

50376
1978
248



50376
1978
248

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

N° d'ordre 681

T H E S E

présentée

à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITE

par

Sami ABDULLA

ETUDE COMPARATIVE DES METHODES D'ANALYSE DE LA
DISTORSION CENTRIFUGE D'UNE TOUPIE ASYMETRIQUE.

APPLICATION A L'ACRYLONITRILE $\text{CH}_2 \text{CH CN}$ ET AU
PROPIONITRILE $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CN}$.

Soutenue le 26 avril 1978

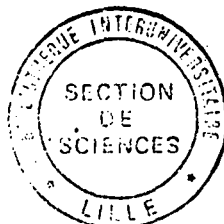
SCD LILLE 1



D 030 304396 7

N° d'ordre 681

50376
1978
248



50376
1978
248

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ

par

Sami ABDULLA

*

*Etude comparative des méthodes d'analyse
de la distorsion centrifuge d'une coupe axonétique*

*Application à l'acrylonitrile CH_2CHCN
et au propionitrile $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$*

*

Soutenue le 26 avril 1978 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M. WERTHEIMER	Président
M. DUBRULLE	Rapporteur
M. BELLET	Examineur
M. DEMAISON	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Physique de l'Université des Sciences et des Techniques de Lille, dans le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Laboratoire de recherche associé au C.N.R.S. n° 249, dirigé par Monsieur le Professeur WERTHEIMER.

Je remercie Monsieur le Professeur WERTHEIMER qui, par son accueil chaleureux au Laboratoire, m'a permis de réaliser ce travail, et le prie de trouver ici toute ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur DUBRULLE qui a été à l'origine de cette étude et m'a guidé par ses précieuses suggestions.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur le Professeur BÉLLET et Monsieur DEMAISON qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail.

Mes remerciements vont également à toute l'équipe du Laboratoire et en particulier à D. BOUCHER, J. BURIE et M.C. WEYNANS.

Enfin, je remercie tous ceux qui, de loin ou de près, ont contribué à l'élaboration de cette thèse, en particulier Madame FOULON qui a assuré la dactylographie de ce travail, et Monsieur RAFFAUD pour la reproduction des schémas.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I. - HAMILTONIEN DU ROTATEUR MOLECULAIRE.</u>	3
A. - Hamiltonien de rotation de la toupie asymétrique.	4
B. - Cas des toupies faiblement asymétriques	5
1. Hamiltonien réduit de WATSON	7
2. Hamiltonien réduit de VAN EIJK-TYPKE.	8
<u>CHAPITRE II. - EXEMPLE DE L'ACRYLONITRILE.</u>	10
<u>IDENTIFICATION DU SPECTRE</u>	11
A. - Méthodes générales d'identification des spectres.	12
B. - Caractéristiques du spectre de rotation de l'acrylonitrile.	13
C. - Identification du spectre	16
D. - La structure quadripolaire.	22
E. - Méthodes numériques de détermination des constantes de distorsion centrifuge - Choix de la méthode.	27
1. Conditionnement du système	29
2. Détection des erreurs d'identification ou de mesure.	32
3. Déterminabilité des paramètres	32
4. Validité du modèle théorique choisi.	34
F. - Analyse des constantes de distorsion centrifuge	37
<u>CHAPITRE III. - APPLICATION AU PROPIONITRILE</u>	45
A. - Identification du spectre de rotation de la molécule de propionitrile.	46
1. La molécule de propionitrile	46
2. Identification du spectre.	50
B. - Analyse des résultats	55
1. Influence de la rotation interne sur les constantes de rotation.	55
2. La contribution de distorsion centrifuge	67
<u>CONCLUSION</u>	75
<u>ANNEXE I. - Spectromètre à modulation Stark.</u>	76
<u>ANNEXE II.- Programme de calcul.</u>	80
<u>BIBLIOGRAPHIE.</u>	93

INTRODUCTION

Les conditions expérimentales de la spectroscopie hertzienne sont favorables à une étude à très haute résolution des spectres de rotation des molécules polaires.

Pour tirer parti du spectre expérimental d'une molécule le problème pratique qui se pose est de déterminer les constantes de rotation et de distorsion centrifuge à partir des valeurs mesurées d'un nombre aussi élevé que possible de transitions. Les constantes ainsi déduites de l'expérience peuvent alors fournir des informations sur la structure et le champ de force de la molécule.

Il existe cependant des cas où, seules certaines constantes ou combinaison de constantes sont déterminables à partir des résultats expérimentaux. Et, si pour les molécules caractérisées pour une forte asymétrie l'utilisation du hamiltonien réduit de WATSON [4,5,6,7] permet de reconstituer, d'une façon satisfaisante, le spectre expérimental au moyen d'un ensemble unique de constantes ; il n'en est plus de même lorsque la molécule est très faiblement asymétrique.

En exprimant la similitude qui existe avec la toupie symétrique limite, VAN EIJK [14] puis TYPCKE [15] ont récemment proposé un nouveau choix de paramètres qui restent bien définis dans le cas des molécules caractérisées par une faible asymétrie.

C'est le spectre expérimental de la molécule d'acrylonitrile $\text{CH}_2\text{CH CN}$ qui nous a permis de comparer les différentes méthodes d'analyse de la distorsion centrifuge d'une toupe faiblement asymétrique.

Nous avons ensuite utilisé les résultats de cette étude comparative pour préciser un ensemble de constantes permettant la meilleure détermination des raies d'absorption d'une molécule d'intérêt astrophysique : le propionitrile $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$

CHAPITRE I

HAMILTONIEN DU ROTATEUR MOLECULAIRE

A. - HAMILTONIEN DE ROTATION DE LA TOUPIE ASYMETRIQUE

En absence de résonance, les niveaux de rotation d'une toupie asymétrique dans un état de vibration défini, sont les valeurs propres d'un hamiltonien de rotation obtenu, sous forme d'une série de puissances des composantes du moment angulaire total, par traitement de perturbation du hamiltonien de rotation vibration.

Les coefficients de ce développement en séries sont les constantes de rotation et de distorsion centrifuge de l'état de vibration concerné.

Ainsi, quand les valeurs de ces constantes sont initialement connues, le calcul des valeurs stationnaires de l'énergie de rotation ne pose pas de problème de principe.

Cependant, dans la pratique, c'est l'inverse qui se produit le plus souvent, car on veut déterminer les constantes de rotation et de distorsion centrifuge à partir des valeurs mesurées d'un nombre aussi élevé que possible de transitions.

Les constantes ainsi déduites de l'expérience peuvent alors fournir des informations sur la structure et le champ de force de la molécule.

Dans cette seconde voie, on rencontre souvent des cas où, seules, certaines constantes ou combinaison de constantes sont déterminables à partir de résultats expérimentaux.

Les premières déterminations de constantes de molécules du type toupie asymétrique non plane ont été entreprises en utilisant le hamiltonien de WILSON et KIVELSON [1].

DREIZLER, DENDL et RUDOLPH [2,3] ont montré que l'application de la méthode des moindres carrés, pour la détermination des constantes moléculaires du diméthylsulfoxyde et du diméthylsulfide à partir de leur spectre micro-onde, conduisait à une indétermination.

En d'autres termes, le modèle ne permettait pas de reconstituer le spectre expérimental au moyen d'un ensemble unique de constantes contrairement à ce qui se passait pour les toupies asymétriques planes où la condition de planéité de *DOWLING* réduit le nombre des constantes indépendantes d'une unité.

WATSON [4,5,6,7] a montré qu'un hamiltonien, dit standard, et qui se présente sous forme d'une série de puissances des composantes du moment cinétique sur les axes moléculaires, contenait des constantes indéterminables.

En utilisant des transformations unitaires qui sont aussi des exponentielles de série de puissances des composantes du moment cinétique, *WATSON* a obtenu un hamiltonien réduit qui ne contient plus que des constantes déterminables et dont les termes non diagonaux sont tous ramenés à être du type $K, K \pm 2$, où K est le nombre quantique qui caractérise la projection du moment cinétique sur l'axe de quantification lié à la molécule.

Les transformations unitaires de *WATSON* ont été introduites en partant de considérations d'ordre de grandeur et plus récemment, *WERTHEIMER* [8] a revu le problème en ne s'appuyant que sur des considérations de symétrie. Il montre que le hamiltonien standard ne constitue pas un bon point de départ et propose une nouvelle forme générale d'opérateur qu'il appelle hamiltonien de symétrie.

Dans les conditions qui correspondent à l'emploi du hamiltonien réduit de *WATSON* limité aux termes quantiques, *WERTHEIMER* montre qu'il y a équivalence entre cet opérateur et celui qui peut être déduit du hamiltonien de symétrie par une transformation unitaire infinitésimale.

B. - CAS DES TOUPIES FAIBLEMENT ASYMETRIQUES.

Le hamiltonien standard d'une molécule orthorombique se présente sous la forme d'une série de puissances des composantes du moment cinétique. Lorsqu'il est développé pour tenir

compte des termes sextiques dans la nomenclature de WATSON [7]
il peut être mis sous la forme :

$$\mathcal{H}_{\text{total}} = \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_4 + \mathcal{H}_6$$

KNEIZYS, FREEDMAN et CLOUGH [9] proposent un développement de ces divers termes

$$\mathcal{H}_2 = X P_x^2 + Y P_y^2 + Z P_z^2$$

$$\mathcal{H}_4 = T_{xx} P_x^4 + T_{yy} P_y^4 + T_{zz} P_z^4 + T_{yz} (P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_y^2)$$

$$+ T_{xx} (P_x^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + T_{xy} (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_x^2)$$

$$\text{et } \mathcal{H}_6 = \phi_{xxx} P_x^6 + \phi_{yyy} P_y^6 + \phi_{zzz} P_z^6 + \phi_{xxy} (P_x^4 P_y^2 + P_y^2 P_x^4)$$

$$+ \phi_{xxz} (P_x^4 P_z^2 + P_z^2 P_x^4) + \phi_{xyy} (P_x^2 P_y^4 + P_y^4 P_x^2) + \phi_{yyz} (P_y^4 P_z^2 + P_z^2 P_y^4)$$

$$+ \phi_{xzz} (P_x^2 P_z^4 + P_z^4 P_x^2) + \phi_{yzz} (P_y^2 P_z^4 + P_z^4 P_y^2) + \phi_{xyz} (P_x^2 P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_y^2 P_x^2)$$

Ce hamiltonien peut être réduit par l'application de deux transformation unitaires caractérisées par les paramètres S_{111} , S_{311} , S_{131} et S_{113} . La valeur arbitraire de ces paramètres n'étant définie que par des considérations d'ordre grandeur.

Le hamiltonien peut maintenant être mis sous la forme nouvelle.

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{total}} = \tilde{\mathcal{H}}_2 + \tilde{\mathcal{H}}_4 + \tilde{\mathcal{H}}_6$$

$$\text{où } \tilde{\mathcal{H}}_2 = \bar{X} P_x^2 + \bar{Y} P_y^2 + \bar{Z} P_z^2$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_4 = -\bar{D}_J P^4 - \bar{D}_{JK} P^2 P^2 - \bar{D}_K P_z^4 - 2\bar{\delta}_J P^2 (P_x^2 - P_y^2)$$

$$+ 2\bar{R}_5 \left[P_z^2 (P_x^2 - P_y^2) + (P_x^2 - P_y^2) P_z^2 \right] + 2\bar{R}_6 \left[P_x^4 + P_y^4 - 3(P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_x^2) \right]$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_6 = & \tilde{H}_1 P^6 + \tilde{H}_2 P^4 P_Z^2 + \tilde{H}_3 P^2 P_Z^4 + \tilde{H}_4 P^6 + \tilde{H}_5 P^4 (P_X^2 - P_Y^2) + \frac{1}{2} \tilde{H}_6 P^2 \theta \\ & + \tilde{H}_7 P^2 \left[P_Z^2 (P_X^2 - P_Y^2) + (P_X^2 - P_Y^2) P_Z^2 \right] \\ & + \tilde{H}_8 \left[P_Z^4 (P_X^2 - P_Y^2) + (P_X^2 - P_Y^2) P_Z^4 \right] + \tilde{H}_9 (P_Z^2 \theta + \theta P_Z^2) \\ & + \tilde{H}_{10} (P_X^2 - P_Y^2)^3 \end{aligned}$$

avec $\theta = P_X^4 + P_Y^4 - 3(P_X^2 P_Y^2 + P_Y^2 P_X^2)$

Les coefficients intervenant dans les expressions de $\tilde{\mathcal{H}}_2, \tilde{\mathcal{H}}_4, \tilde{\mathcal{H}}_6$, peuvent être facilement exprimés en fonction de $X, Y, Z, T_{\alpha\beta}$ et des paramètres des transformations $S_{111}, S_{311}, S_{131}$, et S_{113} S_{113} [9]

1) Hamiltonien réduit de WATSON

Afin de rendre les constantes déterminables, WATSON a choisi les paramètres $S_{111}, S_{311}, S_{131}$ et S_{113} de manière à obtenir

$$\tilde{R}_6 = \tilde{H}_6 = \tilde{H}_9 = \tilde{H}_{10} = 0$$

Le hamiltonien réduit de WATSON se présente alors sous la forme :

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{réd.}} = \tilde{\mathcal{H}}_2 + \tilde{\mathcal{H}}_4 + \tilde{\mathcal{H}}_6$$

avec $\tilde{\mathcal{H}}_2 = X P_X^2 + Y P_Y^2 + Z P_Z^2$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_4 = & -\Delta_J P^4 - \Delta_{JK} P^2 P_Z^2 - \Delta_K P_Z^4 - 2\delta_J P^2 (P_X^2 - P_Y^2) \\ & - \delta_K \left[P_Z^2 (P_X^2 - P_Y^2) + (P_X^2 - P_Y^2) P_Z^2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_6 = & H_J P^6 + H_{JK} P^4 P_Z^2 + H_{KJ} P^2 P_Z^4 + H_K P_Z^6 \\ & + 2h_J P^4 (P_X^2 - P_Y^2) + h_{JK} P^2 \left[P_Z^2 (P_X^2 - P_Y^2) + (P_X^2 - P_Y^2) P_Z^2 \right] \\ & + h_K \left[P_Z^4 (P_X^2 - P_Y^2) + (P_X^2 - P_Y^2) P_Z^4 \right] \end{aligned}$$

L'avantage d'un tel hamiltonien est qu'il peut être factorisé par la transformation de WANG car il reste invariant pour les opérations de symétrie du groupe D_2 [10] et le calcul de ses valeurs propres se ramène à la diagonalisation de quatre matrices tridiagonales symétriques de dimensions identiques à celles correspondant au rotateur rigide.

Il faut toutefois remarquer que si le hamiltonien réduit conduit à un traitement satisfaisant des molécules caractérisé par une forte asymétrie, il n'en est plus de même lorsque la molécule est très faiblement asymétrique [11].

La difficulté provient d'abord du choix du paramètre S_{111} qui caractérise la première transformation unitaire appliquée par WATSON au hamiltonien de WILSON et HOWARD [12]

$$\text{soit } S_{111} = -4R_6 / X-Y = -(1/4) (T_{xx} + T_{yy} - 2T_{xy}) / X-Y$$

En effet, pour une toupie très faiblement asymétrique pour laquelle X est très voisin de Y , le terme S_{111} devient grand et sa valeur ne respecte plus les considérations d'ordre de grandeur développées par WATSON.

WATSON [5] et CARPENTIER [13] ont appréhendé ce problème. Pour ces auteurs, un choix judicieux de la représentation peut palier cette difficulté.

2) Hamiltonien réduit de VAN EIJCK - TYPKE

VAN EIJCK a pensé que, plutôt que de déplacer la difficulté liée à la similitude avec la toupie symétrique limite, il est préférable d'exprimer clairement cette similitude. C'est pourquoi, il propose un nouveau choix de paramètres qui reste bien défini au voisinage de la toupie symétrique limite.

VAN EIJCK a limité ses considérations aux termes quartiques [14], mais récemment TYPKE [15] a étendu les considérations de VAN EIJCK aux termes sextiques.

Plutôt que de choisir, comme WATSON, des paramètres S_{111} , S_{311} , S_{131} et S_{113} qui entraîne $\bar{R}_6 = \tilde{H}_6 = \tilde{H}_9 = \tilde{H}_{10} = 0$, VAN EIJCK, puis TYPKE, préfèrent les choisir tels que :

$$\bar{R}_5 = \tilde{H}_7 = \tilde{H}_8 = \tilde{H}_9 = 0$$

Le paramètre S_{111} qui caractérise la première transformation unitaire est alors : $S_{111} = 2R_5 / 2Z - X - Y$ et le cas $X \rightarrow Y$ n'apparaît plus comme une difficulté.

Le hamiltonien réduit de VAN EIJCK et TYPKE se présente alors sous la forme :

$$\tilde{\mathcal{H}} = X'P_X^2 + Y'P_Y^2 + Z'P_Z^2$$

$$-D'_J P^4 - D'_{JK} P^2 P_Z^2 - D'_K P_Z^4 - 2\delta'_J P^2 (P_X^2 - P_Y^2)$$

$$+ 2R'_6 \left[P_X^4 + P_Y^4 - 3 (P_X^2 P_Y^2 + P_Y^2 P_X^2) \right]$$

$$+ H'_J P^6 + H'_{JK} P^4 P_Z^2 + H'_{KJ} P^2 P_Z^4 + H'_K P_Z^6 + H'_5 P^4 (P_X^2 - P_Y^2)$$

$$+ \frac{1}{2} H'_6 P^2 \theta + H'_{10} (P_X^2 - P_Y^2)^3$$

avec $\theta = P_X^4 + P_Y^4 - 3 (P_X^2 P_Y^2 + P_Y^2 P_X^2)$

CHAPITRE II

EXEMPLE DE L'ACRYLONITRILE

IDENTIFICATION DU SPECTRE



A. - METHODES GENERALES D'IDENTIFICATION DES SPECTRES

1) Par effet Stark.

L'application d'un champ électrostatique lève partiellement la dégénérescence des niveaux d'énergie consécutive à l'isotropie de l'espace.

Pour les toupies symétriques, chacun d'eux se sépare en $(2J + 1)$ sous niveaux. Alors que pour toutes les autres molécules n'apparaissent que $(J + 1)$ sous niveaux.

Lorsque le champ électrostatique appliqué est parallèle à la polarisation des micro-ondes, la règle de sélection $\Delta M = 0$ donne un multiplet qui, s'il est complètement résolu, contient un nombre de transitions donnant directement la valeur de J .

La résolution est d'autant meilleure que J est plus faible, ce qui correspond aussi aux transitions de plus faible intensité.

2) Par l'étude de la structure quadripolaire.

La répartition des champs à l'intérieur de chaque noyau ne se fait pas nécessairement suivant la symétrie sphérique et dès que le spin du noyau est au moins égal à 1, cela entraîne l'apparition d'un moment quadripolaire permanent du noyau. L'énergie de la molécule dépend alors de l'orientation du spin nucléaire et chaque transition correspondant à un moment quadripolaire nul se sépare en un multiplet de structure hyperfine plus ou moins bien résolu et dont la largeur est, entre autre chose, proportionnelle au moment quadripolaire nucléaire.

C'est pour les faibles valeurs de J que le multiplet est le mieux résolu et que le nombre de ses composantes peut être

le plus efficacement employé à l'identification de la transition. Ainsi, on retrouve donc les mêmes inconvénients de sensibilité que pour l'effet Stark mais il faut noter que, contrairement à ce qui se passe pour l'effet Stark où la non uniformité du champ électrostatique est une importante cause de perte de résolution, il n'existe rien de semblable pour les multiplets de structure quadripolaire.

B. - CARACTERISTIQUES DU SPECTRE DE ROTATION DE L'ACRYLONITRILE.

La structure de cette molécule peut être caractérisée par le schéma de la figure (1).

Cette molécule est du type toupie légèrement asymétrique dont le paramètre d'asymétrie de RAY est voisin de $-0,979$.

C'est une molécule plane dont le moment dipolaire possède deux composantes μ_a et μ_b

Le moment dipolaire est essentiellement dirigé suivant la liaison $C \equiv N$:

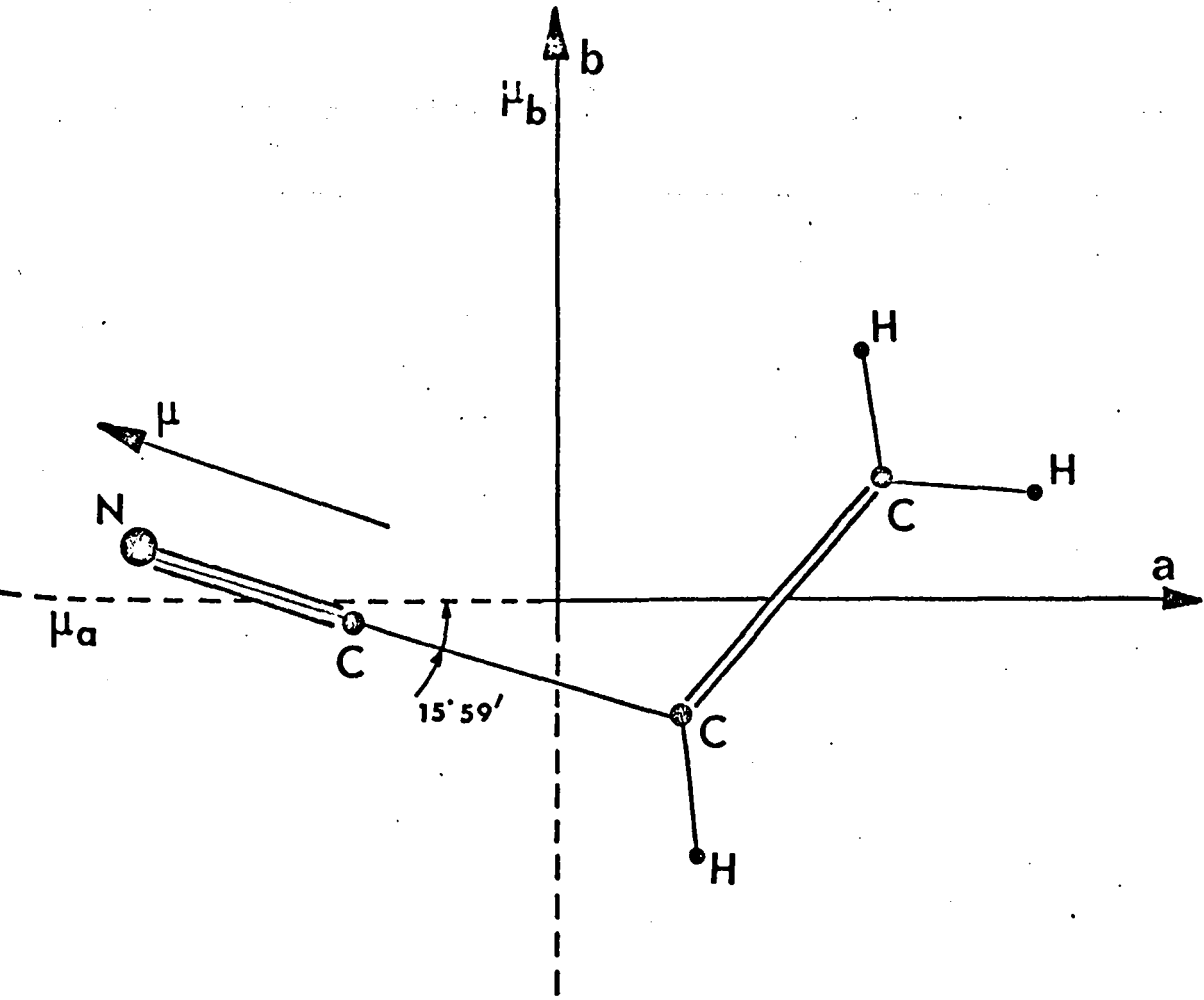
$$\mu_a = 3,68 \text{ D}, \quad \mu_b = 1,25 \text{ D}, \quad \mu = 3,89 \text{ D} \quad [16]$$

Les trois atomes CCN sont alignés sur la même droite faisant un angle voisin de $15^\circ 59'$ avec l'axe a de moindre inertie [17].

Les transitions de type a sont plus intenses que celles de type b [13].

L'étude systématique du spectre micro-onde de l'acrylonitrile a été entreprise dans la gamme (18-40) GHz [16,17].

L'identification des transitions de J faible se trouvant dans cette région a permis le relevé de spectre et la détermination des constantes de rotation et de distorsion centrifuge dans l'état fondamental de vibration.



La molécule d'acrylonitrile CH2CHCN

$N \equiv C$	1,164 Å	
$C = C$	1,339 Å	Moment dipolaire
$C - C$	1,426 Å	$\mu_a = 3,68$ DEBYE
$C - H$	1,086 Å	$\mu_b = 1,25$ DEBYE
$\angle C . C . C$	$122^\circ 37'$	$\mu = 3,89$ DEBYE
$\angle C . C . H$	$121^\circ 44'$	

FIGURE 1

La première détermination des deux constantes de rotation B et C de l'état fondamental a été obtenue à partir des fréquences de quelques transitions du type $^a R : (\Delta J = 1, \Delta K_{-1} = 0, \Delta K_1 = 1, \dots)$ qui sont les suivantes :

$$0_{00} \rightarrow 1_{01} \Rightarrow B + C = 9485,100 \text{ MHz}$$

$$0_{10} \rightarrow 2_{11} \Rightarrow 3B + C = 19427,590 \text{ MHz}$$

$$1_{11} \rightarrow 2_{12} \Rightarrow B + 3C = 18513,090 \text{ MHz}$$

On en tire :

$$B = 4971,187 \text{ MHz}$$

$$\text{et } C = 4513,936 \text{ MHz}$$

avec une incertitude de 0,02 MHz pour B et de 0,05 MHz pour C.

La constante de rotation A a été déterminée par la mesure des transitions $^b R$ et $^b Q$ suivantes :

$$0_{00} \rightarrow 1_{11} \Rightarrow A + C$$

$$1_{01} \rightarrow 1_{10} \Rightarrow A - C$$

$$2_{02} \rightarrow 1_{11} \Rightarrow A - 3B - 2C = 25910,44 \text{ MHz}$$

$$6_{16} \rightarrow 7_{07} \Rightarrow 18B - 3C - A = 25698,45 \text{ MHz}$$

Les deux premières transitions ne nous étant pas accessibles, nous avons dû nous limiter aux deux dernières.

La constante A est donnée avec une incertitude voisine de 0,99 MHz.

Pour obtenir une bonne précision sur toutes les constantes moléculaires, il faut les déterminer à partir d'un grand nombre de transitions de types différents.

Nous avons déterminé, avec une bonne précision, les différentes constantes de rotation et de distorsion centrifuge. Leurs valeurs, ainsi que celles des $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ que nous avons obtenues, confirment la planéité de cette molécule.

La valeur calculée du défaut de planéité $\Delta\tau$:

$$\Delta\tau = \tau_{CCCC} - \tau_2 - \frac{C}{A+B} (\tau_2 - \tau_1)$$

est égale à $(-0,068 \pm 0,04)$ KHz. Cette quantité a toujours été trouvée négative pour les molécules plane (tableau 10).

Les relevés ont été faits avec un spectromètre à modulation par effet Stark, les conditions optimales d'observation des raies correspondant à une température de -60°C et à une pression située entre 1 et 10m Torr.

C. - IDENTIFICATION DU SPECTRE.

1) De type (a).

Les spectres de l'état fondamental de la molécule d'acrylonitrile possèdent les caractéristiques de ceux d'une toupie allongée légèrement asymétrique.

Les transitions de $J \leq 3$ ont leurs fréquences comprises entre 9 et 30 GHz. Elles présentent des structures hyperfines quadri-polaires de couplage du spin du noyau d'azote avec la rotation moléculaire (figure 2).

Les transitions du type R et de J faible $J \leq 18$ caractérisées par $\Delta J = 1$, $\Delta K_1 = 0$, sont très nombreuses (tableau 1).

La figure 3 suffit à caractériser l'allure générale du spectre des transitions dégénérées en K_1 de type ^aR de $J = K_1 + K_1$.

Les transitions de type Q (tableau 2) ont leurs fréquences dans la région centimétrique (8 - 40) GHz, plusieurs des branches correspondant à $K_1 \leq 3$.

Acrylonitrile CH_2CHCN
 Etat fondamental de vibration

Transition : $0_{00} \rightarrow 1_{01}$

$P = 8 \text{ m Torr}$

$E = 150 \text{ V/cm}$

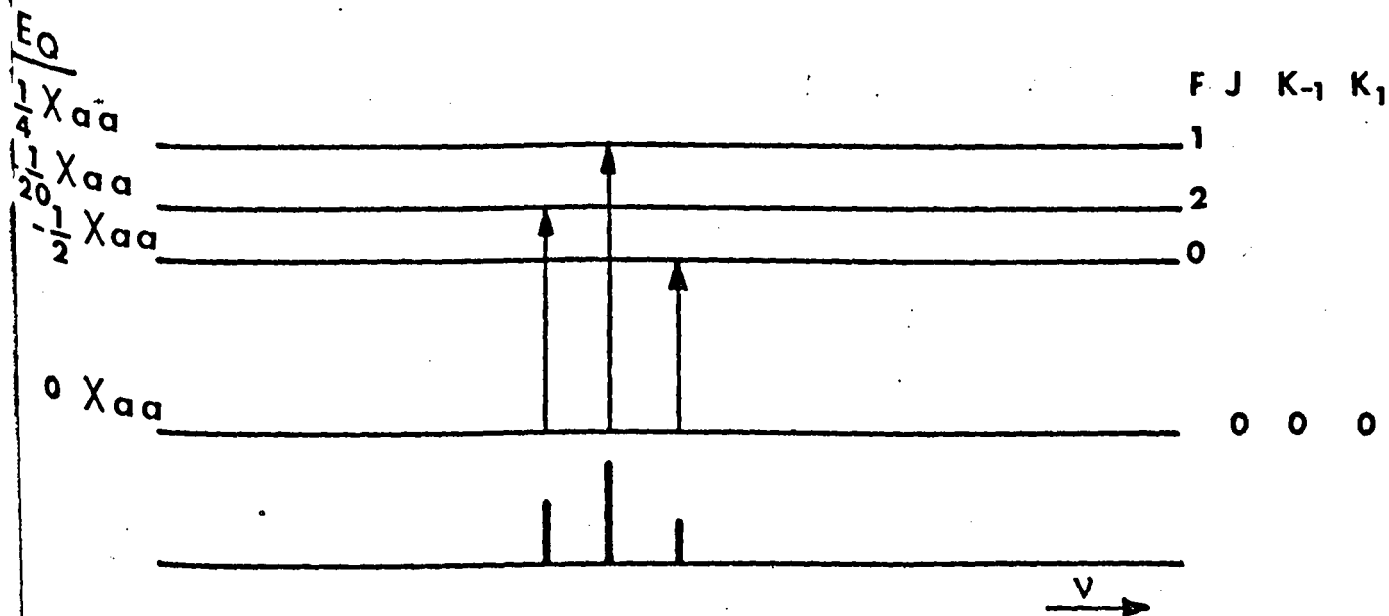
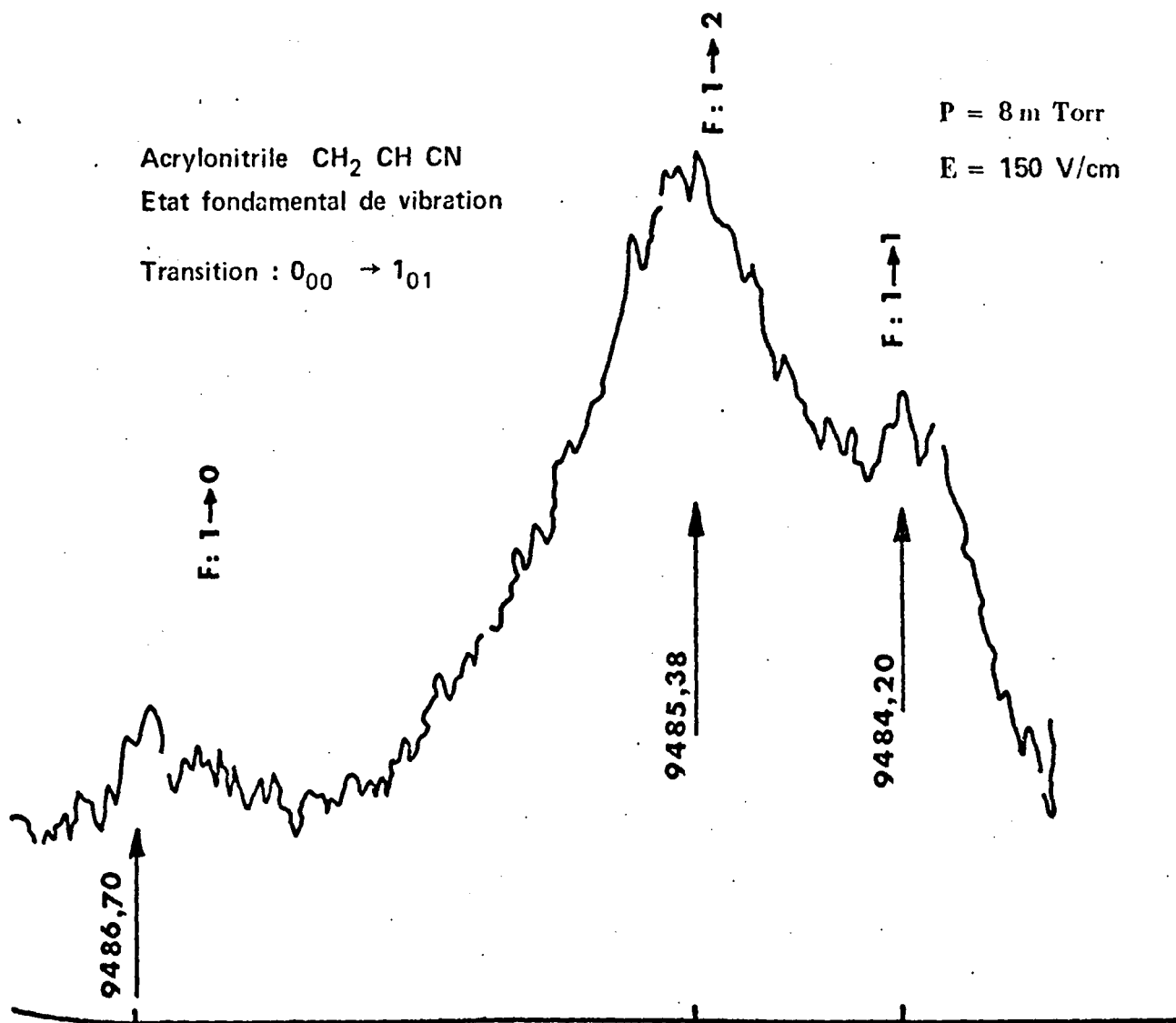


FIGURE 2

J	K_{-1}	K_1	$\leftarrow J'$	K_{-1}	K'_1	ν_0 rigide	$\nu_{\text{expérimentales}}$	ν_c calculé	$\nu_E - \nu_C$	$t(\Delta\nu_i)$
1	0	1	0	0	0	9485,043	9485,100	9485,055	+0,04	+ ,31
2	1	2	1	1	1	18512,701	18513,090	18513,123	- ,03	- ,22
2	1	1	1	1	0	19427,471	19427,59	19427,664	- ,07	- ,50
2	0	2	1	0	1	18966,608	18966,540	18966,579	- ,03	- ,26
1	1	1	2	0	2	25912,878	25910,440	25910,422	,02	,64
3	2	1	2	2	0	28469,041	28470,600	28470,878	- ,27	-1,87
3	0	3	2	0	2	28441,217	28440,990	28441,046	- ,05	- ,38
3	1	3	2	1	2	27766,885	27767,320	27767,413	- ,09	- ,63
4	1	4	3	1	3	37018,494	37019,000	37019,004	,00	- ,03
10	4	7	9	4	6	94893,370	94913,160	94913,137	,02	,61
10	1	9	9	1	8	96989,728	96982,490	96982,448	,04	+1,09
10	2	9	9	2	8	94761,154	94760,830	94760,792	,03	+ ,99
10	2	8	9	2	7	95326,776	95325,490	95325,487	,00	+0,07
10	3	8	9	3	7	94920,775	94928,710	94928,622	,08	+2,28
10	3	7	9	3	6	94933,833	94941,580	94941,646	- ,06	-1,72
10	5	5	9	5	4	94878,933	94914,050	94913,987	,06	1,63
10	4	6	9	4	5	94893,482	94913,160	94913,248	- ,08	-2,27
10	5	6	9	5	5	94878,932	94914,050	94913,986	,06	1,64
10	6	5	9	6	4	94871,343	94925,080	94925,038	,04	1,08
10	6	4	9	6	3	94871,343	94925,080	94925,038	,04	1,08
11	1	11	10	1	10	101642,813	101637,230	101637,240	- ,01	- ,25
11	1	10	10	1	9	106651,744	106641,390	106641,399	,00	- ,23
11	3	9	10	3	8	104426,241	104432,770	104432,796	- ,02	- ,66
11	3	8	10	3	7	104447,439	104453,850	104453,930	- ,08	-2,07
11	2	10	10	2	9	104215,002	104212,580	104212,657	- ,07	-2,00
11	9	2	10	9	1	104349,906	104490,360	104490,372	- ,01	- ,31
11	5	7	10	5	6	104372,404	104408,930	104408,904	,02	,68
11	6	6	10	6	5	104362,302	104419,330	104419,309	,02	,55
11	8	3	10	8	2	104352,508	104461,500	104461,520	- ,02	- ,53
11	4	7	10	4	6	104391,811	104411,490	104411,486	,00	,10
11	5	6	10	5	5	104372,405	104408,930	104408,905	,02	,65
11	7	5	10	7	4	104356,334	104437,490	104437,518	- ,02	- ,72
11	8	4	10	8	3	104352,508	104461,500	104461,520	- ,02	- ,53
11	9	3	10	9	2	104349,906	104490,360	104490,370	- ,01	- ,31
11	7	4	10	7	3	104356,334	104437,490	104437,518	- ,02	- ,72
11	6	5	10	6	4	104362,302	104419,330	104419,309	,02	,54
14	0	14	13	0	13	131285,624	131267,422	131267,479	- ,05	-1,48
14	5	10	13	5	9	132862,966	132900,010	132900,024	- ,01	- ,37
14	5	9	13	5	8	132862,978	132900,01	132900,036	- ,02	- ,66
14	9	6	13	9	5	132816,577	132985,953	132985,956	,00	- ,07
14	11	4	13	11	3	132809,952	133073,083	133073,026	,05	1,60
14	11	3	13	11	2	132809,952	133073,083	133073,026	,05	1,60
14	10	5	13	10	4	132812,763	133026,756	133026,726	,03	,80
14	6	8	13	6	7	132842,136	132905,288	132905,315	- ,02	- ,69
14	6	9	13	6	8	132842,136	132905,288	132905,315	- ,02	- ,69
14	7	8	13	7	7	132829,829	132923,739	132923,782	- ,04	-1,11

Transition type $^aR \quad \Delta J = 1 \quad \Delta K_{-1} = 0$

TABLEAU 1

J	K_{-1}	K_1	$\leftarrow J'$	K_{-1}	K_1	ν_0 rigide	$\nu_{\text{expérimentales}}$	ν_C calculé	$\nu_E - \nu_C$	$t(\Delta\nu_i)$
14	7	7	13	7	6	132829,829	132923,739	132923,782	- ,04	-1,11
14	8	7	13	8	6	132821,941	132951,274	132951,304	- ,03	- ,77
14	11	4	13	1	13	129233,072	129219,213	129219,222	,00	- ,24
14	8	6	13	8	5	132821,941	132951,274	132951,304	- ,03	- ,77
14	9	5	13	9	4	132816,577	132985,953	132985,956	,00	- ,07
14	10	5	13	10	3	132812,763	133026,756	133026,726	,03	0,80
14	2	13	13	2	12	132536,280	132524,583	132524,591	,00	- ,21
14	2	12	13	2	11	134037,981	134021,823	134021,832	,00	- ,22
14	1	13	13	1	12	135563,463	135539,974	135539,957	,01	,45
14	3	12	13	3	11	132960,567	132959,401	132959,423	- ,02	- ,57
14	3	11	13	3	10	133032,149	133030,674	133030,679	,00	- ,14
14	4	11	13	4	10	132902,167	132917,752	132917,760	,00	- ,21
14	4	10	13	4	9	132903,431	132918,991	132919,016	- ,02	- ,65
15	1	15	14	1	14	138412,724	138395,160	138395,150	+ ,01	,26
15	9	6	14	9	5	142306,627	142484,170	142484,208	- ,03	- ,98
15	0	15	14	0	14	140451,457	140429,480	140429,438	,04	1,08
15	5	10	14	5	9	142363,709	142399,510	142399,506	,00	,10
15	7	9	14	7	8	142322,926	142419,675	142419,700	- ,02	- ,66
15	8	7	14	8	6	142313,224	142448,000	142447,936	,06	1,67
15	10	5	14	10	4	142301,935	142527,210	142527,277	- ,06	-1,77
15	6	9	14	6	8	142338,065	142401,950	142401,863	,08	2,26
15	8	8	14	8	7	142313,224	142448,000	142447,936	,06	1,67
15	6	10	14	6	9	142338,065	142401,950	142401,862	,08	2,26
15	9	7	14	9	6	142306,627	142484,170	142484,208	- ,03	- ,98
15	10	6	14	10	5	142301,935	142527,210	142527,277	- ,06	-1,77
15	5	11	14	5	10	142363,687	142399,510	142399,485	,02	,65
15	7	8	14	7	7	142322,926	142419,675	142419,700	- ,02	- ,66
15	1	14	14	1	13	145170,829	145141,487	145141,496	,00	- ,24
15	2	14	14	2	13	141961,444	141945,385	141945,379	,00	,17
15	2	13	14	2	12	143781,409	143759,253	143759,247	,00	,15
15	3	13	14	3	12	142477,516	142472,400	142472,346	,05	1,38
15	3	12	14	3	11	142578,658	142572,930	142572,969	- ,03	-1,00
15	4	12	14	4	11	142411,682	142424,446	142424,451	,00	- ,12
15	4	11	14	4	10	142413,748	142426,490	142426,503	- ,01	- ,33
19	12	7	18	12	6	180251,889	180653,340	180653,345	,00	- ,16
19	7	13	18	7	12	180306,915	180406,290	180406,326	- ,03	- ,97
19	7	12	18	7	11	180306,915	180406,290	180406,326	- ,03	- ,97
19	12	8	18	12	7	180251,889	180653,340	180653,345	,00	- ,16
19	12	7	18	12	6	180251,889	180653,340	180653,345	,00	- ,16
19	6	14	18	6	13	180337,701	180395,360	180395,288	,07	1,92
19	4	16	18	4	15	180484,409	180476,950	180476,986	- ,03	- ,95
19	3	16	18	3	15	180891,237	180858,660	180858,659	,00	,01
19	2	17	18	2	16	182956,987	182899,390	182899,387	,00	,07
19	1	18	18	1	17	183404,050	183343,630	183343,669	- ,03	-1,05
19	10	10	18	10	9	180264,243	180526,470	180526,464	,00	,16
19	10	9	18	10	8	180264,243	180526,470	180526,464	,00	,16
19	6	13	18	6	12	180337,703	180395,360	180395,290	,07	1,87
19	3	17	18	3	16	180564,383	180534,300	180534,387	- ,08	-2,30
19	5	15	18	5	14	180389,777	180411,850	180411,771	,07	2,10

TABLEAU 1 (suite)

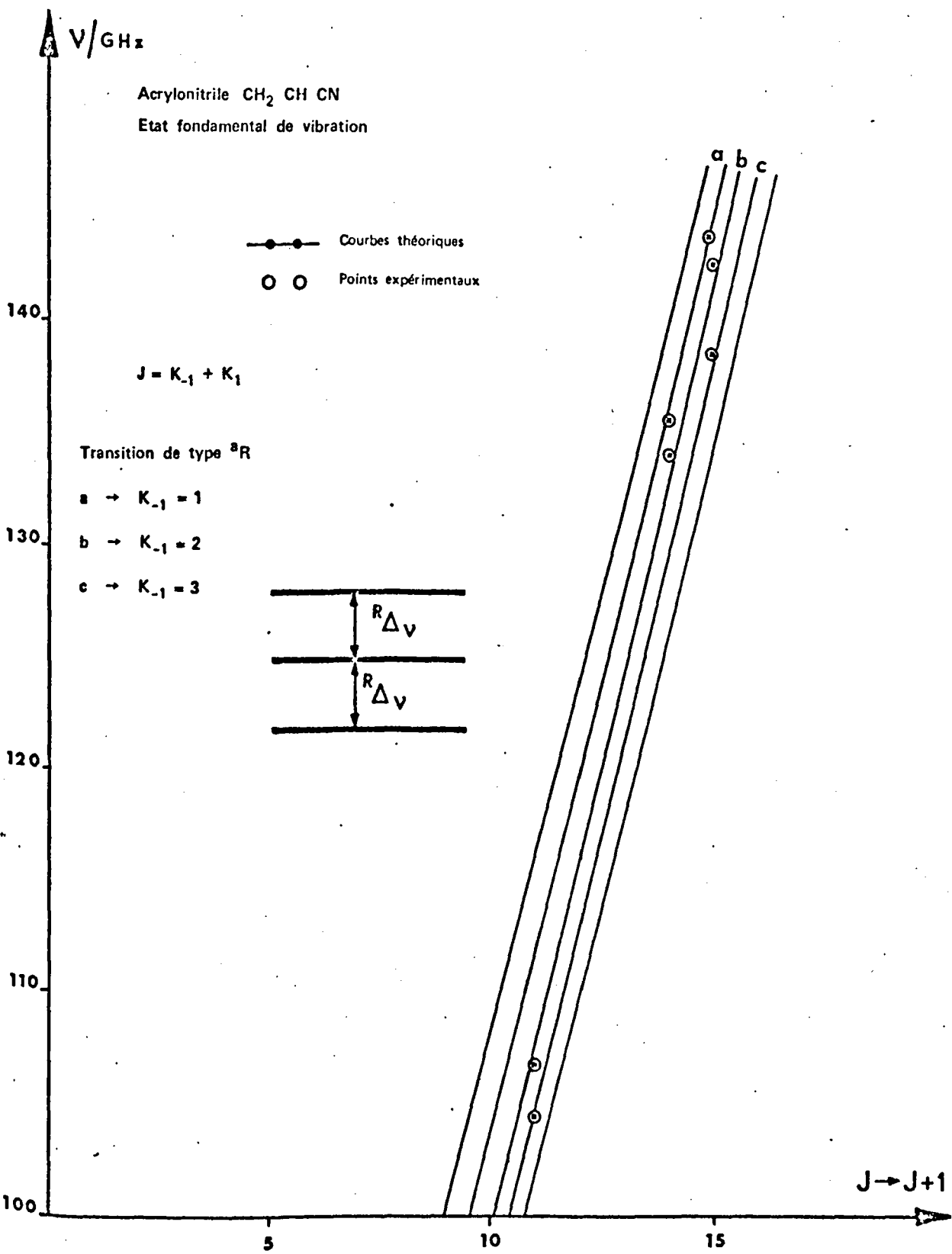


FIGURE 3

J	K_{-1}	$K_1 \leftarrow$	J	K_{-1}	K_1	ν_0 rigide	$\nu_{\text{expérimentales}}$	ν_C calculé	$\nu_E - \nu_C$	$t(\Delta\nu_i)$
6	1	5	6	1	6	9601,589	9600,070	9600,026	+ ,04	+0,14
7	1	6	7	1	7	12800,501	12797,710	12797,703	,00	+0,19
8	1	7	8	1	8	16454,617	16450,010	16449,974	+ ,03	+0,94
9	1	8	9	1	9	20562,556	20555,32	20555,287	+ ,03	+0,88
12	1	11	12	1	12	35585,756	35563,92	35563,950	- ,03	-0,81
16	2	14	16	2	15	10130,514	10102,900	10102,901	0,00	-0,02
17	2	15	17	2	16	12680,324	12642,120	12642,148	- ,02	0,74
18	2	16	18	2	17	15636,357	15584,710	15584,729	- ,01	0,50
19	2	17	19	2	18	19021,570	18953,190	18953,139	+ ,05	+1,33
23	2	21	23	2	22	37173,811	36995,370	36995,378	0,00	0,24
27	3	24	27	3	25	9080,199	8974,730	8974,735	0,00	0,13
28	3	25	28	3	26	11119,053	10982,130	10982,130	0,00	0,00
29	3	26	29	3	27	13494,090	13318,530	13318,523	0,00	-0,20
30	3	27	30	3	28	16236,747	16014,310	16014,308	0,00	+0,06
39	4	35	39	4	36	8431,971	8164,260	8164,255	0,00	-0,16
40	4	36	40	4	37	10172,003	9835,960	9835,980	- ,02	-0,85

Transitions type aQ $\Delta J = 0$ $\Delta K_{-1} = 0$

TABLEAU 2

La valeur importante du moment dipolaire de cette molécule explique la largeur des raies mesurées (figure 4).

Les transitions de type $^a Q$ sont caractérisées par $\Delta J = 0, \Delta K_1 = 0$; elles sont très visibles mais assez peu nombreuses et leur nombre quantique J est assez élevé : $J \leq 40$.

Les branches peuvent être tracées en utilisant largement les propriétés de continuité des courbes qui caractérisent chaque branche (figure 5).

La figure(6) représente les écarts entre transitions successives de trois branches.

2) De type (b).

Plusieurs de ces transitions ont des fréquences qui peuvent être prévues avec une bonne précision, ce qui facilite leur recherche et leur identification.

A partir de ce type de transition, on peut déterminer les paramètres A , ceux de distorsion centrifuge Δ_K et même H_K .

Le tableau(3) présente une liste des fréquences de ces transitions et de leurs écarts types.

D. - LA STRUCTURE QUADRIPOLAIRE

La structure hyperfine dérive de l'énergie de couplage quadripolaire E_Q donnée par la relation [19].

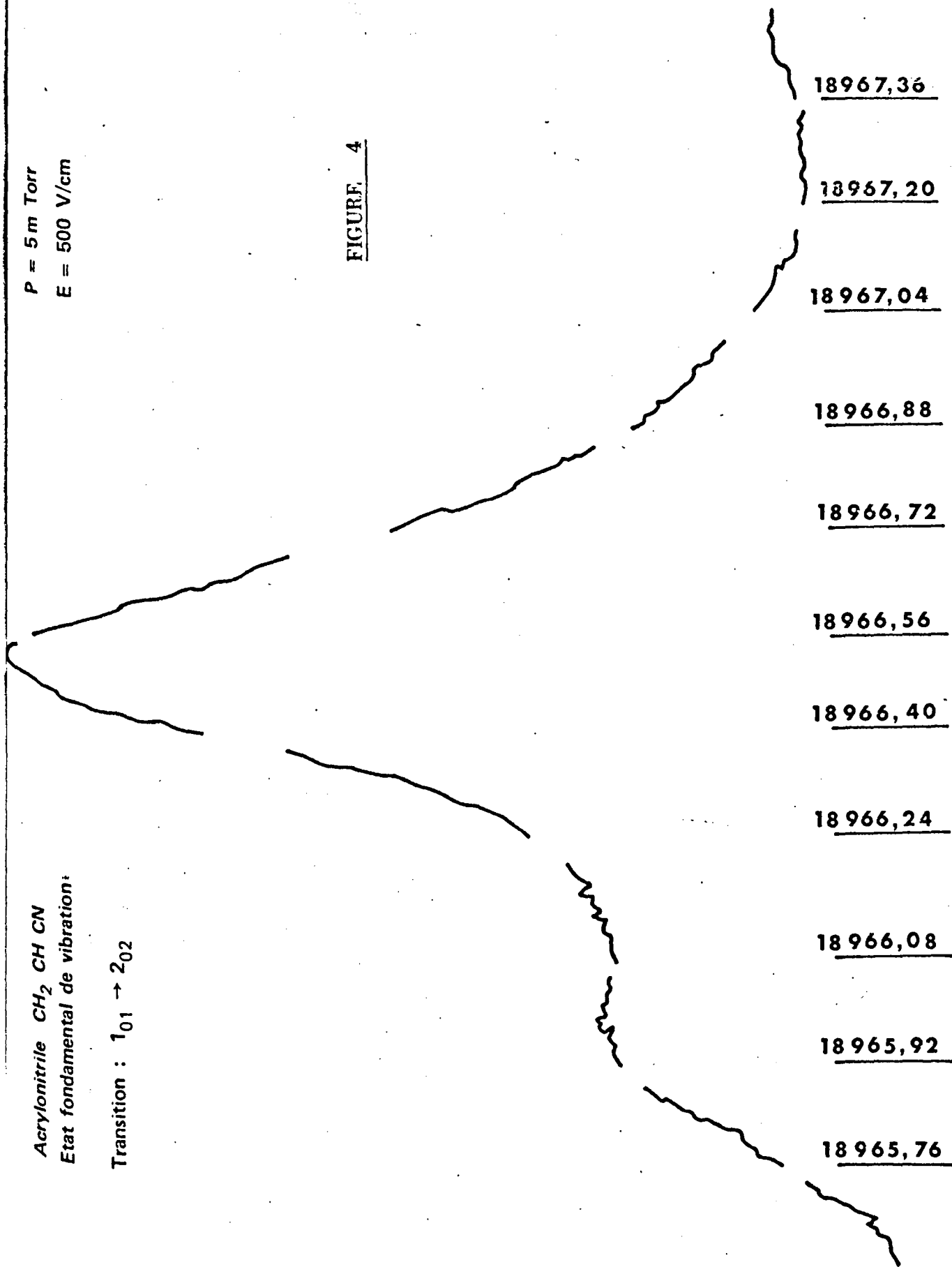
$$E_Q = \frac{1}{J(J+1)} \left\{ \chi_{aa} \left[J(J+1) + E(K) - (K+1) \frac{\partial E(K)}{\partial K} \right] + 2\chi_{bb} \frac{\partial E(K)}{\partial K} + \chi_{cc} \left[J(J+1) - E(K) + (K-1) \frac{\partial E(K)}{\partial K} \right] \right\} Y(J, I, F)$$

P = 5 m Torr
E = 500 V/cm

FIGURE 4

Acrylonitrile CH₂ CH CN
Etat fondamental de vibration:

Transition : 1₀₁ → 2₀₂



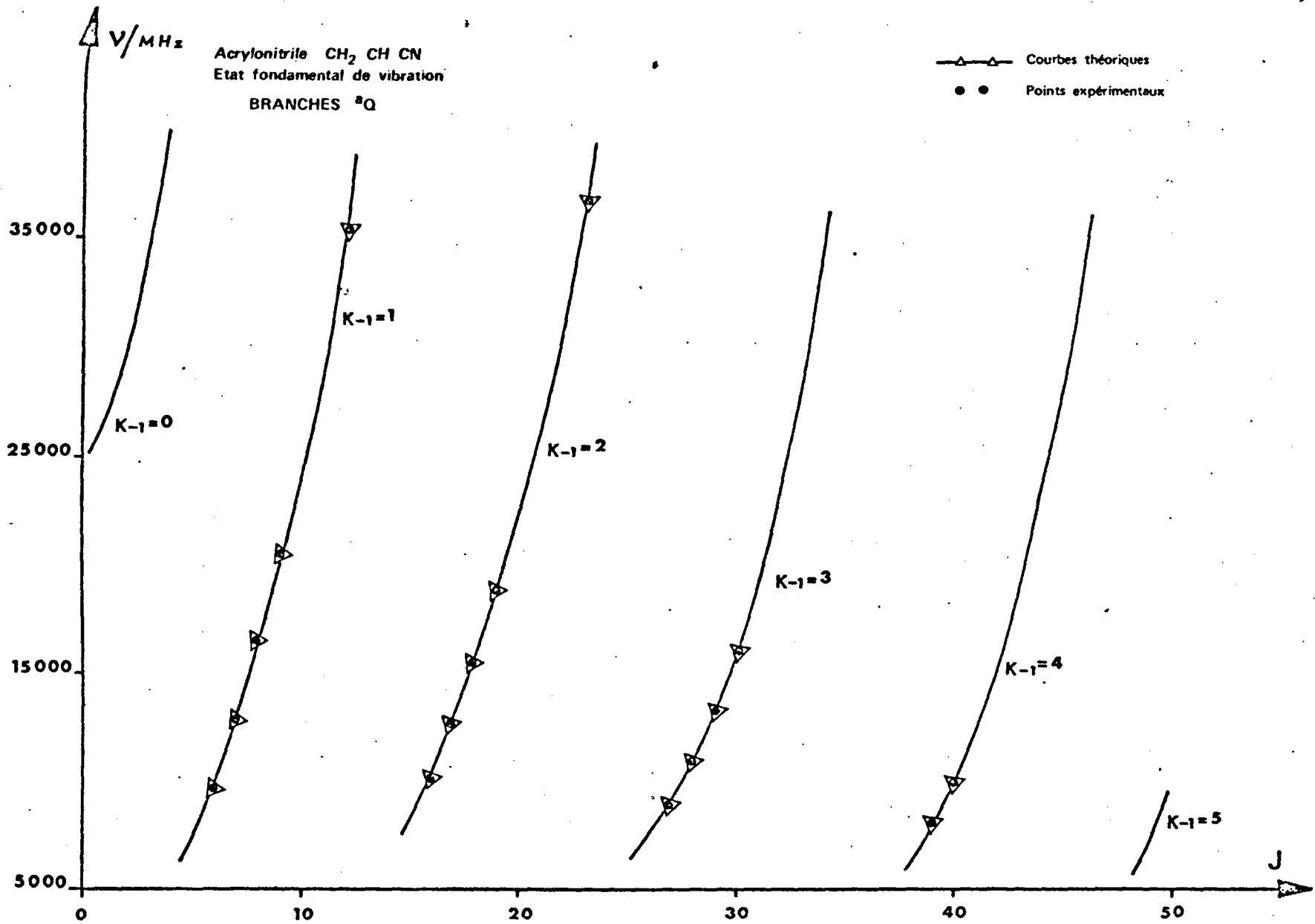


FIGURE 5

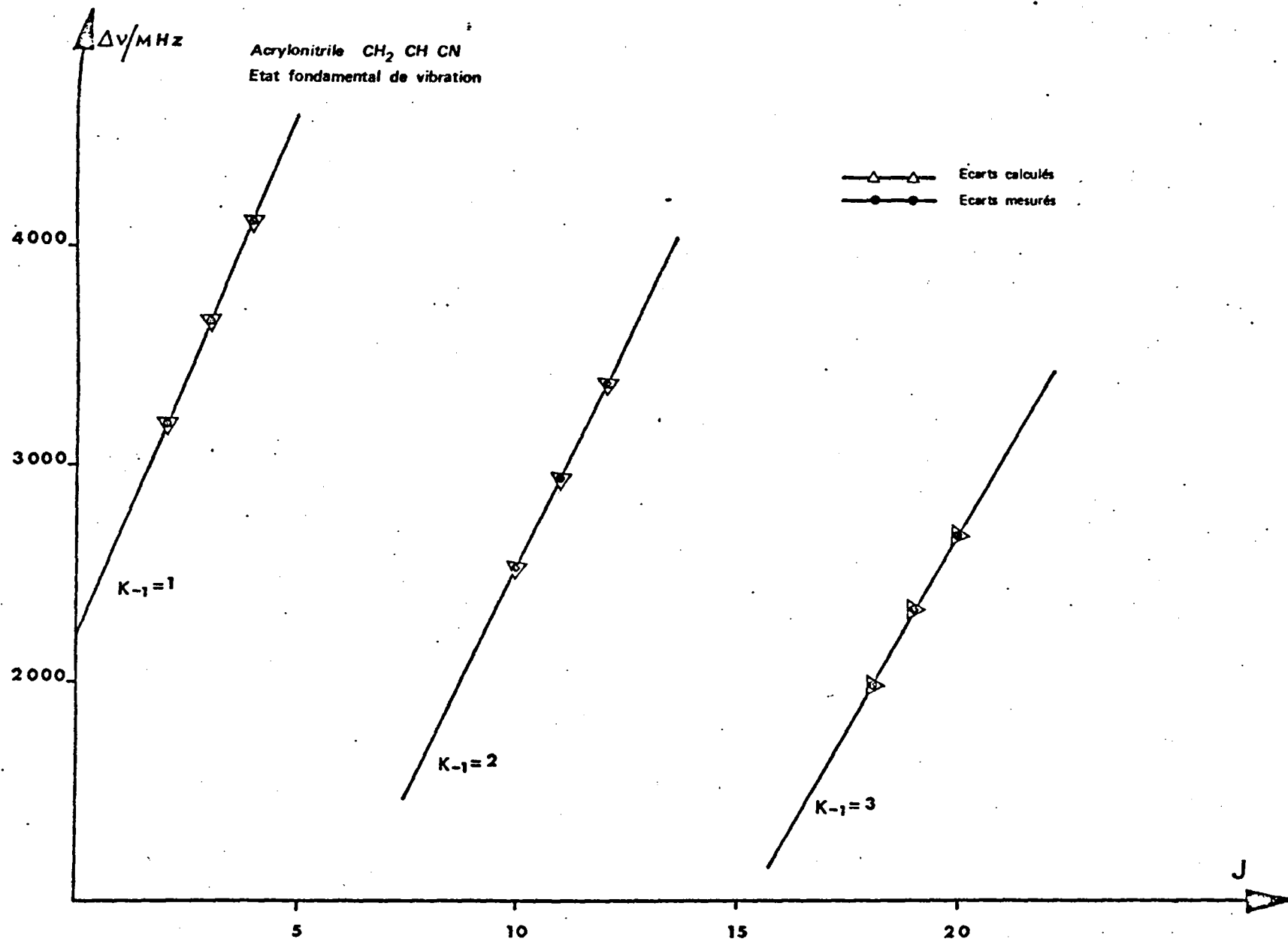


FIGURE 6

J	K_{-1}	$K_1 \leftarrow J'$	K'_{-1}	K'_1	ν_0 rigide	$\nu_{\text{expérimentales}}$	ν_c calculé	$\nu_E - \nu_C$	$t(\Delta\nu_i)$
2	1	2	3	0 3	15985,113	15982,540	15982,550	-0,01	-0,26
6	0	6	5	1 5	15011,708	15010,700	15010,676	0,02	0,63
7	0	7	6	1 6	25701,776	25698,450	25698,464	-0,01	-0,38
8	0	8	7	1 7	36541,403	36535,200	36535,147	0,05	1,39
12	1	12	11	0 11	142753,207	142759,361	142759,353	0,00	0,23
13	1	12	12	2 11	8091,828	8063,890	8063,874	0,01	0,45
14	1	13	13	2 12	20552,169	20508,650	20508,677	-0,02	-0,75
17	0	17	16	1 16	136921,635	136855,637	136855,597	0,04	1,09
19	3	17	20	2 18	19184,058	19285,110	19285,047	0,06	1,78
23	2	21	22	3 20	19301,510	19053,230	19053,239	0,00	-0,24
24	2	22	23	3 21	32728,075	32420,500	32420,485	0,01	0,43
29	4	26	30	3 27	14014,108	14442,140	14442,170	-0,03	-1,13
32	3	29	31	4 28	10929,835	10282,320	10282,312	0,00	0,31
12	2	10	13	1 13	36811,187	36803,780	36803,775	0,00	0,15
16	2	14	17	1 17	20523,982	20517,790	20517,750	-0,04	-1,10
17	2	15	18	1 18	17961,011	17949,310	17949,314	0,00	-0,11
18	2	16	19	1 19	16058,094	16037,470	16037,490	-0,02	-0,55
19	2	17	20	1 20	14836,810	14803,250	14803,246	0,00	0,12
20	2	18	21	1 21	14314,145	14262,950	14262,947	0,00	0,08
20	3	17	21	2 20	35441,751	35461,620	35461,626	0,00	-0,17
21	2	19	22	1 22	14502,296	14428,130	14428,178	-0,04	-1,33
22	2	20	23	1 23	15408,669	15305,760	15305,748	0,01	0,33
22	3	19	23	2 22	20702,073	20748,660	20748,690	-0,03	-0,82
23	2	21	24	1 24	17036,036	16897,890	16897,852	0,03	1,19
23	3	20	24	2 23	13836,071	13892,380	13892,402	-0,02	-0,63
31	4	27	32	3 30	13481,899	13752,860	13752,820	0,04	1,21
35	3	33	34	4 30	11502,453	11133,720	11133,712	0,00	0,64
39	5	34	40	4 37	19886,066	20554,150	20554,148	0,00	0,25

Transition type b_R $\Delta J = 1$ $\Delta K_{-1} = 1$

TABLEAU 3

où $E(K)$ présente l'énergie réduite de la toupie asymétrique rigide

$$K = \frac{2B - A - C}{A - C}, \text{ le paramètre d'asymétrie de RAY,}$$

$\chi_{ii} = eQq_{ii}$; le q_{ii} étant les composantes du tenseur gradient du champ et le Q , le quadripole nucléaire.

Les constantes de couplage quadripolaire de l'azote dans cette molécule étant déjà connues [17], nous les avons employées pour calculer la structure hyperfine de la transition donnée dans le tableau (4). Cela nous a permis de vérifier ainsi la validité de l'identification proposée.

E. - METHODES NUMERIQUES DE DETERMINATION DES CONSTANTES DE DISTORSION CENTRIFUGE. CHOIX DE LA METHODE.

Le problème qui se pose à nous n'est pas de calculer les fréquences des transitions à partir de paramètres moléculaires connus, mais au contraire de déterminer les paramètres moléculaires à partir des fréquences des transitions qui ont été identifiées. Ce problème se résoud par la méthode des moindres carrés. Cette méthode est bien connue [20], cependant pour l'appliquer avec succès, il est nécessaire de prendre un certain nombre de précautions : il faut d'abord s'assurer que le système est bien conditionné ; il faut ensuite vérifier qu'aucune donnée erronée ne vient affecter le résultat ; il faut également savoir si les paramètres sont bien déterminés (au sens statistique du terme) ; enfin, le problème ne se limite pas à calculer des paramètres à partir d'un modèle théorique donné, il faut encore contrôler que ce modèle théorique permet d'expliquer d'une manière satisfaisante le spectre expérimental. Nous allons maintenant exposer comment nous avons effectué pratiquement ces différents tests avec application à l'analyse du spectre de l'acrylonitrile.

En MHz			Correction quadriple	
Transition	F → F'	V experimental	calculé	experimental
$0_{00} \rightarrow 1_{01}$	1 → 0	9486,70	1,871	1,81
	1 → 1	9484,20	-0,935	-0,90
	1 → 2	9485,38	0,187	0,189

TABLEAU 4

I) Conditionnement du système.

Un système est mal conditionné lorsqu'une petite variation des données provoque une grande variation des paramètres résultants. Pratiquement, cela se traduit également par un déterminant très petit, une erreur de REDHEFFER relativement grande (l'erreur de REDHEFFER est la borne supérieure des erreurs de chute [21]) et par des coefficients de corrélation très élevés entre certains paramètres.

Un mauvais conditionnement peut provenir de trois causes différentes :

1°) DU SYSTEME LUI-MEME (système instable)

Si l'on ne mesure que des transitions dépendant très peu d'un paramètre (par exemple, la constante de rotation A ne peut pas être déterminée à partir des transitions ${}^a R_{01}$ d'une toupie faiblement asymétrique), le système sera mal conditionné car on ne pourra pas déterminer ce paramètre. Il est donc nécessaire de sélectionner les transitions à mesurer. Pour cela, il est très utile de pouvoir disposer des dérivées des transitions par rapport aux différents paramètres. Il est également utile de calculer l'écart-type des transitions à mesurer à partir de paramètres intermédiaires : un petit écart-type (plus petit que l'incertitude de mesure) indique que la mesure de la transition correspondante n'améliorera pas sensiblement la détermination des paramètres, par contre un grand écart-type montre que la mesure de cette transition est très importante pour la détermination d'un ou plusieurs paramètres.

2°) DE LA METHODE DE SOLUTION.

Soit, par exemple, à résoudre le système :

$$A(m,p) X(p) = B(m)$$

où m est le nombre de mesures

et p le nombre de paramètres (ou inconnues).

Pratiquement, on utilise très souvent la transformation

de Gauss qui consiste à résoudre le système équivalent :

$$A^T A X = A^T B$$

Or on montre qu'un système se résoud d'autant mieux que le rapport de la plus grande à la plus petite valeur propre est petit [22], si la matrice A est carrée, en faisant le produit $A^T A$ on élève ce rapport au carré ! La transformation de Gauss conduit donc souvent à un système mal conditionné.

Nous avons utilisé la méthode de résolution proposée par GOLUB et REINSCH [23] qui permet de s'affranchir de la transformation de Gauss. Cette méthode s'est avérée bien adaptée pour résoudre des systèmes mal conditionnés.

3°) DE LA REPRESENTATION CHOISIE :

a) Choix des paramètres de distorsion centrifuge.

Dans le premier chapitre, nous avons discuté d'un point de vue théorique les différents choix possibles des constantes de distorsion centrifuge et nous avons montré que dans le cas particulier d'une molécule faiblement asymétrique, les constantes D' de VAN EIJK [14] sont les mieux adaptées. Dans le tableau 5, nous comparons les résultats (du point de vue stabilité numérique) obtenus avec les paramètres d et Δ de WATSON [7] et les paramètres D' de VAN EIJK [14].

Ces résultats sont obtenus à partir de l'optimisation par moindres carrés de 80 transitions de l'acrylonitrile de $J \leq 20$. Le hamiltonien de distorsion centrifugé étant limité aux termes quartiques.

L'examen de ce tableau confirme les conclusions du premier chapitre. C'est bien avec les constantes D' que l'on a le plus grand déterminant, la plus petite erreur de REDHEFFER et les plus petits coefficients de corrélation, donc la plus grande stabilité numérique. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons donc exclusivement les constantes D'.

	Paramètres d Représentation I'	Paramètres Δ Représentation I'	Paramètre D' Représentation I'	Hypothèse de la molécule plane
Déterminant	$0,1421 \cdot 10^{-6}$	$0,1287 \cdot 10^{-5}$	$0,8893 \cdot 10^{-5}$	$0,1524 \cdot 10^{-4}$
Erreur de Redheffer	$0,1485 \cdot 10^{-6}$	$0,1841 \cdot 10^{-7}$	$0,1113 \cdot 10^{-8}$	$0,5386 \cdot 10^{-9}$
Ecart types σ	, 87 KHz	99 KHz	95 KHz	7907 KHz
Coefficients de corrélations supérieurs à ± 0,9	0,995	toutes ≤ 0,9	toutes ≤ 0,9	toutes ≤ 0,9

Comparaison de la stabilité numérique obtenue avec les paramètres d et Δ de WATSON et les paramètres D' de VAN EIJK.

TABLEAU 5

b) Choix du type de "représentation"

Enfin, le conditionnement du système dépend énormément du type de "représentation" choisie, c'est-à-dire de la manière dont on identifie les axes principaux d'inertie a, b, c avec x, y, z . Nous comparons, dans le tableau 6, les résultats obtenus avec les représentations I^r ($x=b, y=c$ et $z=a$) et III^r ($x=a, y=b, z=c$). Il apparaît que la représentation I^r est la mieux appropriée pour une molécule de type allongé ($x < 0$)

2) Détection des erreurs d'identification ou de mesure.

Lorsque le résidu $\Delta v = v_{\text{obs.}} - v_{\text{calc}}$ est beaucoup plus grand que l'erreur de mesure, on peut admettre que la mesure $v_{\text{obs.}}$ est erronée, dans la mesure où, bien entendu, le modèle théorique adopté est correct. Ce test très simple est très utile, il n'est cependant pas suffisant pour détecter toutes les erreurs. KIRCHHOFF [24] a proposé l'utilisation d'un test très sensible aux erreurs : le rapport $t(\Delta v) = \frac{\Delta v}{\sigma(\Delta v)}$ suit une distribution de Student si Δv suit une distribution normale. L'utilisation de la distribution de Student permet donc de savoir si une valeur de $t(\Delta v)$ est probable ou non. Ce test permet de détecter des erreurs qui ne peuvent pas être mises en évidence par l'analyse des résidus Δv .

3) Déterminabilité des paramètres.

La méthode la plus simple pour savoir si un paramètre P est déterminé, est de vérifier que zéro n'est pas dans l'intervalle de confiance $[P - n\sigma, P + n\sigma]$ de ce paramètre (σ est l'écart-type du paramètre, et n dépend du seuil que l'on s'est donné : pour un seuil de confiance de 99 % et pour un nombre de degrés de liberté $m-p$ supérieur à 30, on a $n=2,6$).

Pour savoir s'il est nécessaire d'introduire un paramètre supplémentaire, le test de χ^2 est très utile [25], on forme le rapport :

Paramètres en MHz	Représentation I ^r	Représentation III ^r
A'	49850,698 ± 0,009	49850,817 ± 0,170
B'	4971,1642 ± 0,0006	4968,405 ± 0,016
C'	4513,8773 ± 0,0006	4516,435 ± 0,020
D' _J	(2,182 ± 0,001) 10 ⁻³	(6,416 ± 0,037) 10 ⁻¹
D' _{JK}	(-8,506 ± 0,001) 10 ⁻²	(-1,200 ± 0,270) 10 ⁻³
D' _K	2,717 ± 0,001	(-6,394 ± 0,035) 10 ⁻¹
δ' _J	(4,572 ± 0,006) 10 ⁻⁴	(6,531 ± 0,036) 10 ⁻¹
R' ₆	(-3,048 ± 0,019) 10 ⁻⁵	(-3,338 ± 0,018) 10 ⁻¹
H' _J	(4,660 ± 1,010) 10 ⁻⁹	(2,350 ± 0,037) 10 ⁻⁵
H' _{JK}	(-3,481 ± 0,200) 10 ⁻⁷	(-1,133 ± 0,010) 10 ⁻⁴
H' _{KJ}	(-6,915 ± 0,090) 10 ⁻⁶	(1,364 ± 0,020) 10 ⁻⁴
H' _K	(4,263 ± 0,440) 10 ⁻⁴	(-4,683 ± 0,070) 10 ⁻⁵
η' _J	(2,195 ± 0,530) 10 ⁻⁹	(-1,056 ± 0,020) 10 ⁻⁵
η' _{JK}	0 fixé	0 fixé
η' _K	(1,107 ± 0,340) 10 ⁻⁹	(4,498 ± 0,070) 10 ⁻⁵
σ	0,039	0,861
déterminant	0,7949 D ⁻¹⁶	0,3779 D ⁻³¹
erreur de Redheffer	0,4799 E ⁵	0,5934 E ²³

Comparaison entre deux représentations I^r et III^r de la molécule d'acrylonitrile
(CH₂ CH CN)
à partir de 134 transitions de J ≤ 40

$$F_X = \frac{\chi^2(P-1) - \chi^2(P)}{\chi^2(P) / (m-p)}$$

où le χ^2 est défini comme étant la somme des résidus, c'est-à-dire :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \left[v_i(\text{calc.}) - v_i(\text{obs.}) \right]^2$$

Ce rapport F_X doit être grand lorsque le modèle à p paramètres améliore sensiblement le moindre carré par rapport au modèle à $p-1$ paramètres. Les valeurs limites (minimales) admissibles de F_X sont tabulées pour différents seuils de confiance (de 50 % à 99,9 %) en fonction du nombre de degrés de libertés. Par exemple, pour un seuil de confiance de 99 % et pour 40 degrés de libertés, F_X doit être supérieur à 7,31 ; pour un nombre infini de degrés de libertés, le seuil passe à 6,63.

4) Validité du modèle théorique choisi.

1°) PRINCIPE DES TESTS.

Si le modèle théorique choisi rend bien compte du spectre l'écart-type expérimental :

$$s = \sqrt{\frac{E_i \left[(v_i(\text{obs.}) - v_i(\text{calc.})) \right]^2}{m-p}}$$

doit être voisin de l'incertitude expérimentale supposée. Cette condition est nécessaire mais non suffisante, il peut en effet exister des déviations systématiques qui ont peu d'influence sur s . Pour mettre en évidence ces éventuelles déviations systématiques, on forme le rapport des résidus Δv_i sur l'erreur estimée s . La statistique d'une telle distribution doit être voisine de celle d'une distribution normale [26] avec une moyenne nulle et un écart-type unité, à condition, bien entendu, qu'il n'existe pas d'erreurs systématiques. On peut également calculer les moments d'ordre 3 et 4 (coefficients d'asymétrie et d'aplatissement) qui doivent être nuls dans le cas d'une distribution gaussienne [27].

Un autre test, parfois utile, consiste à calculer les corrélations entre les résidus Δv_i et J_i d'une part et K_{-i} d'autre part.

2°) APPLICATION A L'ACRYLONITRILE.

a) Perturbation ou diagonalisation directe.

La contribution de distorsion centrifuge peut être calculée, soit par un calcul de perturbation au premier ordre, soit par diagonalisation directe du hamiltonien. Du point de vue conditionnement du système et temps de calcul, les deux méthodes sont équivalentes. Cependant, la méthode de perturbation donne un écart-type sensiblement plus grand et, en outre, l'examen des résidus $\Delta v = v_{\text{obs}} - v_{\text{calc}}$ montre qu'ils croissent rapidement en valeur absolue avec J .

Pour mettre clairement en évidence l'insuffisance de la méthode de perturbation, nous avons calculé les fréquences des transitions par perturbation et par diagonalisation directe et nous avons porté l'écart en fonction de J dans la figure(7). On voit nettement que cet écart croît rapidement avec J et que pour $J > 20$, il est supérieur à l'incertitude de mesure (50 KHz environ).

En conclusion, il est nécessaire de calculer les niveaux d'énergie du hamiltonien de distorsion centrifuge par diagonalisation directe de celui-ci. Cela ne présente d'ailleurs pas de difficultés car la programmation est plus simple et le temps de calcul identique.

b) Hypothèse de la molécule plane.

L'acrylonitrile est une molécule plane. On pourrait donc être tenté d'imposer la condition $\Delta \tau = 0$ (défaut de planéité nul, voir équ. II F-6), ce qui réduit d'une unité le nombre de constantes de distorsion centrifuge à déterminer.

L'examen du tableau 5 montre effectivement que cette hypothèse conduit à un système mieux conditionné. Par contre, l'écart-type du moindre carré est de 7,91 MHz, ce qui est beaucoup trop grand, comparé à l'incertitude de mesure qui n'est que d'environ 0,05 MHz. L'hypothèse de planéité est donc insuffisante pour rendre compte du spectre.

Acrylonitrile CH₂ CH CN
Etat fondamental de vibration

$$\Delta \nu = (\nu_{\text{diag. direct}} - \nu_{\text{perturbation}})$$

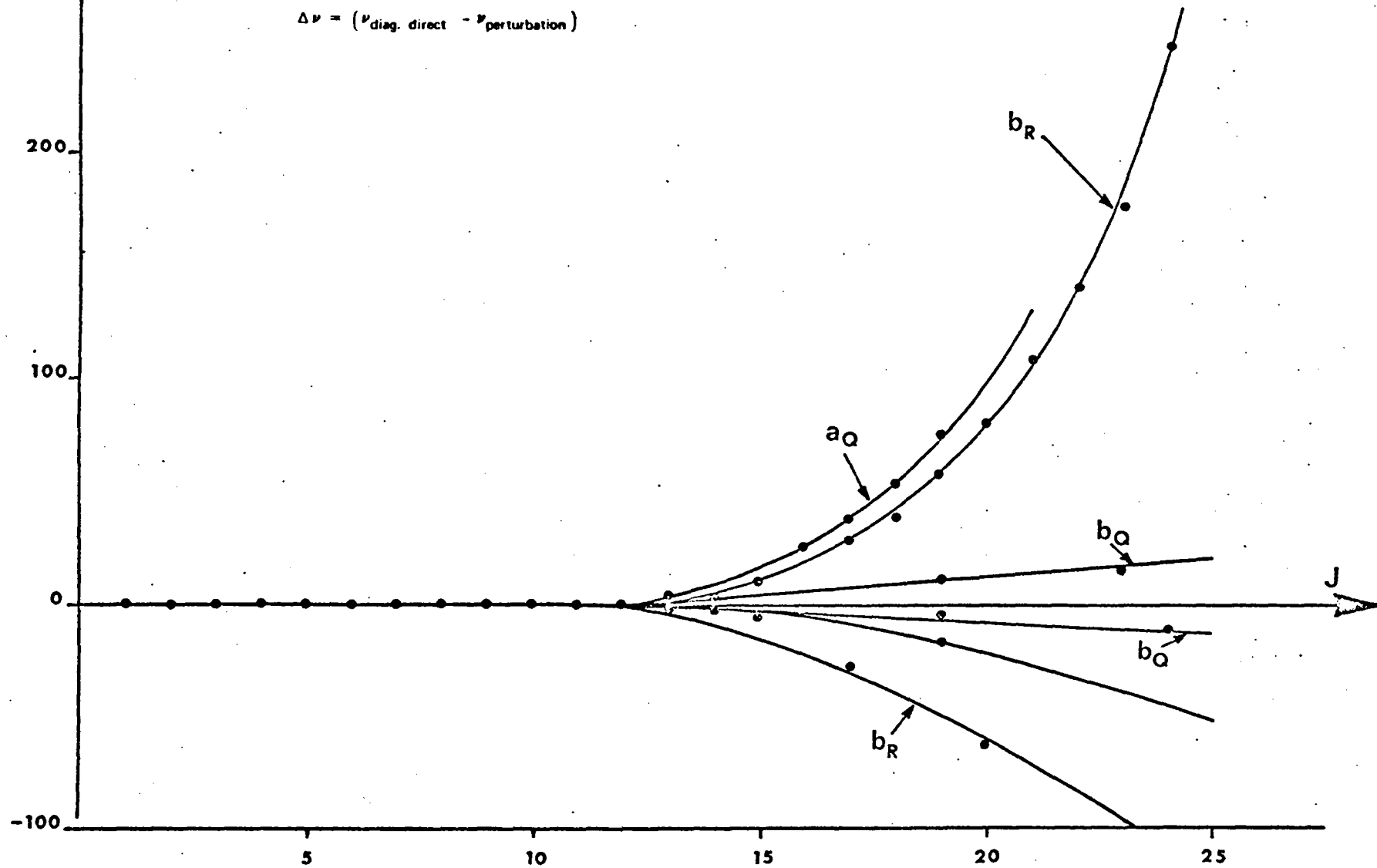


FIGURE 7

c) Hamiltonien limité aux termes quartiques ou aux termes sextiques.

Dans un premier temps, nous nous sommes limités aux termes quantiques en n'utilisant que des transitions de $J \leq 24$ (tableau 7). Cependant, l'écart-type ($s = 91$ KHz) est un peu grand compte tenu de l'incertitude expérimentale. En outre, le calcul des différents moments montrent que les résidus n'obéissent pas à une distribution normale. Nous trouvons en effet :

$$\begin{aligned} \bar{x} &= 0,34 && \text{(au lieu de 0)} \\ \sigma &= 1,13 && \text{(au lieu de 1,00)} \end{aligned}$$

Enfin, le coefficient d'asymétrie est égal à $\gamma = -0,657$ alors que sa valeur limite admissible est $|\gamma| < 0,396$ pour une distribution normale.

Le modèle limité aux termes quartiques n'est donc pas suffisant et il semble qu'il faille tenir compte d'au moins certains coefficients sextiques. Nous avons alors introduit des transitions de J élevé dans le calcul ($J \leq 40$).

A partir de 135 transitions, nous avons pu déterminer, de manière satisfaisant, les constantes de rotation et la quasi-totalité des constantes de distorsion centrifuge (tableau 8). L'écart-type tombe à 39 KHz, ce qui est très satisfaisant. Seule la constante η'_{JK} n'est pas déterminée, mais l'examen des dérivées partielles montre qu'aucune transition mesurée ne dépend suffisamment de ce paramètre.

F. - ANALYSE DES CONSTANTES DE DISTORSION CENTRIFUGE.

Les constantes de distorsion centrifuge D' de VAN EIJK [14] ont été utilisées pour l'optimisation du spectre car ce sont les mieux appropriés du point de vue numérique. Cependant, pour l'interprétation de la distorsion centrifuge (relations avec le champ de force de molécule ou relations empiriques avec les constantes de rotation) il est commode d'utiliser les constantes τ .

	Paramètres en MHz	\hat{A}	\hat{B}	\hat{C}	D'_J	D'_{JK}	D'_K	δ'_J	R'_6
\hat{A}	49850,801 \mp 0,020	1,00	,351	,427	,255	,129	,802	,018	,204
\hat{B}	4971,172 \mp 0,001	,351	1,00	,870	,825	,051	,381	,403	-,143
\hat{C}	4513,886 \mp 0,001	,427	,870	1,00	,841	,024	,468	-,75	-,005
D'_J	(2,192 \mp 0,002) 10^{-3}	,255	,825	,841	1,00	-,241	,536	,193	-,132
D'_{JK}	(-8,415 \mp 0,001) 10^{-2}	,129	,051	,024	-,241	1,00	-,312	-,060	,045
D'_K	2,699 \mp 0,002	,802	,381	,468	,536	-,312	1,00	,061	,192
δ'_J	(4,548 \mp 0,003) 10^{-4}	,018	,403	-,75	,193	-,060	,061	1,00	-,219
R'_6	(-3,071 \mp 0,011) 10^{-5}	,204	-,143	-,005	-,132	,045	,192	-,219	1,00

0,091 MHz (écart type)

La représentation (I') de l'acrylonitrile, limitée aux termes quartiques avec 80 transitions de types différents de J 24 et avec la matrice des corrélations.

TABLEAU 7

	Paramètres en MHz	\hat{A}	\hat{B}	\hat{C}	D'_J	D'_{JK}	D'_K	δ'_J	R'_6	H'_J	H'_{JK}	H'_{KJ}	H'_K	η'_J	η'_{JK}	η'_K
\hat{A}	49850,698 \mp 0,009	1,00	,597	,510	,446	,431	,737	,329	,360	,305	,306	,101	,560	,327		-,320
\hat{B}	4971,1643 \mp 0,0006	,597	1,00	,861	,844	,638	,539	,330	,247	,665	,539	,090	,486	,265		-,201
\hat{C}	4513,8775 \mp 0,0006	,510	,861	1,00	,865	,608	-,431	-,136	,072	,703	,530	,077	,343	-,098		,095
D'_J	(2,182 \mp 0,001) 10^{-3}	,446	,844	,865	1,00	,428	,651	,114	,246	,919	-,696	-,222	,594	,115		-,076
D'_{JK}	(-8,506 \mp 0,001) 10^{-2}	,431	,638	,608	,428	1,00	,013	,053	-,017	,317	,513	,479	-,031	,026		,012
D'_K	2,717 \mp 0,001	,737	,539	-,431	,651	,013	1,00	,455	,505	,577	,412	-,368	,873	,478		-,464
δ'_J	(4,572 \mp 0,006) 10^{-4}	,329	,330	-,136	,114	,053	,455	1,00	,501	,075	,131	-,082	,544	,936		-,848
R'_6	(-3,048 \mp 0,019) 10^{-5}	,360	,247	,072	,246	-,017	,505	,501	1,00	,279	,181	-,198	,569	,525		-,621
H'_J	(4,660 \mp 1,010) 10^{-9}	,305	,665	,703	,919	,317	,577	,075	,279	1,00	,776	-,420	,613	,088		-,049
H'_{JK}	(-3,481 \mp 0,200) 10^{-7}	,306	,539	,530	-,696	,513	,412	,131	,181	,776	1,00	-,469	,272	,118		-,046
H'_{KJ}	(-6,915 \mp 0,090) 10^{-6}	,101	,090	,077	-,222	,479	-,368	-,082	-,198	-,420	-,469	1,00	-,284	-,095		,062
H'_K	(4,263 \mp 0,440) 10^{-4}	,560	,486	,343	,594	-,031	,873	,544	,569	,613	,272	-,284	1,00	,617		-,622
η'_J	(2,195 \mp 0,530) 10^{-9}	,327	,265	-,098	,115	,026	,478	,936	,525	,088	,118	-,095	,617	1,00		-,969
η'_{JK}	fixé															
η'_K	(1,107 \mp 0,340) 10^{-9}	-,320	-,201	,095	-,076	,012	-,464	-,848	-,621	-,049	-,046	,062	-,622	-,969		1,00

$\sigma = 0,039$ MHz, l'écart type.

Toutes les constantes de rotation et distorsion centrifuge avec la matrice des corrélations de la molécule d'acrylonitrile ($\text{CH}_2 \text{CH CN}$).

Représentation 1^r de $J \leq 40$

TABLEAU 8

Les relations entre les D' et les τ sont données ci-dessous pour la représentation I^F :

$$\tau_{aaaa} = -4(D'_J + D'_{JK} + D'_K) \quad \text{II.F-1}$$

$$\tau_{bbbb} = -4(D'_J - 2R'_6 + 2\delta'_J) \quad \text{II.F-2}$$

$$\tau_{cccc} = -4(D'_J - 2R'_6 - 2\delta'_J) \quad \text{II.F-3}$$

$$\tau_1 = -4(3D'_J + D'_{JK} + 6R'_6) \quad \text{II.F-4}$$

$$\tau_2 = -4 \left[D'_J + \frac{1}{2} \left(\frac{B+C}{A+B+C} \right) D'_{JK} - \left(\frac{B-C}{A+B+C} \right) \delta'_J + \left(\frac{6A}{A+B+C} \right) R'_6 \right]$$

II.F-5

Dans le tableau(9), sont rapportées les constantes τ dérivées des constantes D'. Elles ont été calculées en utilisant d'abord les résultats de l'analyse limitée aux termes quartiques, puis, en tenant compte de l'influence des termes sextiques. On voit que négliger les termes sextiques introduit une erreur systématique bien plus grande que l'incertitude due aux erreurs de mesure. Lorsque l'on utilise les constantes τ pour calculer les constantes de force, il est donc important de tenir compte de cette erreur systématique, dans la mesure où l'analyse a du être limitée aux termes quartiques.

Le défaut de planéité

$$\Delta\tau = -\frac{8C}{A+B} D'_J + \left(8 + 24 \frac{A-C}{A+B} \right) R'_6 + \left(8 - \frac{4(B-C)}{A+B} \right) \delta'_J + 2 \frac{B-C}{A+B} D'_{JK}$$

II.F-6

est également donné dans le tableau(9), Il est négatif comme pour la quasi-totalité des molécules étudiées à ce jour (La seule exception connue est H₂S (voir tableau 10). L'examen de ce tableau montre en outre que Δτ est le plus grand pour les molécules les plus légères. Cependant, il n'existe pas de relation simple entre Δτ, d'une part, et la masse (ou les constantes de rotation, ou les constantes de distorsion centrifuge) de la molécule d'autre part [28].

EN KHz	Sextique tous les paramètres	Sextique un paramètre - fixé	Quartique
τ_{aaaa}	-10536,850 \mp 4,917	-10536,510 \mp 4,855	-10471,340 \mp 7,876
τ_{bbbb}	-12,6331 \mp 0,0078	-12,6331 \mp 0,0071	-12,6562 \mp 0,0072
τ_{cccc}	-5,3173 \mp 0,0098	-5,321 \mp 0,007	-5,3782 \mp 0,0079
τ_1	314,8041 \mp 0,0612	314,804 \mp 0,061	311,045 \mp 0,339
τ_2	19,0940 \mp 0,0078	19,095 \mp 0,009	18,767 \mp 0,008
$\Delta\tau$	-0,0634 \mp 0,0087	-0,0691 \mp 0,0037	-0,0812 \mp 0,0039

Les constantes de (τ) et le défaut de planéité avec leurs corrections, de la molécule d'acrylonitrile ($\text{CH}_2\text{CH CN}$) dans l'état fondamental de vibration.

TABLEAU 9

Molécule	$\Delta\tau$ (KHz)		Type d'analyse
			q = quartique s = sextique
H ₂ ¹⁶ O	-14 640	(170)	q
H ₂ ¹⁶ O	-12 260		q
H ₂ ¹⁸ O	- 9 800		q
HD ¹⁶ O	- 4 334	(4)	s
D ₂ ¹⁶ O	- 2 183		s
H ₂ S	+ 1 702		s
HDS	- 499	(2)	s
D ₂ S	- 292		s
SO ₂	- 0,249		s
S ₂ O	- 0,033	(5)	q
Si F ₂	- 1,10	(2)	s
NSF	- 0,319	(1)	s
F ₂ O	- 0,560	(16)	s
S F ₂	- 0,421		s
CH ₂ O	- 5,239		q
CH ₂ S	- 0,25	(17)	q
CH ₂ CH NC	- 0,133		q
CH ₂ CH CN	- 0,0634	(87)	s
CH ₂ SO	- 0,1929	(12)	s
NC NC O	- 0,1636	(4)	s

Défaut de planéité

TABLEAU 10

Le défaut d'inertie est donc conséquence de l'influence des vibrations sur les constantes de distorsion centrifuge et sur les constantes de rotation. Pour essayer de comparer ces deux contributions, nous avons calculé le défaut de planéité avec les constantes de rotation à l'équilibre, lorsqu'elles sont connues :

$$\Delta\tau^e(\text{SO}_2) = + 0,04 \quad \text{au lieu de } -0,249 \text{ KHz}$$

$$\Delta\tau^e(\text{F}_2\text{O}) = - 0,394 \quad \text{au lieu de } -0,560 \text{ KHz}$$

$$\Delta\tau^e(\text{Si F}_2) = - 0,917 \quad \text{au lieu de } -1,10 \text{ KHz}$$

Il est difficile de tirer une conclusion de ces trois résultats. Il faudrait d'abord disposer de données pour un plus grand nombre de molécules. Tout ce que l'on peut dire est qu'il semble bien que les deux contributions (sur les constantes de rotation et sur les constantes de distorsion centrifuge) peuvent être importantes.

Dans le cas d'une molécule plane, on a les relations suivantes entre les τ :

$$\tau_1 = \tau_{aabb} + \tau_{bbcc} + \tau_{ccaa} + 2\tau_{abab} \quad \text{II.F-7}$$

$$\tau_2 = \frac{A}{S} \tau_{bbcc} + \frac{B}{S} \tau_{ccaa} + \frac{C}{S} (\tau_{aabb} + 2\tau_{abab}) \quad \text{II.F-8}$$

avec $S = A + B + C$

$$\tau_{aabb} = \frac{A^2 B^2}{2} \left(\frac{\tau_{cccc}}{C^4} - \frac{\tau_{aaaa}}{A^4} - \frac{\tau_{bbbb}}{B^4} \right) \quad \text{II.F-9}$$

$$\tau_{bbcc} = \left(\frac{C}{B} \right)^2 \tau_{bbbb} + \left(\frac{C}{A} \right)^2 \tau_{aabb} \quad \text{II.F-10}$$

$$\tau_{ccaa} = \left(\frac{C}{A} \right)^2 \tau_{aaaa} + \left(\frac{C}{B} \right)^2 \tau_{aabb} \quad \text{II.F-11}$$

Nous disposons donc d'un système de 5 équations à 4 inconnues qui sont : τ_{aabb} , τ_{bbcc} , τ_{ccaa} et τ_{abab} . Ce système

est mal conditionné dans la mesure où ces 5 équations ne sont valables que pour les constantes à l'équilibre [29]. Toutefois, l'écart entre les constantes à l'équilibre et les constantes effectives est grand surtout pour les molécules légères. L'acrylonitrile est une molécule assez lourde et il est possible d'obtenir une solution satisfaisante pour ce système d'équations :

$$\tau_{aabb} = 293,9 \text{ KHz}$$

$$\tau_{bbcc} = -7,98 \text{ KHz}$$

$$\tau_{ccaa} = 155,9 \text{ KHz}$$

$$\tau_{abab} = -63,38 \text{ KHz}$$

CHAPITRE III

APPLICATION AU PROPIONITRILE

IDENTIFICATION DU SPECTRE DE ROTATION DU PROPIONITRILE.

1) La molécule de propionitrile $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$

La structure de cette molécule peut être caractérisée par le schéma de la figure (8).

La molécule de propionitrile est proche d'un rotateur allongé du type toupie légèrement asymétrique, dont le paramètre d'asymétrie de RAY $\kappa = -0,959$.

L'étude systématique du spectre micro-onde du propionitrile a été entreprise dans la gamme 17 à 28 GHz [30] et 17 à 36 GHz [31].

Les composantes du moment dipolaire sont $\mu_a = (3,78 \pm 0,03)\text{D}$, $\mu_b = (1,38 \pm 0,04)\text{D}$, μ_c est supposé être nul en raison de la symétrie moléculaire et le moment dipolaire total est voisin de $(4,02 \pm 0,04)\text{D}$ [31].

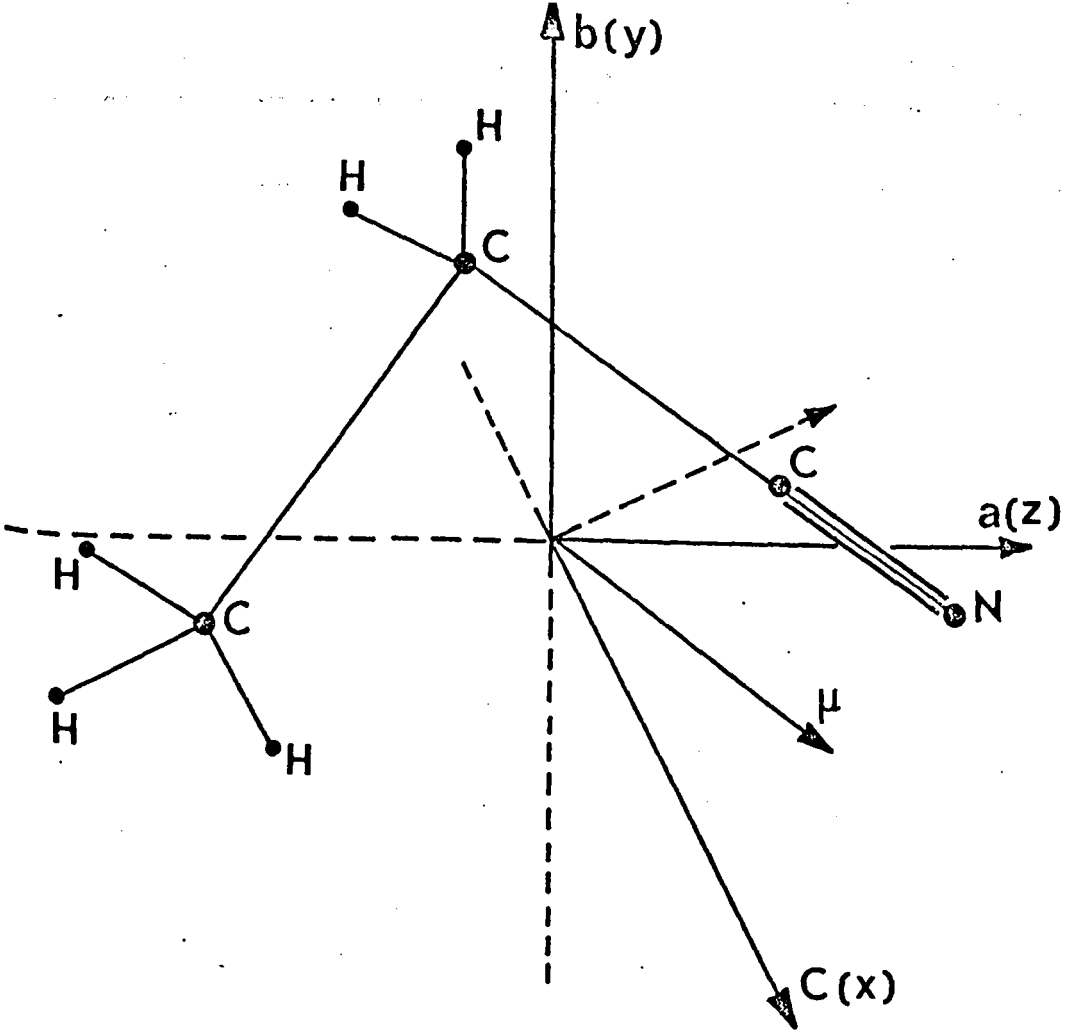
Les signes des composantes du moment dipolaire n'étant pas déterminables par effet Stark, il y a deux orientations possibles du moment dipolaire, l'une d'elle fait un angle $\sim 41^\circ$ avec la liaison $\text{C} \equiv \text{N}$, et l'autre un angle $\sim 1^\circ$ avec la même liaison.

En raison du caractère polaire de la liaison $\text{C} \equiv \text{N}$, on peut considérer que la deuxième orientation est la plus vraisemblable.

L'identification du spectre de J faible de la gamme 17 à 36 GHz permet une première détermination des constantes de rotation et de deux des constantes de distorsion centrifuge D_J et D_{JK} [31]. LAURIE a discuté de l'interaction de Coriolis entre rotation interne et la vibration la plus basse de cette molécule.

HARMONY [32] a étudié la structure quadripolaire due à l'atome d'azote ^{14}N .

DREIZLER [33] a donné les constantes de rotation et trois constantes de distorsion centrifuge D_J , D_{JK} , D_K du hamiltonien réduit de WATSON [7] dans l'état fondamental de vibration.



La molécule de propionitrile $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \text{CN}$

- | | |
|---------------------------------|---|
| $\mu_a = (3,78 \pm 0,04)$ DEBYE | $\text{C} - \text{C} = (1,548 \pm 0,002)$ Å (éthyle) |
| $\mu_b = (1,38 \pm 0,04)$ DEBYE | $\text{C} - \text{C} = (1,473 \pm 0,002)$ Å (nitrile) |
| $ \mu = (4,02 \pm 0,04)$ DEBYE | $\text{C} \equiv \text{N} = (1,157 \pm 0,002)$ Å |
| | $\text{C} - \text{H} = (1,091 \pm 0,002)$ Å |
| | $\angle \text{C} . \text{C} . \text{C} . = 110^\circ 32' \pm 2'$ |
| | $\angle \text{H} . \text{C} . \text{H} . = 109^\circ 19' \pm 10'$ |

FIGURE 8

Dans le cadre de ce travail, nous avons repris l'étude du spectre de rotation de cette molécule dans l'état fondamental de vibration [34], les paramètres de distorsion centrifuge au premier ordre du hamiltonien de WATSON ont été déterminés avec une bonne précision.

La première détermination des trois constantes de rotation des spectres relevés dans l'état fondamental de vibration, résulte des fréquences des transitions de type (a) ci-dessous :

$$0_{00} \rightarrow 1_{01} \Rightarrow B + C = 8949,26$$

$$1_{11} \rightarrow 2_{12} \Rightarrow B + 3C = 17419,56$$

On en tire :

$$B = 4714,11 \text{ MHz}$$

et $C = 4235,15 \text{ MHz}$

avec une incertitude de -0,08 MHz pour B, et 0,07 MHz pour C.

La détermination de la constante A a été faite à partir des deux transitions de type (b) :

$$0_{00} \rightarrow 1_{11} \Rightarrow A + C = 31898,29 \text{ MHz}$$

$$1_{01} \rightarrow 1_{10} \Rightarrow A - C = 23428,14 \text{ MHz}$$

On en tire : $A = 27663,22 \text{ MHz}$ avec une incertitude de -0,49 MHz.

La mesure d'un grand nombre de transitions de types différents nous a permis de déterminer les constantes de cette molécule avec une bonne précision (Tableau 11).

Les relevés ont été faits avec un spectromètre à modulation par effet Stark [Annexe I], les conditions optimales d'observation des raies correspondant à une pression située entre 1 et 10 mTorr.

	Paramètres en MHz	\hat{A}	\hat{B}	\hat{C}	D'_j	D'_{JK}	D'_K	δ'_j	R'_6
\hat{A}	27663,669 \mp 0,003	1,00	,143	,128	-,100	,404	,765	,046	,063
\hat{B}	4714,188 \mp 0,001	,143	1,00	,818	,850	,399	-,195	,228	-,024
\hat{C}	4235,085 \mp 0,001	,128	,818	1,00	,850	,395	-,192	-,337	-,020
D'_j	(3,009 \mp 0,001) 10^{-3}	-,100	,850	,850	1,00	,272	-,390	-,084	,026
D'_{JK}	(-47,273 \mp 0,005) 10^{-3}	,404	,399	,395	,272	1,00	-,052	,002	-,102
D'_K	547,119 \mp 0,175) 10^{-3}	,765	-,195	-,192	-,390	-,052	1,00	,064	-,012
δ'_j	(0,6862 \mp 0,0002) 10^{-3}	,046	,228	-,337	-,084	,002	,064	1,00	-,094
R'_6	(-0,0331 \mp 0,0001) 10^{-3}	,063	-,024	-,020	,026	-,102	-,012	-,094	1,00

Constantes de rotation et de distorsion centrifuge et coefficients de corrélation de celles-ci pour la molécule de propionitrile dans l'état fondamental de vibration.

TABLEAU 11

2) Identification du Spectre.

Les spectres de l'état fondamental de la molécule de propionitrile ont l'aspect caractéristique de ceux d'une toupie allongée légèrement asymétrique.

La figure (9) représente les courbes des fréquences des transitions des branches a_Q et b_Q de cette molécule en fonction du nombre quantique J .

Toutes les transitions sont identifiées par effet Stark jusque $J \leq 21$.

La structure fine de rotation interne n'étant pas résolue, elle ne peut pas être utilisée pour l'identification des transitions, par contre les transitions de la région 8 à 41 GHz pour lesquelles $J \leq 6$ ont été identifiées par la structure hyperfine quadripolaire due au noyau d'azote [31,33].

1°) SPECTRE DE TYPE (a).

Les transitions de type a_Q sont caractérisées par $\Delta J = 0$, $\Delta K_{-1} = 0$, elles sont intenses, peu nombreuses dans la gamme de fréquence étudiée et correspondent à des valeurs de J élevées.

Les transitions de type a_R sont caractérisées par $\Delta J = 1$, $\Delta K_{-1} = 0$, elles sont très intenses, assez nombreuses dans la gamme de fréquence étudiée et leur nombre quantique J demeure faible. Les courbes de fréquences de ce type de spectre, en fonction de J , sont données par la figure (10) pour différentes valeurs de K_{-1} .

Le tableau (12) présente une liste de fréquences de transitions de type (a).

2°) TRANSITION DE TYPE (b).

Les transitions de type b_Q sont caractérisées par $\Delta J = 0$, $\Delta K_{-1} = 1$ et $\Delta K_{+1} = 1$, elles se trouvent fortement regroupées dans la région 20 à 80 GHz et sont très intenses. Leur nombre quantique J est assez élevé, et le tableau (13) présente une liste des fréquences de transition de ce type et les écarts entre fréquences mesurées et calculées.

Propionitrile $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$
Etat fondamental de vibration

BRANCHES Ω

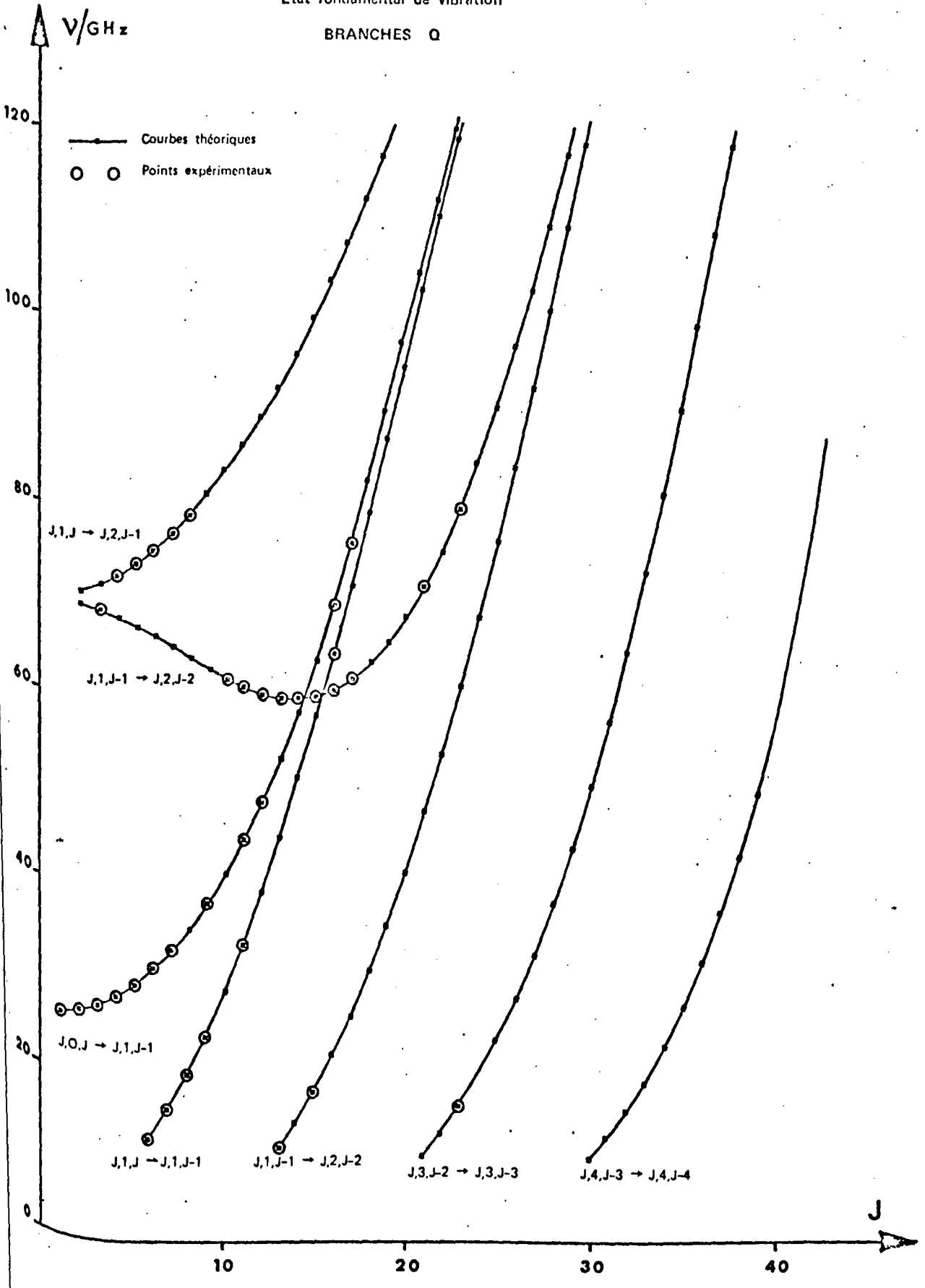


FIGURE 9

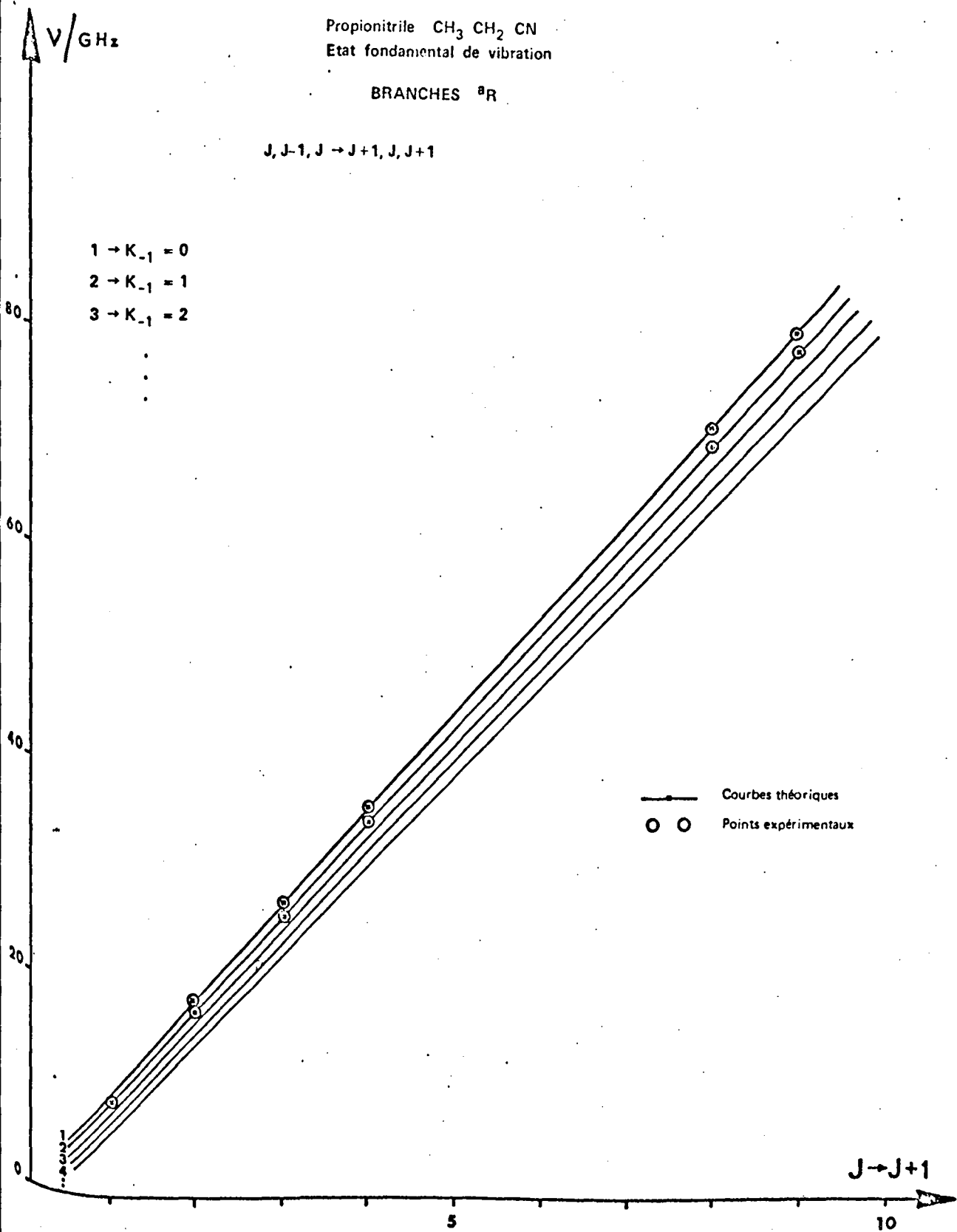


FIGURE 10

Propionitrile CH₃ CH₂ CN

	J	K ₋₁	K ₁ ← J'	K ₋₁	K ₁	ν _o rigide	ν _{expérimentales}	ν _{calculé}	ν _E - ν _C	
^a Q	7	1	6	7	1	7	13397,548	13395,815	13395,834	-,01
	9	1	8	9	1	9	21493,558	21482,600	21482,512	0,08
	11	1	10	11	1	11	31406,936	31383,550	31383,596	-,04
	13	2	11	13	2	12	9298,360	9276,240	9276,259	-,01
	15	2	13	15	2	14	15383,962	15346,320	15346,272	,04
	16	1	15	16	1	16	63283,079	63192,730	63192,695	,03
	21	2	19	21	2	20	45622,404	45420,315	45420,435	,12
^a R	1	0	1	0	0	0	8949,269	8949,260	8949,262	,00
	2	0	2	1	0	1	17891,114	17891,000	17891,028	-,02
	2	1	2	1	1	1	17419,433	17419,560	17419,559	,00
	2	1	1	1	1	0	18377,643	18377,710	18377,721	-,01
	3	0	3	2	0	2	26818,125	26817,800	26817,817	-,01
	3	1	3	2	1	2	26124,545	26124,680	26124,595	,08
	3	1	2	2	1	1	27561,788	27561,610	27561,684	-,07
	3	2	2	2	2	1	26847,807	26848,690	26848,634	,05
	3	2	1	2	2	0	26877,489	26378,230	26878,307	-,07
	4	0	4	3	0	3	35722,949	35722,200	35722,216	-,01
	4	1	4	3	1	3	34824,232	34824,070	34824,040	,03
	4	2	3	3	2	2	35791,301	35792,070	35792,070	,00
	4	1	3	3	1	2	36740,153	36739,670	36739,557	,11
	4	2	2	3	2	1	35865,428	35866,100	35866,040	,06
	4	3	2	3	3	1	35812,140	35814,100	35814,220	-,12
	5	2	4	4	2	3	44729,970	44729,933	44730,056	-,12
	8	0	8	7	0	7	70985,03	70979,673	70979,652	,02
	8	1	8	7	1	7	69538,127	69534,346	69534,310	,03
	8	1	7	7	1	6	73352,911	73346,313	73346,309	,00
	9	0	9	8	0	8	79684,941	79677,510	79677,505	,00
	9	1	9	8	1	8	78189,244	78183,610	78183,630	-,02

Transition type (a) $\Delta K_{-1} = 0$

TABLEAU 12

Propionitrile CH₃ CH₂ CN

b_Q	J	K_{-1}	K_1	$\leftarrow J$	K'_{-1}	K'_1	ν_0 rigide	$\nu_{\text{expérimentales}}$	$\nu_{\text{calculé}}$	$\nu_E - \nu_C$
	1	1	0	1	0	1	23428,616	23428,140	23428,191	-,05
	2	1	1	2	0	2	23915,059	23914,840	23914,882	-,04
	3	1	2	3	0	3	24658,589	24658,730	24658,745	-,01
	3	2	1	3	1	2	68171,507	68165,562	68165,309	,25
	4	1	3	4	0	4	25675,675	25676,180	25676,196	-,01
	4	2	3	4	1	4	71976,029	71970,900	71970,579	,32
	5	1	4	5	0	5	26987,881	26988,670	26988,718	-,04
	5	2	4	5	1	5	73189,025	73184,523	73184,516	,00
	6	1	5	6	0	6	28621,327	28622,290	28622,310	-,02
	6	2	5	6	1	6	74650,340	74646,860	74646,942	-,08
	7	1	6	7	0	7	30605,759	30606,457	30606,561	-,10
	7	2	6	7	1	7	76362,472	76360,200	76360,117	,08
	8	1	7	8	0	8	32973,157	32973,249	32973,237	,01
	8	2	7	8	1	8	78327,837	78326,280	78326,339	-,05
	11	1	10	11	0	11	42682,472	42672,731	42672,739	,00
	12	1	11	12	0	12	46869,442	46852,876	46852,862	,01
	12	2	10	12	1	11	58702,884	58717,480	58717,595	-,11
	13	2	11	13	1	12	58271,972	58287,739	58287,713	,02
	14	2	12	14	1	13	58174,580	58189,890	58189,845	,04
	15	2	13	15	1	14	58458,260	58470,981	58470,983	,00
	16	2	14	16	1	15	59165,522	59173,077	59173,028	,04
	16	1	15	16	0	16	68476,365	68413,735	68413,795	-,06
	17	2	15	17	1	16	60334,238	60333,120	60333,259	-,13
	17	1	16	17	0	17	74993,009	74901,360	74901,338	,02
	21	2	19	21	1	20	70232,092	70149,280	70149,246	,03
	23	2	21	23	1	22	78602,024	78436,860	78436,852	,00

Transition type (b) $\Delta J = 0$, $\Delta K_{-1} = -\Delta K_{+1} = 1$

Les courbes des fréquences des transitions en fonction de J pour ce type de spectre sont données sur la figure (11). Les deux branches sont tracées en utilisant largement les propriétés de continuité des courbes.

Les écarts entre transitions successives d'une branche en fonction de J ($J, 0, J \rightarrow J, 1, J-1$) sont représentés sur la figure (12).

La figure (13) représente l'enregistrement d'une raie dont la largeur s'explique par la grandeur du moment dipolaire de cette molécule.

Les transitions de type $^b R$ sont caractérisées par $\Delta J = 1$, $\Delta K_{-1} = 1$ et $\Delta K_{+1} = 1$. Elles se trouvent principalement dans la région 13 à 80 GHz.

Les fréquences de plusieurs de ces transitions peuvent être prévues avec une bonne précision.

Le tableau (14) est une liste des fréquences de ces transitions.

B. - ANALYSE DES RESULTATS.

Nous allons analyser le spectre micro-onde de la molécule de propionitrile, en tenant compte des effets de distorsion centrifuge et de la rotation interne sur les constantes de rotation du modèle de Hamiltonien de WATSON.

Pour passer de ces constantes de rotation effectives aux constantes de rotation caractéristiques de la configuration d'équilibre, il faut calculer les termes correctifs introduits par les deux effets.

1) Influence de la rotation interne sur les constantes de rotation.

Le mouvement de rotation interne du groupement méthyle conduit à considérer chaque transition comme un multiplet non résolu

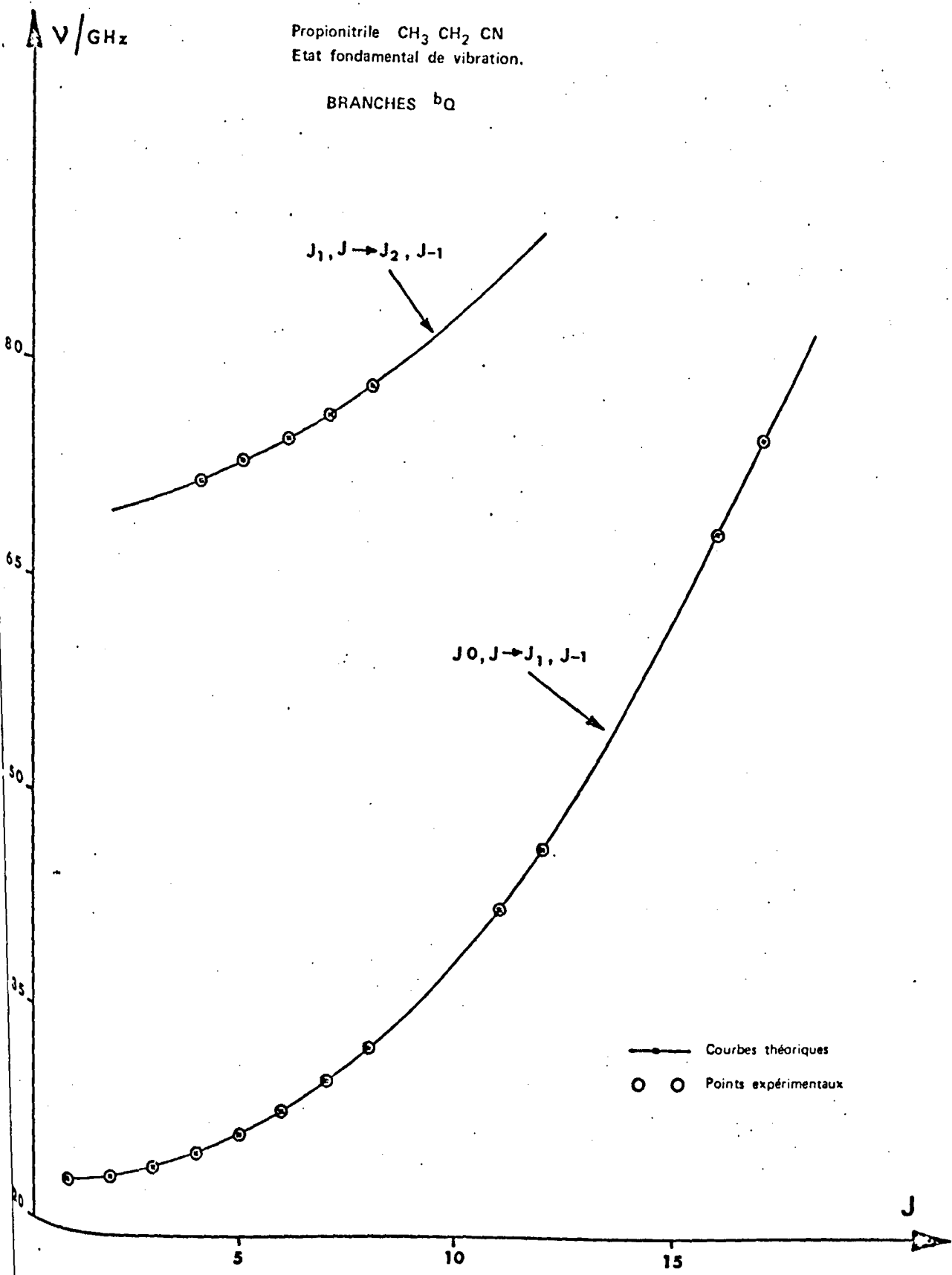


FIGURE 11

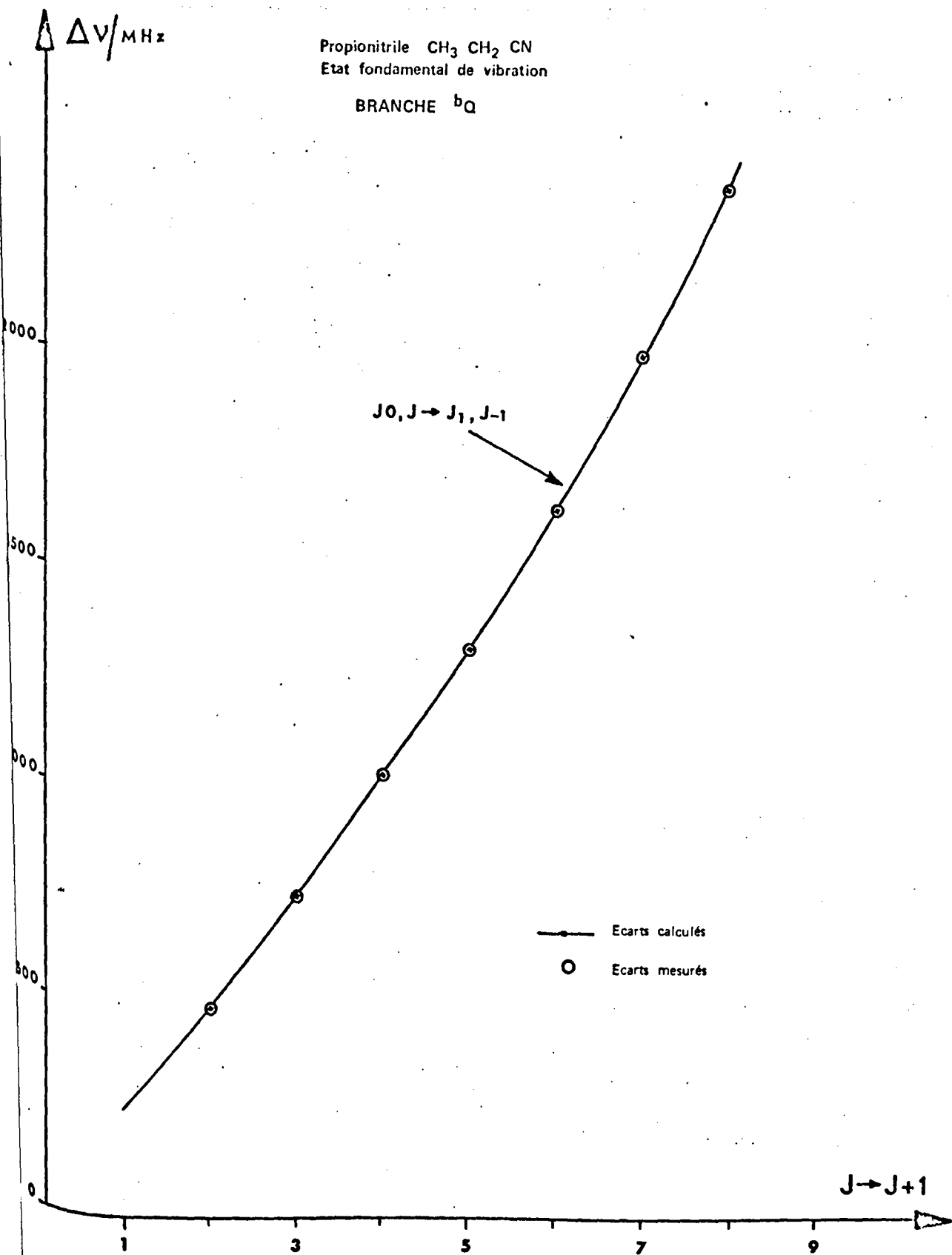


FIGURE 12

$P = 3 \text{ m Torr}$
 $E = 500 \text{ V/Cm}$

Propionitrile $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$
Etat fondamental de vibration

Transition $12_0 12 \rightarrow 12_1 11$

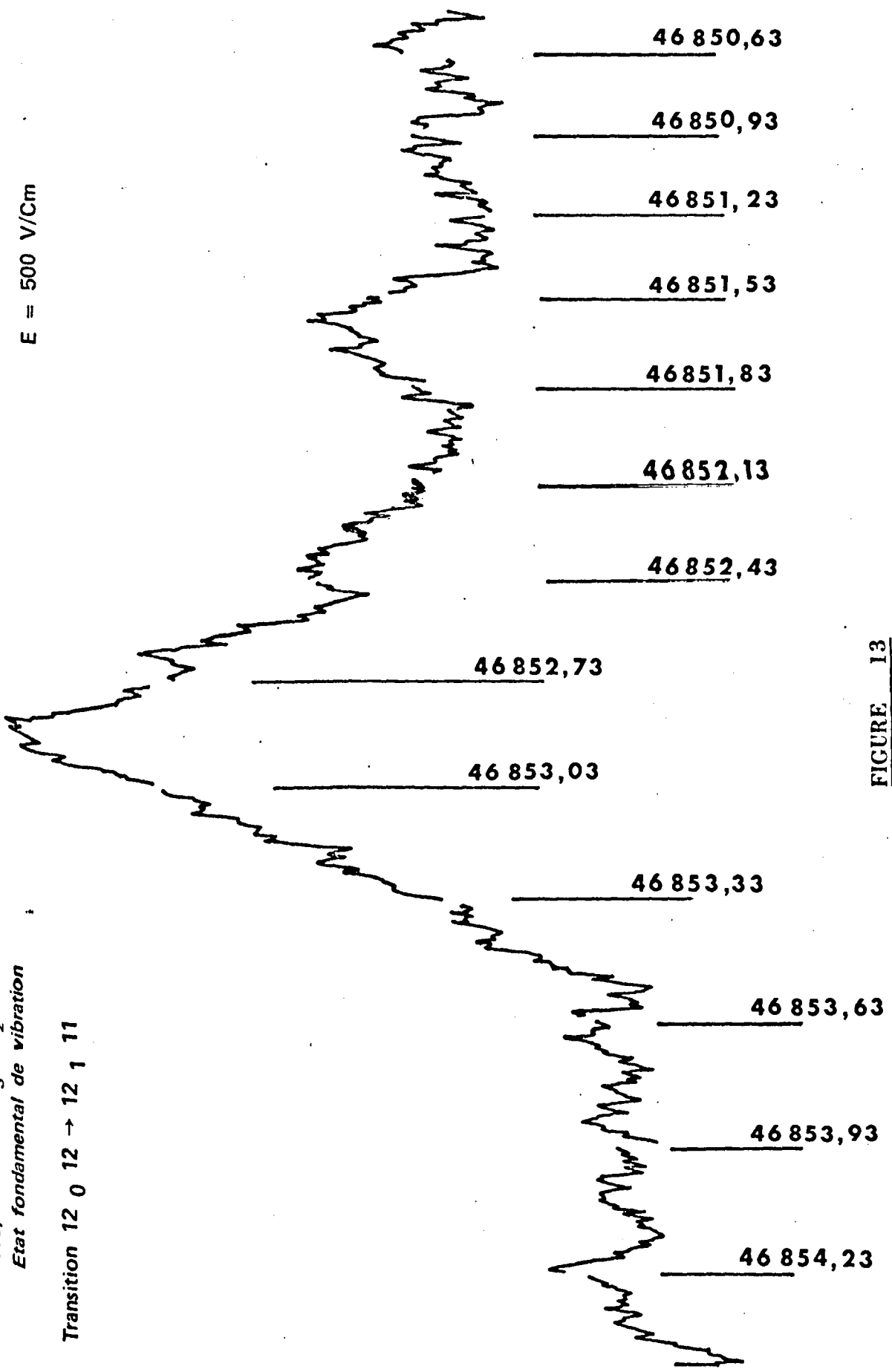


FIGURE 13

Propionitrile CH₃ CH₂ CN

	J	K ₋₁	K ₁	J'	K' ₋₁	K' ₁	ν_0 rigide	ν_E expérimentale	ν_C calculé	$\nu_E - \nu_C$
b _R	1	1	1	0	0	0	31898,730	31898,290	31898,293	,00
	2	1	2	1	0	1	40368,894	40368,590	40368,591	,00
	3	2	2	4	1	3	31394,181	31388,430	31388,394	,03
	4	0	4	3	1	3	13938,749	13937,928	13937,875	,05
	4	2	3	5	1	4	21274,616	21270,960	21270,943	,01
	5	0	5	4	1	4	23712,929	23710,840	23710,830	,01
	6	1	6	5	0	5	72004,821	72004,910	72004,890	,02
	6	0	6	5	1	5	33633,822	33629,960	33629,968	,00
	7	0	7	6	1	6	43667,310	43661,773	43661,836	-,06
	7	3	5	8	2	6	43159,890	43141,913	43141,929	-,01
	7	1	7	6	0	6	79442,114	79442,160	79442,170	-,01
	8	3	6	9	2	7	33565,566	33554,675	33554,791	-,11
	9	1	8	8	2	7	21354,964	21339,850	21339,804	,04
	9	3	7	10	2	8	23753,154	23751,240	23751,131	,10
	10	1	9	9	2	8	32507,273	32484,040	32484,026	,01
	10	0	10	9	1	9	74068,983	74051,955	74051,956	,00
	10	3	8	11	2	9	13690,514	13697,595	13697,451	,14
	11	1	10	10	2	9	43833,645	43801,140	43801,095	,04
	17	5	13	18	4	14	46275,058	46253,901	46253,881	,02
	19	3	16	18	4	15	13579,537	13460,800	13460,841	-,04

Transition type (b) $\Delta K_{-1} = \mp \Delta K_{+1} = \mp 1$

dont il est possible de tenir compte pour déterminer les constantes de rotation du rotateur rigide. Ces constantes seront désignées par A_0, B_0, C_0 .

Nous utiliserons le modèle proposé par DREIZLER [35]. Les résultats obtenus antérieurement par l'étude de la structure fine dans les états excités de rotation interne permettent de situer la hauteur de la barrière de potentiel V_3 au voisinage de 3 Kcal/mole [31].

Lorsque la dégénérescence liée au phénomène de rotation interne est levée, les niveaux d'énergie de rotation se séparent en sous-niveaux correspondant aux représentations irréductibles du groupe de symétrie. On obtient, dans ce cas, un niveau d'énergie non dégénéré (type A) et un niveau d'énergie doublement dégénéré (type E).

Les règles de sélection interdisant les transitions entre niveaux correspondant à des représentations irréductibles différentes, la figure obtenue peut être schématisée comme suit (figure 14) :

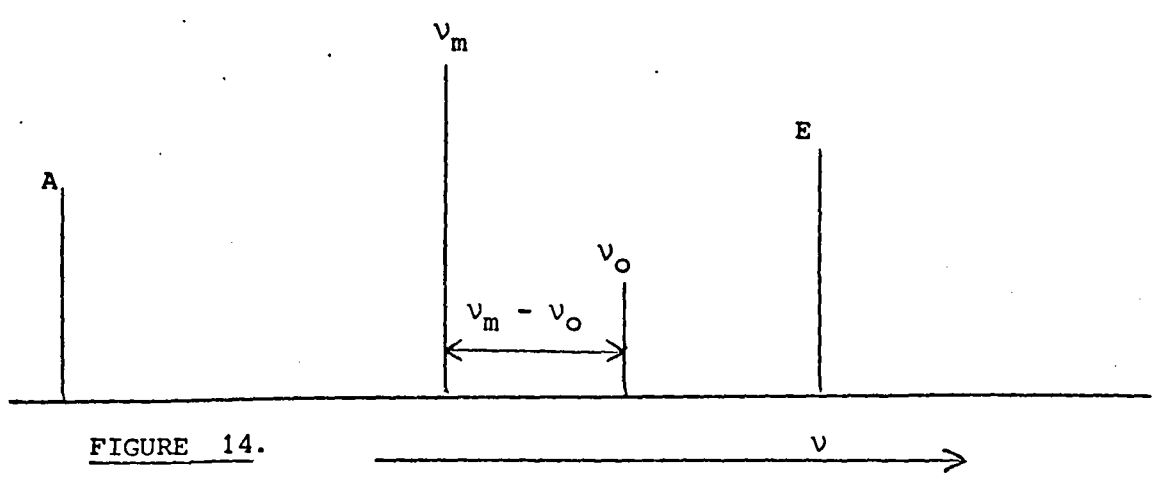


FIGURE 14.

où ν_0 représente la fréquence à laquelle la transition serait observée dans le cas du rotateur rigide et ν_m la fréquence à laquelle cette même transition est mesurée.

Le Hamiltonien de rotation de la molécule, après traitement de la perturbation due à la rotation interne, peut être écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_\sigma = & A_\sigma P_a^2 + B_\sigma P_b^2 + C_\sigma P_z^2 + F W_\sigma^1 \sum_g \rho_g P_g \\ & + \frac{1}{2} F W_\sigma^2 \sum_{\substack{g, g' \\ g \neq g'}} \rho_g \rho_{g'} (P_g P_{g'} + P_{g'} P_g) + E_\sigma \\ & g = a, b, c \end{aligned}$$

où :

σ représente l'état de dégénérescence (A ou E)

$$F = \frac{\hbar^2}{2r I_\alpha} \left(I_\alpha : \text{moment d'inertie du groupement Méthyle autour de son axe de symétrie} \right)$$

$$r = 1 - \frac{\lambda_y^2 I_\alpha}{I_y} - \frac{\lambda_z^2 I_\alpha}{I_z}$$

(λ_x, λ_y et λ_z cosinus directeurs de l'axe de rotation du groupement méthyle relativement aux axes principaux de la molécule)

$$\rho_g = \frac{\lambda_g I_\alpha}{I_g}$$

Les coefficients W_σ^n appelés coefficients d'Herschbach, qui dépendent de la barrière de potentiel sont tabulés [19].

Le Hamiltonien \mathcal{H}_σ est établi dans l'hypothèse où l'écart entre les niveaux d'énergie de rotation de la molécule peut être négligé devant l'écart entre les niveaux d'énergie correspondant aux divers degrés d'excitation du mouvement de rotation interne. Nous reviendrons ultérieurement sur cette approximation.

L'utilisation de ce Hamiltonien permet de déduire les corrections à apporter aux constantes de rotation déduites des mesures pour obtenir les constantes correspondant au rotateur rigide.

En notant A_m, B_m, C_m les constantes relatives à la fréquence ν_m précédemment définie, on obtient :

$$\delta A = A_m - A_o$$

$$= \frac{F}{2} \left[\rho_a^2 (W_{oA}^{(2)} + W_{oE}^{(2)}) + (3\rho_b^2 \rho_c^2 - 2\rho_a^2 \rho_b^2 - 2\rho_a^2 \rho_c^2) (W_{oA}^{(4)} + W_{oE}^{(4)}) \right]$$

$$\delta B = B_m - B_o$$

$$= \frac{F}{2} \left[\rho_b^2 (W_{oA}^{(2)} + W_{oE}^{(2)}) + (3\rho_a^2 \rho_c^2 - 2\rho_a^2 \rho_b^2 - 2\rho_b^2 \rho_c^2) (W_{oA}^{(4)} + W_{oE}^{(4)}) \right]$$

$$\delta C = C_m - C_o$$

$$= \frac{F}{2} \left[\rho_c^2 (W_{oA}^{(2)} + W_{oE}^{(2)}) + (3\rho_a^2 \rho_b^2 - 2\rho_a^2 \rho_c^2 - 2\rho_b^2 \rho_c^2) (W_{oA}^{(4)} + W_{oE}^{(4)}) \right]$$

Ces formules font apparaître que les coefficients de HERSCHBACH, dont la détermination est nécessaire, sont respectivement :

$$W_{A,}^{(2)} \quad W_{E,}^{(2)} \quad W_{A,}^{(4)} \quad W_{E,}^{(4)}$$

Ces coefficients seront déduit des figures (15), (16), (17) et (18) où nous avons tracé, pour une interpolation précise, la variation des W_{σ}^n en fonction du paramètre sans dimension $S = \frac{4V_3}{9F}$ dont la valeur est 81,5 dans le cas présent.

Nous obtenons ainsi :

$$W_{oA}^{(2)} = 8,31 \cdot 10^{-6}$$

$$W_{oE}^{(2)} = -4,16 \cdot 10^{-6}$$

$$W_{oA}^{(4)} = -3,03 \cdot 10^{-6}$$

$$W_{oE}^{(4)} = 1,48 \cdot 10^{-6}$$

Ce qui conduit à :

$$\delta A = 4,81 \text{ KHz}$$

$$\delta B = 0,18 \text{ KHz}$$

$$\delta C = -0,003 \text{ KHz}$$

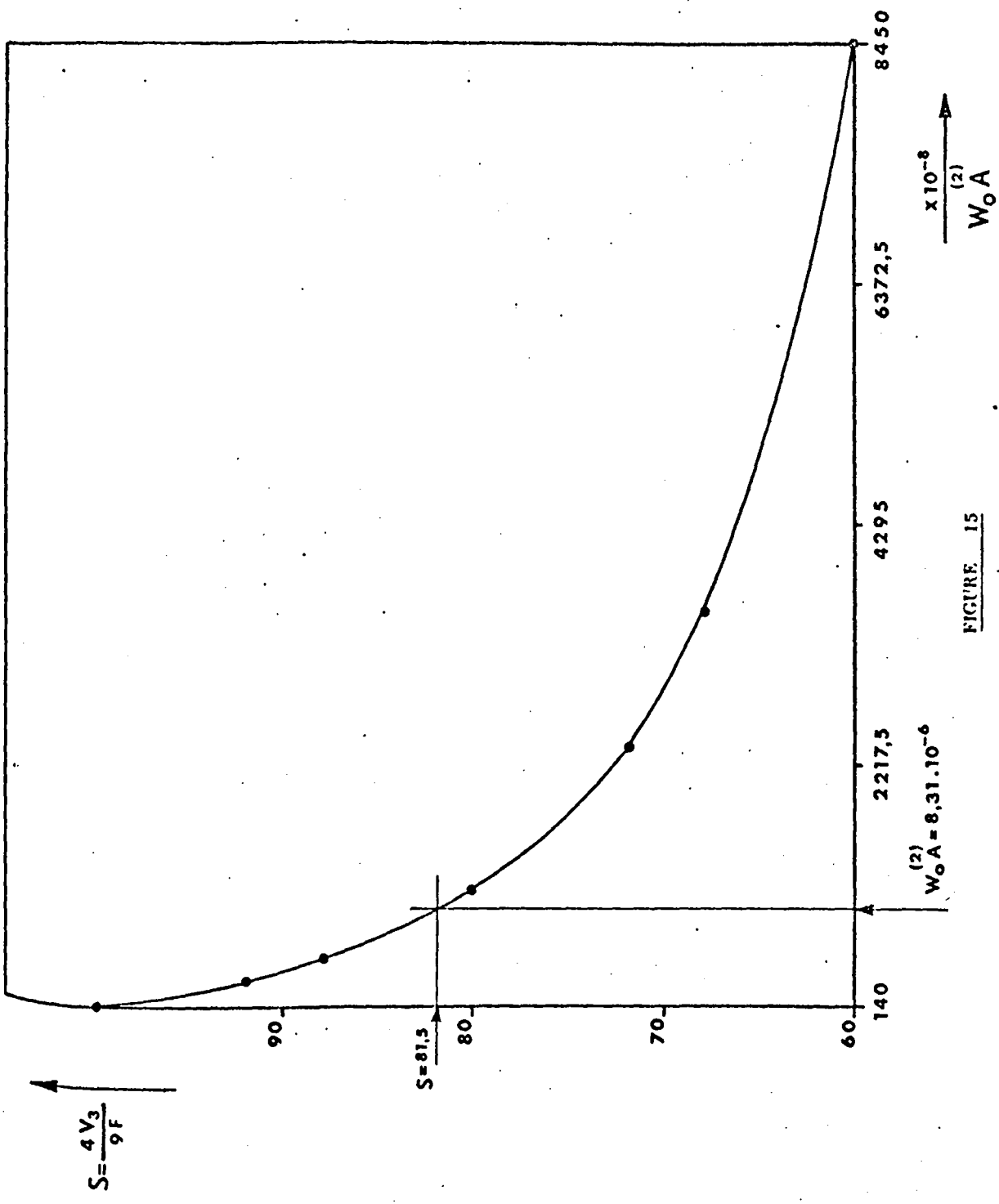


FIGURE 15

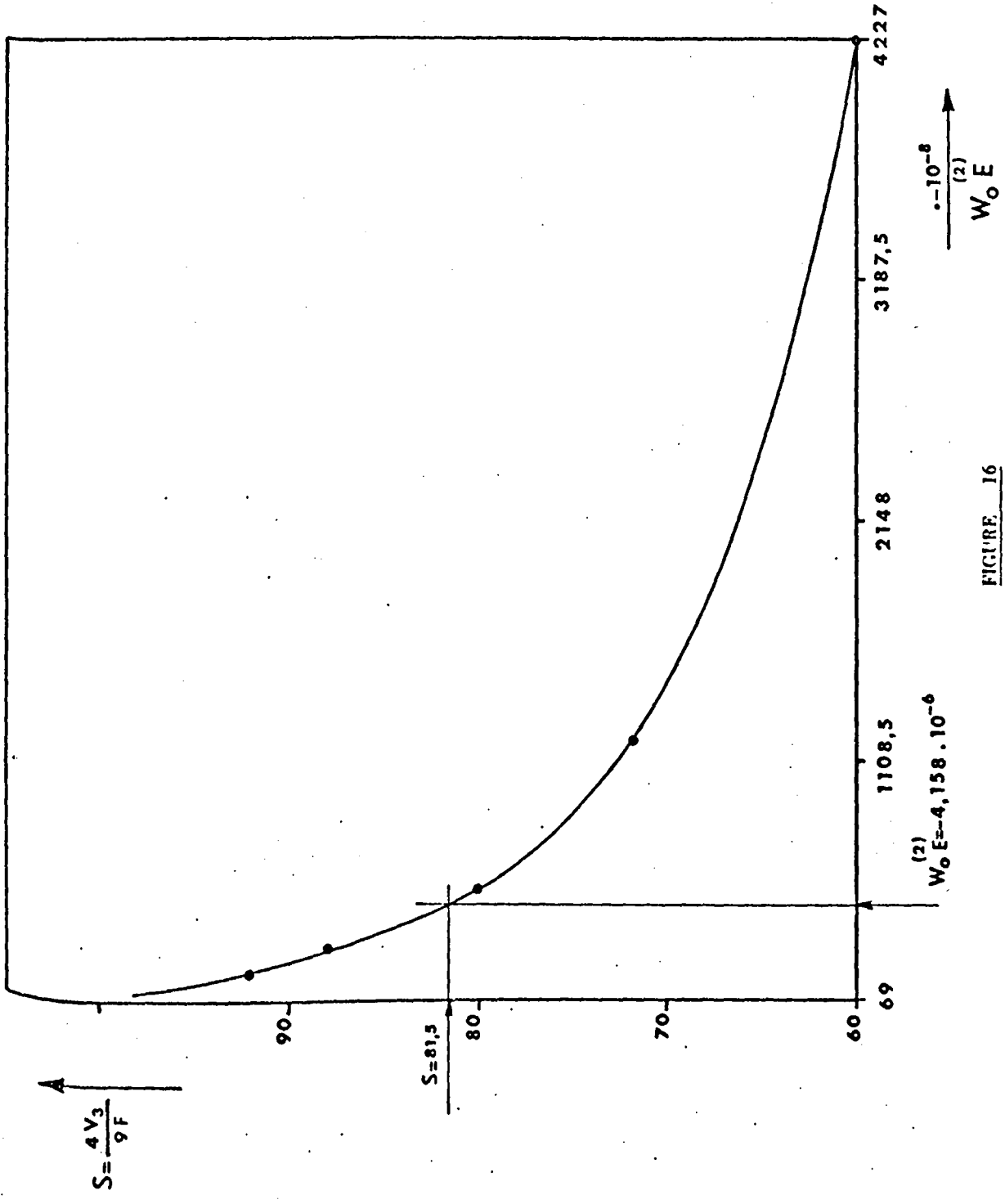


FIGURE 16

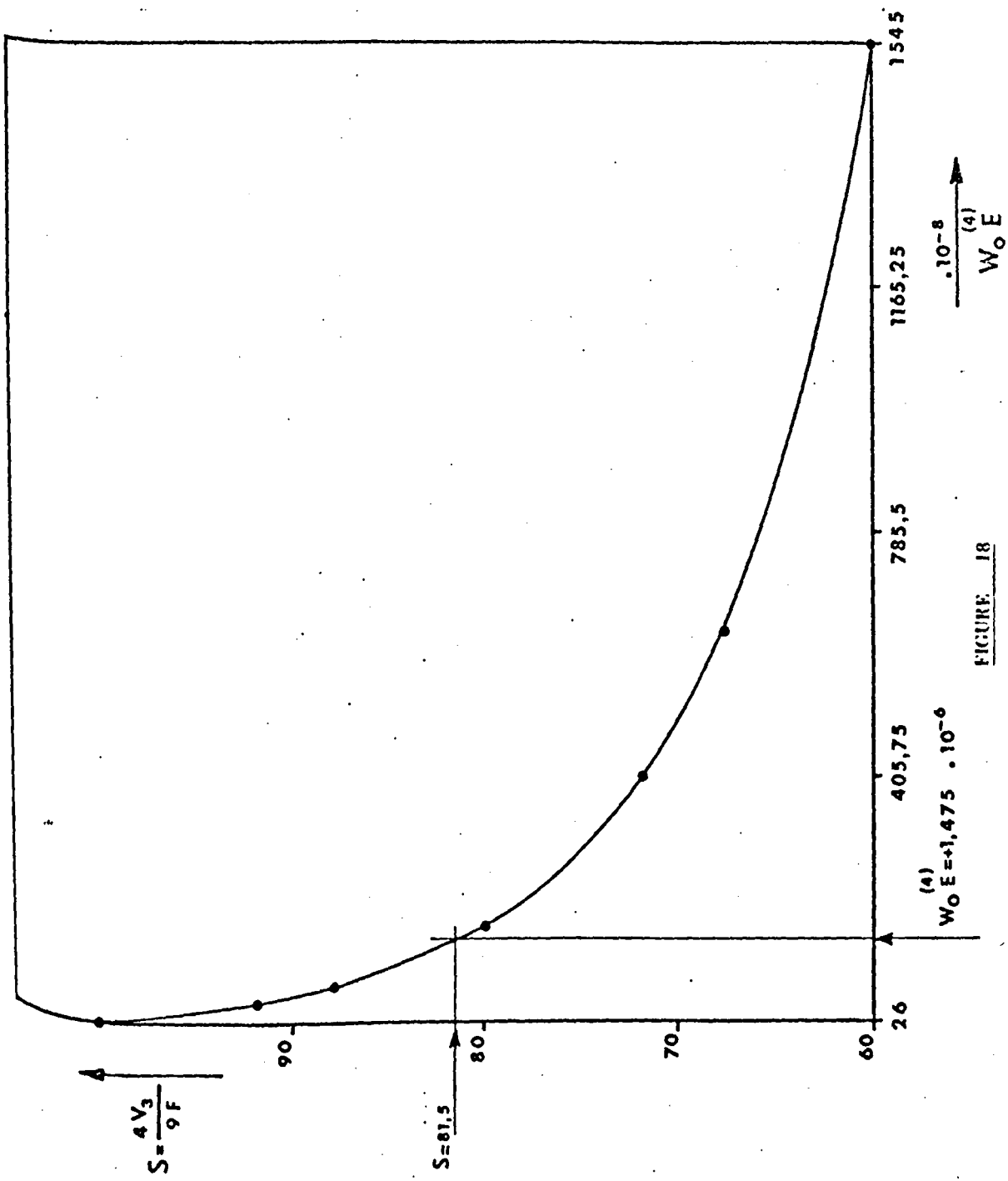


FIGURE 18

$W_0 E = 1,475 \cdot 10^{-6}$

$\cdot 10^{-8}$
 $W_0 E$

Dans le cas où l'approximation consistant à négliger, dans le traitement de la perturbation, la différence entre les niveaux d'énergie de la rotation devant la différence entre les niveaux d'énergie de torsion ne s'applique pas, il convient d'appliquer aux constantes de rotation une correction supplémentaire. Cette correction, suivant *HERSCHBACH* et *STELMAN* [36,37], peut s'écrire :

$$\delta A_{\text{corr. rot.}} = \rho_b^2 (C - A) W_V^{(\text{rot})}$$

$$\delta B_{\text{corr. rot.}} = \rho_a^2 (C - B) W_V^{(\text{rot})}$$

$$\delta C_{\text{corr. rot.}} = \left[\rho_a^2 (B - C) + \rho_b^2 (A - C) \right] W_V^{(\text{rot})}$$

Le coefficient $W_V^{(\text{rot})}$ a été tabulé par *HERSCHBACH* (Appendice C) [36] pour diverses valeurs du paramètre $S = \frac{4V_3}{9F}$.

Nous avons déterminé sa valeur à partir de la figure (19), où nous avons tracé $S = f W_V^{(\text{rot})}$. Pour la valeur $S = 81,5$ le coefficient $W_V^{(\text{rot})}$ apparaît comme étant égal à $2,62 \cdot 10^{-2}$.

Les valeurs correspondantes des corrections à apporter aux constantes de rotation sont :

$$\delta A_{\text{corr. rot.}} = -302 \text{ KHz}$$

$$\delta B_{\text{corr. rot.}} = -166,4 \text{ KHz}$$

$$\delta C_{\text{corr. rot.}} = 468,4 \text{ KHz}$$

Comparant ces valeurs à celles précédemment obtenues pour la correction de rotation interne, il apparaît que la correction de *STELMAN* doit être appliquée.

2) La contribution de distorsion centrifuge.

Les constantes de rotation effectives \tilde{A} , \tilde{B} , \tilde{C} obtenues par la formule de *WATSON* à partir des raies mesurées, sont légèrement différentes de celles du rotateur rigide A_0 , B_0 , C_0 par suite de petites contributions de la distorsion centrifuge.

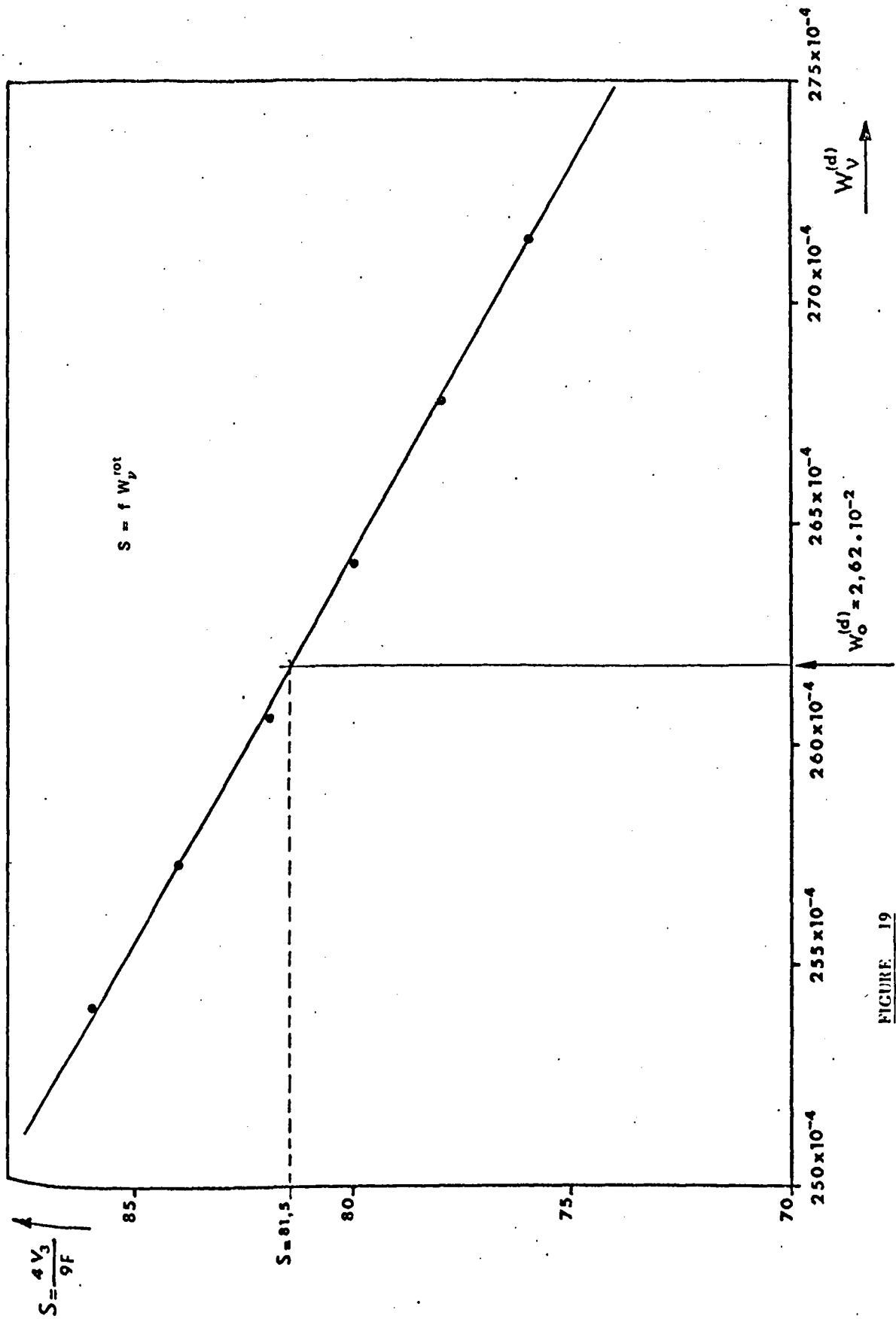


FIGURE 19

Les formules de ces contributions sont les suivantes :

$$\tilde{A} = A_0 + \delta A_{\text{cont. cent.}}$$

correspondance pour \tilde{B} et \tilde{C} .

$$\delta A_{\text{cont. cent.}} = 16 R_6 + \frac{1}{4} \left[3\tau_{bcbc} - 2\tau_{caca} - 2\tau_{abab} \right]$$

$$\delta B_{\text{cont. cent.}} = -16 R_6 \left[\frac{A-C}{B-C} \right] + \frac{1}{4} \left[3\tau_{caca} - 2\tau_{abab} - 2\tau_{bcbc} \right]$$

$$\delta C_{\text{cont. cent.}} = 16 R_6 \left[\frac{A-B}{B-C} \right] + \frac{1}{4} \left[3\tau_{abab} - 2\tau_{bcbc} - 2\tau_{caca} \right]$$

Ces corrections ne peuvent pas être calculées directement à partir des cinq constantes ($\Delta_J, \Delta_{JK}, \dots$).

Il faut d'abord déterminer toutes les constantes $\tau_{\alpha\beta\alpha\beta}$. Pour la molécule d'acrylonitrile, elles ont déjà été déterminées, car $\tau_{caca} = \tau_{bcbc} = 0$

Dans le cas de la molécule de propionitrile, il faut tenir compte de la relation suivante [38].

$$\frac{\tau_{bcbc}}{(BC)^n} \approx \frac{\tau_{caca}}{(CA)^n} \quad \text{avec } 0 \leq n \leq 2$$

Les relations de planéité concernant les $\tau_{\alpha\beta\alpha\beta}$ où : $\alpha, \beta = a, b, c$ (données dans l'étude de la molécule d'acrylonitrile), ont permis de calculer tous les paramètres $\tau_{\alpha\beta\alpha\beta}$ et $\tau_{\alpha\beta\alpha\beta}$ de la molécule de propionitrile, ces constantes sont données dans le tableau (15).

La correction totale sur chaque constante de rotation peut être donnée par :

$$\delta A_{\text{totale}} = \tilde{A} - A_{\text{rig.}} = \delta A_{\text{R.I.}} + \delta A_{\text{corr. rot.}} + \delta A_{\text{cont. cent.}}$$

de même pour δB_{totale} et δC_{totale}

Paramètres en KHz	Etat fondamental de vibration					
τ_{aaaa}	-2011,421					
τ_{bbbb}	- 17,786					
τ_{cccc}	- 6,812					
τ_1	153,766					
$\tau_2/(A+B+C)$	11,702					
τ_{aabb}	151,619					
τ_{bbcc}	- 10,801					
τ_{ccaa}	75,225					
	1°) a*	b*	2°) n = 0	n = 1	n = 2	Moyenne
τ_{abab}	-31,14	-31,82	-30,91	-30,39	-28,614	-30,57
τ_{caca}	0	0	- 0,233	- 0,643	- 2,454	- 0,66
τ_{bcbc}	0	0	- 0,233	- 0,11	- 0,071	- 0,08
$\Delta\tau$	0,068					

a* = calcul de τ_{abab} de la relation τ_1

b* = calcul de τ_{abab} de la relation τ_2

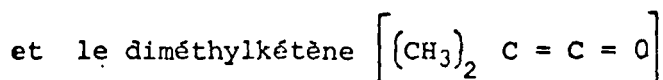
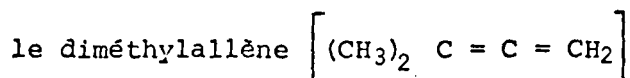
Constantes de (τ) et défaut de planéité de la molécule propionitrile (CH₃ CH₂ CN)

Le tableau (16) représente toutes les corrections sur les constantes de rotation de la molécule de propionitrile dans l'état fondamental de vibration.

Les constantes de rotation ont pu être déterminées avec une bonne précision à partir de ces corrections.

Dans le tableau (15), on voit que τ_{caca} et τ_{bcbc} restent très faibles (-0,6 et -0,08) KHz par rapport à $\tau_{abab} \approx -30,57$ KHz de même $16 R'_6 \approx -0,5$ KHz. On peut donc dire que les contributions de R'_6 , τ_{bcbc} et τ_{caca} aux constantes de rotation peuvent être négligées, seul τ_{abab} a une influence importante dans la contribution de distorsion centrifuge.

Un résultat similaire a été trouvé pour deux molécules également quasi-planes (c'est-à-dire dont tous les atomes lourds sont dans le plan de symétrie) :



dont les résultats sont rapportés dans les tableaux (17 et 18).

Cependant, il faudrait pouvoir examiner un plus grand nombre de ces molécules pour affirmer que ce résultat est général.

		A (KHz)	B (KHz)	τ (KHz)
Correction de rotation interne (1)		4,81	0,18	-0,003 ≈ 0
Correction de STELMAN (2)		-302	-166,4	+ 468,4
Correction de distorsion centrifuge (3)	1°) a*	15,04	41,39	- 48,65
	b*	15,38	41,73	- 49,16
	2°) n = 0	14,87	41,22	- 48,24
	n = 1	14,91	40,59	- 47,71
	n = 2	14,95	38,32	- 45,49
	Moyenne	15,03	40,65	- 47,85
Correction totale 1 + 2 + 3		-282,16	-125,57	+ 420,55

Les corrections sur les constantes de rotation de la molécule propionitrile $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$

TABLEAU 16

Paramètres en KHz	Etat fondamental de vibration				
τ_{aaaa}	-36,01				
τ_{bbbb}	- 3,25				
τ_{cccc}	- 0,73				
τ_1	-47,92				
τ_2	- 9,34				
τ_{aabb}	5,23				
τ_{bbcc}	- 1,20				
τ_{ccaa}	- 0,884				
	1°) a*	2°) b*	n = 0	n = 1	Moyenne
τ_{abab}	-25,50	-25,80	-25,30	-25,10	-25,43
τ_{caca}	0	0	- 0,10	- 0,09	- 0,05
τ_{bcbc}	0	0	- 0,10	- 0,108	- 0,05
$16 R_6$	- 0,34				

a* : relation avec τ_1

b* : relation avec τ_2

$$\text{où } 16 R_6 = -2\Delta J - \frac{1}{2} \tau_{bbcc} + 2\tau_{bcbc}$$

Les constantes de $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}, j$ de la molécule Diméthylallène $(\text{CH}_3)_2 \text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$

Paramètres en KHz	Etat fondamental de vibration					
τ_{aaaa}	-43,921					
τ_{bbbb}	- 4,601					
τ_{cccc}	- 0,822					
τ_1	-59,779					
τ_2	-11,637					
τ_{aabb}	7,579					
τ_{bbcc}	- 1,444					
τ_{ccaa}	- 1,042					
	1°) a*	2°) b*	n = 0	n = 1	n = 2	Moyenne
τ_{abab}	-32,433	-32,565	-32,289	-32,289	-32,272	-32,37
τ_{caca}	0	0	- 0,071	- 0,097	- 0,131	- 0,06
τ_{bcbc}	0	0	- 0,071	- 0,046	- 0,029	- 0,03
16 R₆	- 0,66					

$$\text{où } 16 R_6 = -2\Delta J - \frac{1}{2} \tau_{bbcc} + \tau_{bcbc}$$

a* avec la relation τ_1 ; b* avec la relation τ_2

Les constantes de $\tau_{\alpha\beta\gamma\sigma}$, j de la molécule Diméthylketène $(\text{CH}_3)_2 \text{C} = \text{C} = \text{O}$

TABLEAU 18

CONCLUSION

Dans le cas des molécules caractérisées par une faible asymétrie, l'utilisation normale du Hamiltonien réduit de *WATSON* ne conduit pas à la détermination d'un ensemble unique de constantes susceptibles de reconstituer, de manière satisfaisante, le spectre expérimental des molécules.

Dans le premier chapitre, nous avons discuté d'un point de vue théorique les différents choix possibles de constantes de distorsion centrifuge et nous avons montré que, dans le cas particulier d'une molécule faiblement asymétrique, les constantes D' de *VAN EIJCK* [14] sont les mieux adaptées.

Dans le deuxième chapitre, nous avons utilisé plus de 80 transitions du spectre expérimental de l'acrylonitrile CH_2CHCN pour comparer les différents traitements de la distorsion centrifuge. Une étude critique de la stabilité numérique des résultats obtenus avec les paramètres d et Δ de *WATSON* et les paramètres D' de *VAN EIJCK* confirme les conclusions du premier chapitre.

Dans le troisième chapitre nous avons appliqué les conclusions, dégagées précédemment, pour définir le meilleur ensemble de constantes susceptible de permettre une bonne reconstitution du spectre expérimental de la molécule de propionitrile $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$. Cette étude a un double intérêt puisque, d'une part le propionitrile vient d'être mis en évidence par les astrophysiciens 43 et que, pour leur être utile, il est nécessaire que les travaux en laboratoires permettent une bonne prévision du spectre des transitions de la molécule. D'autre part, la connaissance des fréquences des transitions est préalable à l'analyse du mouvement de rotation interne du groupement méthyle de la molécule de propionitrile.

ANNEXE I

SPECTROMETRE A MODULATION STARK

ANNEXE I

SPECTROMETRE A MODULATION STARK

Le spectromètre que nous avons utilisé est du type "Spectromètre à modulation Stark" de HUGHES et WILSON [39]. La figure (20) en présente un schéma synoptique.

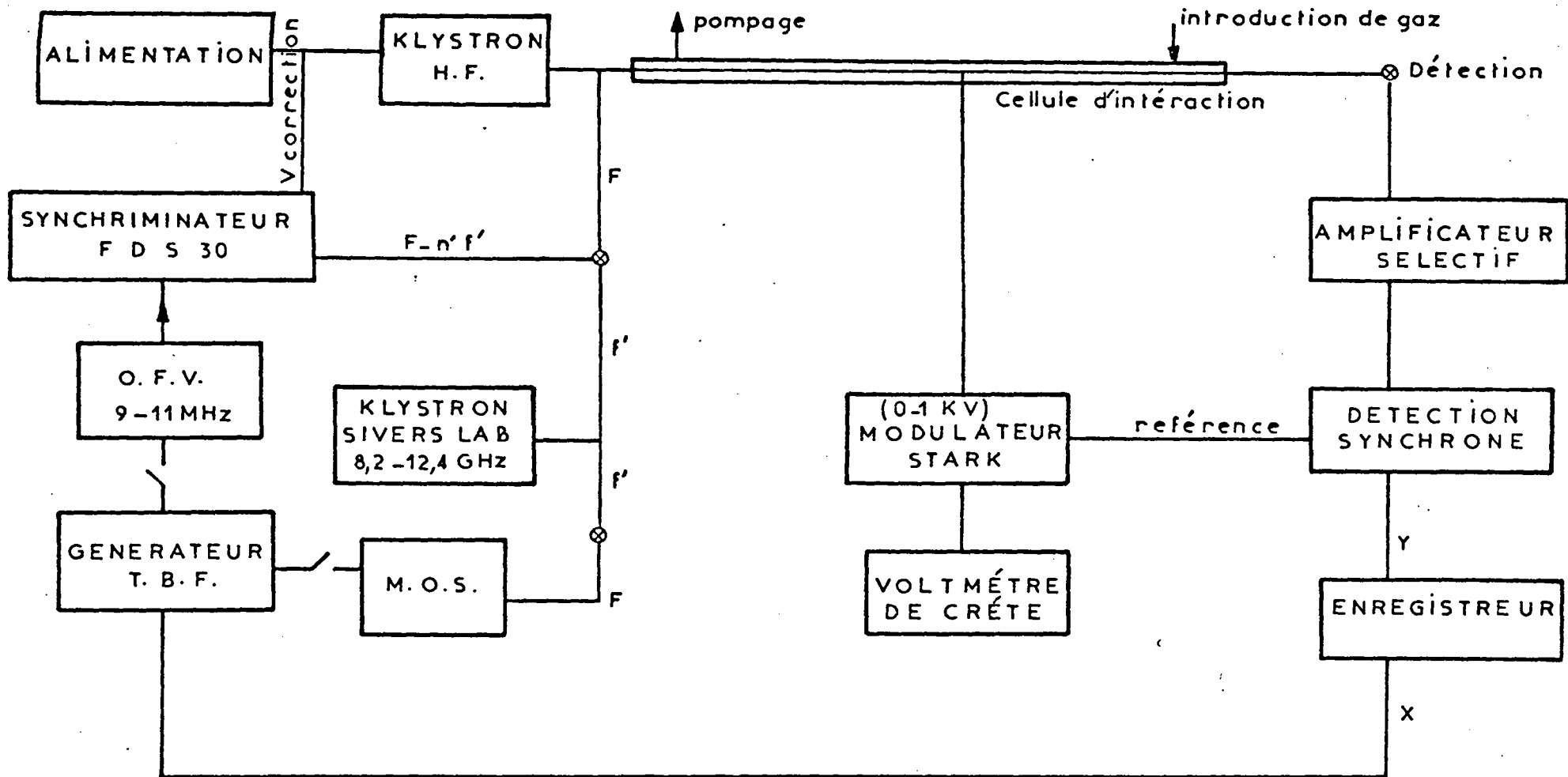
Il comporte :

* Les ensembles "sources hyperfréquences" constituées de klystrons reflex stabilisés en phase par un dispositif à deux étages [40]. La phase du signal issu d'un klystron 8-12 GHz est verrouillée sur celle d'un signal obtenu par multiplication de la fréquence d'un oscillateur de référence de type "M.O.S.". La fréquence du signal de l'oscillateur de référence est définie à 10^{-8} près ; elle peut être balayée par l'intermédiaire d'un signal électrique (T.B.F.) sur une plage de 100 KHz.

La phase du signal issu du klystron H.F. est verrouillée sur celle du klystron 8-12 GHz par l'intermédiaire d'un synchronisateur schomandl du type FDS 30. De telles sources sont susceptibles de fournir un signal hyperfréquence stabilisé en tout point de la gamme 8-80 GHz.

Le balayage de la "source" peut être obtenu par déplacement de la fréquence intermédiaire du synchronisateur FDS 30, ou par triage de la fréquence de l'étalon M.O.S. ; les deux procédés permettent des balayages qui peuvent respectivement atteindre une amplitude de l'ordre de 3 MHz et 20 MHz autour de la fréquence de la source H.F.

Le repérage en fréquence est obtenu par comptage de la fréquence intermédiaire du FDS 30 ou par celui de l'oscillateur de référence. Le changement de chiffre de l'une des décades du fréquencemètre permet un marquage du spectre par l'intermédiaire d'un système à lever de plume [41].



SPECTROMÈTRE A MODULATION STARK

* La "cellule d'absorption" est constituée d'un guide d'ondes rectangulaire long de trois mètres dans lequel est placé une électrode plane parallèle au grand côté du guide.

La cellule que nous avons utilisée a été réalisée en guide WR 90.

* Le "modulateur Stark" a fait l'objet d'un mémoire d'ingénieur 42. Il permet d'appliquer, à l'électrode "Stark" une tension réglable entre zéro et 3000 volts modulée par tout ou rien à la fréquence de 2,5, 5, 10 ou 20 KHz. Un voltmètre de crête permet la mesure de la tension appliquée à l'électrode avec une précision supérieure à 3 %

* L'ensemble "détection amplification" ; après détection, le signal est amplifié puis traité par détection synchrone. Les signaux qui caractérisent l'absorption, en absence et en présence de champ statique sont en opposition de phase ; après détection synchrone, les polarités qui correspondent à ces signaux sont positives ou négatives.

Le spectromètre ainsi constitué permet une sensibilité moyenne, sur la gamme 8-80 GHz, de l'ordre de 10^{-9} cm⁻¹ pour une bande passante de 1 Hz de l'ensemble du récepteur et une vitesse de balayage de 1 KHz/s adaptée à cette bande passante.

ANNEXE II

PROGRAMME DE CALCUL

```

1.  IF (DABS(D(L)) + DABS(E(L))) * EPS
2.  IF (8 * LT * I) E = H
3.  DO 2 M = L, N
4.  IF (DABS(E(I)) * LE * 8) GOTO 3
5.  CONTINUE
6.  IF (M * EN * L) GOTO 4
7.  IF (J * E * 30) GOTO 6
8.  WRITE (100, 10)
9.  FORMAT (20HJUBNT.30)
10. STOP
11. 6 J = J + 1; P = (D(L+1) - D(L)) * C * SDC / F(L); R = NSQRT(P * P + 1.0); Q = P + R
12. IF (P * LT * C * DE) Q = P - R
13. H = E(L) / Q + D(L)
14. DO 9 I = L, N
15. 9 D(I) = D(I) - H
16. F = F + H; P = D(K); C = 1.0; S = 0.0; DC = K; OI = M; M = 1
17. IF (MI * LT * L) GOTO 10
18. I = 1; II = L; KK = M; G = E(KK) * C; H = C * P
19. IF (DABS(P) * LT * DABS(E(KK))) GOTO 12
20. C = E(KK) / P; R = DSQRT(C * C + 1.0); E(KK+1) = S * P * R; S = C / R; C = 1.0; DO / R; GOTO 13
21. 12 C = P / E(KK); R = DSQRT(C * C + 1.0); E(KK+1) = E(KK) * S * R; S = 1.0; DO / R; C = C / R
22. 13 D(KK) = C * S; D(KK+1) = (D(KK) * S + G * C) * S + H
23. DO 14 II = 1, N; H = Z(II, KK+1); Z(II, KK+1) = 7(II, KK) * S + C * H
24. 14 7(II, KK) = Z(II, KK) * C - S * H
25. 11 K = K + 1
26. 10 E(L) = S * P
27. D(L) = C * P
28. IF (DABS(E(L)) * GT * B) GOTO 5
29. 4 D(L) = D(L) + F
30. 1 CONTINUE
31. I = 1; N; K = 1; P = D(I); II = I + 1
32. IF (N * LT * II) GOTO 16
33. DO 17 J = II, N
34. IF (D(J) * GE * P) GOTO 17
35. K = J; P = D(J)
36. 17 CONTINUE
37. 16 IF (K * EN * I) GOTO 15
38. D(K) = D(I); D(I) = P; DO 18 J = 1, N; P = Z(J, I); Z(J, I) = Z(J, K)
39. 18 7(J, K) = P
40. 15 CONTINUE
41. RETURN
42. END
43.
44.
45.

```

1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.
11.
12.
13.
14.
15.
16.
17.
18.
19.
20.
21.
22.
23.
24.
25.
26.
27.
28.
29.
30.
31.
32.
33.
34.
35.
36.
37.
38.
39.
40.
41.
42.
43.
44.
45.
46.
47.
48.
49.
50.
51.

```

SUBROUTINE FIT(U,V,X,NVAR,LINES,DM,KDM)
  DOUBLE PRECISION U,V,X,A,C,R,DNF,ZCHECK,Z0,Z1,Z2,Z3,C0,DET,DFLOAT
  2002 FORMAT(4X,A,NORMALIZATION OF EQUATIONS OF CONDITION)
  211* FORMAT(//,34H CHARACTERISTICS OF NORMAL EQUATIONS)
  2332 FORMAT(//,24H CHECK OF INVERSE MATRIX)
  2333 FORMAT(1X,25H LARGEST DEVIATION FROM 1,E10*2)
  2334 FORMAT(1X,25H LARGEST DEVIATION FROM 0,E10*2//)
  2344 FORMAT(21H NEAR SINGULAR MATRIX,D12.1,/)
  2353 FORMAT(1X,12H DETERMINANT,D14.4)
  2354 FORMAT(1X,12H NORM      ,E14.4)
  2355 FORMAT(1X,12H DET/NORM  ,D14.4)
  2365 FORMAT(//,18H SUM DEFECT VECTOR)
  2367 FORMAT(16H REDHEFFER ERROR,E12.4,/)
  2370 FORMAT(9H VARIANCE,D12.4,/)
  2371 FORMAT(36H SOLUTION WITH STANDARD ERRORS)
  2380 FORMAT(1X,D15.7,E14.3)
  2381 FORMAT(25H CORRELATION COEFFICIENTS)
  2112 FORMAT(1X,17F7.3)
  2113 FORMAT(27H VARIANCE-COVARIANCE MATRIX)
  2384 FORMAT(3H SOLUTION)
  2115 FORMAT(1X,D15.7)
  2116 FORMAT(5X,9C14.6)
  DIMENSION U(LINES),V(LINES),X(NVAR),A(16,16),R(15,16),C0(15,15),
  1C(15,15),SE(15),SR(15),DNF(14)
  DOUBLE PRECISION U,V,X,A,C,R,DNF,ZCHECK,Z0,Z1,Z2,Z3,C0,DET,DFLOAT
  EQUIVALENCE(A(1,1),C9(1,1))
  LOGICAL LG,L01
  LG=NVAR.EQ.LINES;LG1=NVAR.EQ.1;WRITE(108,2002);N1=NVAR+1
  D01K=1,LINES
  1 U(K,1)=V(K);D02N=1,N1;Z1=0.00;D03K=1,LINES
  3 Z1=U(K,1)*.2+Z1;DNF(M)=1.00/DSQRT(Z1);WRITE(108,2100)DNF(M)
  D04K=1,LINES
  4 U(K,1)=U(K,K)*DNF(M)
  2 CONTINUE
  Z1=1.00/DF(M);IF(LG1)G0T015
  WRITE(108,2114)
  D016I=1,NVAR;A(I,1)=1.00;I2=I+1;D017K=N2,N1;Z2=0.00;D014L=1,LINES
  14 Z2=U(L,1)*U(L,K)+Z2;A(I,K)=Z2
  15 A(K,1)=Z2
  16 CONTINUE;IF(LG1)G0T011
  FNR1=0.;D016I=2,NVAR;N2=I-1;D017K=I,NVAR;Z2=A(N2,K);SNZ2=SNGL(Z2)
  17 FNR1=SNZ2*.2+FNR1
  18 CONTINUE;FNR1=2.*FNR1+DFLOAT(NVAR);DET=1.00;D053M=1,NVAR
  I2=M-1;D052J=M,N1;Z2=0.00;IF(M.EQ.1)G0T043
  D042K=1,N2
  42 Z2=R(K,1)*R(K,J)+Z2
  43 Z2=A(K,J)-Z2;IF(J.NE.1)G0T056
  DET=DET*Z2;IF(Z2=1.0-31.0T.0.0)G0T044
  WRITE(108,2144)Z2;IF(Z2.LE.0.)STOP
  44 F(1,1)=DSQRT(Z2);G0T052
  50 F(1,J)=Z2/R(1,M)

```

8-8-1970
H13 0030
H13 0040
H13 0050
H13 0060
H13 0070
H13 0080
H13 0090
H13 0100
H13 0110
1220
H13 0130
H13 0140
1250
H13 0160
H13 0170
H13 0190
H13 0200

```

54. 53 CONTINUE, PP=DET/FNORM, WRITE(108,2054)DET, WRITE(108,2054)FNORM
55. 66 WRITE(108,2055)Z2, Z2=0., Z3=0., M=NVAR
56. 66 X(I)=(R(I),1)-Z2)/R(I,M) V(M)=X(M)*DNF(M)+Z0; Z3=X(M)+A(M,N1)+Z3
57. IF(M.EQ.1)GOTO65
58. 61 ZP=C(I,06)J=M,NVAR
59. 65 ZP=R(M-1,J)*X(J)+Z2; M=M-1;GOTO60
60. 66 ZP=A(I,K)*X(K)+Z2; Z2=Z2-A(I,K1); WRITE(108,2100)Z2
61. 67 SNZ2=1-E+DB*SNGL(Z2)
62. 67 SR=SNZ2**P+SR0; EPS=SQRT(SR0+(FNORM/FLRAT(NVAR-1))**((FLRAT(NVAR-1)
63. 63 )/SNGL(DET))); EPS=1-E-DB*EPS; WRITE(108,2067)EPS; IF(LG)GOTO171
64. 70 Z3=(1-DB-Z3)*Z1/FLUAT(LINES-NVAR); U(1,N1)=Z3; WRITE(108,2070)Z3
65. IF(Z3.LT.0.)Z3=0.
66. SIGMA=SQRT(SNGL(Z3)); WRITE(108,2071); IF(LG1)GOTO12
67. 171 P=1
68. 71 I=K; K=K-1; C(I,K)=0.
69. 72 N2=1; I=I-1; Z2=0.; IF(I.EQ.NVAR)GOTO76
70. DB75=N2,NVAR
71. 75 ZP=R(I,N1)*C(I,K)+Z2; C(I,K)=-ZP/R(I,I)
72. 76 IF(I.EQ.K)C(I,I)=C(I,I)+1-DB/(R(I,I)**2)
73. C(K,I)=C(I,K); IF(I.GT.1)GOTO72
74. IF(K.GT.1)GOTO71
75. ZDIA=0.; ZOFF=0.; DB33I=1,NVAR; Z2=C(I,I); SR(I)=SQRT(SNGL(Z2))
76. ZP=D/IF(I); IF(LG)GOTO28
77. SE(I)=SNGL(ZP)+SR(I)*SIGMA
78. 28 SR(I)=1./SR(I); DB32K=I,NVAR; ZCHECK=Z.; DB30L=1,NVAR
79. 30 ZCHECK=ZCHECK+A(I,L)*C(L,K); IF(I.EQ.K)GOTO31
80. ZABS=ABS(SNGL(ZCHECK)); IF(ZOFF.GT.ZABS)GOTO32
81. ZOFF=ZABS;GOTO32
82. 31 ZABS=ABS(SNGL(ZCHECK-1-DB)); IF(ZDIAG.GT.ZABS)GOTO32
83. ZDIA=ZABS
84. 32 CONTINUE
85. 33 CONTINUE; IF(LG)GOTO104
86. WRITE(108,2101)(V(M),SE(M),M=1,NVAR)
87. 34 WRITE(108,2032); WRITE(108,2033)ZDIAG; WRITE(108,2034)ZOFF
88. WRITE(108,2101); DB102I=1,NVAR; X(I)=V(I); V(I)=SE(I)
89. DNF(I)=1-DB/DNF(I); DB101K=1,I; Z2=C(I,K); C(I,K)=SNGL(Z2)*SR(I)
90. +SR(I)*C(I,K)=C(I,K)+SE(I)*SE(K)
91. 101 C(K,I)=C(I,K); WRITE(108,2102)(C(I,K),K=1,I)
92. 102 CONTINUE; WRITE(108,2103); DB81=1,NVAR; WRITE(108,2106)(C(I,K),K=1,I)
93. DB3L=1,LINES
94. 8 U(L,I)=U(L,I)+DNF(I); DB5L=1,LINES; ZP=0.; DB6I=1,NVAR; I1=U(L,I)
95. DB5K=1,NVAR
96. 6 ZP=C(K,I)+U(L,K)*Z1+Z2
97. 5 V(L)=DBEPT(DABS(Z2))
98. 103 RETURN
99. 104 WRITE(108,2104); WRITE(108,2105)(V(M),M=1,NVAR);GOTO34
100. 11 V(1)=A(1,2)+DNF(1)+Z0; Z3=A(1,2)+A(1,2);GOTO70
101. 12 ZP=DNF(1); SF=SNGL(Z2)*SIGMA; WRITE(108,2100)V(1),SF
102. X(1)=V(1); DB9I=1,LINES

```

```

1.      SUBROUTINE BANDR1(N,M,MATV,A,V,NA)
2.      IMPLICIT REAL*8 (A-H,B-Z)
3.      DIMENSION A(NA,M),V(NA,NA)
4.      LOGICAL MATV,LG
5.
6.      C
7.      MM=M-1
8.      LG=.NOT.MATV
9.      IF(LG) GOTO 3
10.     DO 1 I=1,N
11.     DO 2 J=1,N
12.     V(J,I)=0
13.     1 V(I,I)=1
14.     3 II=I-2
15.     DO 4 K=1,II
16.     MAXR=MM
17.     I=II-1
18.     IF(I.LT.MM) MAXR=I
19.     DO 5 I=2,MAXR
20.     IR=MAXR+2-I
21.     JJ=K+IR
22.     DO 6 J=JJ,MM
23.     IF(J=J) 7,8,7
24.     8 IF(A(J,IR+1).EQ.0.) GOTO 5
25.     P=A(J,IR)/A(J,IR+1)
26.     LUG=K
27.     GOTO 9
28.     7 IF(G.EQ.0.) GOTO 5
29.     H=A(J,N)/G
30.     LUG=I-MM
31.     9 S=1./DSQRT(1.+B*B)
32.     C=B*S
33.     CP=C*C
34.     SP=S*S
35.     CS=C*S
36.     L=A(J-1,1)+C2-A(J-1,2)+CS+2.*A(J,1)*S2
37.     U1=A(J-1,1)*S2+A(J-1,2)*CS+2.*A(J,1)*C2
38.     A(J-1,2)=(A(J-1,1)-A(J,1))*CS+(C2-SP)*A(J-1,2)
39.     A(J-1,1)=U
40.     A(J,1)=U1
41.     JP=J-2
42.     DO 10 L=LUG,JP
43.     U=A(L,J-L)*C-A(L,J-L+1)*S
44.     A(L,J-L+1)=A(L,J-L)*S+A(L,J-L+1)*C
45.     10 A(L,J-L)=U
46.     IF(J.NE.0J) A(J-M,M)=A(J-M,M)+C-S*C
47.     MAXL=MM-1
48.     JP=N-J
49.     IF(JP.LT.MAXL) MAXL=JP
50.     DO 11 L=1,MAXL
51.     U=A(J-1,L+2)*C-A(J,L+1)*S
52.     A(J,L+1)=A(J-1,L+2)*S+A(J,L+1)*C

```

```

53. IF(L,J,M)=N) GOTO 12
54. C=A(J,K)+S
55. A(J,M)=A(J,K)+C
56. IF(L=) GOTO 6
57. C= 13 L+1,N
58. L=V(L,J-1)+C-V(L,J)+S
59. V(L,J)=V(L,J-1)+S+V(L,J)+C
60. 13 V(L,J-1)=U
61. 6 CONTINUE
62. 5 CONTINUE
63. 4 CONTINUE
64. A(I,2)=0
65. RETURN
66. END

```

1. IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-V)
 2. 1001 FORMAT(9A)
 3. 1002 FORMAT(14I4)
 4. 1003 FORMAT(3F14.8)
 5. 1004 FORMAT(21H ROTATIONAL CONSTANTS/PH A,6X,F14.8,6X,11B,6X,F14.8,6X,
 6. 11HC,6X,F14.8,7H(A+C)/2,F14.8,6X,7H(A-C)/2,F14.8,6X,7HKAPPA ,
 7. 2F14.8)
 8. 1005 FORMAT(5D10.3/7D10.3)
 9. 1006 FORMAT(33H CENTRIFUGAL DISTRIBUTION CONSTANTS/5(' D',I1,D15.7,3X)/4(
 10. 1' H',I1,D15.7,3X)/3(' H',I2,D15.7,3X))
 11. 1007 FORMAT(6I4,F14.6,F8.3)
 12. 1008 FORMAT(/18H L J KP KB, 9X, KENERGY,12X,5HPC**2,13X,5HPB**
 13. 12,13X,5HPC**2/27X,5HPC**4,13X,'P4B',14X,'P6**6',13X,'P6BC')
 14. 1009 FORMAT(14,16,2I4,4F18.1C/18X,4F18.1B)
 15. 1010 FORMAT(/32H N J KP KB J' KP' KB',4X,10HNUE(CALC.),5X,
 16. 1'NUE(P**6)',5X,9HNUE(EXP.),4X,10HCAI(C**EXP.)
 17. 1011 FORMAT(14,2(16,2I4),4F14.6)
 18. 1012 FORMAT(23H SUM OF SQUARED DEFECTS,D15.5)
 19. 1013 FORMAT(19H STANDARD DEVIATION,F12.6)
 20. 1014 FORMAT(10 DETERMINABLE CONSTANTS'/10R?TATIONAL CONSTANTS'/1 A',6X,
 21. 1F14.8,6X,1B',6X,F14.8,6X,'C',6X,F14.8)
 22. 1015 FORMAT(14,2F14.6/4X,7F14.6)
 23. 1016 FORMAT(34H FITTING BY THE METHOD OF LEAST SQUARES/13H CYCLE NUMBER
 24. 1,13/)
 25. 1017 FORMAT(1H)
 26. 1018 FORMAT(14H TAU-CONSTANTS/4X,7HT(AAAA),7X,7HT(BBBB),7X,7HT(CCCC),
 27. 11X,2HT1,12X,2HT2,8X,'T2/(A+B+C)'/6D14.7)
 28. 1019 FORMAT(10 CONTRIBUTIONS TO FREQUENCY)
 29. 1020 FORMAT(34H ROTATIONAL CONSTANTS, G-BRANCH ONLY,/8H(A-C)/2,F14.8,
 30. 15X,7HKAPPA ,F14.6)
 31. 1022 FORMAT(24H REPRESENTATION I-R USED)
 32. 1023 FORMAT(26H REPRESENTATION II I-R USED)
 33. 1024 FORMAT(/18H L J KP KB, 9X, KENERGY,12X,5HPC**2,13X,5HPB**
 34. 12,13X,5HPC**2/27X,5HPC**4,13X,'P4B',14X,'P6**6',13X,'P6AB')
 35. 1025 FORMAT(10 FITTING OF A, B, C'/1 D-CONSTANTS'/)
 36. 1026 FORMAT(10 PARAMETERS HELD FIXED'/14I4)
 37. 1027 FORMAT(1H,86X,F14.6,F8.2)
 38. 1028 FORMAT(1 (B+C)/2',F14.8,6X,1A-(B+C)/2',F12.8,6X,'B0',5X,F14.8)
 39. 1029 FORMAT(1 (A+B)/2',F14.8,6X,'C-(A+B)/2',F12.8,6X,'B0',5X,F14.8)
 40. 1030 FORMAT(10 FITTING OF (B+C)/2, A-(B+C)/2, PP'/1 D-CONSTANTS'/)
 41. 1031 FORMAT(10 FITTING OF (A+B)/2, C-(A+B)/2, R0'/1 D-CONSTANTS'/)
 42. 1032 FORMAT(1 A-(P+C)/2',F12.8,6X,'B0',5X,F14.8)
 43. 1033 FORMAT(1 C-(A+B)/2',F12.8,6X,'B0',5X,F14.8)
 44. 1034 FORMAT(1H,96X,'SIG',8X,'T')
 45. 1035 FORMAT(10 SCALE FACTOR FOR WEIGHTS',D16.6)
 46. DIMENSION J(330),KP(330),KB(330),SDFV(15),FR(330),E(26),F(26),
 47. 1P2H(26,26),S(26,26),CN(330),FZ(330),PH3(330),PZH4(320),FBEH(150),
 48. 2AMAT(150,10),P3(330),G(330),ICC(14),D(12),PZ2(26),H(26,26),PZH6(33
 49. 30),P6(330),P4XY(26,26),Rk(15),FD(26),DD(26,3),W(150),PXY(26,26)
 50. LOGICAL LG(4,50),LG1,LG2,LG3,LG4,LG5,LG6
 51. EQUIVALENCE (AMAT,P28),(AMAT,677),H),(AMAT(1353),S),(DD,E),


```

52. 1 (D(I),I=1,12);(D(I),I=1,12);(D(I),I=1,12);(D(I),I=1,12);
53. FR=0.13
54. READ(105,1001)(FR(I),I=1,9);WRITE(108,1001)(FR(I),I=1,9)
55. READ(105,1002)NR,NUML,ITMAX,IP,PLIM,IC,I,IN,KD;ITMAX=ITMAX+1
56. IREP=IREP-1;LG1=I,EG.1; LG2=IREP,EG.1; LG3=IC,GT.0; LG5=.NOT.LG2
57. LG6=.NOT.LG1; IF(LG3) READ(105,1002)(ICC(I),I=1,IC)
58. IF(.NOT.LG1) GOTO 48
59. IF(NR-2)84,84,85
60. 84 READ(105,1003)AMCH,CAPPA;WRITE(108,1020)AMCH,CAPPA;IF(LG2) GOTO 68
61. R2=(CAPPA+1.)/(CAPPA-3.);R2=AMCH*2./(1.-R2); WRITE(108,1032)R2,R3
62. GOTO 82
63. 68 R2=(CAPPA-1.)/(CAPPA+3.);R2=AMCH*2./(R2-1.);WRITE(108,1033)R2,R3
64. GOTO 82
65. 85 READ(105,1003)R2,R3; IF(LG2) GOTO 79
66. AMCH=R2*(1.-R3)*0.5; CAPPA=(1.+R3*3.)/(R3-1.)
67. WRITE(108,1030)AMCH,CAPPA;WRITE(108,1032)R2,R3;GOTO 82
68. 79 AMCH=R2*(R3-1.)*0.5; CAPPA=(1.+R3*3.)/(1.-R3)
69. WRITE(108,1030)AMCH,CAPPA;WRITE(108,1033)R2,R3
70. 82 APCH=1.; R1=.5; NR=3; GOTO 49
71. 48 IF(NR-2)2,3,41
72. 2 READ(105,1003)A,B,C;WRITE(108,1025); APCH=(A+C)*0.5
73. AMCH=(A-C)*0.5; CAPPA=(B-APCH)/AMCH
74. 46 IF(LG2) GOTO 45
75. R1=(A+C)*0.5;R2=A-R1;R3=(C-B)*0.5/R2;GOTO 4
76. 45 R1=(A+C)*0.5;R2=C-R1;R3=(A-B)*0.5/R2;GOTO 4
77. 3 READ(105,1003)APCH,AMCH,CAPPA; WRITE(108,1025)
78. A=APCH+AMCH;B=CAPPA+AMCH+APCH;C=APCH-AMCH; GOTO 46
79. 41 READ(105,1003)R1,R2,R3;IF(LG2)GOTO 47
80. A=R1+R2;B=R1-R2+R3;C=R1+R2+R3;WRITE(108,1030); GOTO 51
81. 47 A=R1+R2+R3; B=R1-R2+R3; C=R2+R1; WRITE(108,1031)
82. 51 APCH=(A+C)*0.5; AMCH=(A-C)*0.5; CAPPA=(B-APCH)/AMCH
83. 4 WRITE(108,1004)A,B,C,APCH,AMCH,CAPPA;IF(LG5)WRITE(108,1028)R1,R2,R
84. 13
85. IF(LG2)WRITE(108,1029)R1,R2,R3
86. 49 READ(105,1005)(D(I),I=1,12); WRITE(108,1006)(D(I),I=1,12)
87. MAXL=2*NUML;IF(LG3)WRITE(108,1020)(ICC(I),I=1,IC)
88. LGR=.NOT.LG3;F2=0;08 5 L=1,MAXL/2;LS=L+1;N=LS/2;F1=1.
89. READ(105,1007)J(L),KP(L),K0(I),J(LS),KP(LS),K0(LS),FR(N),PP
90. IF(I,EG.1) F1=F1/PP
91. F2=F2+F1+F1
92. 5 V(I)=F1;F2=DSQRT(NUML/F2);WRITE(108,1035)F2;08 55 L=1,NUML
93. J(L)=J(L)*F2;IF=1
94. 7 LG4=IT,EG.ITMAX;IF(IREP)36,34,37
95. 36 F1=(CAPPA-1.)*0.5*AMCH;F2=(3.-CAPPA)*0.5*AMCH;F3=(1.+CAPPA)*AMCH
96. WRITE(108,1022); GOTO 38
97. 37 F1=(CAPPA+1.)*0.5*AMCH;F2=(CAPPA+3.)*0.5*AMCH;F3=(CAPPA-1.)*AMCH
98. WRITE(108,1023)
99. 38 08 8 I=1,50
100. 08 8 L=1,4
101. 8 LG(L,I)=.FALSE.
102. IF(LG5.AND.LG4.AND.LG6) WRITE(108,1008)

```

```

103. IF(LB*ANQ*LG4*ND*LG6) WRITE(10K,10P4)
104. DO 2 L=1,MAXL;I=J(L);LRLSUB=1+K(L)-KB(L);IF(IREP)10,10,42
105. 42 LRLSUB=1-K(L)+K9(L)
106. 10 IF(LRLSUB.LT.4) GOTO 11
107. LRLSUB=LRLSUB-4;GOTO 10
108. 11 LRLSUB=LRLSUB+1;JU=(I+1)*I;IF(I.EQ.0) GOTO 12
109. IF(L.LRLSUB,1) GOTO 13
110. LG(LRLSUB,1)=.TRUE.;F4=JU*F1;MM=I/2+1;D0 14 N=1,MM
111. F(0)=JFD(0)=.5;D014M=1,MM;PXY(M,N)=0;H(M,N)=0;P4XY(M,N)=0
112. S(0)=0
113. 14 F2(0,N)=0;EQ=DFLGAT((-1)*IREP);DACC=4*EC*JU
114. GOTO(15,16,16,17),LRLSUB
115. 15 MM=I/2;IF(MM.LT.1)GOTO6
116. D016 N=1,MM;H1=M+1;PP=(JU-MQ+M+M)*(JU-MQ+6*M-2)
117. PP=-DSORT(PP)*.25*EC;P2N(M,M+1)=PP;PXY(M,M+1)=PP*2*EC
118. H1=(JU-MQ-6*M-2)*(JU-MQ-M+M);H1=-DSORT(H1)*EC*PP*2.
119. IF(M.LT.MM)P4XY(M,M+2)=H1
120. IF(M.LT.MM)S(M,M+2)=0.5*H1
121. FD(N)=D(5)*H1*2.
122. 18 F(0)=(F3-D(4)*DACC)*PP;PP=DSORT(2.);FD(1)=FD(1)*PP
123. F(1)=F(1)*PP;D2B(1,2)=P2B(1,2)*PP;PXY(1,2)=PXY(1,2)*PP
124. IF(M.EQ.1)GOTO96
125. P4XY(1,3)=P4XY(1,3)*PP;S(1,3)=S(1,3)*PP
126. 6 MM=MM+1;D027 N=1,MM;MQ=(M+M-2)*2;P72(M)=DFLGAT(MQ)
127. P2(0,M)=0.5*DFLGAT(JU-MQ)
128. S(0,M)=0.5*DFLGAT((MQ+5)*MQ-(MQ+1)*2-JJ)*JU
129. F=0.5*EC*2*JU;P4XY(M,M)=DFLGAT(N)
130. 20 F(0)=F4+(F3-D(2)*DFLGAT(JJ)-D(3)-DFLGAT(MQ))*DFLGAT(MQ)+D(5)*
131. 1DFLGAT(2*N);IF(MM.EQ.1)GOTO27
132. FF=C.5*DFLGAT(JJ*(JJ+2));E(2)=E(2)+D(5)*PP*2.
133. P4XY(2,2)=P4XY(2,2)+PP;S(2,2)=S(2,2)+PP*0.5;GOTO21
134. 16 MM=I-1/2-1;IF(MM.LT.1)GOTO30
135. D022 N=1,MM;MQ=M+1+4;PP=DFLGAT((JU-MQ-M+M)*(JU-MQ+M+M))
136. PP=-DSORT(PP)*.25*EC;P2B(M,M+1)=PP;PXY(M,N+1)=PP*2*EC
137. H1=DFLGAT((JU-MQ-6*M-2)*(JU-MQ-10*M-6))
138. H1=-DSORT(H1)*EC*PP*2.;IF(M.LT.MM)P4XY(M,M+2)=H1
139. IF(M.LT.MM)S(M,M+2)=0.5*H1
140. FD(N)=D(5)*H1*2.
141. 22 F(0)=(F3-D(4)*DACC)*PP
142. 80 MM=MM+1;D023 N=1,MM;MQ=(M+M-1)*2;PZ2(M)=DFLGAT(MQ)
143. F=0.5*EC*2*JU;P4XY(M,N)=DFLGAT(N)
144. S(M,N)=0.5*[FLGAT((MQ+5)*MQ-(MQ+1)*2-JJ)*JU]
145. E(0)=F4+(F3-D(2)*DFLGAT(JJ)-D(3)-DFLGAT(MQ))*DFLGAT(MQ)
146. F+D(5)*2*DFLGAT(N)
147. 23 P2B(M,M)=0.5*DFLGAT(JJ-MQ);LC=(-1)*LRLSUB
148. FF=DFLGAT(LC*JJ)*(F3-C.25*DFLGAT(JJ)+D(4)*EC);E(1)=E(1)+PP
149. P2B(1,1)=0.25*DFLGAT((2-LC)*JJ-2)
150. PXY(1,1)=DFLGAT(LC*JJ)*0.5*EC;IF(MM.EQ.1)GOTO27
151. FF=DFLGAT((JU-6)*(JU-2));PP=DSORT(PP)*DFLGAT(JJ*LC)*EC
152. F(1)=F(1)+D(5)*PP;P4XY(1,2)=PP*0.5;P4XY(2,1)=P4XY(1,2)
153. S(1,2)=PP*0.25;S(2,1)=S(1,2);GOTO21

```

```

154. 17 PP=1/2-1; IF (M-LT, 1) GOTO 81
155. P24(1)=1; P25(1)=0; M=1; PP=(JJ-MQ-6)*M-2*(JJ-MQ-1)*M+1.
156. PP=(SQRT(PP)+3.25*EC)/P28(M,M+1)+PP; PXY(M,M+1)=PP*2.*EC
157. H1=(JJ-MQ-1)*M-6*(JJ-MQ-1)*M-12)*1.
158. H1=-1; SORT(H1)*EC*PP*2.; IF (H1, T, MK) P4XY(M,M+2)=H1
159. IF (M, LT, MM) S(M,M+2)=0.5*H1
160. FC(M)=D(5)+H1*2.
161. 24 F(1)=(F3-D(4)+DACC)*PP
162. 21 M=M+1; P25 M=1; NM1MQ=M; M=4; PZ2(M)=M)*1.
163. P23(M,M)=(JJ-MQ)*C.5; N=5-M; 2*JJ; P4XY(M,M)=N*1.
164. S(M,M)=(M+5)*M-((MQ+1)*2-MJ)*JJ)*.5
165. 25 E(1)=F4+(F2-JJ*D(2)-D(3)+M)*MQ*D(5)*N*2.
166. PP=(JJ*2)+JJ*0.5; E(1)=E(1)-D(5)*PP*2.
167. P4XY(1,1)=P4XY(1,1)-PP; S(1,1)=S(1,1)-PP*0.5
168. 21 IF (M, NE, 1) GOTO 26
169. GOTO 27
170. 12 E(1)=0; P28(1,1)=0; PXY(1,1)=0; PZ2(1)=0; PZ3(1)=0; P4XY(1,1)=0
171. H(1,1)=0; PP=1
172. 27 H(1,1)=S(1,1)+PXY(1,1); S(1,1)=1; GOTO 28
173. 26 LL=M-1; D075M=1; LL
174. IF (M, LT, LL) P4XY(M+2,M)=P4XY(M,M+2)
175. IF (M, LT, LL) S(M+2,M)=S(M,M+2)
176. PXY(M+1,M)=PXY(M,M+1)
177. 29 P23(M+1,M)=P23(M,M+1); D075M=1; MM; D075N=1; MM
178. H1=0; D075LL=1; MM
179. 30 H1=H1+0*(LL)+PXY(LL,N)
180. 75 H(1,1)=H1; D067M=1; MM; D069N=1; MM
181. 89 S(M,M)=0.
182. 27 S(M,M)=1.; IF (MM*GT, 2) CALL BAI, DRD (MM, 2., TRUE., DD, S, 26)
183. CALL TOL2(E, F, S, MM, 26, EPS)
184. 28 D031=1; MM; F=0; F0=0; EC=0; DACC=0; H1=0; H2=0
185. D032LL=1; MM; RJ3=PZ2(LL); RJ4=C(LL,M)*2
186. F0=RJ4+RJ3+EC; DACC=RJ3+RJ3+RJ4+DACC; H1=RJ3+3*RJ4+H1
187. D032K=1; MM; H2=S(KK,1)+PXY(KK,LL)+C(LL,N)+H2
188. F0=S(KK,1)+H(KK,LL)*S(LL,N)+F0
189. 32 FP=S(KK,1)+P23(KK,LL)*S(LL,N)+PP
190. M=LL; LSUM+4*M-I=5; IF (LG2) M=(M-MM)*4+I+1-LPLSUS
191. D031LC=1; MAXL; IF (J(LC)*NE, 1) GOTO 31
192. LL=K0(LC)+K6(LC); IF (LL, NE, 0) GOTO 31
193. F(LC)=E(H); P20(LC)=PP; PZ0(LC)=EC; P0(LC)=JJ*PP-EC
194. PZ4(LC)=DACC; G(LC)=H2; PZH6(I,C)=M; P6(LC)=F0
195. 31 CONTINUE
196. 13 IF (LG4-AND, L66) WRITE (108, 1009) L, J(L), KP(L), K0(L), EN(L), PZ0(L),
197. P20(L), P2(L), PZH4(L), G(L), PZH6(L), PA(L)
198. 9 CONTINUE; WRITE (108, 1010); IF (IG4) WRITE (108, 1034)
199. DACC=0; D033L=1; MAXL, 2; LS=L+1; N=LS/2; H1=W(N)
200. I=J(L); RJ3=(I+1)*I; I=J(LS); R, 4=(I+1)*I
201. F(1)=RJ4+RJ4-RJ3+RJ3; F(2)=FZ0(LS)+R, 4-PZ0(L)+RJ3
202. F(3)=PZH4(LS)+PZH4(L); FP=P20(LS)+P0(LS); F0=P20(L)+P0(L)
203. F(4)=(FP+RJ4-F0+RJ3)*2.; IF (I=EP*EC+1) F(4)=-F(4)
204. F(5)=(G(L)-G(LS))*2.; F(6)=RJ3+3-RJ4+3

```

```

208. F(5)=PZH(L)*RJ3-PZH(L)*RJ4;F(9)=PZH(L)-PZH(LS)
209. F(10)=(F(4)+RJ3)*2-PP*HJ4*2)*2;IF(16CP.E3.1)F(10)=-F(10)
210. F(11)=(G(L)+RJ3-G(LS)+RJ4)*.5;F(12)=P6(L)-P6(LS)
211. F(6)=D(6)+F(7)+D(7)+F(8)*D(8)+F(9)*D(9)+F(10)+D(10)+F(11)+D(11)
212. 1+F(12)*D(12)
213. F=ER(N)=(RJ3-RJ4)*APCH+EN(L)=EN(LS)+F(1)*D(1)+F0
214. FP=F*ER(N)=FR(N)
215. *WRITE(108,1,11)N,J(L),KP(L),KB(L),J(LS),KP(LS),K0(LS),FBER(N),
216. 1FC,FR(N),PP;PP=PP*H1;IF(.NOT.LG4)G0T056
217. FC=VARZ-SDEV(N)+.2;IF(EG.LE.n)G0T054
218. FC=PP/DSDRT(FC);WRITE(108,1027)SDEV(N),EC
219. 56 SDEV(N)=PP-FB*H1;DACC=PP-PP+DACC
220. 76 IF(MR-2)G1,61,62
221. 61 AMAT(N,2)=(F0(L)-PBQ(LS))*H1;IF(IRFP)64,64,65
222. 64 AMAT(N,1)=(FZQ(L)-PZQ(LS))*H1
223. AMAT(N,3)=(PG(L)-PQ(LS))*H1;G0T066
224. 65 AMAT(N,1)=(FR(L)-PQ(LS))*H1;AMAT(N,3)=(PZQ(L)-PZQ(LS))*H1
225. 66 D039I=1,12
226. 39 AMAT(N,I+3)=F(I)*H1;G0T093
227. 62 AMAT(N,1)=(RJ3-RJ4)*H1;FP=PBQ(LS)-PQ(LS)-PBQ(L)+PQ(L)
228. AMAT(N,2)=(FZQ(L)-PZQ(LS)+PP*R3)*H1;AMAT(N,3)=PP*R2*H1;G0T066
229. 33 CONTINUE;WRITE(108,1012)DACC;MM=15;IF(.NOT.LG4)G0T0 86
230. *WRITE(108,1019);D034L=1,NUML;D040I=1,MM
231. 40 F(I)=AMAT(L,I)*RK(I)/W(L)
232. 34 *WRITE(108,1015)L*(F(I),I=1,MM)
233. 86 IF(LG3)G0T067
234. D050LC=1;IC;MM=MM-1;IF(LG4)G0T053
235. N=ICC(LC)-LC+1;IF(N.GT.MM)G0T053
236. D070I=N,MM
237. D070L=1,NUML
238. 70 AMAT(L,I)=AMAT(L,I+1)
239. 53 CONTINUE
240. 67 DACC=DSDRT(DACC/(NUML-MM));WRITE(108,1013)DACC
241. IF(LG4)G0T065
242. *WRITE(108,1016)IT
243. CALL FIT(AMAT,SDEV,E,MM,NUML,150,16)
244. VARZ=AMAT(1,MM+1);IF(LG3)G0T071
245. D072LC=1;IC;N=ICC(LC);IF(N.GT.MM)G0T074
246. D073L=N,MM;I=MM+1-L
247. 73 F(I+1)=E(I)
248. 74 E(N)=0
249. 72 MM=MM+1
250. 71 IT=IT+1;IF(MR-2)57,57,58
251. 57 A=A-E(1);B=B-E(2);C=C-E(3);APCH=(A+C)*0.5;AMCH=(A-C)*0.5
252. CAMPB=(B-APCH)/AMCH;RK(1)=A;RK(2)=B;RK(3)=C;IF(LG2)G0T059
253. R1=(B+C)*0.5;R2=A-R1;R3=(C-B)*0.5/R2;G0T069
254. 59 F1=(A+B)*0.5;R2=C-R1;R3=(A-B)*0.5/R2;G0T069
255. 58 R1=R1-E(1);R2=R2-E(2);R3=R3-E(3);RK(1)=R1;RK(2)=R2;RK(3)=R3
IF(LG1)G0T069
IF(LG2)G0T069

```

```

254. A=R2-R1;B=R1-R2;R3=C-R1+S2-R;GOTO67
257. A=R1+R2;B=R1-R2;R3=C+R2+R7
258. 63 APCH=(A+C)*C*.5;AMCH=(A-C)*C*.5;CAPPA=(B-APCH)/AMCH
259. 69 C078I=1,12;F1=-E(I+3);IF(F1-F0=0.)GOTO78
260. IF(I-LE.5)D(I)=D(I)+F1
261. IF(I-GT.5)D(I)=F1
262. 78 CONTINUE;IF(LG1)GOTO52
263. WRITE(108,1,17);WRITE(108,1004)A,B,C,APCH,AMCH,CAPPA
264. IF(LG5)WRITE(108,1028)R1,R2,R3
265. IF(LG2)WRITE(108,1029)R1,R2,R3
266. 77 WRITE(108,1006)(I,D(I),I=1,12);D088I=1,12
267. 88 RK(I+3)=D(I);GOTO7
268. 52 IF(LG2)GOTO55
269. AMCH=R2*(1.-R3)*0.5;CAPPA=(1.+R3*3)/(R3-1);GOTO83
270. 53 AMCH=R2*(R3-1)*0.5;CAPPA=(1.+R3*3.1)/(1.-R3)
271. 83 WRITE(108,1,17);WRITE(108,1020)AMCH,CAPPA
272. IF(LG5)WRITE(108,1032)R2,R3
273. IF(LG2)WRITE(108,1033)R2,R3
274. GOTO77
275. 35 IF(LG1)GOTO54
276. IF(IREP)19,19,43
277. 19 A=A+D(1)+2.*D(5)+12.*B+B+D(1)+2.*D(4)+2.*D(2)
278. C=C+D(1)+2.*D(4)+2.*D(2);E(1)=-((D(1)+D(2)+D(3))*.4.
279. E(2)=-((D(1)+D(4)+2.*D(5)+2.*.4.)*.4.;E(3)=-((D(1)+D(4)+2.*D(5)+2.*).4.
280. E(4)=-((D(1)+3.*D(2)+D(5)+6.*).4.
281. E(5)=-((A+B+C)*D(1)+(B+C)*D(2)+0.5*(A-C)*D(4)+D(5)+A*6.*).4.
282. GOTO44
283. 43 A=A+D(1)+2.*D(2)+D(4)+2.*B+B+D(1)+2.*D(2)+D(4)+2.
284. C=C+D(1)+2.*D(5)+12.*E(3)=-((D(1)+D(2)+D(3))*.4.
285. E(1)=-((D(1)+D(4)+2.*D(5)+2.*.4.)*.4.;E(2)=-((D(1)+D(4)+2.*D(5)+2.*).4.
286. E(4)=-((D(1)+3.*D(2)+D(5)+6.*).4.
287. E(5)=-((A+B+C)*D(1)+(A+B)*D(2)+0.5*(A-B)*D(4)+D(5)+C*6.*).4.
288. 44 E(6)=E(5)/(A+B+C);WRITE(108,1014)A,B,C;WRITE(108,1018)(E(I),I=1,6)
289. DT=E(3)-E(6)-C*(E(6)-E(4))/(A+B)
290. WRITE(108,1030)DT
291. 1030 FORMAT(1X,16HPLA 'ARITY DEFECT',D15.7)
292. 54 IF(LIN-ED.1)GOTO1
293. STOP
294. END

```

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. KIVELSON *et* E.B. WILSON
J. Chem. Phys. 20, 1575 (1952)

- [2] H. DREIZLER *et* G. DENDL
Z. Naturforsch. 20a, 30 (1965)

- [3] H. DREIZLER *et* H.D. RUDOLPH
Z. Naturforsch. 20a, 749 (1965)

- [4] J.K.G. WATSON
J. Chem. Phys. 45, 1360 (1966)

- [5] J.K.G. WATSON
J. Chem. Phys. 46, 1935 (1967)

- [6] J.K.J. WATSON
J. Chem. Phys. 48, 181 (1968)

- [7] J.K.G. WATSON
J. Chem. Phys. 48, 4517 (1968)

- [8] R. WERTHEIMER
Le Journal de Physique 38, 291 (1977)

- [9] F.X. KNEIZYS, J.N. FREEDMAN *et* S.A. CLOUGH
J. Chem. Phys. 44, 2552 (1966)

- [10] G. STEENBECKELIERS
Ann. Soc. Scic. de Bruxelles, 82, III, 331 (1968)

- [11] G. WINNEWISSER
J. Chem. Phys. 56, 2944 (1972)

- [12] E.B. WILSON *et* J.B. HOWARD
J. Chem. Phys. 4, 260 (1936)

- [13] J.H. CARPENTER
J. Mol. Spect. 46, 348 (1973)

- [14] B.P. VAN EIJCK
J. Mol. Spect. 53, 246 (1974)

- [15] V. TYPKE
J. Mol. Spect. 63, 170 (1976)

- [16] W.S. WILCOX, J.A. GOLDSTEIN *et* J.W. SIMMONS
J. Chem. Phys. 22, 516 (1954)

- [17] C.C. COSTAIN *et* B.P. STOICHEFF
J. Chem. Phys. 30, 777 (1959)

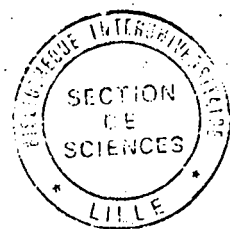
- [18] M.C.L. GERRY *et* G. WINNEWISSER
J. Mol. Spect. 48, 1 (1973)

- [19] W. GORDY *et* ROBERT L. COOK
Microwave Molecular Spectra, Interscience-publishers (1970)

- [20] D.L. ALBRITTON, A.L. SCHMELTEKOPF *et* R.N. ZARE
An introduction to the least-squares fitting of spectroscopy data,
in "Modern spectroscopy, Modern reseach II" (K. NARAHARI RAO, ed.)
P(1-67) Academic press, New York (1976).

- [21] R. REDHEFFER
Quart. Appl. Mathem. 6, 342 (1948)

- [22] R.L. LEES
J. Mol. Spectra 33, 124 (1970)
- [23] GOLUB *et* REINSCH
Numer. Math. 14, 403 (1970)
- [24] WILLIA H. KIRCHHOFF
J. Mol. Spectr. 41, 333 (1972)
- [25] P.R. BEVINGTON
Data Reduction and Error analysis for the physical sciences
P. 200, MC. Graw-Hill, New York (1969)
- [26] N DRAPER *et* W. SMITH
Applied Regression analysis, Wiley Intersciences, New York (1966)
- [27] S. AIVAZIAN
Etudes statistiques des dépendances, P, 82 ed. de Moscou (1970)
- [28] L. NEMES
IVth International Seminar on High resolution Spectroscopy,
Prague (1976)
- [29] K. YAMADA *et* M. WINNEWISSER
Naturforsch. 31a, 131 (1976)
- [30] R.G. LERNER *et* B.D. DAILEY
J. Chem. Phys. 26, 678 (1957)
- [31] V.W. LAURIE
J. Chem. Phys. 31, 1500 (1959)
- [32] Y.S. LI *et* M.P. HARMONY
J. Chem. Phys. 50, 3674 (1969)
- [33] H. HÄDER, H.M. WEISE *et* H. DREIZLER
Z. Naturforsch. 29a, 164 (1973)



- [34] S. ABDULLA, M.C. WEYNANS et D. BOUCHER
à paraître dans les C.R.
- [35] H. DREIZLER
Fortschr. Chem.forsch. 10, 59 (1968)
- [36] D.R. HERSCHBACH
J. Chem. Phys. 31, 91 (1959)
- [37] D. STELMAN
J. Chem. Phys. 41, 2111 (1964)
- [38] J. DEMAISON, D. SCHWOCH, B.T. TAN et H.D. RUDOLPH
J. Mol. Spect. 60, 324 (1976)
- [39] R.H. HUGHES et E.B. WILSON
Phys. Rev. 71, 562 (1957)
- [40] J.L. DESTOMBES
Thèse de doctorat de spécialité. Lille (1970)
- [41] J. BURIE
Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle. Lille (1968)
- [42] D. BURY
Mémoire d'Ingénieur C.N.A.M, Lille (1970)