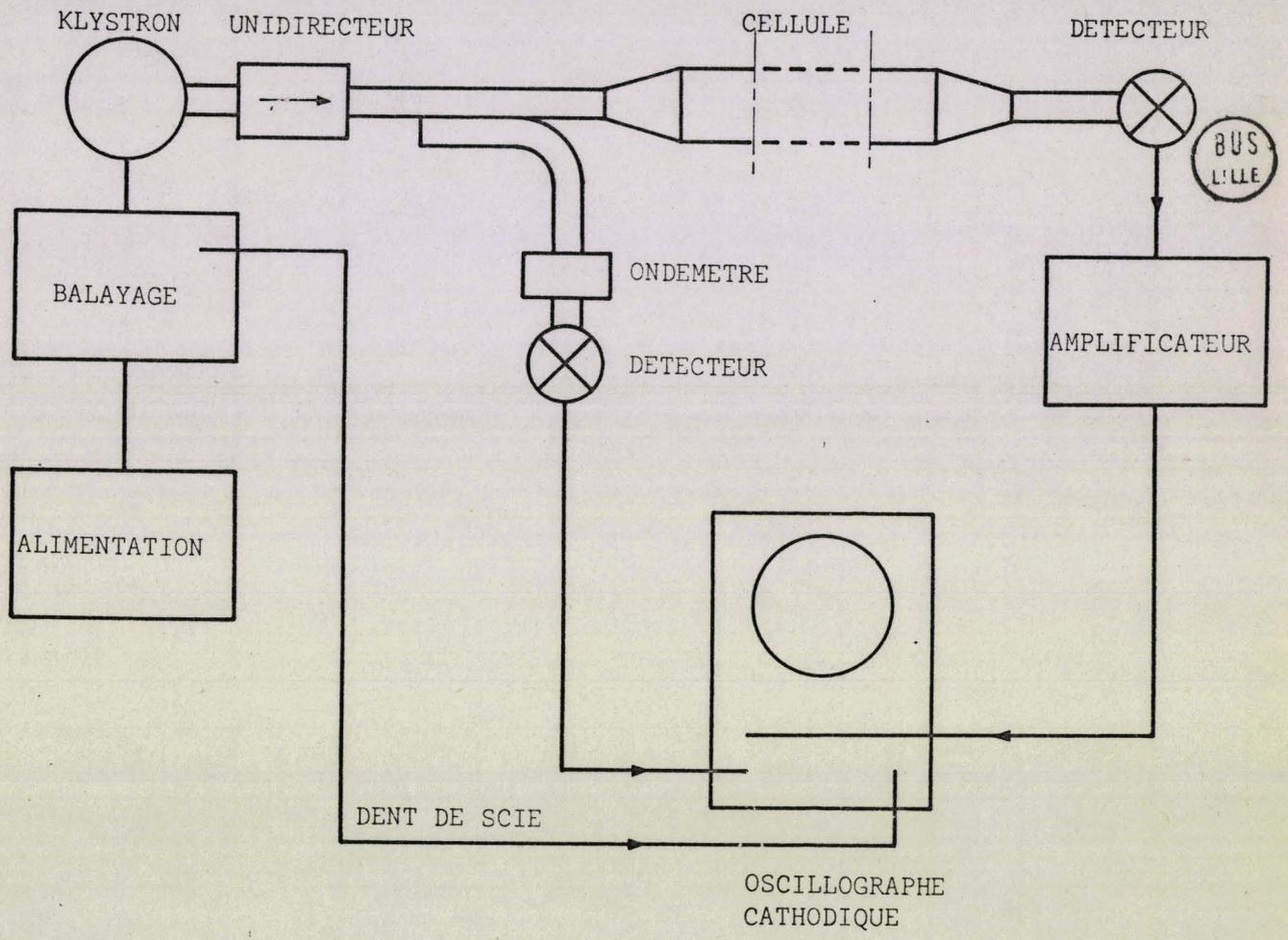


fig.1

- Pour la mesure de transitions à des fréquences plus élevées, l'emploi d'une cellule de 6 m en guide RG 52U (guide 3 cm), de longueur plus courte, est justifié par le peu d'énergie obtenu par multiplication de fréquence, [fig (2)]. Le multiplicateur utilisé, à contact pointe-cristal, est un multiplicateur commercial Philips construit pour produire l'harmonique 2 d'un klystron 4 mm Philips (YK 1010), soit une gamme de fréquences comprises entre 130 et 140 GHz. Il a été utilisé d'autre part pour produire l'harmonique 2 d'un klystron 60 B.T.A c'est à dire des fréquences comprises entre 110 et 130 GHz.

Le choix de ce type de spectromètre est motivé par sa simplicité et sa suffisante sensibilité pour le travail entrepris.

Mesures de fréquences.

Nous avons utilisé deux types de mesure de fréquence :

- l'étalon de la première, fig (3), est réalisé à partir d'un klystron oscillateur (gamme 2-4 GHz, type Férisol) stabilisable point par point, sur une des fréquences définies par $F = n 120 \pm 30$ MHz, à partir d'un quartz étalon 5 MHz.

Un récepteur variable à bande étroite, dont on peut mesurer la fréquence, sert à placer en face de la raie le signal transitoire de

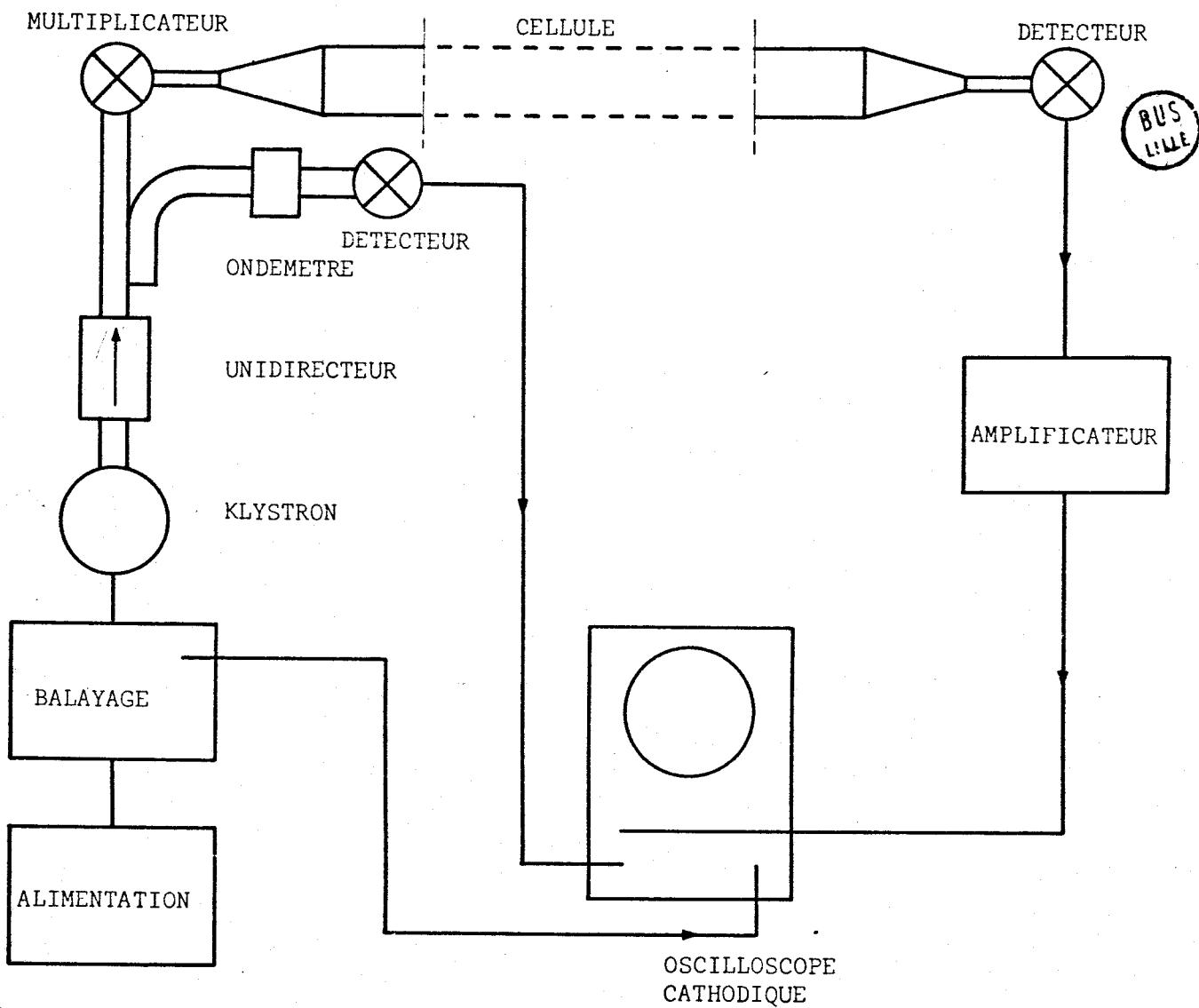


fig.2

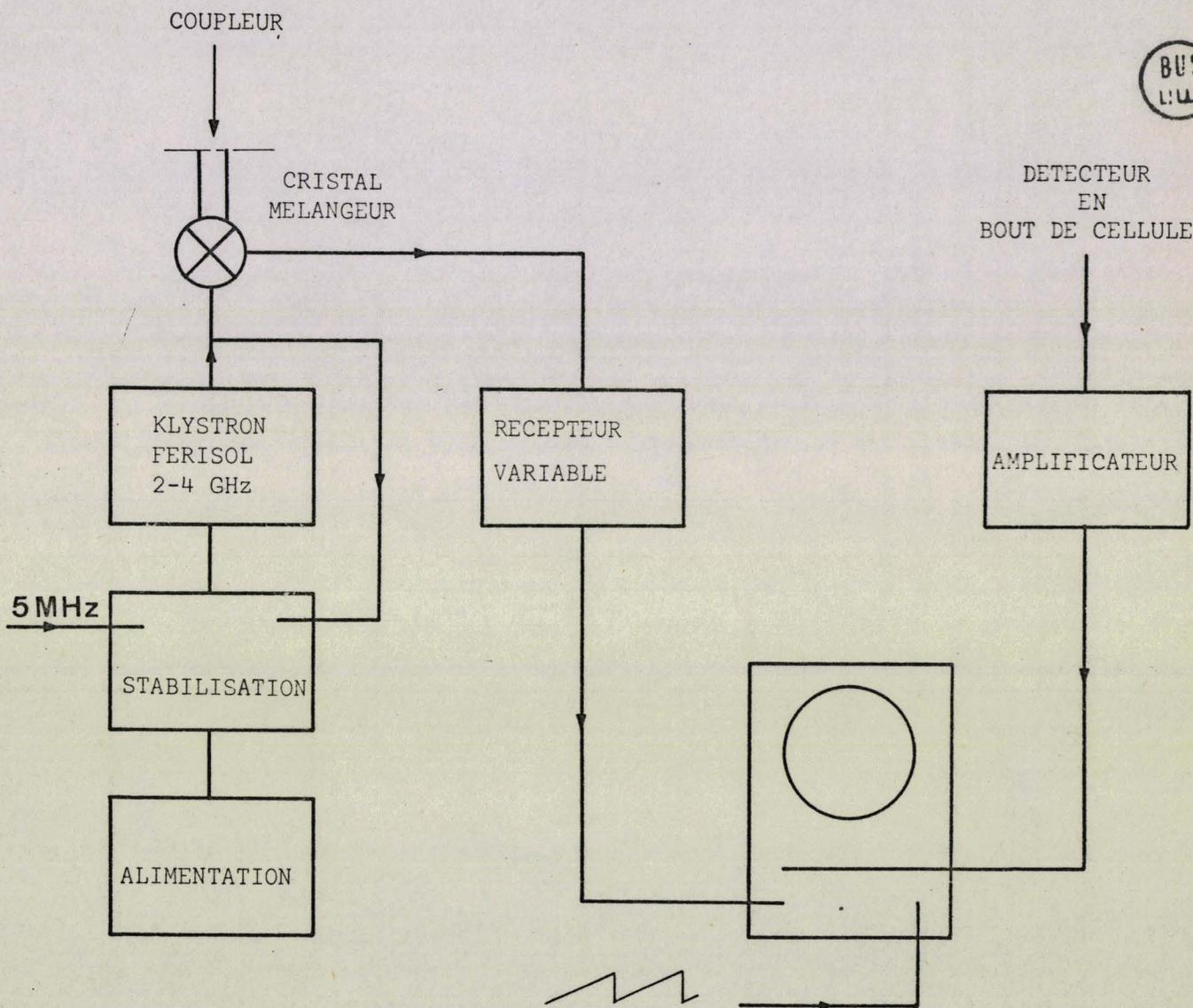


fig. 3

sortie qui correspond au mélange sur un cristal d'un harmonique de l'oscillateur de mesure avec l'onde du klystron générateur. De plus, un signal de fréquence fixe et égale à 120 MHz est mélangé aux précédents, ce qui permet d'obtenir des séries de paires de marqueurs séparées par deux fois la fréquence du récepteur.

La fréquence de référence du second type de ~~mesure~~ est produite par un oscillateur, stabilisable en phase point par point tous les 10 MHz entre 500 et 1000 MHz (Synthétiseur XUC Rhode et Schwarz), auquel on peut mélanger à l'aide d'un générateur externe une onde de fréquence mesurable (compteur) et variable continuellement. Dans ce type de ^e mesure, le récepteur a une fréquence fixe et c'est la fréquence de l'étalon qui varie.

Comme celle-ci est directement affichée cette deuxième méthode est nettement plus rapide que la première puisqu'elle ne nécessite pas la détermination de la fréquence d'accord du récepteur qui est fixe et connue : fig (4).

L'inversion du sens de balayage du klystron permet dans les deux cas d'éliminer les décalages dus aux temps de transit différents des signaux dans chacune des voies (signal de raie et signal marqueur) [2].

Echantillonneur

Une technique d'échantillonnage, qui permet d'extraire un signal

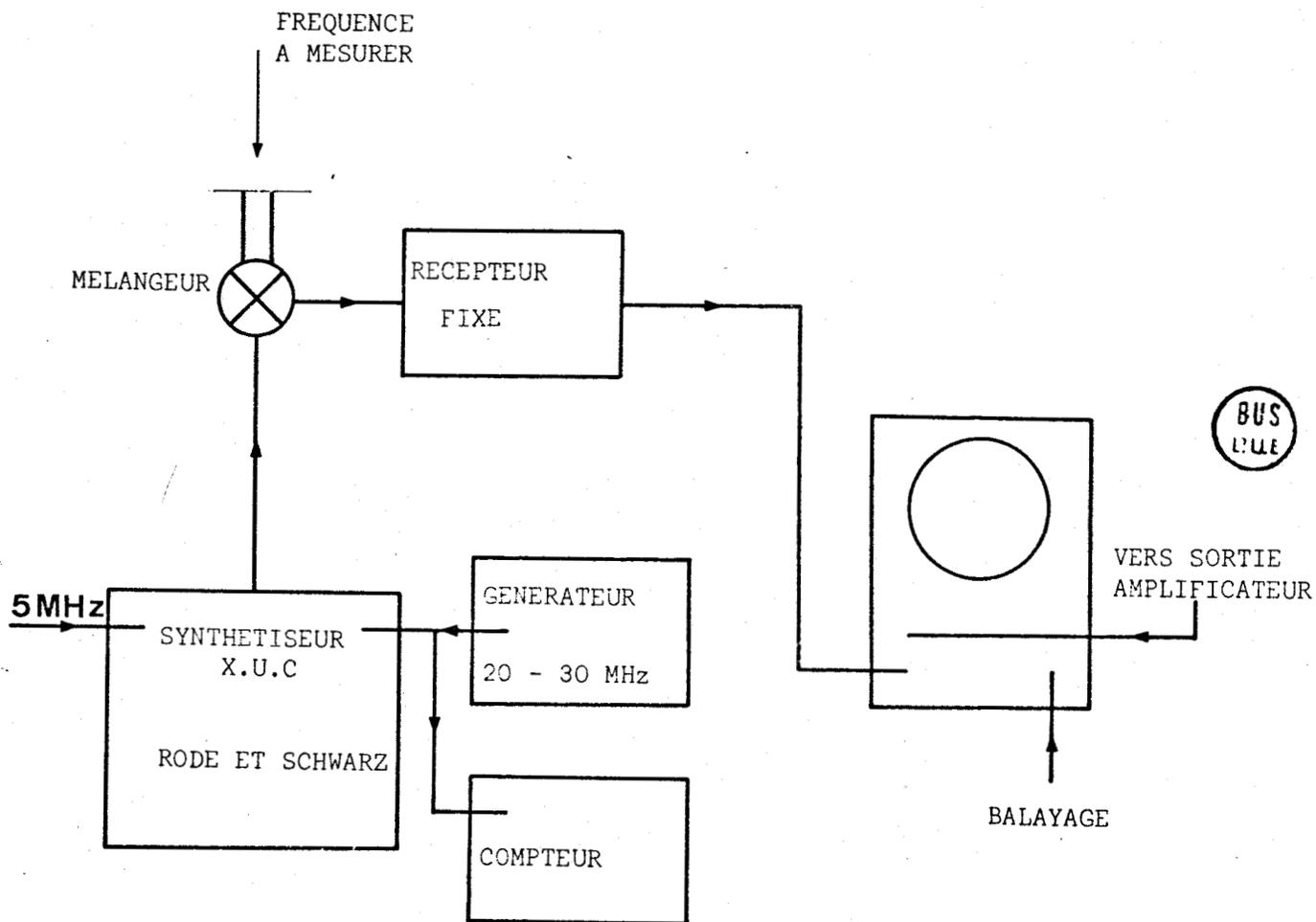


fig.4

périodique du bruit de fond, est utilisée pour la mesure de raies de faible intensité.

L'appareil utilisé (T. D. H. 9 P. A. R.) divise une portion déterminée du signal périodique à étudier en 100 intervalles de temps égaux, intègre séparément chacun de ces échantillons pendant les périodes successives, et stocke les informations ainsi obtenues dans les mémoires correspondantes. Un amplificateur de sortie permet de visualiser sur un oscillographe le signal échantillonné, qu'il est également possible d'enregistrer graphiquement par balayage lent des mémoires. La description de cet appareil est donné fig. (5).

La base de temps de l'appareil fournit des impulsions qui permettent de synchroniser le signal extérieur à analyser, ou bien inversement, cette base de temps peut être déclenchée par un signal extérieur synchronisé avec l'onde à analyser. Elle fournit également une dent de scie qui permet de visualiser le signal de sortie sur un oscillographe, ou de commander une des voies d'un enregistreur XY.

L'échantillonnage s'adapte très bien à la spectroscopie vidéo, puisque le signal de sortie de l'amplificateur est en principe périodique . Mais l'instabilité des klystrons fait qu'il se produit, à chaque période successive, pour une valeur déterminée de

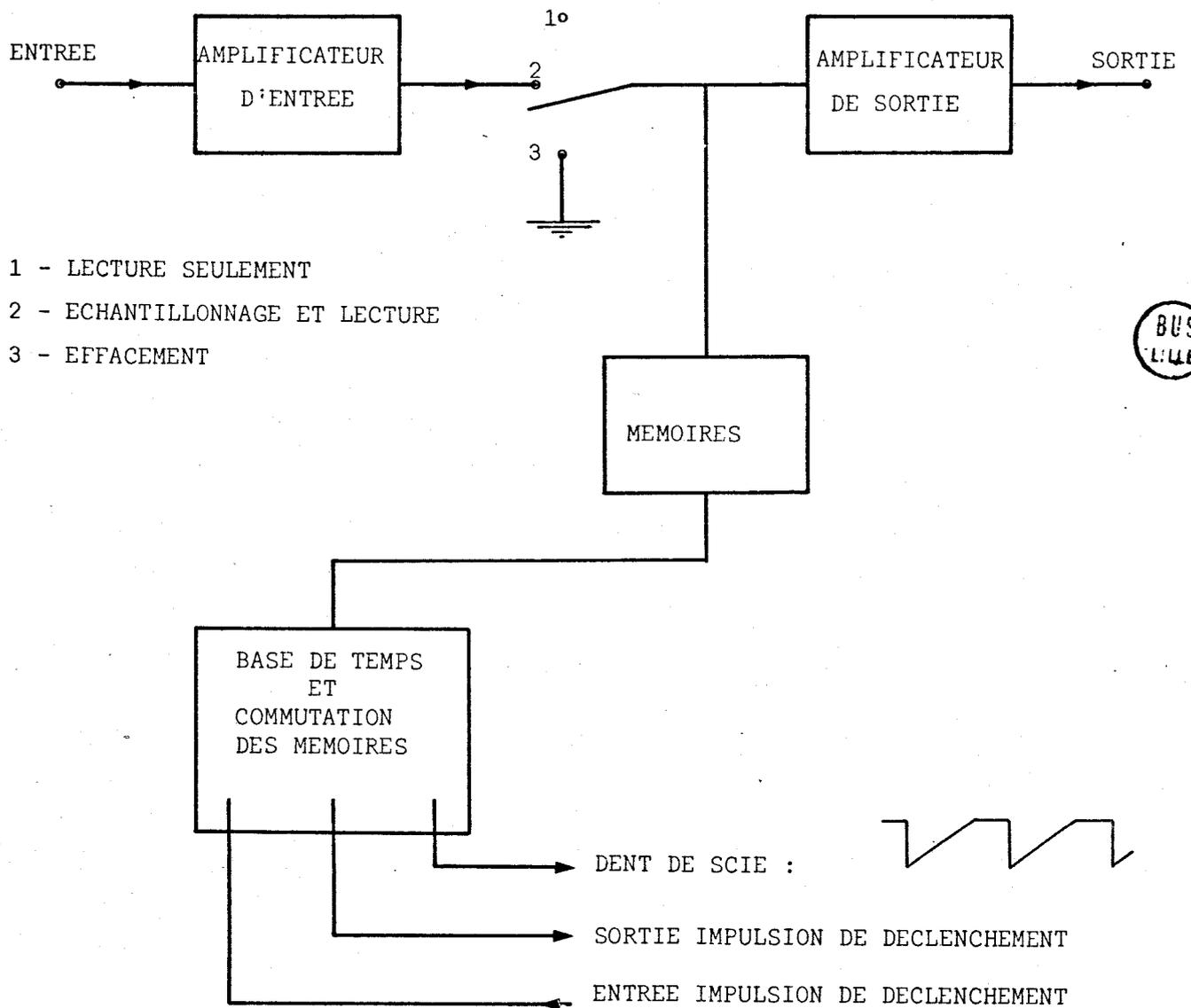


fig. 5

la tension réflecteur, un décalage aléatoire de la fréquence du klystron qui se superpose généralement à un glissement continu en fréquence.

Ces effets se traduisent, sur un oscillographe cathodique balayé par la composante périodique en dent de scie de la tension réflecteur, par un déplacement plus ou moins rapide de l'oscillogramme. Il n'est donc pas possible de déclencher l'échantillonneur par le signal en dent de scie appliqué sur la tension réflecteur.

Une méthode simple permet cependant, malgré les fluctuations des klystrons, un fonctionnement convenable de l'échantillonneur : un marqueur, produit par une méthode analogue à celle employée pour la mesure de fréquence, détermine sur le signal le temps correspondant à une fréquence fixée et déclenche la base de temps de l'échantillonneur, ce qui permet d'échantillonner toujours la même forme d'onde malgré les fluctuations du klystron : fig (6).

Pour la mesure de fréquence, le signal de sortie de l'échantillonneur est appliqué sur une voie d'un oscillographe cathodique, tandis que le marqueur d'une mesure de fréquence classique est appliqué sur la deuxième voie, et la mesure se fait par la méthode habituelle décrite plus haut. Il suffit d'utiliser deux récepteurs en parallèle : le premier produit l'impulsion de déclenchement, tandis que l'autre sert à la mesure de fré-

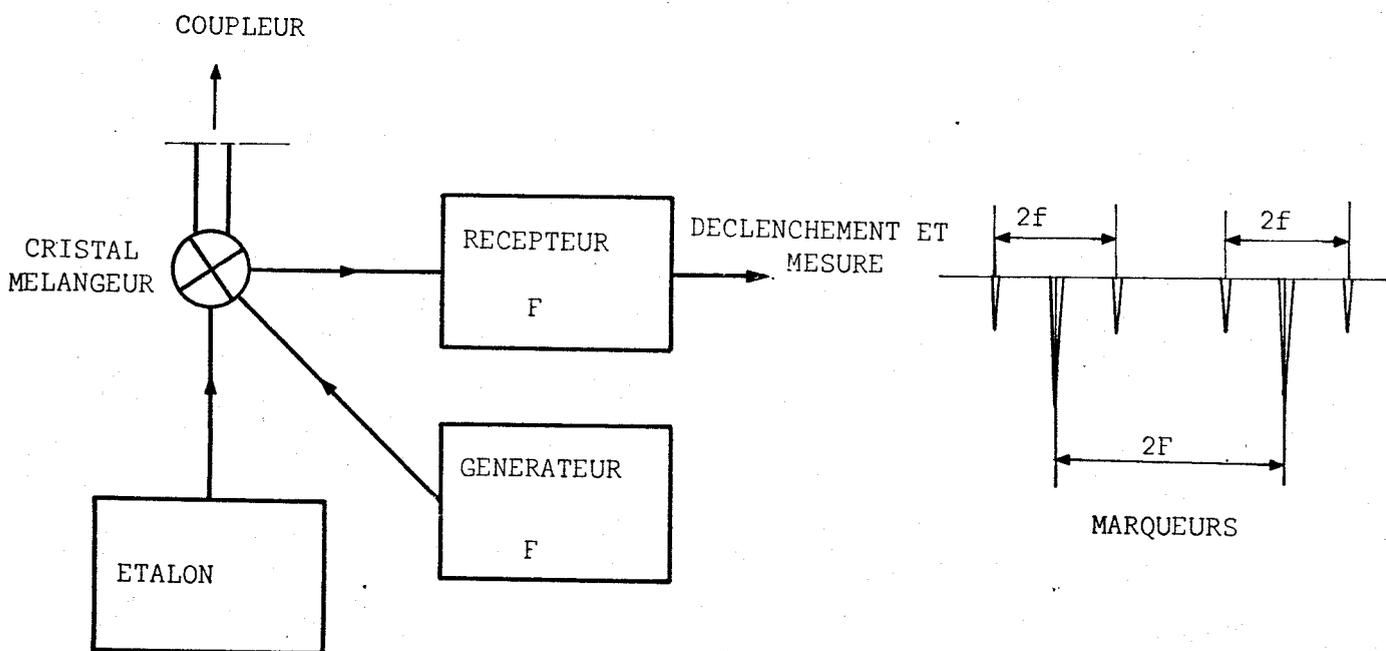
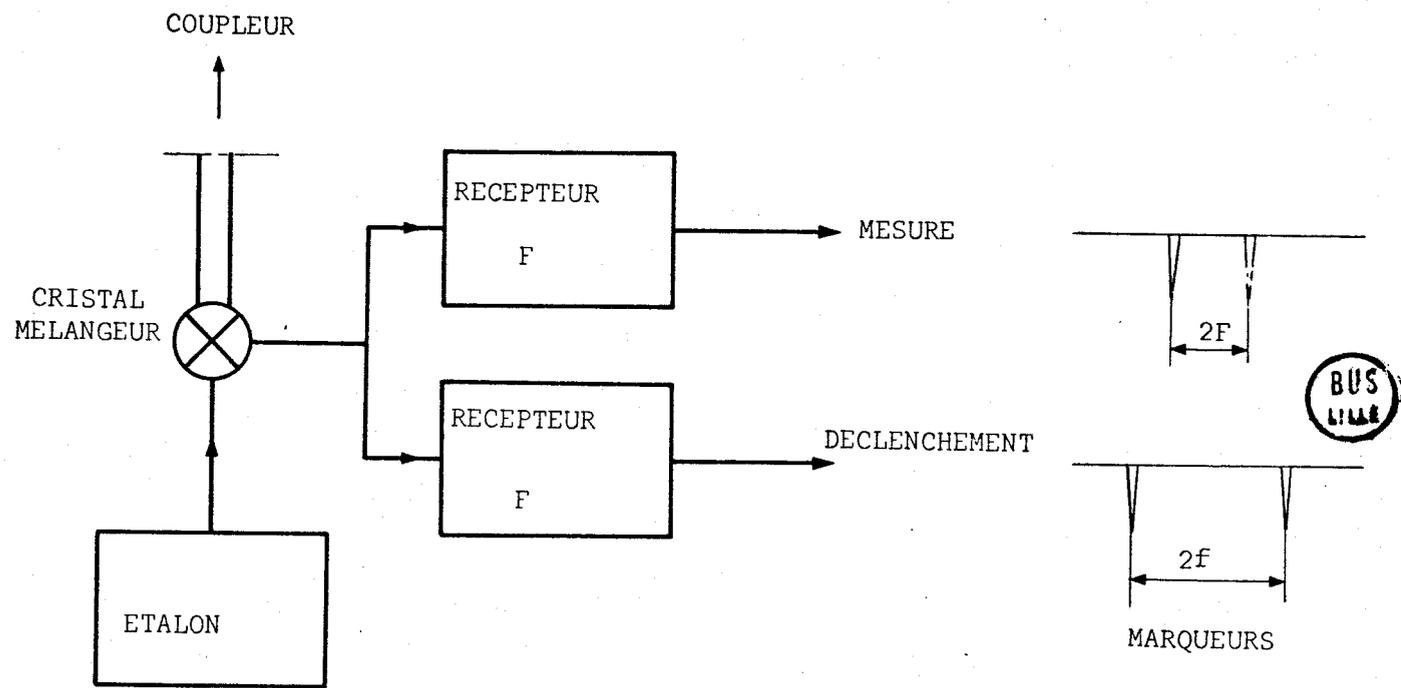


fig.6

quence (fig 6). On peut également, avec un seul récepteur, utiliser un troisième générateur de fréquence variable (q MHz) pour produire les deux marqueurs nécessaires (fig 6). Le schéma du spectromètre est donné sur la fig (7).

Nous avons utilisé la première de ces méthodes. La figure suivante (8) montre un enregistrement de raie obtenu par cette méthode. En spectroscopie vidéo classique, le rapport signal sur bruit de cette raie est de l'ordre de 1,5.

Il convient, toutefois, de remarquer que cette méthode d'échantillonnage est peu pratique pour l'exploration systématique d'une gamme de fréquence. D'autre part, la présence relativement importante, de l'ordre de 20 %, de taux d'ondes stationnaires dans les cellules sature rapidement l'amplificateur d'entrée de l'échantillonneur et limite fortement l'emploi de la méthode.

Préparation des isotopes

L'acide formique dideutééré DCOOH est un produit Merck (pureté 99%) fourni par Labo-Service.

Les substitutions DCOOH et HCOOH sont obtenues par mélange des molécules HCOOH et DCOOH, l'atome d'Hydrogène (ou Deutérium) correspondant à la fonction acide s'échangeant facilement.

Les mesures de fréquences des transitions de DCOOH et HCOOH sont faites simultanément.

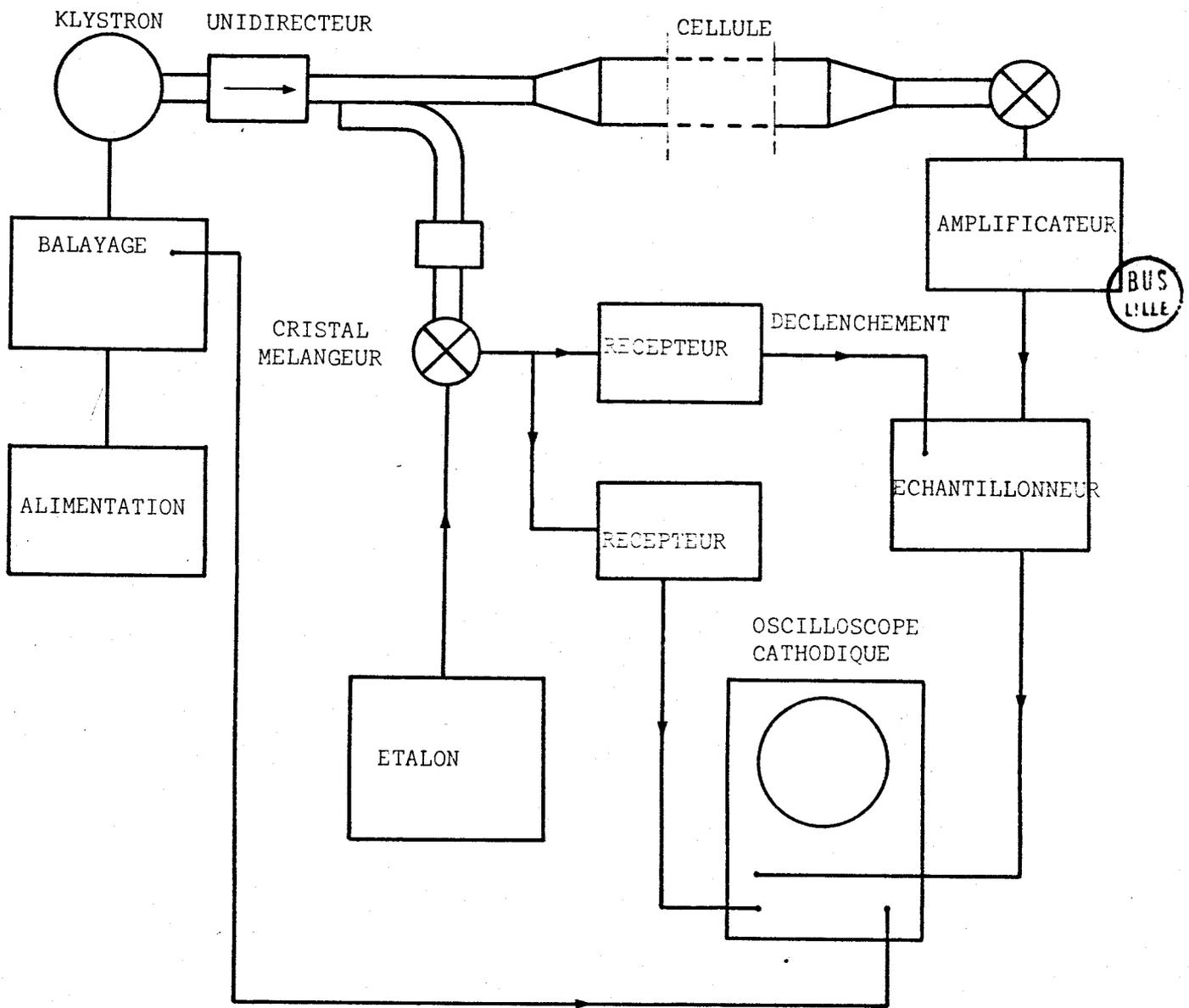


fig.7

VITESSE DE BALAYAGE : ~ 250 Hz

Constante de temps : 5 s

Temps d'échantillonnage par période : 10^{-3} s

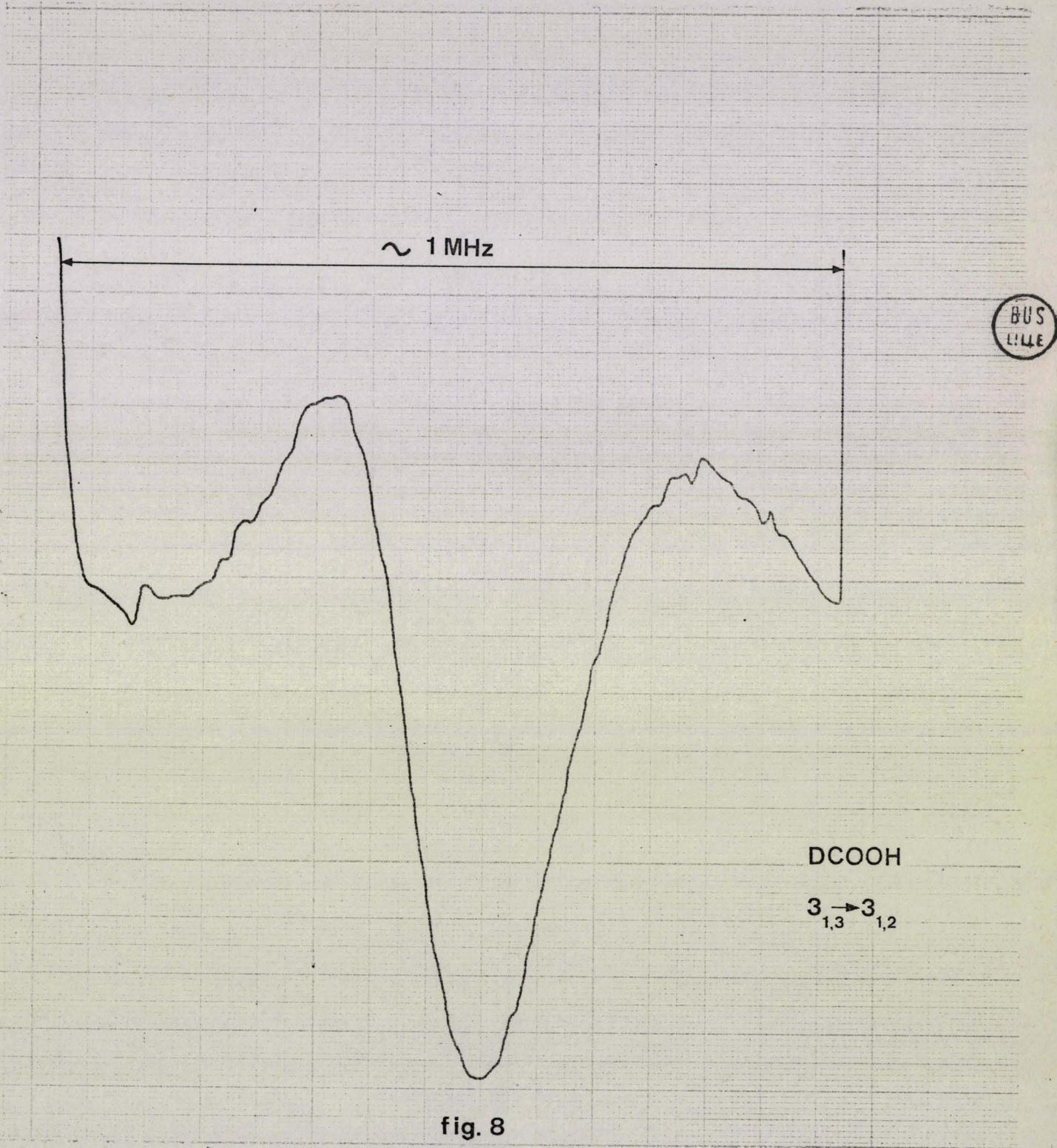


fig. 8

II- SPECTRE DE ROTATION DES TOUPIES ASYMETRIQUES

Le rotateur rigide

Dans l'approximation du rotateur rigide le Hamiltonien de rotation à la forme [4] : $H = \frac{P_x^2}{2I_x} + \frac{P_y^2}{2I_y} + \frac{P_z^2}{2I_z}$ où I_x, I_y, I_z

sont les moments principaux d'inertie de la molécule et P_x, P_y, P_z les composantes du moment cinétique total sur les axes correspondants.

A l'aide des relations de commutation entre les opérateurs P_x, P_y et P_z [4] : $P_x P_y - P_y P_x = -i \hbar P_z$, et les deux autres relations obtenues par permutation circulaire de x, y, z , on détermine facilement les éléments matriciels de H dans une base de vecteurs propres $|JKM\rangle$ communs à P^2 , P_z et P_z où P_z est la composante du moment cinétique sur un axe fixe. Les valeurs propres de ces opérateurs sont définies par :

$$P^2 |JKM\rangle = J(J+1) \hbar^2 |JKM\rangle$$

$$P_z |JKM\rangle = K \hbar |JKM\rangle$$

$$P_z |JKM\rangle = M \hbar |JKM\rangle$$

On montre que les valeurs possibles de J sont des entiers positifs et que pour J donné les nombres K et M peuvent prendre les $2J+1$

valeurs entières comprises entre $-J$ et J [4]_v

Ceci étant on trouve la matrice de H dont les seuls termes non nuls sont les suivants [5]::

$$\langle JKM | H | JKM \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} \right) [J(J+1) - K^2] + \frac{2K^2}{I_z} \right\}$$

$$\langle JKM | H | J, K \pm 2, M \rangle = \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{1}{I_y} - \frac{1}{I_x} \right) [(J \pm K)(J \pm K - 1)(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)]^{1/2}$$

La diagonalisation de cette matrice détermine les niveaux d'Énergie de rotation de la molécule.

Il est commode, pour une toupie asymétrique, en introduisant d'une part les constantes de rotation A, B et C définies à partir des moments d'inertie principaux I_A, I_B et I_C par les relations :

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

et choisies de façon que $A > B > C$, et d'autre part le paramètre d'asymétrie de Ray : $\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$, de mettre l'énergie sous la forme [5] :

$$E = (A, B, C) = h \left[\frac{A + C}{2} J(J+1) + \frac{A - C}{2} E(\kappa) \right].$$

$E(\kappa)$ représente en fait l'énergie d'une toupie asymétrique dont les constantes de rotation sont $1(\kappa) - 1$.

Nous repérons un niveau d'énergie par la notation de Mulliken

J_{K-1K_1} où K_{-1} et K_1 sont les valeurs que prendrait K respectivement pour une toupie symétrique allongée ($\kappa \neq -1$) et pour une toupie symétrique aplatie ($\kappa = 1$) la dégénérescence en K d'ordre 2 (pour $K \neq 0$) qui existe pour les toupies symétriques étant ici levée.

Règles de Sélection ; Intensité des Raies

L'intensité d'une transition entre deux états propres $|J_T M\rangle$ et $|J'_T M'\rangle$ de l'énergie est proportionnelle à l'expression :

$$\langle J_T M | \vec{\mu} | J'_T M' \rangle^2$$

dans laquelle $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire électrique de la molécule, responsable de la transition sous l'effet d'un champ électromagnétique.

Des considérations de symétrie (Théorie des groupes ou théorème de Wigner-Eckart) conduisent aux règles de sélection suivantes :

- pour J : $\Delta J = 0, \pm 1$. On désigne les familles de transitions correspondant aux différentes valeurs de ΔJ par les lettres P, Q, R, suivant la correspondance :

$$\Delta J = 0 \quad : \quad \text{Branche Q}$$

$$\Delta J = 1 \quad : \quad \text{Branche R}$$

$$\Delta J = -1 \quad : \quad \text{Branche P}$$

- Les règles de sélection pour les pseudo nombres quantiques K_{-1}

et K_1 sont définies par le tableau suivant où μ_a, μ_b, μ_c sont les composantes de $\vec{\mu}$ et où les lettres e (even: pair) et o (odd: impair) désignent la parité des nombres K_{-1} et K_1 dans l'ordre.

Les transitions permises sont :

$$\begin{array}{l} \mu_a \{ \begin{array}{l} e e \longleftrightarrow e o \\ o e \longleftrightarrow o o \end{array} \\ \\ \mu_b \{ \begin{array}{l} e e \longleftrightarrow o o \\ o e \longleftrightarrow e o \end{array} \\ \\ \mu_c \{ \begin{array}{l} e e \longleftrightarrow o e \\ e o \longleftrightarrow o o \end{array} \end{array}$$

Enfin on montre [6] que l'intensité d'une transition entre deux niveaux est proportionnelle à :

$$(\mu_x)^2 S_{J k J' mn}^{(k)} e^{-\frac{\mathcal{E}_{J\tau}}{kT}}$$

μ_x est une des composantes de $\vec{\mu}$ suivant un des axes principaux d'Inertie et caractérise donc la transition considérée. Les quantités $S_{J k J' mn}^{(k)}$ sont tabulées [6] et dépendent des niveaux d'énergie considérés tandis que $e^{-\frac{\mathcal{E}_{J\tau}}{kT}}$ est proportionnel à la population du niveau supérieur d'énergie, en accord avec la loi de Boltzmann.

Distorsion centrifuge

Wilson et Howard [7] donnent l'expression du Hamiltonien de ro-

tation dans le cas du rotateur non rigide.

Kivelson et Wilson [8] ont développé la forme obtenue pour calculer les effets de la distorsion centrifuge. Le Hamiltonien peut se mettre sous la forme d'une somme de deux termes :

$$H = H'_0 + H'_1 \quad \text{ou } H'_0 \text{ représente le rotateur rigide :}$$

$$H'_0 = A'P_z^2 + B'P_x^2 + C'P_y^2$$

$$\text{avec } A' = \frac{\hbar^2}{2I_z} \quad B' = \frac{\hbar^2}{2I_x} \quad C' = \frac{\hbar^2}{2I_y}$$

et où H'_1 est la contribution à la distorsion centrifuge :

$$H'_1 = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\chi\delta} \tau_{\alpha\beta\chi\delta} P_\alpha P_\beta P_\chi P_\delta \quad (\alpha, \beta, \chi, \delta = x, y, \text{ ou } z)$$

On montre que dans le cas d'une symétrie orthorhombique seuls neuf des coefficients τ sont indépendants :

$$\tau_{\alpha\alpha\beta\beta} = \tau_{\beta\beta\alpha\alpha} \quad ; \quad \tau_{\alpha\beta\alpha\beta} = \tau_{\alpha\beta\beta\alpha} = \tau_{\beta\alpha\alpha\beta} = \tau_{\beta\alpha\beta\alpha}$$

Le Hamiltonien peut aussi se mettre sous la forme :

$$H = H^0 + H^1 \quad \text{avec} \quad H^0 = AP_z^2 + BP_x^2 + CP_y^2$$

$$H^1 = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \tau'_{\alpha\alpha\beta\beta} P_\alpha^2 P_\beta^2$$

Le nombre de constantes indépendantes τ' est réduit à 6 et les relations entre les coefficients qui interviennent dans les deux formes du Hamiltonien sont données dans l'appendice de l'article de Kivelson et Wilson [8] :

$$A = A' + \frac{1}{4} (3 \tau_{xyxy} - 2\tau_{zxzx} - 2\tau_{yzyz})$$

$$B = B' + \frac{1}{4} (3 \tau_{yzyz} - 2\tau_{xyxy} - 2\tau_{zxzx})$$

$$C = C' + \frac{1}{4} (3 \tau_{zxzx} - 2\tau_{xyxy} - 2\tau_{yzyz})$$

$$\tau'_{xxxx} = \tau_{xxxx} \quad ; \quad \tau'_{xxyy} = \tau_{xxyy} + 2\tau_{xyxy}$$

$$\tau'_{yyyy} = \tau_{yyyy} \quad ; \quad \tau'_{yyzz} = \tau_{yyzz} + 2\tau_{yzyz}$$

$$\tau'_{zzzz} = \tau_{zzzz} \quad ; \quad \tau'_{zzxx} = \tau_{zzxx} + 2\tau_{zxzx}$$

Kivelson et Wilson [8] après un calcul de perturbation au premier ordre montrent que l'énergie peut se mettre sous la forme :

$$E = E^{(0)} + A_1 E^{(0)2} + A_2 E^{(0)} J(J+1) + A_3 J^2 (J+1)^2 + A_4 J(J+1) \langle P_z^2 \rangle + A_5 \langle P_z^4 \rangle + A_0 E^{(0)} \langle P_z^2 \rangle$$

où $E^{(0)}$ est l'énergie du rotateur rigide et où les expressions $\langle \rangle$ désignent les valeurs moyennes des opérateurs qu'elles contiennent.

Kivelson et Wilson [8] donnent les relations entre les coefficients A , les constantes de distorsion centrifuge introduites par Nielsen [9] et les coefficients τ

$$A_1 = \frac{16 R_6}{(B-C)^2}$$

$$A_2 = - \left[\frac{16 R_6 (B+C)}{(B-C)^2} + \frac{4\delta J}{B-C} \right]$$

$$A_3 = -D_J + 2R_6 + \frac{16 \binom{R_6}{6} B C}{(B-C)^2} + \frac{2\delta_J (B+C)}{B-C}$$

$$A_4 = - \left[D_{JK} - 2\delta_J \sigma - \frac{16 \binom{R_6}{6} (A^2 - BC)}{(B-C)^2} + 4 R_6 \sigma^2 + 4R_5 \frac{C+B}{B-C} \right]$$

$$A_5 = - \left[D_K + 4 R_5 \sigma + 2R_6 - 4 R_6 \sigma^2 \right]$$

$$A_6 = \frac{8 R_5 - 16 R_6 \sigma}{B-C}$$

$$\text{avec } \sigma = \frac{2 A-B-C}{B-C}$$

$$D_J = -\frac{1}{32} (3 \tau_{xxxx} + 3\tau_{yyyy} + 2\tau_{xxyy} + 4\tau_{xyxy})$$

$$D_K = D_J - \frac{1}{4} (\tau_{zzzz} - \tau_{zzxx} - \tau_{yyzz} - 2\tau_{xzzx} - 2\tau_{yzyz})$$

$$D_{JK} = -D_J - D_K - \frac{1}{4} \tau_{zzzz}$$

$$R_5 = -\frac{1}{32} [\tau_{xxxx} - \tau_{yyyy} - 2(\tau_{xxzz} + 2\tau_{xzzx}) + 2(\tau_{yyzz} + 2\tau_{yzyz})]$$

$$R_6 = \frac{1}{64} [\tau_{xxxx} + \tau_{yyyy} - 2(\tau_{xxyy} + 2\tau_{xyxy})]$$

$$\delta_J = -\frac{1}{16} [\tau_{xxxx} - \tau_{yyyy}]$$

De ces relations on déduit aisément l'expression des coefficients de Nielsen ($D_J, D_K, D_{JK}, R_5, R_6, \delta_J$) en fonction des coefficients τ ou des coefficients τ' , qui est donnée par la matrice de la page suivante.

D_J	-6	-6	0	-4	0	0	0	-8	0	0	τ_{xxxx} ou τ'_{xxxx}
D_K	-6	-6	-16	-4	16	16	16	-8	32	32	τ_{yyyy} ou τ'_{yyyy}
D_{JK}	12	12	0	8	-16	-16	-16	16	-32	-32	τ_{zzzz} ou τ'_{zzzz}
R_5	-2	2	0	0	-4	4	4	0	-8	8	τ_{xxyy} ou τ'_{xxyy}
R_6	1	1	0	-2	0	0	0	-4	0	0	τ_{yyzz} ou τ'_{yyzz}
δ_J	-4	4	0	0	0	0	0	0	0	0	τ_{zzxx} ou τ'_{zzxx}
											τ_{xyxy} ou 0
											τ_{yzyz} ou 0
											τ_{zxzx} ou 0

$$\frac{1}{64}$$

Distorsion centrifuge dans le cas d'une molécule plane

J.M DOWLING [10] montre que dans le cas d'une molécule plane, il existe des relations entre les coefficients τ qui réduisent à 4 le nombre de ces coefficients indépendants.

Pour une molécule plane de type toupie symétrique allongée située dans le plan xz on a les relations :

$$\tau_{xyxy} = \tau_{yzyz} = 0$$

$$\tau_{xxxx} = \left(\frac{B}{C}\right)^2 \tau_{xxyy} - \left(\frac{B}{A}\right)^2 \tau_{xxzz}$$

$$\tau_{yyyy} = \left(\frac{C}{B}\right)^2 \tau_{xxyy} + \left(\frac{C}{A}\right)^2 \tau_{yyzz}$$

$$\tau_{zzzz} = \left(\frac{A}{C}\right)^2 \tau_{yyzz} - \left(\frac{A}{B}\right)^2 \tau_{xxzz}$$

Le programme de calcul que nous utilisons pour les molécules planes fait intervenir les 4 coefficients τ suivants :

$(\tau_{xxxx}, \tau_{zzzz}, \tau_{xxzz}, \tau_{xzzx})$; il est alors commode de transformer les relations de Dowling pour les mettre sous la forme :

$$\tau_{yyyy} = \tau_{xxxx} \frac{C^4}{B^4} + \tau_{zzzz} \frac{C^4}{A^4} + 2 \tau_{xxzz} \frac{C^4}{A^2 B^2}$$

$$\tau_{xxyy} = \tau_{xxxx} \frac{C^2}{B^2} + \tau_{xxzz} \frac{C^2}{A^2}$$

$$\tau_{yyzz} = \tau_{zzzz} \frac{C^2}{A^2} + \tau_{xxzz} \frac{C^2}{B^2}$$

On en déduit 2 relations entre les coefficients τ' qui réduisent également à 4 le nombre des τ' indépendants ; soit par exemple :

$$\tau'_{xxyy} = \tau'_{xxxx} \frac{C^2}{2B^2} + \tau'_{yyyy} \frac{B^2}{2C^2} - \tau'_{zzzz} \frac{C^2 B^2}{2 A^4}$$

$$\tau'_{yyzz} = -\tau'_{xxxx} \frac{A^2 C^2}{2B^4} + \tau'_{yyyy} \frac{A^2}{2C^2} + \tau'_{zzzz} \frac{C^2}{2 A^2}$$

La théorie de Kivelson est apparue comme suffisante pour rendre compte du spectre expérimental jusqu'à des valeurs de J de l'ordre de 20 où l'écart entre les fréquences calculées et les fréquences mesurées est de l'ordre de 1 MHz : (tableaux II, IV, V pour les trois molécules)

III - IDENTIFICATION DU SPECTRE; METHODE DE CALCUL

Comme HCOCH, les trois molécules HCOOD, DCOOH et DCOOD, obtenues par substitutions deutérées, sont des molécules du type toupie faiblement asymétrique, les valeurs respectives du paramètre d'asymétrie de Ray $\kappa = \frac{2 A-B-C}{A-C}$ étant portées dans le tableau suivant. Il est raisonnable d'admettre que les moments dipolaires $\vec{\mu}$ de ces molécules ont des valeurs voisines, Kim, Keller et Gwinn[11] en donnent les valeurs pour HCOOH et HCOOD.

	K	μ_a^*	μ_b	μ
HCOOH	- 0,951	1.391 ± 0.005	0.26 ± 0.04	1.415 ± 0.01
HCOOD	- 0,936	1.377 ± 0.005	0.22 ± 0.02	1.39 ± 0.01
DCOOH	- 0,912			
DCOOD	- 0,892			

* (μ en Debye)

Ces molécules présentent un spectre de rotation assez voisin de celui de HCOOH : raies intenses du type R_A , raies moins intenses du type Q_A , dues à la composante μ_a du moment dipolaire électrique sur l'axe de moindre inertie, raies nettement plus faibles liées à la présence d'une faible composante μ_b du moment dipolaire suivant l'axe de moyenne inertie B.

La molécule est plane et possède la configuration représentée sur la fig (9) [19], de sorte que les relations entre les coefficients de distorsion centrifuge introduites par Dowling [10] permettent de réduire ces paramètres au nombre de quatre.

Les substitutions deutérées de la molécule d'acide formique ont fait l'objet de quelques études : Lerner, Dailey et Friend [12] ont étudié quelques transitions de type R_A et Q_A entre 20 et 50 GHz. Mirri [13] a étudié des transitions de type R_A :

$J : 5 \rightarrow 6$ et $J : 6 \rightarrow 7$ entre 120 et 160 GHz. Ces auteurs fournissent des paramètres de rotation et de distorsion centrifuge (Tableau I). Mais les transitions étudiées sont insuffisantes pour rendre compte avec précision de tous les paramètres et pour identifier tout le spectre, en particulier les transitions de type Q_A et les raies dues à la composante μ_b du moment dipolaire électrique, les valeurs des constantes A et de certains coefficients de distorsion centrifuge ne pouvant être atteints avec une précision suffisante à l'aide des seules transitions étudiées.

Molécule DCOOD

La mesure de la transition de type $Q_b ; 1_{10} \rightarrow 1_{01}$ dont la fréquence est $f = A - C$, en négligeant la distorsion centrifuge, nous permet, à l'aide des constantes B et C calculées par Mirri [13] de déter-

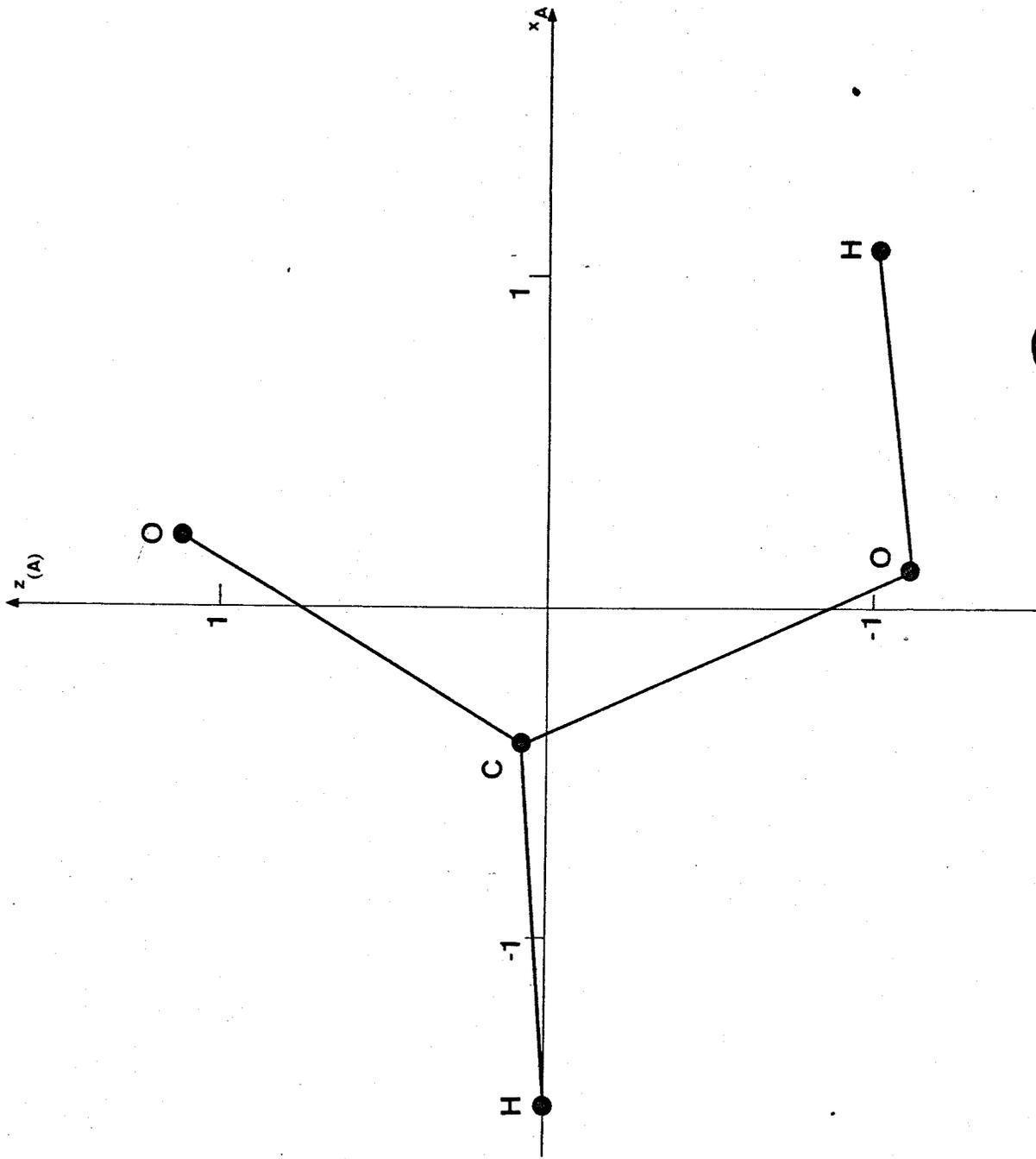


fig. 9

miner la valeur de A avec une précision suffisante et nous fournit ainsi une première série de paramètres de départ pour l'étude de la molécule. Les paramètres de distorsion centrifuge sont ceux proposés par Mirri [13].

Mais il subsiste de grands écarts entre les fréquences calculées à l'aide de ces paramètres et les fréquences mesurées.

Une méthode d'identification graphique, basée sur les courbes de différences entre fréquences calculées et fréquences mesurées, et sur les intensités des raies, nous permet l'identification du spectre. Quelques exemples de courbes qui donnent les écarts

$f_c - f_m$ pour des transitions de type Q_A et des transitions de type μ_B sont données par les fig (10-11) - La fig (12) donne les aspects comparés du spectre mesuré et du spectre calculé à l'aide des paramètres de départ entre 40 et 50 GHz.

Plusieurs déterminations successives des paramètres de rotation, utilisant une méthode de moindre carré établie à partir de la théorie de Kivelson pour les molécules planes [7 paramètres] [14], nous permettent d'identifier un nombre croissant de raies et d'en déduire avec précision les constantes de rotation et les paramètres de distorsion centrifuge.

Le tableau II donne l'ensemble des transitions mesurées et les paramètres déduits de ces transitions. Les paramètres obtenus sont comparés à ceux de Mirri.

f_m MHz

D_A DCOOD

Les courbes sont identifiées
par la valeur de K_{-1}

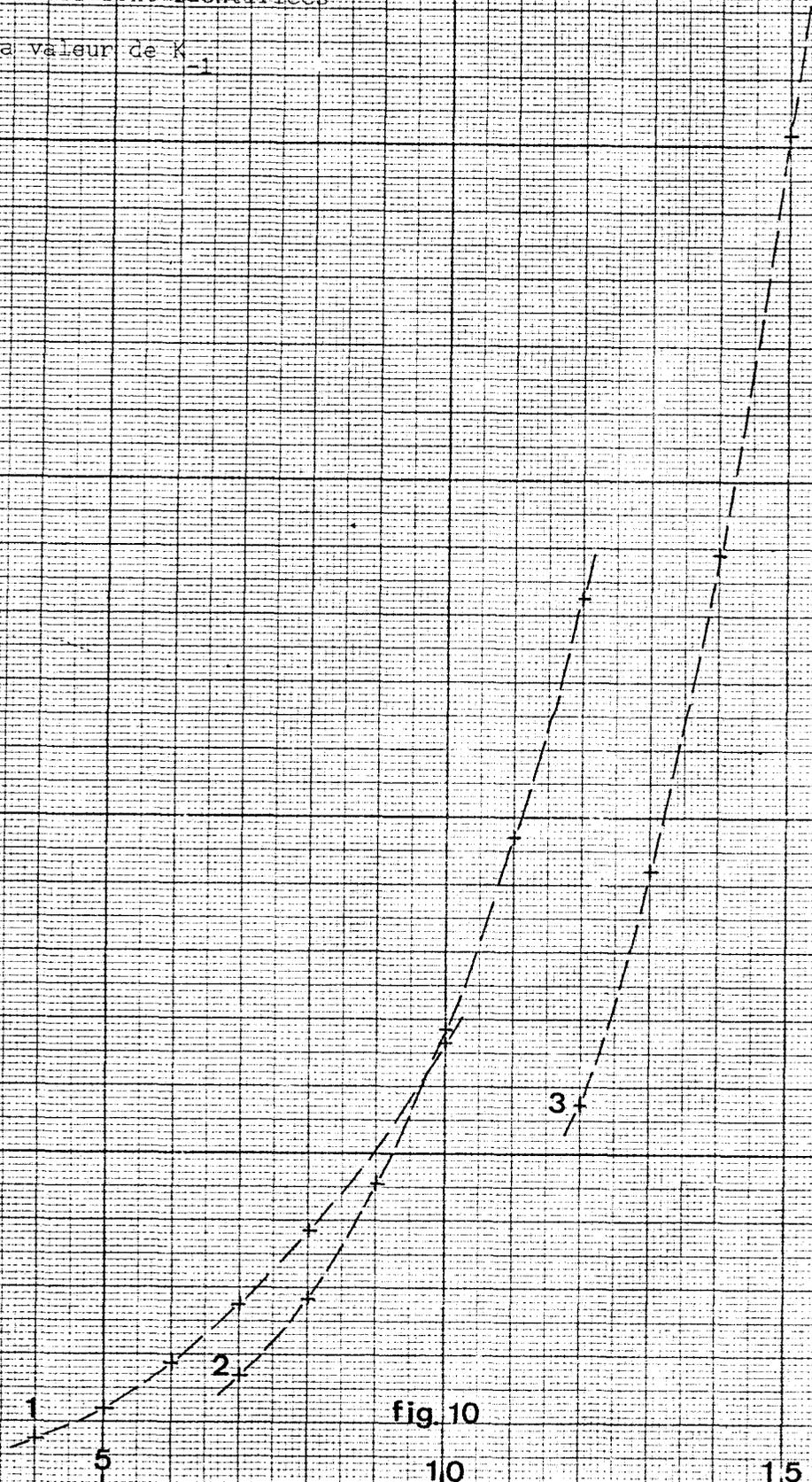


fig. 10



91

01

9

f_m MHz

DCOOD : $J_{0,j} \rightarrow J_{1,j-1}$

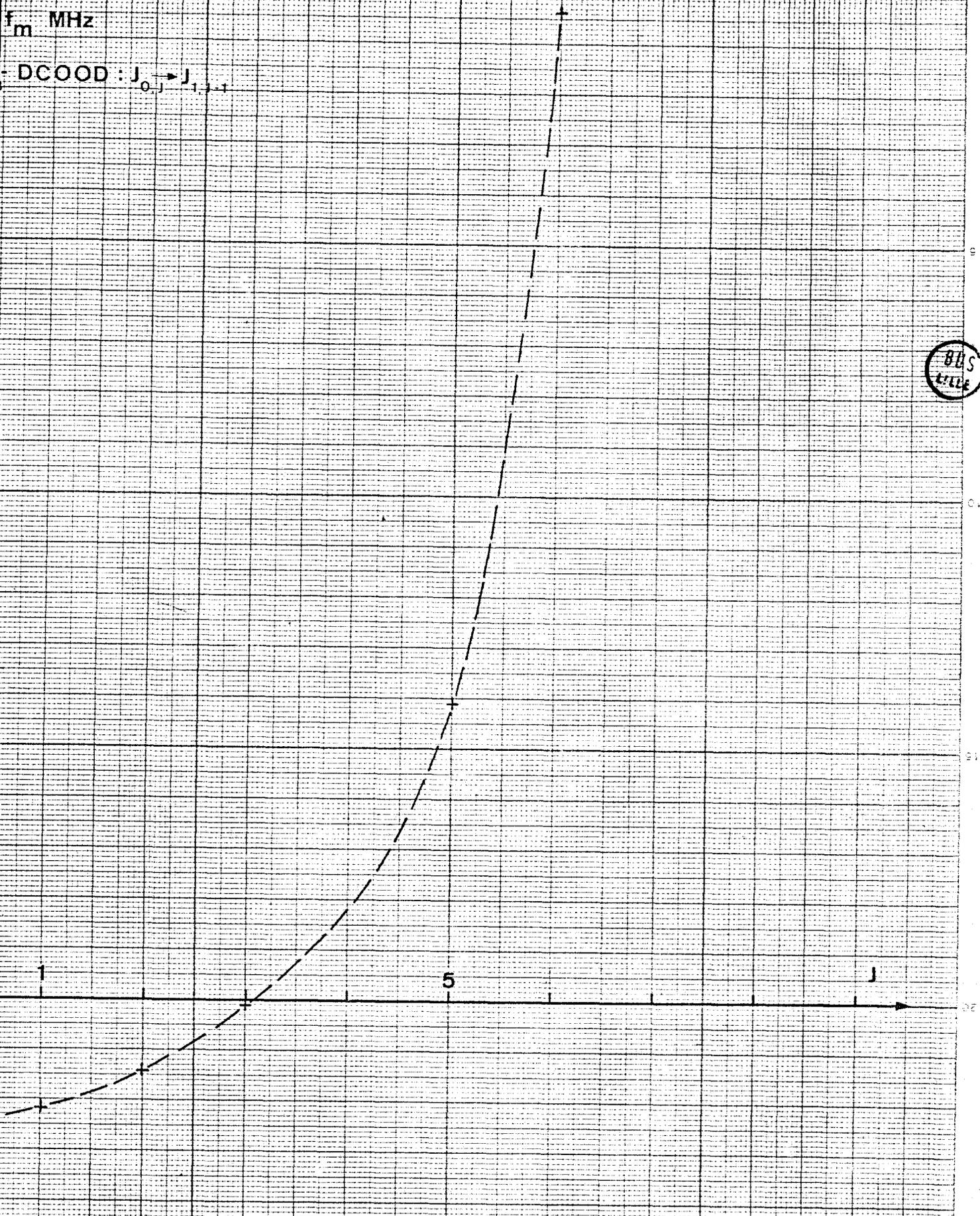


fig. 11

GHz ↑

40

$1_{1,1} \rightarrow 2_{1,2}$

$21_{4,18} \rightarrow 21_{4,17}$

$1_{0,1} \rightarrow 1_{1,0}$

$1_{0,1} \rightarrow 2_{0,2}$

$2_{0,2} \rightarrow 2_{1,1}$

$1_{0,1} \rightarrow 2_{1,1}$
 $27_{5,23} \rightarrow 27_{5,22}$

$6_{1,6} \rightarrow 6_{1,5}$

$3_{0,3} \rightarrow 3_{1,2}$
 $33_{6,28} \rightarrow 33_{6,27}$

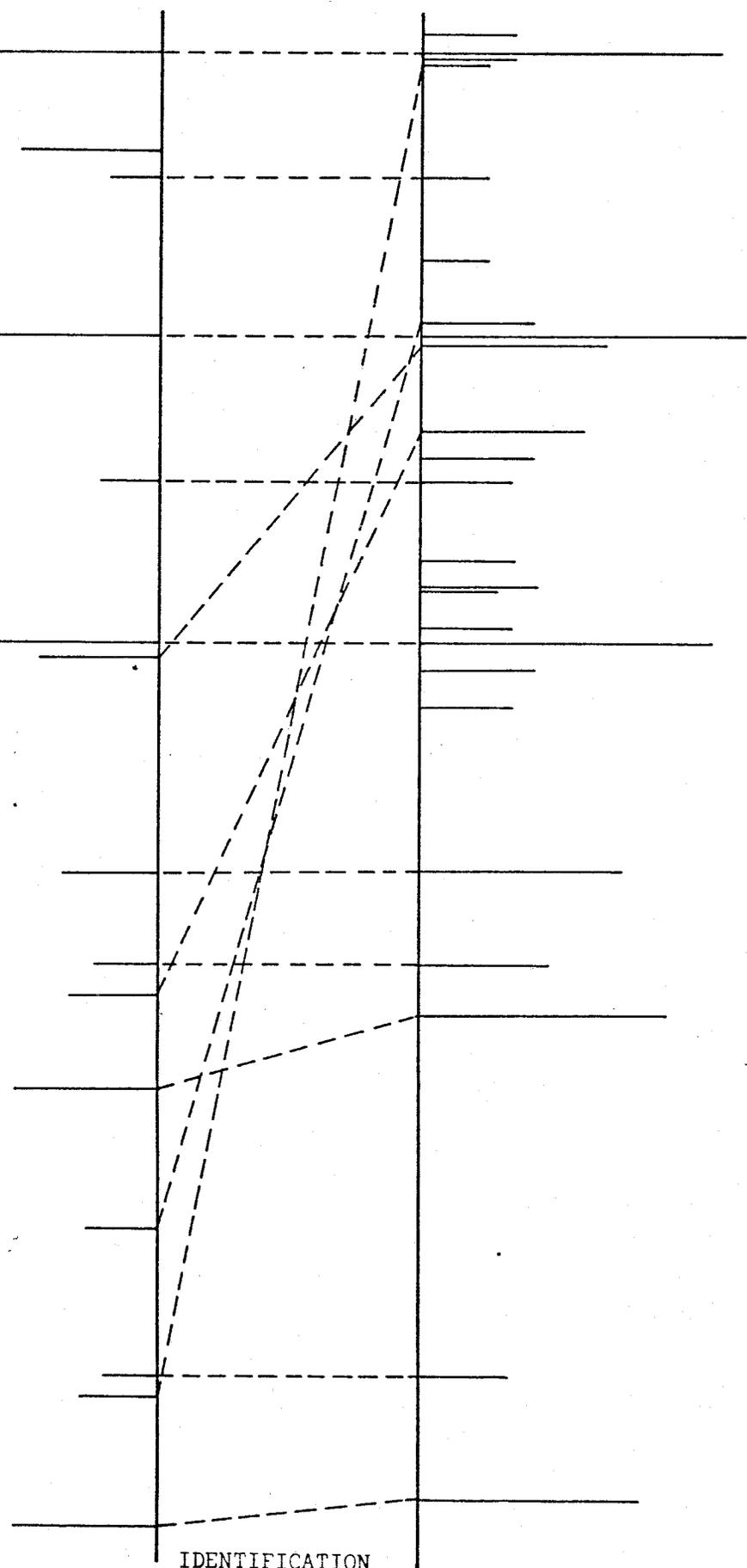
$16_{3,14} \rightarrow 16_{3,13}$

$39_{7,33} \rightarrow 39_{7,32}$

$3_{1,3} \rightarrow 4_{0,4}$
 $45_{8,38} \rightarrow 45_{8,37}$

$11_{2,10} \rightarrow 11_{2,9}$

SPECTRE CALCULE
PARAMETRES DE DEPART



IDENTIFICATION

SPECTRE EXPERIMENTAL

fig. 12

Molécules HCOOD et DCOOH

Pour les molécules HCOOD et DCOOH, les mêmes méthodes d'identification des raies ont été employées fig (13 - 14). Les paramètres de départ sont nettement meilleurs que pour DCOOD. Les itérations portent sur des transitions de type R_A et Q_A et les paramètres obtenus sont ceux de la théorie de Kivelson.

Les résultats sont portés sur le tableau III et les mesures sur les tableaux IV et V.

Théorie de Watson

L'identification du spectre de la molécule DCOOD a été repris avec la récente théorie développée par Watson [15]. Le calcul au premier ordre par une méthode de perturbation utilise trois constantes décrivant le rotateur rigide et cinq constantes indépendantes caractérisant le phénomène de distorsion centrifuge \star :

$$\begin{aligned} & \tau'_{xxxx}, \tau'_{yyyy}, \tau'_{zzzz} \\ \tau_1 &= \tau'_{yyzz} + \tau'_{xxzz} + \tau'_{xxyy} \\ \tau_2 &= B \tau'_{yyzz} + C \tau'_{xxzz} + A \tau'_{xxyy} \end{aligned}$$

La constante τ_2 est peu pratique car elle est beaucoup plus grande que les autres (de l'ordre de 1 GHz pour DCOOD).

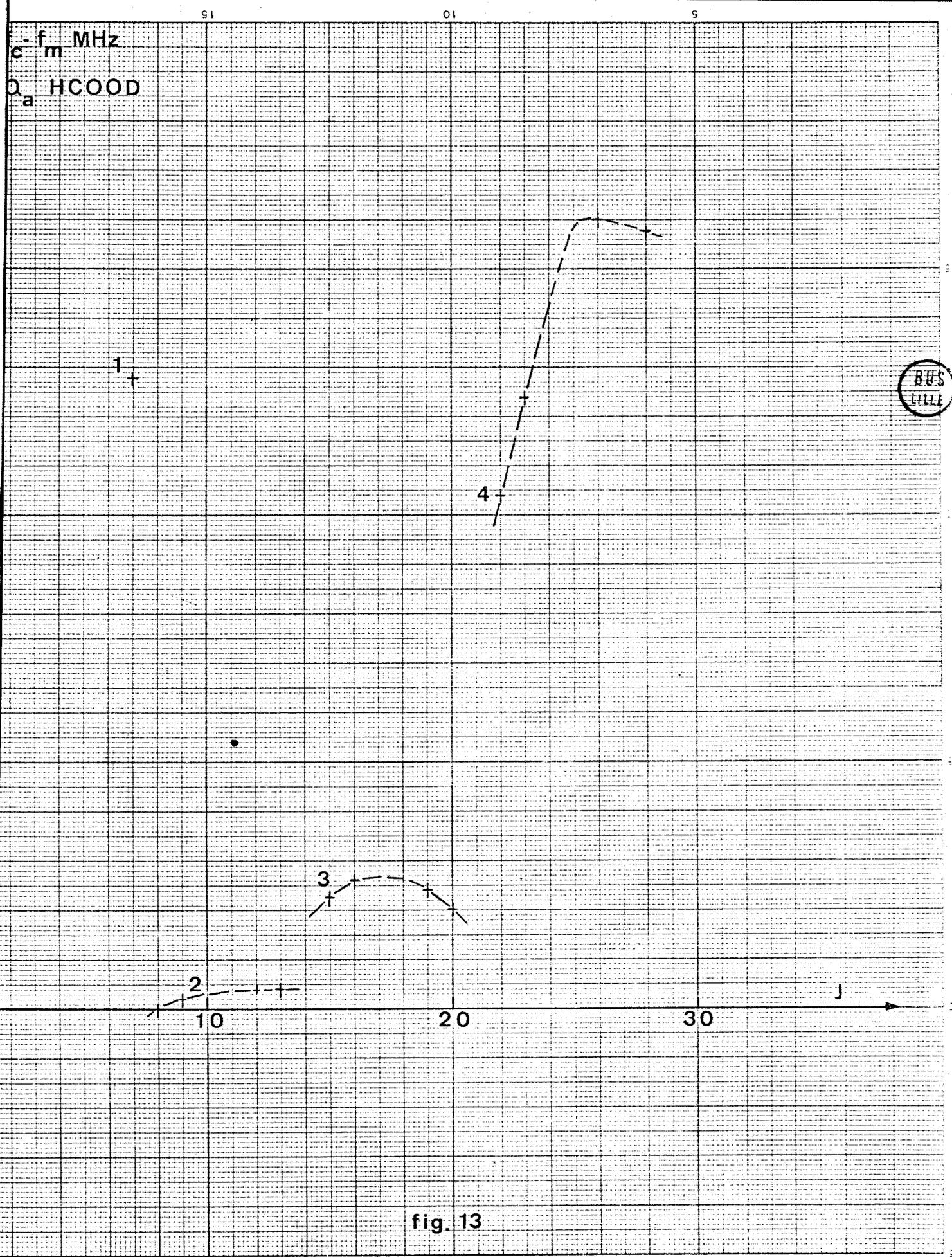


fig. 13

Q_a DCOOH

5

0

-5

-10

10

20

30

40

50

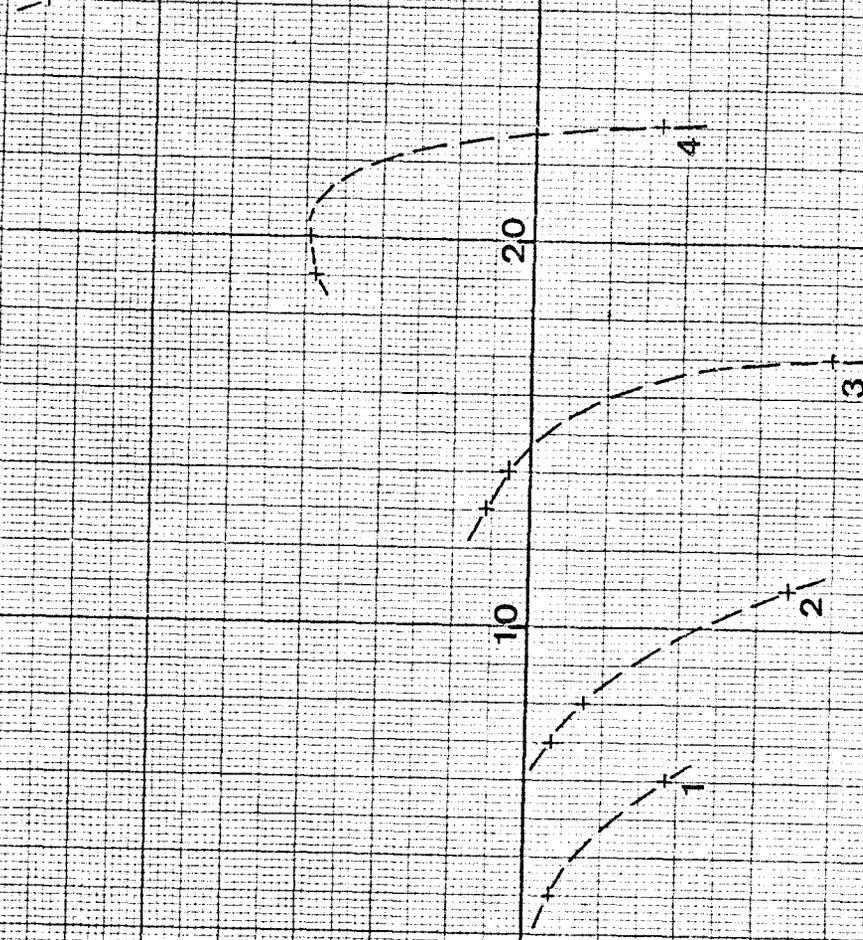


fig. 14



15

5

Watson la remplace par :

$$\tau_3 = \tau'_{xxzz} - \tau'_{yyzz} - \sigma \tau'_{xxyy}$$

$$\text{avec } \sigma = \frac{2 A-B-C}{B-C}$$

Steenbäckeliens [16-17] , qui a établi le programme de Calcul,

introduit la constante $\tau'_2 = \frac{2}{1+\kappa} \tau'_{xxyy} + \tau'_{yyzz}$

où κ est le paramètre d'asymétrie de Ray.

Les relations entre les constantes de rotation de la théorie de Kivelson et celles de la théorie de Watson sont les suivantes [15] :

$$\begin{aligned} A^K &= A^W - 16 R_6 \\ B^K &= B^W + 16 R_6 \frac{2}{1+\kappa} \\ C^K &= C^W - 16 R_6 \left(\frac{2}{1+\kappa} - 1 \right) \end{aligned}$$

Notons que dans le cas de la molécule plane il doit exister une relation entre les coefficients de distorsion centrifuge. Cette relation établie par Watson [15] : $\tau_2 = C\tau_1 + (A+B)\tau'_{yyyy}$ peut également s'obtenir en utilisant τ'_2 : [17] .

$$\frac{\tau'_2}{\tau'_{yyyy}} = \frac{A+B}{B-C}$$

Ces deux relations s'établissent en utilisant les relations entre les coefficients τ' de Kivelson dans le cas de la molécule plane et la relation de planéité $AB = (A+B)C$. Dans notre cas la rela-

tion de planéité étant vérifiée avec une précision de l'ordre de 10^{-3} (tableau VI) il est possible de vérifier que :

$$\frac{A + B}{B - C} \frac{\tau'_1}{\tau'_2} = 1. \text{ Le calcul donne } 1,007 \text{ ce qui confirme}$$

la planéité de la molécule DCOOD.

Pour des transitions de J élevés il est nécessaire de poursuivre les calculs au second ordre. Il faut alors abandonner la théorie de Kivelson pour utiliser celle de Watson nettement mieux adaptée à ce travail.

Les calculs au second ordre ont montré que trois paramètres d'ordre 2 : H_{KJ} , H_K et h_J [16] sont suffisants pour rendre compte de tout le spectre identifié, avec une précision excellente [tableaux I et II].

Les calculs au premier et au second ordre (itérations et calculs des transitions) établis à partir de la théorie de Watson ont été établis par Steenbeckeliers et réalisés par le centre de calcul de l'Université de Louvain.

Les résultats de ces calculs sont portés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I
MOLECULE D C O O D

Constantes en MHz	Mirri	Théorie de Kivel- son J \leq 15	Théorie de Watson J \leq 20 Ordre 1	Théorie de Watson Ordre 2
A	50 815 \pm 5	50 816,542	50 816,537	50 816,556
B	11 759,8	11 759,817	11 759,828	11 759,832
C	9 534,15	9 534,221	9 534,231	9 534,233
τ ' xxxx		-0,057 35	-0,057 99	-0,058 183
τ ' yyyy		-0,018 67	-0,019 31	-0,019 501
τ ' zzzz		-1,895 2	-1,901 5	-1,929 645
τ ' xxyy		-0,031 27		
τ ' yyzz		0,053 42		
τ ' zzxx		-0,003 43		
D _J	0,008 37	0,009 08	0,009 24	0,009 289
D _{JK}	-0,030 9	-0,030 66	-0,030 77	-0,031 094
R ₆	-0,000 22	-0,000 211	-0,000 210	-0,000 210
δ _J	-0,002 3	0,002 42	0,002 42	0,002 417
D _K	0,75	0,495 38	0,496 91	0,504 215
R ₅	0,006 5	-0,002 34	-0,002 37	-0,002 566
τ ' 1		0,018 72	0,017 21	0,017 953
τ ' 2		-0,526 57	-0,539 00	-0,540 258
H _{KJ}				- 14,6.10 ⁻⁶
H _K				137.10 ⁻⁶
2h _J				10,5.10 ⁻⁹

T A B L E A U I I D C O O D

Transition	KIVELSON J < 15			WATSON Ordre I J < 20			WATSON ORDRE 2 (3 paramètres)		
	f mesuré	f calculé	Distorsion	f - f _c ^m	f calculée	f - f _c ^m	f calculée	f - f _c ^m	f - f _c ^m
28 6,23 28 6,22	7 873,65	* 7 871,66	- 193,78	1,99	* 7 871,64	2,01	7 873,64	-0,01	Q _A
34 7,28 34 7,27	8 157,47	* 8 151,16	- 343,46	6,31	* 8 151,09	6,38	8 157,45	-0,02	Q _A
17 4,14 17 4,13	9 182,61	* 9 182,53	- 57,34	0,08	9 182,54	-0,07	9 182,61	0,00	Q _A
23 5,19 23 5,18	10 724,36	* 10 723,63	- 147,65	0,73	* 10 723,63	0,73	10 724,37	0,01	Q _A
12 3,10 12 3,9	10 864,44	10 864,45	- 26,18	-0,01	10 864,46	0,02	10 864,43	-0,01	Q _A
7 2,6 7 2,5	10 959,32	10 959,32	- 6,54	0,00	10 959,33	0,01	10 959,32	-0,01	Q _A
29 6,24 29 6,23	11 520,33	* 11 517,13	- 297,59	3,20	* 11 517,09	3,24	11 520,32	-0,01	Q _A
18 4,15 18 4,14	13 905,46	* 13 905,32	- 94,05	0,14	13 905,33	-0,13	13 905,47	0,01	Q _A
24 5,20 24 5,19	15 700,10	15 700,10	- 445,36	4,94	* 15 698,88	1,22	15 700,11	0,01	Q _A
30 6,25 30 6,24	16 520,96	* 16 575,10	- 751,39	4,57	* 16 515,96	5,00	16 520,97	0,01	Q _A
36 7,30 36 7,29	16 589,67	16 731,40	- 45,06	-0,01	16 731,42	0,03	16 589,65	-0,01	Q _A
13 3,10 13 3,10	16 731,39	17 642,01	- 12,72	-0,01	17 642,02	0,02	16 731,39	-0,00	Q _A
8 2,7 8 2,6	17 642,00	21 294,00	- 0,03	0,05	21 294,02	0,03	17 642,00	0,00	Q _A
0 0,0 0 0,1	21 294,05	22 237,06	- 2,11	0,06	22 237,06	-0,06	* 21 294,03	-0,03	R _A
4 1,4 4 1,3	22 237,12	22 423,17	- 342,80	1,90	* 22 423,15	1,92	22 237,06	-0,03	Q _A
25 5,21 25 5,20	22 425,07	* 23 049,53	- 1075,45	21,13	* 23 049,28	21,38	22 425,07	0,00	Q _A
37 7,31 37 7,30	23 070,66	* 23 216,65	- 649,19	7,37	* 23 216,55	7,47	23 070,64	-0,02	Q _A
31 6,26 31 6,25	23 224,02	24 650,45	- 73,10	-0,02	24 650,47	0,04	23 224,02	0,00	Q _A
14 3,12 14 3,11	24 650,43	26 525,09	- 22,54	-0,02	26 525,09	0,03	24 650,43	0,00	Q _A
9 2,8 9 2,7	26 525,07	* 28 968,68	- 222,78	0,43	28 968,68	-0,42	26 525,06	0,00	Q _A
20 4,17 20 4,16	28 969,11	* 31 260,46	- 497,39	2,81	31 260,42	2,85	28 969,10	-0,01	Q _A
26 5,22 26 5,21	31 263,27	* 31 518,79	- 1504,11	23,63	31 512,44	28,98	31 263,27	0,00	Q _A
38 7,32 38 7,31	31 542,42						31 542,40	0,00	Q _A

T A B L E A U I I D C O O D Suite I

32,6,27	32,6,26	Q _A	32 000,07	* 31 989,52	- 921,04	10,55	31 989,36	10,71	32 000,06	-0,01
5,1,5	5,1,4	Q _A	33 312,31	33 312,31	- 4,58	0,00	33 312,31	0,00	33 312,32	0,01
15,3,13	15,3,12	Q _A	34 890,78	34 890,79	- 112,35	-0,01	34 890,81	0,03	34 890,77	-0,01
10,2,9	10,2,8	Q _A	37 733,94	37 733,98	- 37,02	-0,04	37 733,99	0,05	37 733,95	0,01
21,4,18	21,4,17	Q _A	39 966,50	* 39 965,86	- 322,61	-0,36	* 39 965,86	0,64	* 39 966,48	0,02
1,1,1	2,1,2	R _A	40 362,47	40 362,41	- 0,07	0,06	40 362,45	-0,02	40 362,46	-0,01
45,8,38	45,8,37	Q _A	40 429,32	* 40 336,62	- 304,28	+92,70	* 40 335,73	93,59	* 40 429,23	0,09
1,0,1	1,1,0	Q _B	41 281,88	41 281,87	- 0,45	0,01	41 281,85	-0,03	41 281,86	-0,02
39,7,33	39,7,32	Q _A	42 384,54	* 42 344,47	-2053,60	40,07	42 343,98	40,56	42 384,48	-0,06
1,0,1	2,0,2	R _A	42 495,43	42 495,36	- 0,28	0,07	42 495,40	-0,03	42 495,41	-0,02
27,5,23	27,5,22	Q _A	42 553,91	* 42 549,92	- 698,49	3,9%	* 42 549,85	4,06	42 553,87	-0,04
33,6,28	33,6,27	Q _A	43 213,69	43 199,23	-1270,94	14,46	43 199,01	14,68	43 213,67	-0,02
2,0,2	2,1,1	Q _B	43 599,87	43 599,91	- 0,43	-0,04	43 599,90	0,03	43 599,91	0,04
1,1,0	2,1,1	R _A	44 813,47	44 813,41	- 0,26	0,06	44 813,45	-0,02	44 813,46	-0,01
6,1,6	6,1,5	Q _A	46 528,31	46 528,27	- 8,74	0,04	46 528,27	-0,04	46 528,28	-0,03
3,0,3	3,1,2	Q _B	47 247,79	47 247,81	- 0,57	-0,02	47 247,79	0,01	47 247,81	0,02
16,3,14	16,3,13	Q _A	47 625,75	* 47 625,77	- 164,46	-0,02	47 625,78	0,03	47 625,74	-0,01
3,1,3	4,0,4	R _B	50 361,79	50 361,76	- 2,36	0,03	50 361,82	0,03	50 361,82	0,03
11,2,10	11,2,9	Q _A	51 295,77	51 295,78	- 57,08	-0,01	51 295,79	0,02	51 295,73	-0,04
5,0,5	5,1,4	Q _B	59 355,57	59 355,61	- 2,54	-0,04	59 355,60	0,03	59 355,62	0,05
0,0,0	1,1,1	R _B	60 350,28	60 350,31	- 0,45	-0,03	60 350,31	0,03	60 350,33	0,05
2,1,2	3,1,3	R _A	60 486,68	60 486,60	- 0,50	0,07	60 486,65	-0,03	60 486,66	-0,01
7,1,7	6,1,6	Q _A	61 802,82	61 802,87	- 15,14	-0,05	61 802,87	0,05	61 802,88	0,06

TABLEAU I I D C O O D Suite 2

17,3,15	17,3,14	Q _A	62 921,13	* 62 921,15	- 230,60	-0,02	62 921,16	0,03	62 921,13	-0,00
2,0,2	3,0,3	R _A	63 512,56	63 512,52	- 0,93	0,04	63 512,57	0,01	63 512,58	0,02
2,2,1	3,2,7	R _A	63 881,97	63 881,89	- 0,22	0,07	63 881,94	-0,03	63 881,96	-0,01
2,2,0	3,2,1	R _A	64 250,42	64 250,47	- 0,30	-0,05	64 250,52	0,10	64 250,54	0,12
12,2,11	12,2,10	Q _A	67 157,77	67 157,82	- 83,59	-0,05	67 157,82	-0,07	67 157,76	-0,01
2,1,1	3,1,2	R _A	67 160,47	67 160,42	- 1,07	0,05	67 160,46	-0,01	67 160,48	0,01
4,1,4	5,0,5	R _B	74 480,17	74 480,11	- 4,91	0,06	74 480,15	-0,02	74 480,14	-0,03
8,1,8	8,1,7	Q _A	79 008,59	79 008,61	- 24,30	-0,02	79 008,61	0,02	79 008,63	0,04
1,0,1	2,1,2	R _B	79 418,77	79 418,72	- 0,48	0,05	79 418,74	-0,03	79 418,76	-0,01
7,0,7	7,1,6	Q _B	79 434,51	79 434,55	- 10,34	-0,04	79 434,54	0,03	79 434,57	0,06
3,0,3	4,1,4	R _B	114 443,09	114 443,15	- 1,15	-0,06	114 443,18	0,09	114 443,20	0,11
12,1,11	12,2,10	Q _B	115 265,23	115 265,30	- 39,31	-0,07	115 265,30	0,07	115 265,28	0,05
37,6,32	37,6,31	Q _A	117 572,15	*117-538,70	-3492,91	33,45	*117 538,18	33,97	117 571,54	0,61
10,1,10	10,1,9	Q _A	118 421,07	118 421,14	-52,30	-0,07	118 421,14	0,07	118 421,18	0,11
5,1,5	6,1,6	R _A	120 407,78	120 407,64	- 5,05	0,14	120 407,63	-0,15	120 407,63	-0,15
6,1,6	7,0,7	R _B	122 559,15	122 559,45	- 12,83	-0,31	122 559,38	0,23	122 559,35	0,20
20,3,18	20,3,17	Q _A	123 408,72	*123 408,87	- 516,20	-0,15	123 408,86	0,14	123 408,84	0,12
5,0,5	6,0,6	R _A	124 685,43	124 685,33	- 6,38	0,10	124 685,31	-0,12	124 685,31	-0,12
13,1,12	13,2,11	Q _B	125 037,34	125 037,34	- 65,03	0,00	125 037,34	0,00	125 037,33	-0,01
10,0,10	10,1,9	Q _B	126 376,57	126 376,49	- 44,65	0,08	126 376,48	-0,09	126 376,55	-0,02
15,2,14	15,2,13	Q _A	127 133,44	127 133,39	- 206,88	0,05	127 133,41	-0,03	127 133,27	-0,17
5,2,4	6,2,5	R _A	127 342,75	127 342,78	- 6,02	-0,03	127 342,77	0,02	127 342,79	0,03
5,5,1	6,5,2	R _A	127 996,77	127 996,77	1,29	0,00	127 996,80	0,03	127 996,77	0,00
5,5,0	6,5,1	R _A	127 996,77	127 996,78	1,29	-0,01	127 996,79	0,02	127 996,78	0,01
5,4,2	6,4,3	R _A	128 075,85	128 075,81	- 2,09	0,04	128 075,82	-0,03	128 075,83	-0,02
5,4,1	6,4,2	R _A	128 077,73	128 077,66	- 2,09	0,06	128 077,67	-0,06	128 077,68	-0,05
5,3,3	6,3,4	R _A	128 203,06	128 202,99	- 4,73	0,07	128 202,99	-0,07	128 203,01	-0,05
5,3,2	6,3,3	R _A	128 336,27	128 336,31	- 4,86	-0,04	128 336,31	0,04	128 336,32	0,05

TABLEAU II DCOOD Suite 3

5 _{2,3}	6 _{2,4}	130 411,76	130 411,63	- 7,83	0,13	130 411,62	0,14	130 411,63	0,13
5 _{1,4}	6 _{1,5}	133 623,63	133 623,60	- 9,21	0,04	133 623,59	-0,05	133 623,59	-0,05
14 _{1,13}	14 _{2,12}	137 526,47	137 526,48	- 100,15	-0,01	137 526,48	0,01	137 526,48	0,01
5 _{1,5}	5 _{2,4}	137 530,75	137 530,76	- 6,89	-0,01	137 530,70	-0,05	137 530,67	-0,08
11 _{1,11}	11 _{1,10}	140 081,05	140 080,94	- 71,20	0,10	140 080,94	-0,11	140 081,00	-0,05
6 _{1,6}	7 _{1,7}	140 191,09	140 191,13	- 8,03	-0,04	140 191,05	-0,04	140 191,04	-0,05
6 _{0,6}	7 _{0,7}	144 324,92	144 325,06	- 9,46	-0,14	144 324,99	0,07	144 324,97	0,05
4 _{1,3}	5 _{1,4}	111 598,61	111 598,66	- 5,34	0,05			111 598,70	0,09

(a) Transitions non utilisées pour les itérations

T A B L E A U I I I

Constantes en MHz	D C O O H		H C O O D	
	MIRRI	Théorie de Kivelson	MIRRI	Théorie de Kivelson
	A	57 710 ± 5	57 709,355	66 110 ± 5
B	12 055,80	12 055,904	11 762,55	11 762,471
C	9 955,71	9 955,672	9 970,05	9 970,037
τ' xxxx		- 0,055 38		- 0,057 91
τ' yyyy		- 0,019 73		- 0,023 55
τ' zzzz		- 2,887 06		- 3,567 58
τ' xxxy		- 0,031 47		- 0,035 90
τ' yyzz		0,058 27		0,098 84
τ' zxxx		0,016 91		0,051 10
D _J	0,008 45	0,009 01	0,010 42	0,009 88
D _{JK}	-0,0366	- 0,036 81	-0,057 5	- 0,057 24
R ₆	-0,000 20	- 0,000 19	-0,000 18	- 0,000 15
δ_J	-0,0019	0,002 23	-0,0021	0,002 15
D _K	1,21	0,749 57	1,77	0,939 26
R ₅	-0,004 0	- 0,001 47	0,0014	- 0,001 91

D C O O H

TRANSITION	TYPE	f mesurée	f calculée	Distorsion Centrifuge	Ecart $f_m - f_c$
7 _{2,6} 7 _{2,5}	Q _A	8 559,58	8 559,58	- 5,05	0,00
13 _{3,11} 13 _{3,10}	Q _A	10 917,59	10 917,59	-29,65	0,00
19 _{4,16} 19 _{4,15}	Q _A	* 11 121,56	11 121,45	-82,40	0,11
3 _{1,3} 3 _{1,2}	Q _A	12 599,17	12 599,18	- 0,71	-0,01
8 _{2,7} 8 _{2,6}	Q _A	13 918,98	13 918,98	-10,02	-0,01
26 _{5,22} 26 _{5,21}	Q _A	* 14 579,40	14 577,98	-243,23	1,42
20 _{4,17} 20 _{4,16}	Q _A	* 16 130,88	16 130,66	-128,68	0,21
14 _{3,12} 14 _{3,11}	Q _A	16 351,02	16 351,03	-49,52	-0,01
4 _{1,4} 4 _{1,3}	Q _A	* 20 989,6	20 989,60	- 1,89	-0,37
0 _{0,0} 1 _{0,1}	R _A	* 22 011,3	22 011,54	- 0,03	-0,24
1 _{1,1} 2 _{1,2}	R _A	41 922,88	41 922,86	- 0,05	0,01
11 _{2,10} 11 _{2,9}	Q _A	42 063,25	42 063,27	-47,93	-0,01
23 _{4,20} 23 _{4,19}	Q _A	* 42 226,82	42 225,86	-398,97	0,95
1 _{0,1} 2 _{0,2}	R _A	43 952,09	43 952,06	- 0,28	0,03
6 _{1,6} 6 _{1,5}	Q _A	43 971,96	43 971,94	- 8,00	0,01
17 _{3,15} 17 _{3,14}	Q _A	44 469,09	44 469,06	-173,27	-0,04

T A B L E A U I V D C O O H - s u i t e I

1 1,0	2 1,1	R A	46 123,18	46 123,16	- 0,22	0,02
3 0,5,26	3 0,5,25	Q A	* 49 470,21	49 463,61	-966,64	6,59
2 0,2	3 0,3	R A	65 751,14	65 751,09	- 0,94	0,05
2 2,1	3 2,2	R A	66 034,60	66 034,66	- 0,07	-0,06
2 2,0	3 2,1	R A	66 317,28	66 317,30	- 0,13	0,02
2 1,1	3 1,2	R A	69 139,14	69 139,04	- 1,00	0,09
5 0,5	6 0,6	R A	129 668,67	129 668,80	- 6,70	-0,13
5 2,4	6 2,5	R A	* 131 745,38	131 745,31	- 5,76	0,07
5 5,1	6 5,2	R A	132 249,75	132 249,82	3,25	-0,07
5 5,0	6 5,1	R A	132 249,75	132 249,83	3,25	-0,08
5 4,2	6 4,3	R A	132 309,13	132 309,11	- 0,80	0,02
5 4,1	6 4,2	R A	132 310,03	132 310,05	- 0,80	-0,02
5 3,3	6 3,4	R A	132 414,24	132 414,29	- 3,96	-0,06
5 3,2	6 3,3	R A	132 497,46	132 497,40	- 4,04	0,06
5 2,3	6 2,4	R A	134 136,96	134 136,93	- 7,15	0,02
5 1,4	6 1,5	R A	137 752,14	137 752,01	- 9,03	0,13
5 1,6	7 1,7	R A	145 882,95 (a)	145 882,87	- 8,31	0,08
5 0,6	7 0,7	R A	150 345,06 (a)	150 345,15	-10,08	-0,09
5 2,5	7 2,6	R A	153 521,68 (a)	153 521,60	- 9,79	0,08

T A B L E A U IV - suite II

D C O O H

6,0	7 6,1	RA	154 285,66 (a)	154 285,59	6,20	0,06
6,1	7 5,2	RA	154 332,94 (a)	154 332,89	0,42	0,05
6,2	7 4,4	RA	154 427,84 (a)	154 427,97	- 4,33	-0,13
6,3	7 4,3	RA	154 431,13 (a)	154 431,09	- 4,34	0,04
6,4	7 3,5	RA	154 471,17 (a)	154 471,08	-8,04	0,09
6,5	7 3,4	RA	154 757,18 (a)	154 757,16	-8,26	0,02
6,6	7 2,5	RA	157 241,48 (a)	157 241,50	-12,57	-0,02
6,7	7 1,6	RA	160 392,07 (a)	160 392,19	-14,29	-0,12

(*) raies non utilisées pour l'itération - (a) mesurées par Mirri

(b) données par Lerner, Dailey et Friend

T A B L E A U V H C O O D

Transition	Type	f mesurée	f calculée	Distorsion centrifuge	Ecart $f_m - f_c$
8 _{2,7}	Q _A	8 831,27	8 831,24	- 7,71	0,03
15 _{3,13}	Q _A	11 328,67	11 328,67	-47,16	0,00
22 _{4,19}	Q _A	* 11 441,90	11 441,63	-132,28	0,27
9 _{2,8}	Q _A	13 619,41	13 619,45	-14,20	-0,04
23 _{4,20}	Q _A	* 15 832,80	15 832,34	-195,44	0,46
16 _{3,14}	Q _A	16 156,94	16 156,94	-74,08	0,00
0 _{0,0}	R _A	* 21 732,6 (b)	21 732,47	- 0,04	0,13
5 _{1,5}	Q _A	* 26 865,5 (b)	26 863,86	- 4,08	1,70
26 _{4,23}	Q _A	* 37 479,36	37 477,76	-542,36	1,60
12 _{2,11}	Q _A	37 791,00	37 790,97	-60,19	0,02
19 _{3,17}	Q _A	* 39 971,54	39 971,57	-231,49	-0,03
1 _{1,1}	R _A	41 672,52	41 672,58	- 0,00	-0,06
1 _{0,1}	R _A	43 421,10	43 421,09	- 0,31	0,01
1 _{1,0}	R _A	45 257,37	45 257,28	- 0,17	0,09
27 _{4,24}	Q _A	* 48 210,92	48 208,76	-726,26	1,16
13 _{2,12}	Q _A	49 495,71	49 495,72	-88,22	-0,01
7 _{1,7}	Q _A	50 035,60	50 035,60	-13,71	0,01
20 _{3,18}	Q _A	* 51 590,97	51 591,06	-317,49	-0,09
2 _{1,1}	R _A	67 857,62	67 857,60	- 0,97	0,02

5 _{2,4}	6 _{2,5}	R _A	130 193,24	130 193,27	- 5,58	-0,03
5 _{5,1}	6 _{5,2}	R _A	130 512,69	130 512,74	8,62	-0,05
5 _{5,0}	6 _{5,1}	R _A	130 512,69	130 512,74	8,62	-0,05
5 _{4,2}	6 _{4,3}	R _A *	130 546,11	130 545,64	2,39	0,47
5 _{4,1}	6 _{4,2}	R _A *	130 546,11	130 545,94	2,39	0,17
5 _{3,3}	6 _{3,4}	R _A	130 614,48	130 614,25	- 2,47	0,22
5 _{3,2}	6 _{3,3}	R _A	130 651,42	130 651,27	- 2,51	0,15
5 _{2,3}	6 _{2,4}	R _A	131 690,58	131 690,73	- 6,63	-0,15
5 _{1,4}	6 _{1,5}	R _A	135 394,82	135 394,98	- 9,55	-0,16
6 _{0,6}	7 _{0,7}	R _A	149 753,66 (a)	149 753,67	-11,83	-0,01
6 _{2,5}	7 _{2,6}	R _A	151 778,74 (a)	151 778,71	- 9,95	0,02
6 _{6,0}	7 _{6,1}	R _A	152 264,95 (a)	152 265,00	15,28	-0,05
6 _{5,1}	7 _{5,2}	R _A	152 288,87 (a)	152 288,79	6,39	0,08
6 _{4,3}	7 _{4,4}	R _A	152 343,36 (a)	152 343,40	- 0,89	-0,04
6 _{4,2}	7 _{4,3}	R _A	152 344,38 (a)	152 344,40	- 0,89	-0,02
6 _{3,4}	7 _{3,5}	R _A	152 442,80 (a)	152 442,82	- 6,57	-0,02
6 _{3,3}	7 _{3,4}	R _A	152 526,01 (a)	152 525,89	- 6,70	0,11
6 _{2,4}	7 _{2,5}	R _A	154 137,58 (a)	154 137,64	-12,06	-0,06
6 _{1,5}	7 _{1,6}	R _A	157 770,81 (a)	157 770,77	-15,29	-0,04

(a) mesurées par Mirri

(b) Lerner, Dailey et Friend

* non utilisée pour l'itération

IV - STRUCTURE DE LA MOLECULE

J. Kraitchman [18] a développé une méthode qui permet de calculer les positions des atomes d'une molécule dans le trièdre principal d'Inertie à partir des moments d'Inertie obtenus par des mesures spectroscopiques sur différentes formes isotopiques de la molécule, l'échange d'un atome par un autre, de masse différente, permettant de déterminer la position de cet atome. Le calcul suppose que les structures isotopiques de la molécule sont les mêmes. D'autre part il convient de remarquer que ces calculs font intervenir les constantes effectives de rotation dans l'état fondamental de vibration, et que, par conséquent ils ne donnent pas les positions des atomes à l'équilibre mais simplement une configuration approchée de la molécule.

La matrice d'Inertie par rapport à un système d'axes orthogonaux peut être définie par :

$$I = \sum_i m_i [\vec{r}_i^2 I - \vec{r}_i \otimes \vec{r}_i] \text{ ou } I \text{ désigne la matrice unité.}$$

La position d'un atome de masse m_i est repérée par le vecteur \vec{r}_i .

En utilisant la relation de définition du centre de masse:

$\vec{r} = \frac{\sum_i m_i \vec{r}_i}{\sum_i m_i}$, on peut exprimer la matrice d'Inertie I_G par rapport à un système d'axes parallèles aux premiers et passant par le

centre de masse soit :

$$I_G = I - \frac{1}{\sum_i m_i} [(\sum_i m_i \vec{r}_i)^2 I - (\sum_i m_i \vec{r}_i) \otimes (\sum_i m_i \vec{r}_i)]$$

Considérons maintenant le tenseur principal d'Inertie d'une molécule soit :

$$I_G = \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 \\ 0 & I_y & 0 \\ 0 & 0 & I_z \end{pmatrix}$$

et effectuons une substitution isotopique : un atome de masse m et de position $\vec{r} = (x, y, z)$ est remplacé par un atome de masse $m + \Delta m$. Le tenseur d'Inertie de cette molécule par rapport au repère précédent est :

$$I' = I_G + \Delta m \begin{pmatrix} y^2 + z^2 & -xy & -xz \\ -xy & x^2 + z^2 & -yz \\ -xz & -yz & x^2 + y^2 \end{pmatrix}$$

En utilisant l'expression écrite plus haut et dans laquelle

$\sum_i m_i = M + \Delta m$ et $\sum_i m_i \vec{r}_i = \Delta m \vec{r}$, nous pouvons exprimer le tenseur d'Inertie dans un repère parallèle au précédent et passant par le centre de masse de la nouvelle molécule :

$$I_G' = I' - \frac{\Delta m^2}{M + \Delta m} \begin{pmatrix} y^2 + z^2 & -xy & -xz \\ -xy & x^2 + z^2 & -xy \\ -xz & -yz & x^2 + y^2 \end{pmatrix}$$

soit encore

$$I_G' = \begin{pmatrix} I_x + \mu(y^2 + z^2) & -\mu xy & -\mu xz \\ -\mu xy & I_y + \mu(x^2 + z^2) & -\mu yz \\ -\mu xz & -\mu yz & I_z + \mu(x^2 + y^2) \end{pmatrix}$$

avec $\mu = \frac{M \Delta m}{M + \Delta m}$

Les moments d'Inertie principaux de la nouvelle molécule sont les valeurs propres de cette matrice. Nous pouvons donc établir l'expression des coordonnées d'un atome en fonction des moments d'Inertie des deux molécules.

Dans le cas d'une molécule plane située dans le plan xz (y = 0) le tenseur d'Inertie se réduit à :

$$I_G' = \begin{pmatrix} I_X + \mu z^2 & 0 & -\mu xz \\ 0 & I_y + \mu(x^2 + z^2) & 0 \\ -\mu xz & 0 & I_Z + \mu x^2 \end{pmatrix}$$

Ce qui conduit à l'expression des coordonnées en fonction des moments d'Inertie :

$$\mu x^2 = \frac{(I_Z' - I_Z)(I_X' - I_Z)}{(I_X - I_Z)}$$

$$\mu z^2 = \frac{(I_X - I_X')(I_Z' - I_X)}{(I_X - I_Z)}$$

En adaptant la correspondance (Z ↔ A ; X ↔ B ; Y ↔ C)

adaptée au cas de l'acide formique on obtient :

$$\mu x^2 = \frac{B(A-A')(A-B')}{B A' A' (A-B)} \frac{h}{8\pi^2}$$

$$\mu z^2 = \frac{A(B-B')(A'-B)}{B A' B' (A-B)} \frac{h}{8\pi^2}$$

Les constantes de rotation des différentes formes isotopiques nous sont données par des travaux antérieurs [1,12,19] et sont portées dans le tableau suivant (VI). Les angles et les distances entre les atomes de la molécule calculés par cette méthode sont portés dans le tableau (VII) et comparés aux résultats de travaux antérieurs. Compte-tenu de la relation de planéité $\frac{1}{C} = \frac{1}{A} + \frac{1}{B}$, il suffit de connaître deux constantes de rotation pour chaque substitution isotopique. Il semble plus cohérent, pour déterminer la position d'un atome, d'utiliser les mêmes constantes de rotation pour les deux isotopes considérés, ce qui conduit pour chaque atome à trois choix possibles. Ces choix conduisent à des résultats très voisins sauf pour la coordonnée z de l'atome de Deutérium dans DCOOH et pour celle de l'atome de carbone. Ces difficultés proviennent du fait que les molécules sont très voisines de l'axe X de la molécule et qu'en conséquence les constantes de rotation B ont des valeurs voisines de celles de HCOOH pour les isotopes considérés. Notons que dans le cas de DCOOH la constante de rotation B est plus grande que celle de HCOOH, ce qui conduit à une valeur imaginaire de la coordonnée z ; dans ce cas il est raisonnable d'adopter 0 pour cette coordonnée.

Le tableau (VI) porte les constantes de rotation des isotopes utilisées, la vérification de la relation de planéité $\frac{AB}{(A+B)C} = 1$ et les coordonnées des atomes obtenues par les trois choix possibles de constantes A,B,C (1 : A et B ; 2 : B et C ; 3 : A et C).

Les signes de ces coordonnées sont déterminés par le fait que l'origine du système d'axes est le centre de masse de la molécule HCOOH . Les distances et les angles obtenus pour la molécule d'acide formique par cette méthode sont portés dans le tableau VII et sont comparés aux résultats obtenus antérieurement.

T A B L E A U V I

	H C O O H	H C O O D	D C O O H	$^{13}\text{C O O H}$	$^{18}\text{O H}$	$^{18}\text{HCOO H}$
A	77 512,346	66 100,193	57 709,355	75 635	76 521 ± 100	77 206 ± 100
B	12 055,030	11 762,471	12 055,904	12 053,7	11 396,9 ± 0,3	11 383,58 ± 0,3
C	10 416,227	9 970,037	9 955,672	10 378,9	9 904,7 ± 0,3	9 906,06 ± 0,3
$\frac{A+B}{(A+B)C}$	1,0016	1,0015	1,0017	1,0017	1,0015	1,0015
A et B (modèle 1)	{ x z	1,085 -1,012	-1,507 0	-0,406 0,068	0,217 1,121	0,120 -1,134
Coordonnées (A) des atomes substitués	{ x z	1,086 -1,012	-1,511 0	-0,416 0,068	0,217 1,121	0,120 -1,134
calculées avec :	{ x z	1,085 -1,014	-1,507 -0,082	-0,406 0,113	0,217 1,121	0,120 -1,134
A et C (modèle 3)	{ x z					

T A B L E A U V I I

Distances (A) et Angles	Schomaker and O'Gorman	Karle and Karle	Lerner et al.	G.Hsing Kwei	modèle 1	modèle 2	modèle 3
r _C - H	1,09	1,09	1,085 ± 0,02	1,097 ± 0,005	1,103	1,097	1,119
r _C = O	1,213 ± 0,026	1,23 ± 0,01	1,245 ± 0,002	1,202 ± 0,010	1,223	1,228	1,185
r _C - O	1,368 ± 0,034	1,36 ± 0,01	1,312 ± 0,002	1,343 ± 0,010	1,313	1,317	1,354
r _O - H	0,97	0,97 ± 0,05	0,95 ± 0,02	0,972 ± 0,005	0,972	0,974	0,972
L O C O	123,5° ± 3°	122,4° ± 1°	124° 18' ± 10'	124° 53' ± 1°	125° 50'	125°	125° 25'
L H C = O				124° 8' ± 2°	124° 10'	124° 35'	131° 50'
L C O H		105°	107° 48' ± 1°	106° 19' ± 1°	106° 25'	106° 50'	105° 45'
r _O - O	2,275 ± 0,025	2,27 ± 0,005	2,261 ± 0,004	2,257 ± 0,005	2,258	2,258	2,258

A N N E X E

L'Etude systématique sur une grande gamme de fréquence du spectre de la molécule d'acide formique dideutérée a mis en évidence une quarantaine de transitions non identifiées dont les fréquences sont portées dans le tableau VIII. Dans ce premier travail nous avons délibérément laissé de côté toutes tentatives d'explication de l'origine de ces transitions qui peuvent être diverses: Etats excités de la molécule DCOOD ; autre forme de la molécule ; autre molécule

Nous avons également observé, dans l'étude des isotopes monodeutérés de l'acide formique, une transition de rapport signal sur bruit 1,5 à la fréquence 42 145,26 MHz.

TABLEAU V I I IRaies non identifiées dans le spectre de DCOOD

<u>rapport signal sur bruit</u>	<u>fréquence mesurée</u>
7	10 919,32
6	10 947,12
1 + ε	24 469,16
4	30 778,55
7	39 366,52
2	40 212,31
2	40 399,59
3	43 414,54
2	44 181,87
3	44 380,77
1,5	44 406,75
2	44 697,81
3	45 013,14
2	45 287,74
3	57 578,42
2	61 350,60
3	63 768,66
3	74 471,69
10	74 783,93

TABLEAU V I I I (suite)

<u>rapport signal sur bruit</u>	<u>fréquence mesurée</u>
3	112 137,36
5	114 977,61
2	120 034,23
3	120 183,13
1,5	120 469,35
6	120 778,24
1,5	124 027,28
3	124 088,55
8	124 164,44
1,5	124 856,65
7	126 516,45
5	127 080,16
4	127 155,67
4	127 157,11
5	127 275,03
6	127 385,80
2	129 236,58
3	132 428,25
10	139 785,92
1,5	140 064,05

C O N C L U S I O N

L'Etude des 81 transitions identifiées du spectre de DCOOD nous a permis de déterminer avec précision les paramètres de rotation et de distorsion centrifuge de cette molécule, et de comparer les théories de Kelson et de Watson appliquées à la molécule plane, qui dans le cas de l'acide formique diatétraédrique donnent des résultats tout à fait comparables [20].

L'Etude des deux autres isotopes HCOOD et DCOOH nous a permis, avec le concours de résultats obtenus par G. HSING KWEI sur les isotopes O^{18} et ceux de Lerner sur l'isotope C^{13} , une nouvelle détermination de la structure de la molécule.

D'autre part, nous avons mesuré avec le spectre de DCOOD les fréquences de 40 transitions non identifiées. Nous avons pu ainsi constater que le phénomène qui se manifeste dans le spectre de HCOOH se reproduit pour la molécule DCOOD.

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

- 1 C. SAMSON-thèse d'Ingénieur Docteur-Université de Lille (1966)
- 2 J. BELLET- cours de D E A- Faculté des Sciences de Lille
- 3 J. LEMAIRE-thèse de 3ème cycle-Université de Lille (1967)
- 4 L. LANDAU et E. LIFCHITZ-Mécanique quantique-Ed.MIR (1966)
- 5 J.E WOLLRAB-Rotationnel Spectra ans Molécular Structure-
Academic Press - New York et London (1967)
- 6 C.H TOWNES and A.L SCHAWLOW-Microware Spectroscopy
Mc Graw Hill (1955)
- 7 E.B WILSON Jr. and J.B HOWARD-J. Chem.Phys. 4-260 (1936)
- 8 D. KIVELSON and E.B WILSON Jr.-J. Chem. Phys. 20-1575 (1952)
- 9 H.H NIELSEN-Rev.Mod.Phys. 23-90 (1951)
- 10 J.M DOWLING-J. Mol.Spectr. 6-550 (1961)
- 11 H. KIM, R. KELLER and W.D GWINN-J. Chem. Phys. 37-2748 (1962)
- 12 RG LERNER, BP DAILEY and JP FRIEND-J. Chem.Phys. 26-680 (1957)
- 13 A.M MIRRI-II Nuovo Cimento 18-849 (1960)
- 14 J. BELLET-Thèse Ann.Phys. 10-827 (1965)
- 15 J.K.G WATSON-J. Chem.Phys. 45-1360 (1966) ; 46-1935 (1967);
48-181 (1968) ; 48- 4517 (1968)
- 16 G. STEENBECKELIERS-Annales Soc. Scient. Bruxelles 81-II-159 (1967)
- 17 G. STEENBECKELIERS-Soc. Scient. Bruxelles 82-III (1968)
- 18 J. KRAITCHMAN-Am. J. Phys. 21,17, (1953)
- 19 G. HSING KWEI and R.F CURL, Jr-Letters to the editor. J. Chem.
Phys. 32-1592-1960
- 20 J. BELLET ; A. DELDALLE ; C. SAMSON ; G. STEENBECKELIERS : C.R Acad.
Sc. Paris 268 - 560 (1969)

